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

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ



30 октября – 1 ноября 2024 г. МГУ имени М.В.Ломоносова

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

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Государственный научный центр Российской Федерации
НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ

Группа компаний УНИХИМТЕК

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

АО «ИНУМиТ»

ООО «ИНФРА Технологии»

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

ООО «ИУТ»

СОСТАВ

Организационного комитета по проведению 16-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

Авдеев Виктор Васильевич	–	Профессор, д.х.н., Генеральный секретарь Общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», Председатель совета директоров ГК УНИХИМТЕК, МГУ им. Ломоносова, г. Москва
БЛАНК Владимир Давыдович	–	Профессор, д.ф.-м.н., Президент Общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», Научный руководитель НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

Члены Организационного комитета:

ВИТЯЗЬ Пётр Александрович	–	Академик НАН Беларуси, руководитель аппарата Национальной академии наук Беларуси, г. Минск
ВОЛОДИН Алексей Михайлович	–	Генеральный директор ОАО «Тяжпрессмаш», г. Рязань
ГАРЕЕВ Артур Радикович	–	к.т.н., заместитель директора по науке и инновациям АО «НИИграфит», г. Москва
ГОЛУБЕВ Александр Александрович	–	к.т.н., член Правления Общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк
ГРУЗИНОВА Елена Николаевна	–	Зам. директора департамента государственной научной и научно-технической политики, Минобрнауки России, Москва
ЗОРИН Сергей Владимирович	–	Исполнительный директор ООО «Завод углеродных и композиционных материалов» (ООО «ЗУКМ»), г. Челябинск
КОМИССАР Олег Николаевич	–	к.т.н., заместитель генерального директора по науке и развитию ОНПП «Технология», г. Обнинск
ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович	–	Чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, научный руководитель ФГБУН ИППУ СО РАН, член Правления Общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», заместитель председателя Президиума СО РАН, г. Омск

ТЕРЕНТЬЕВ Сергей Александрович	–	к.т.н., Директор НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк
ФИЛОНОВ Михаил Рудольфович	–	д.т.н., профессор, проректор по науке и инновациям, НИТУ «МИСИС», г. Москва
ЧЕБОТАРЕВ Сергей Николаевич	–	Профессор МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва

СОСТАВ

Программного комитета по проведению 16-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

ИОНОВ Сергей Геннадьевич	–	д.ф.-м.н., ГК УНИХИМТЕК, г. Москва
БЕЙЛИНА Наталия Юрьевна	–	Профессор, д.т.н., зам. руководителя Московского регионального отделения Общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», РТУ МИРЭА, г. Москва
МОРДКОВИЧ Владимир Зальманович	–	Профессор, д.х.н., заместитель директора по научной работе НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

Члены Программного комитета:

БУБНЕНКОВ Игорь Анатольевич	–	д.т.н., АО «НИИграфит», г. Москва
БУЛЫЧЕВ Борис Михайлович	–	Профессор, д.х.н, МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва
ДАВЫДОВ Валерий Александрович	–	д.х.н., с.н.с., ИФВД РАН, Москва
НОЖКИНА Алла Викторовна	–	д.т.н., АО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва
СОРОКИН Борис Павлович	–	Профессор, д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА КАФЕДРЕ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ: ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКИ К ПРОМЫШЛЕННОМУ ПРОИЗВОДСТВУ

Авдеев В.В.

МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

avdeev@highp.chem.msu.ru

Кафедра технологии и наук, относящихся к торговле и фабрикам, была учреждена на физико-математическом отделении Московского университета в 1804 г. в соответствии с новым университетским уставом, возглавил кафедру И.А. Двигубский. На протяжении всей истории кафедра осуществляла связь технологической науки с промышленностью, разработки внедрялись, создавая целые отрасли индустрии.

Под руководством академика С.И. Вольфковича в 1930-х годах были разработаны технологические процессы получения фосфорных удобрений, фосфорной кислоты и различных солей из хибинских апатитов, а также процессы химической переработки борносиликатных руд на борную кислоту и удобрения. На основе этих работ в СССР была создана индустрия минеральных удобрений.

Имя академика В.А. Легасова тесно связано с развитием атомной промышленности, в том числе с развитием АЭС. И сегодня Россия является мировым лидером в области атомной энергетики, осуществляя строительство АЭС в десятках стран мира.

В 1950-е годы в МГУ по руководством академика Л.Ф. Верещагина начались исследования по получению искусственных алмазов, и в 1963 году впервые в СССР были получены синтетические алмазы. Эти работы Л.Ф. Верещагина и его сотрудников привели к строительству в СССР целого ряда заводов по получению алмазов, по выпуску которых СССР занял первое место в мире и полностью обеспечил потребности обрабатывающей и горнодобывающей промышленности.

Кроме синтеза алмазов, на кафедре группой И.В. Никольской успешно велась работа по выделению алмазов из их смесей с графитом. Эти работы получили мощный импульс после открытия Кумдикольского месторождения алмазов в Казахстане с запасами свыше 11 млрд. карат, причем в рудах этого месторождения содержалось значительное количество графита. В результате была разработана оригинальная технология разделения путем вспенивания графита вместо его сжигания.

В 1978 году работы по изучению интеркалированных соединений графита (ИСГ) были значительно расширены. В 1984 году был обнаружен эффект рекордного увеличения объема образца (~ в 1000 раз) при термическом разложении ИСГ хлорида алюминия. В результате «межмолекулярного взрыва» был получен низкоплотный углеродный материал – терморасширенный графит (пенографит). Эти разработки вызвали интерес Министерства общего машиностроения СССР. В 1987 г. на кафедре химии и физики высоких давлений создана отраслевая лаборатория химии углеродных материалов. Велись исследования в интересах аэрокосмической отрасли по созданию низкоплотных конструкционных материалов методом «химического прессования» для защиты от радиационного и лазерного воздействия, УУУУ-композитов и изделий из них специального назначения на основе мультиграфеновых структур и УВ.

Современный этап истории кафедры начался в 2004 г., когда было принято решение об объединении двух кафедр – химический технологии и химии и физики высоких давлений - и организации новой кафедры химической технологии и новых материалов.

Важным событием в истории кафедры было создание в 2003 г. по инициативе МГУ имени М.В. Ломоносова, НИИ Графит, ГНЦ ТИСНУМ «Углеродного общества РФ», общественной организации, объединяющей специалистов в области углерода и углеродных материалов.

Разработки в области очистки графита, интеркалированных соединений графита, по тематике которых были защищены 6 докторских и 27 кандидатских диссертаций, опубликованы сотни статей и патентов, легли в основу создания технологий и промышленного оборудования для получения пенографита и его переработки в надежные уплотнительные материалы промышленного применения. Для их внедрения в 1990 году было создано первого малое государственное предприятие в МГУ – Унихимтек. В дальнейшем на основе окисленного графита была разработана целая линейка терморасширяющихся огнезащитных материалов. Сегодня уплотнительные материалы и изделия «Графлекс» производятся серийно и интенсивно используются на предприятиях тепловой и атомной энергетики, химии и нефтепереработки, азотной и целлюлозно-бумажной промышленности, энергетического и химического машиностроения, экспортируются по всему миру; огнезащитные материалы «Огракс» применяются для пассивной огнезащиты электрических кабелей и строительных конструкций крупных промышленных и гражданских объектов.

На базе фундаментальных разработок в области новых уникальных полимерных матриц и технологий получения композитов на их основе созданы производства систем полимерных композиционных материалов аэрокосмического назначения, а также изделий из них. Внедрено в серийное производство более 40 композиционных материалов, использующихся для производства авиакосмической техники (материалы для производства композитного крыла самолета МС-21; высокотемпературные материалы для двигателей ПД-14 и ПД-8; капотов вертолетов; композитных узлов нового пилотируемого космического корабля «Орел» и другое). Руководитель направления А.В. Кепман расскажет об этом в отдельном докладе.

Тематика разработок кафедры сегодня: создание новых материалов на основе карбида кремния и карбид-кремниевой керамики; анодных углеродных материалов для химических источников тока; современных теплопроводящих материалов на основе сверхплотных фольг из терморасширенного графита; УУУ композитов и изделий из них.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИГЛОПРОБИВНЫХ КАРКАСОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Андреев А.С.[1], Панин М.И.[1], Корчинский Н.А.[1], Слюсарев А.А.[1], Цепаев П.А.[1]

[1] АО «НИИграфит», г. Москва

ArkSeAndreev@rosatom.ru

Одним из немногих классов материалов, способных сохранять свойства при температурах более 2000 °С являются углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), обладающие помимо этого высокой электро- и теплопроводностью и низким коэффициентом линейного расширения.

Свойства УУКМ в значительной степени определяются технологией изготовления и конечной плотностью. Для композитов плоской формы в основном применяется 2D армирующая структура. Плоские нагревательные элементы из УУКМ изготавливаются с использованием каркасных углеродных тканей. Такая структура в направлениях армирования вдоль слоёв ткани имеет высокую тепло- и электропроводность, а также прочность на растяжение, сжатие и модуль упругости.

Однако такая структура имеет низкую прочность межслоевого сдвига и существенно меньшие тепло- и электропроводность в направлении перпендикулярном слоям ткани. УУКМ на основе иглопробивных каркасов могут быть применены для получение нагревательных элементов с большей анизотропией свойств и технологичностью при дальнейшей механической обработке. Особенно повышенная прочность на межслоевой сдвиг необходима при производстве тонкостенного нагревателя сложной формы.

Для плоских изогнутых нагревательных элементов из УУКМ использующихся в газостатах, целевая плотность обычно составляет не менее 1,45 г/см^3, а необходимый диапазон удельного электрического сопротивления составляет от 30 до 45 мкОм*м. Также предъявляются требования к механическим свойствам: предел прочности при изгибе вдоль оси Z (перпендикулярно слоям) составлял не менее 55 МПа, а предел прочности при сжатии вдоль оси Z — не менее 30 МПа.

В данной работе объектом исследования являются УУКМ на основе армирующего каркаса, полученного иглопробивным способом с применением каркасной углеродной ткани Т600/1000 (600 г/м^2, саржа 2/2, волокно SYT 45S, 12K). После формирования армирующих каркасов с помощью иглопробивной технологии была проведена предварительная пропитка среднетемпературным пеком и карбонизация. Далее для образцов проводились 1, 2 и 4 цикла набора плотности, включающих в себя вакуумную заливку (ВЗ), пропитку и карбонизацию высокотемпературным пеком под давлением (ПКД) и высокотемпературную обработку (ВТО). Образцы представляют собой цилиндры диаметром 160±10 мм и высотой 30±5 мм. После изготовления были определены следующие свойства образцов: плотность, механические свойства, пористость, электрическое сопротивление и теплопроводность, результаты представлены в таблице.

Таблица

Результаты исследований

Свойства и характеристики УУКМ	Образец после ВЗ1, ПКД1 и ВТО1	Образец после ВЗ2, ПКД2 и ВТО2	Образец после ВЗ4, ПКД4 и ВТО 4
Плотность, г/см^3	1,20	1,49	1,78
Предел прочности при изгибе (Z), МПа	18,79	74,2	135,7

Свойства и характеристики УУКМ	Образец после ВЗ1, ПКД1 и ВТО1	Образец после ВЗ2, ПКД2 и ВТО2	Образец после ВЗ4, ПКД4 и ВТО 4
Предел прочности при сжатии (Z), МПа	29,42	55,3	108
Предел прочности при сдвиге (X-Y), МПа	8,55	10,9	19,26
Пористость, %	27,5	17,4	14,6
Удельное электрическое сопротивление (25 ^{o}C), мкОм*м	50,9	43,1	24,7
Коэффициент теплопроводности, по оси Z, Вт/(м*К)	12,2	17,1	26
Коэффициент теплопроводности, по оси X-Y, Вт/(м*К)	18,4	24,7	38,6

Вывод:

Эксплутационные свойства получаемого УУКМ на основе иглопробивных каркасов удовлетворяют требованиям к материалу для нагревательных элементов. Свойства УУКМ на основе иглопробивных каркасов после 2 циклов уплотнения при плотности 1,49 г/см^3 приобретают достаточную прочность и электропроводность при удовлетворительной пористости. После 4 циклов уплотнения механические свойства существенно повышаются, а пористость снижается, однако такой УУКМ целесообразно использовать только для изготовления нагревательных элементов, имеющих повышенные требования к механическим свойствам, поскольку повышение плотности увеличивает стоимость изготовления и итоговую массу нагревателя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Albagachiev A. Y., Radaykin D. A. Применение углерод-углеродных композиционных материалов в качестве нагревательных элементов в высокотемпературных вакуумных печах для дистилляции кристаллов скандия Application of carbon-carbon composite materials as heating //УЧРЕДИТЕЛИ: ОАО «АвтоВАЗ»; Московский государственный технологический университет «Станкин»; ОАО «Тяжмехпресс». – 1991. – Т. 1953.
2. Щурик А. Г., Бушуев В. М., Панов П. И. Технологические особенности изготовления деталей тепловых узлов из УУКМ //Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Аэрокосмическая техника. – 2013. – №. 34. – С. 96-107.
3. Кувалдин А. Б., Курнешов А. А. РАСЧЁТ ХАРАКТЕРИСТИК НАГРЕВАТЕЛЕЙ ИЗ УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ГАЗОСТАТОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ //ЭНЕРГО-И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ XXI ВЕК. – 2011. – С. 180-183.
4. Костиков В. И., Варенков А. Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы //М.: Интермет инжиниринг. – 2003. – Т. 560. – С. 3.
5. Патент № RU 2820117 C1 Российская федерация
   Способ изготовления волокнистого армирующего каркаса для углерод-углеродных тормозных дисков: Дата регистрации: 30.08.2023: Дата публикации: 29.05.2024 /Гареев А.Р., Карпов А.П., Панин М.И., Корчинский Н.А., Слюсарев А.А.

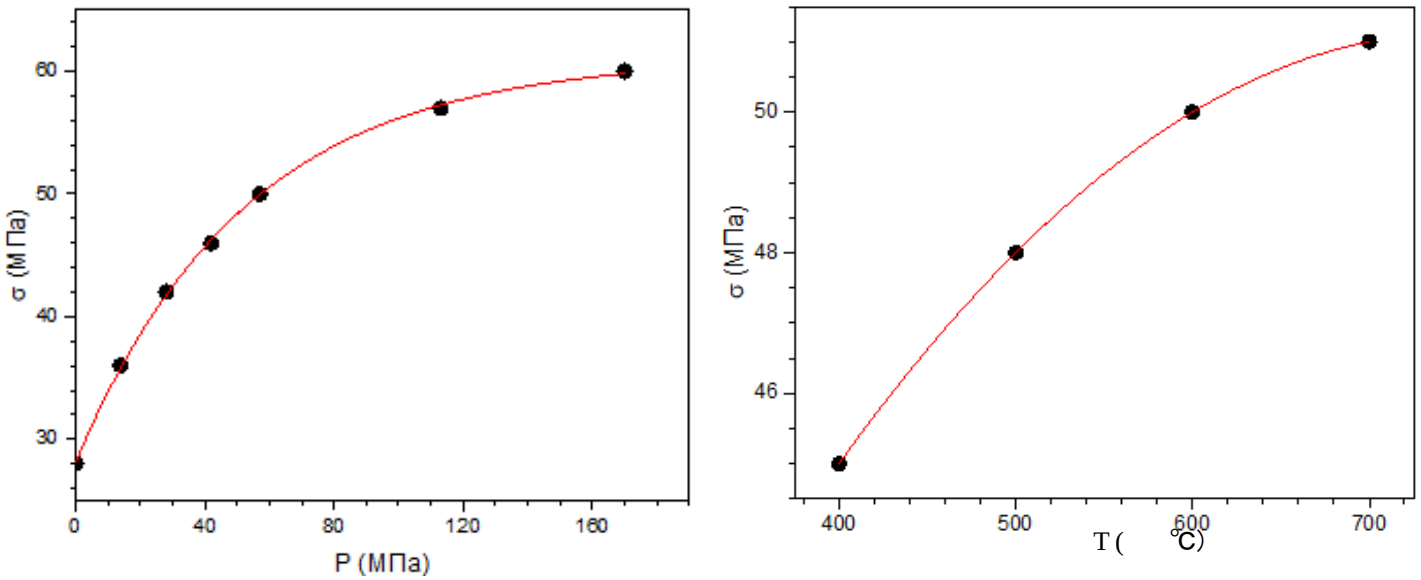
ПРОПИТКА ГРАФИТА СВИНЦОМ. ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИТА ОТ ПАРАМЕТРОВ ПРОПИТКИ

Антанович А.А.

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

antanov@hppi.troitsk.ru

Графит, благодаря совокупности уникальных физических и химических свойств, находит широкое применение практически во всех отраслях промышленности и сферах человеческой деятельности. Однако, хрупкость и низкие показатели прочностных свойств графита существенно снижают эффективность его использования. Для устранения этих недостатков графит пропитывают жидкими металлами под высоким давлением, что позволяет обеспечить более высокие прочностные характеристики получаемого композита по сравнению с чистым графитом, сохранив при этом необходимые эксплуатационные свойства графита. Поэтому в качестве одного из показателей качества пропитки может быть выбрана прочностная характеристика композита, например, прочность на сжатие. Очевидно, что прочность композита будет зависеть от параметров пропитки: давления и температуры. В работах [1, 2] мы определили экспериментально зависимость прочности на сжатие композита, полученного пропиткой графита марки ГЭ свинцом, от давления при постоянной температуре пропитки 500 °С и от температуры при постоянном давлении пропитки 50 МПа. Пропитку графита свинцом проводили в аппарате высокого давления и по методике, применяемыми ранее для пропитки графита жидкими металлами, например, алюминиевым сплавом [3]. Полученные результаты показаны на Рисунке 1.



а б

Рис. 1. Зависимость прочности пропитанного свинцом графита от давления (а) и температуры (б) пропитки

Эти результаты могут быть использованы для оценки прочности композита на сжатие при любых произвольных значений давления и температуры пропитки. При этом температура пропитки должна быть, естественно, выше температуры плавления свинца. Для каждой экспериментальной точки, приведенной на Рисунке 1, можно перемножить соответствующие значения давления и температуры и построить график зависимости прочности на сжатие от полученных значений произведения. Такой график приведен на Рисунке 2.

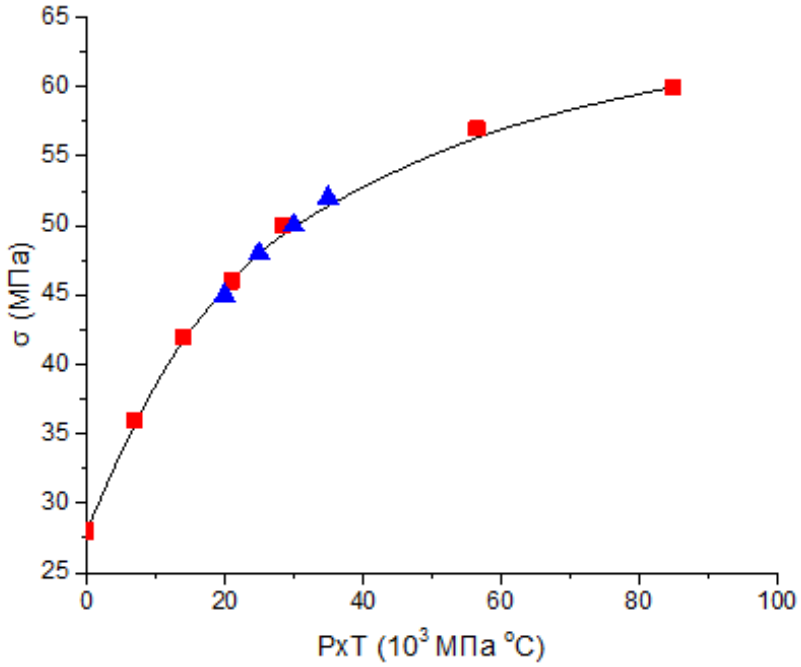


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие композита от произведения значений давления и температуры

Красными квадратами отмечены точки, полученные из Рисунка 1а, а синими треугольниками – из Рисунка 1б. Хорошее описание полученных значений прочности на сжатие одной кривой позволяет надеяться на то, что найденная зависимость может служить для оценки прочности композита при любых разумных значениях параметров пропитки без проведения соответствующих экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антанович А.А. Влияние давления пропитки графита свинцом на прочность композита на сжатие // Сборник материалов LXVII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности». 2024. С.176-177.
2. Антанович А.А. Влияние температуры пропитки графита свинцом на прочность композита на сжатие // Сборник материалов LXVIII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности». 2024. С. 199-200.
3. Antanovich A.A. Impregnation of Grafite with Aluminium under High Pressure // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2024. Vol. 18. No. 3. P. 620-622.

ФТОРИРОВАННЫЙ ГРАФЕН: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА, ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

И.В. Антонова[1,2]

[1] Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
[2] Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

antonova@isp.nsc.ru

Фторированный графен (ФГ) является наиболее стабильным соединением графена, демонстрирующим диэлектрические свойства. В данном обзоре рассмотрены разные методы получения ФГ, включая наш метод, основанный на обработке в растворе плавиковой кислоты, и проводится сравнение условий и ограничений получения ФГ разными способами. Важной особенностью ФГ является появление диэлектрических свойств материала уже для степени фторирования F/C ~ 30-35% и выше. Кроме того, показана возможность формирования слоев, содержащих квантовые точки (КТ) графена или мультиграфена, встроенные в матрицу ФГ. Набор уровней размерного квантования в таких КТ меняется при переходе от монослоя к нескольким слоям в квантовой точке. А характерные времена эмиссии носителей, захваченных на КТ, могут уменьшаться более чем на 4 порядка при увеличении числа монослоев в КТ. Анализ свойств ФГ показал стабильность этого материала до температур 400-450 °C. Пленки ФГ, напечатанные на 2D принтере имеют ультранизкий встроенный заряд (0.5-2)x10^{10} $см^{-2}$. Токи утечки для пленок толщиной 10-16 нм составляют ~10^{-7} - 10^{-8} $А/см^2$.



Рис. 1. Возможные направления использования фторированного графена

Приведенные выше свойства ФГ определяют широкий спектр возможных приложений. Среди направлений использования ФГ можно выделить следующие (см рис.1):

- Диэлектрические слои в гетероструктурах. ФГ – это единственное соединение графена, которое может быть использовано в качестве диэлектрического покрытия. Низкая относительная диэлектрическая константа слоя ФГ (1.2) может быть увеличена путем использования дополнительного подслоя из оксида графена.

- Гибкая наноэлектроника. ФГ имеет гибкость близкую к графену. Пленки с КТ в матрице фторированного графена, созданные 2D печатью демонстрировали рост сопротивления в пределах 14 – 28% при изгибах радиусом 1 мм (растягивающая деформация до 10%).
- Фторирование гетерограниц поликристаллического графена позволяет формировать канал транзистора из материала с туннельно-прозрачными барьерами, что обеспечивает возможность управления током транзистора с отношением токов в открытом и закрытом состоянии до 5-6 порядков.
- Слои ФГ с КТ графена, демонстрируют отрицательное дифференциальное сопротивление с отношением токов в максимуме и минимуме вольт-амперной характеристики до 70. Увеличение размера КТ приводит к сдвигу пика отрицательного дифференциального сопротивления в сторону больших напряжений.
- Элементы памяти (мемристоры). Мы разработали два типа мемристоров с активными слоями (1) из наночастиц V_2O_5 капсулированных фторированным графеном и (2) двуслойные пленки поливинилового спирта и фторированного графена с КТ графена. Оба типа структур демонстрирует уникальные параметры и высокую гибкость кроссбар структур.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке гранта РНФ в рамках научного проекта № 22-19-00191.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНО-CeO_2 В ОКИСЛЕНИИ CO

Пономарев И.В.[1], Артемова А.Д.[1,2], Загайнов И.В.[1], Румянцев Б.А.[1], Трусова Е.А.[1]

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

IvanGforce@mail.ru

Композиты на основе графена и оксида церия в настоящее время признаны перспективными материалами, обладающими целым рядом привлекательных физико-химических свойств. Они востребованы в различных областях промышленности: от химической и медико-биологической до космической [1]. Высокая востребованность графенсодержащих материалов обусловлена, прежде всего, уникальными электрическими свойствами графена. Однако, несмотря на перспективность таких композитов, их получают с использованием окисленных или восстановленных форм графена, которые, как известно, не обладают всем комплексом свойств бескислородного (неокисленного) графена. Например, ранее было показано, что модифицирование разработанным нами способом носителя катализатора Al_2O_3 бескислородным графеном, приводит к существенному повышению селективности и выхода целевого продукта в синтезе высших спиртов из CO и H_2 [2].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию каталитической активности в реакции окисления CO синтезированных порошков нано-CeO_2 и композитов графен-CeO_2, полученных двумя разными вариантами способа, сочетающего золь-гель и сонохимический методы (разработан в ИМЕТ РАН). Выбор окисления CO в качестве модельной реакции обусловлен тем, что она используется в аналогичных исследованиях влияния графена на каталитическую активность композитных систем [3,4], и это позволяет проводить сравнение.

Первый вариант разработанного ранее способа заключается в нанесении листов графена, полученных сонохимическим методом, на нанокристаллический CeO_2 путем соединения суспензий: графена и нано-CeO_2 [5]. Второй – в кристаллизации CeO_2 непосредственно на листах графена при взаимодействии суспензии графена и Ce-содержащего золя [6].

Данные ПЭМ подтвердили равномерное распределение компонентов в объеме композитов на наноуровне. По данным элементного анализа, содержание углерода в композитах составляло 1,0 и 1,3 масс.% при использовании Ce-содержащего золя и суспензии нано-CeO_2 соответственно. По данным рентгеновской дифракции, CeO_2 во всех случаях представлял собой флюорит (куб). Расчет среднего размера кристаллитов CeO_2 показал, что с учетом статистики эти показатели близки: в композите из золя и суспензии – 12 нм, в композите из двух суспензий – 13 нм, в порошке чистого CeO_2 – 14 нм, хотя, анализ данных ПЭМ, показал, что в случае последнего разброс значительно шире.

Сравнительное исследование каталитической активности синтезированных нанопорошков в окислении CO в интервале температур 70-580°C проводили в проточной установке с газохроматографическим анализом. Установлено, что при температурах ниже 290°C конверсия CO на композитных образцах была ниже, чем на чистом нано-CeO_2 (Рис. 1). В области 280-290°C конверсия CO на композите, полученном из двух суспензий, резко возрастает и происходит изменение механизма реакции. Полное превращение CO достигается при 485°C, что на 95°C ниже этого показателя на чистом нано-CeO_2 (Таблица 1). На композите, полученном из золя и суспензии, изменение механизма окисления CO происходит в области 350-360°C, и полная конверсия CO достигается при 510°C, что на 70°C ниже этого показателя для чистого нано-CeO_2 (Таблица 1).

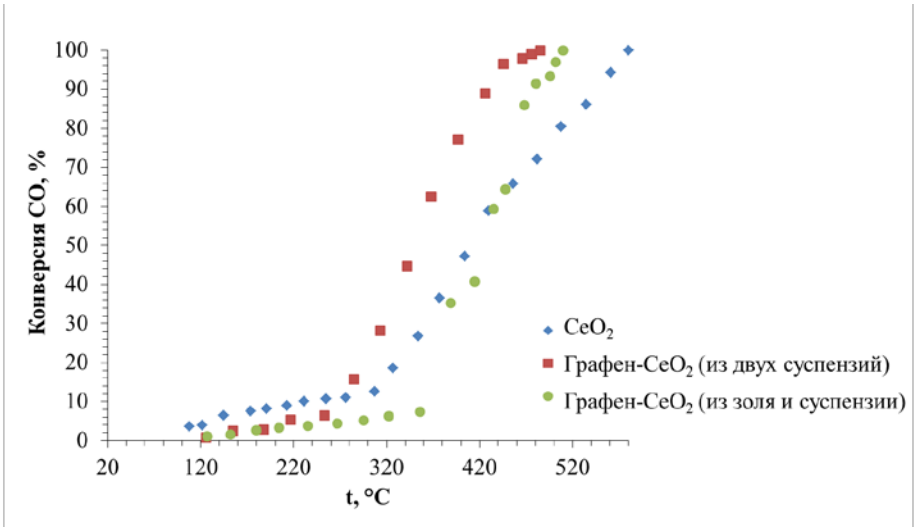


Рис. 1. Конверсия CO в реакции окислении на синтезированных наноструктурированных порошках.

Таблица 1

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

Состав порошка	Конверсия, %			
	50	75	90	100
	Температура, °C			
CeO_2	410	491	548	580
Графен-CeO_2 (из двух суспензий)	350	393	429	485
Графен-CeO_2 (из золя)	425	458	477	510

Таким образом, сравнительное исследование каталитической активности синтезированных порошков композитов графен-CeO_2 и нано-CeO_2, показало, что введение всего 1,0-1,3 масс.% графена в CeO_2 приводит к понижению температуры окисления CO на 70-100°C. Конверсия на композитах при температурах выше 420°C на 5-30% выше, чем на чистом нано-CeO_2. По-видимому, введение листов бескислородного графена в нано-CeO_2 приводит к повышению скорости обменных процессов на поверхности, что позволяет рассматривать синтезированные порошки, как перспективные материалы для компонентов электронных устройств, предназначенных для работы при повышенных температурах.

Работа выполнена в ИМЕТ РАН по государственному заданию № 075-00320-24-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nemati F., Rezaie M., Tabesh H., Eid K. et al. Cerium functionalized graphene nano-structures and their applications; A review // Environ. Res. 2022. 208. 12 p.
2. Osman M.E., Dipheko T.D., Maximov V.V., Sheshko T.F., Markova E.V., Trusova E.A. et al. Higher alcohols synthesis from syngas and ethanol over $KCoMoS_2$ – catalysts supported on graphene nanosheets // Chem. Eng. Comm. 2022. 20p.
3. Lu Y.-H., Zhou M., Zhang C., Feng Y.-P. Metal-embedded graphene: a possible catalyst with high activity // J. Phys. Chem. C. 2009. 113(47). P. 20156-20160.
4. Jia T.-T., Lu C.-H., Zhang Y.-F., Chen W. A comparative study of CO catalytic oxidation on Pd-anchored graphene oxide and Pd-embedded vacancy graphene // J. Nanoparticle Res. 2014. 16(2). 11 p.
5. Патент RU 2790846 C1 (2023). Трусова Е.А., Пономарев И.В., Афзал А.М. Способ получения наноструктурированных композитов на основе бескислородного графена и оксидов алюминия или церия.
6. Ponomarev I.V., Trusova E.A., Afzal A.M. Synthesis of graphene-CeO_2 nanocomposite using dodecylamine // Inorganic Materials: Applied Research. 2023. 14. 3. pp 868-875.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКИХ СТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗОВ С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ ЦЕНТРАМИ

Баграмов Р.Х.[1], Филоненко В.П.[1], Власов И.И.[2], Ромшин А.М.[2], Пастернак А.Г.[2]

[1]ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва г.Троицк
[2]ФГБУН ФИЦ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

bagramov@hppi.troitsk.ru

Известно большое число оптически активных примесей, которые могут быть внедрены в решетку алмаза [1, 2]. Лишь небольшая часть из них в настоящее время исследуется в прикладных целях или уже используется на практике. Часто они представляют собой комплексы из атома-примеси и связанного с ним дефекта структуры (например, вакансии). Комплексы Si-V, наряду с другими, перспективны в области квантовой обработки информации, биовизуализации и наносенсорики. Синтез наноалмазов с такими люминесцентными центрами – важная технологическая задача. Для ее решения могут быть использованы методы высоких статических давлений и температур (ВДВТ). Один из предложенных подходов основан на использовании затравочных кристаллов наноалмазов [3]. Однако проблема получения однородных по размеру алмазов с контролируемым легированием далека от решения.

В настоящей работе для исследования факторов, влияющих на синтез наноалмазов с Si-V люминесцентными центрами, были использованы затравочные наноалмазы детонационного синтеза, прошедшие химическую очистку (Рис. 1). Они были дополнительно подвергнуты фторированию, что, в частности, обеспечило дополнительное удаление примесей и пассивацию поверхности. В качестве легирующего кремнием источника использовался тетракис(триметилсилил)силан (97%, Aldrich). Оснастка типа «тороид» использовалась для ВДВТ экспериментов [4].

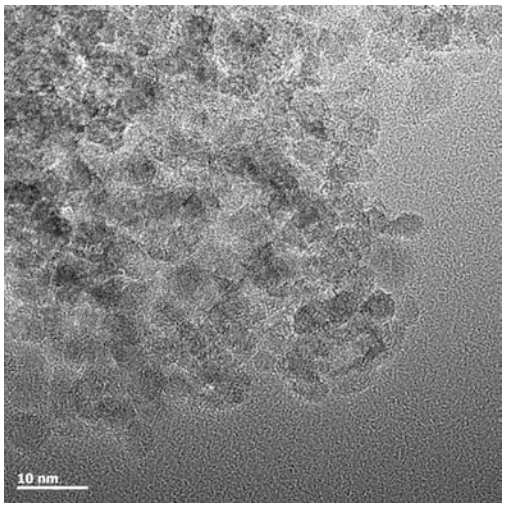


Рис. 1. Исходные наноалмазы.

Эксперименты, проведенные при давлении 7,5 ГПа и различных температурах, показали:

1) использование наноалмазов в исходной смеси позволяет контролировать нуклеацию, и разброс по размерам конечных кристаллов;

2) процесс наращивания дополнительных слоев на затравочных кристаллах может быть проведен достаточно эффективно, но зависит от ряда параметров: от предварительной обработки наноалмаза, весового соотношения наноалмаз/углеводород, параметров синтеза (давление, температура, режим нагрева);

3) во время роста алмазов их можно одновременно легировать (Рис. 2) центрами окраски (люминесцентными центрами) на основе комплексов Si-V.

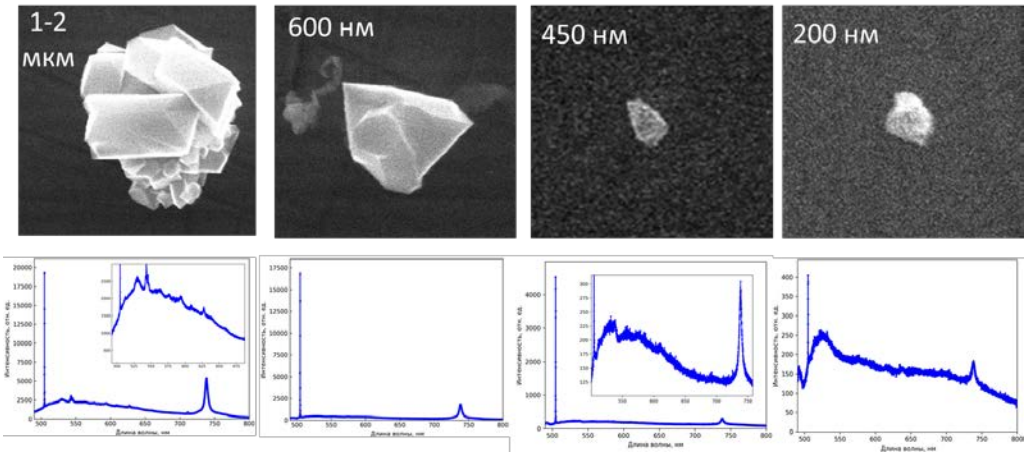


Рис. 2. Примеры полученных алмазов.

С использованием предложенного подхода были синтезированы люминесцентные алмазы различных размеров, включая микро-, субмикро- и нано- частицы. Полученные результаты обнадеживают и позволяют утверждать, что метод высоких давлений и температур позволяет синтезировать алмазы определенного размера с необходимым уровнем легирования.

Благодарности: И.А. Зиброву, В.А. Давыдову, О.А. Кудрявцеву.

Работа выполнена в рамках программы Минобрнауки FFUW-2021-0003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shenderova O.A., Shames A.I., Nunn N.A., et al. Review Article: Synthesis, properties, and applications of fluorescent diamond particles. J. Vac. Sci. Technol. B. 2019. Vol. 37, P. 030802.
2. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond. A Data Handbook. Springer. 2001. 486 p.
3. Liu W., Alam Md Noor A., Liu Y., et al. Nano Letters. 2022, Vol. 22(7), P. 2881-2888.
4. Romshin A.M., Gritsienko A.V., Ilin A.S., et al. Enhancing single-photon emission of silicon-vacancy centers in nanodiamonds by a gold film. St. Petersburg Polytechnic University Journal. Physics and Mathematics. 2023 Vol. 16. No. 1.3, P. 135-139.

СИНТЕЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ НАНОЧАСТИЦ КАРБИДОВ И НИТРИДОВ ЖЕЛЕЗА В УГЛЕРОДНЫХ ОБОЛОЧКАХ И КОНТРОЛЬ ИХ ФАЗОВОГО СОСТАВА

Баграмов Р.Х., Зибров И.П.

Институт физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина
Российской академии наук (ИФВД), Москва Троицк

bagramov@hppi.troitsk.ru

Наночастицы ядро@оболочка находят широкое применение в электронике, оптике, катализе и биомедицине – для биовизуализации, адресной доставки лекарств, тканевой инженерии; вот почему сегодня идет активный поиск, в дополнение к уже разработанным, новых методов синтеза таких частиц. Известно, что высокие давления и температуры позволяют менять фазовый состав веществ. Эти возможности практически не используется в настоящее время, работ по синтезу частиц оболочка@ядро очень немного [1, 2]. Применение высоких давлений и относительно невысоких температур (до 800°C) для синтеза Fe-N@C и Fe-C@C частиц имеет не только практическое значение, но и интересно с точки зрения фундаментальной науки. Такой синтез происходит в отсутствии газовой фазы, за счет реакций, которые с некоторыми ограничениями можно назвать «твердофазными» [3], при этом превращения идут в нано-масштабе. Кроме того, нет окончательного ответа и на вопрос об относительной стабильности карбидов и нитридов железа в условиях высоких давлений, что важно, например, для уточнения химического и фазового состава глубинных слоев Земли.

В данной работе для синтеза использовались либо ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$ (98 %, Sigma-Aldrich), либо его смесь (70/30 по весу) с меламином $C_3H_6N_6$ (99 %, Sigma-Aldrich). Воздействие высокими давлениями и температурами проводилось с использованием оснастки типа «тороид».

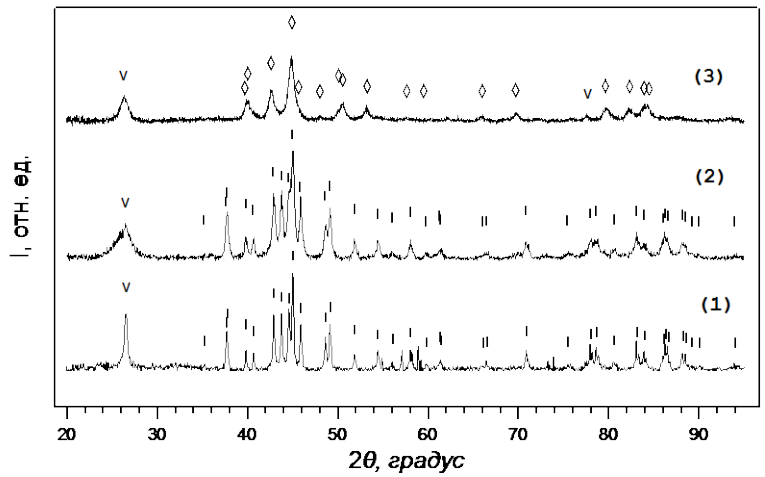


Рис.1 Дифрактограммы образцов, полученных их ферроцена при 800°C и давлениях: 2 ГПа (1), 4 ГПа (2), 8 ГПа (3). На дифрактограммах только Fe_3C при 2÷4 ГПа, и только Fe_7C_3 при 8 ГПа. ◊ – Fe_7C_3. I – Fe_3C ; V – графит.

Как видно из рисунка 1, только карбид Fe_3C является продуктом синтеза при 2÷4 ГПа (800°C), если исходным является ферроцен, однако при более высоком давлении 8 ГПа продуктом является Fe_7C_3. Из данных, представленных на рисунке 2, следует, что из смеси ферроцен+меламин, при всех давлениях 2÷8 ГПа синтезируется только нитрид состава Fe_3N_{1+x}, несмотря на то что в исходной смеси атомарного углерода больше, чем азота. Из анализа этих результатов видно, что нитрид Fe_3N_{1+x} в диапазоне давлений 2÷8 ГПа самый стабильный. Из карбидов Fe_3C стабильнее при 2÷4 ГПа, а Fe_7C_3 при 8 ГПа.

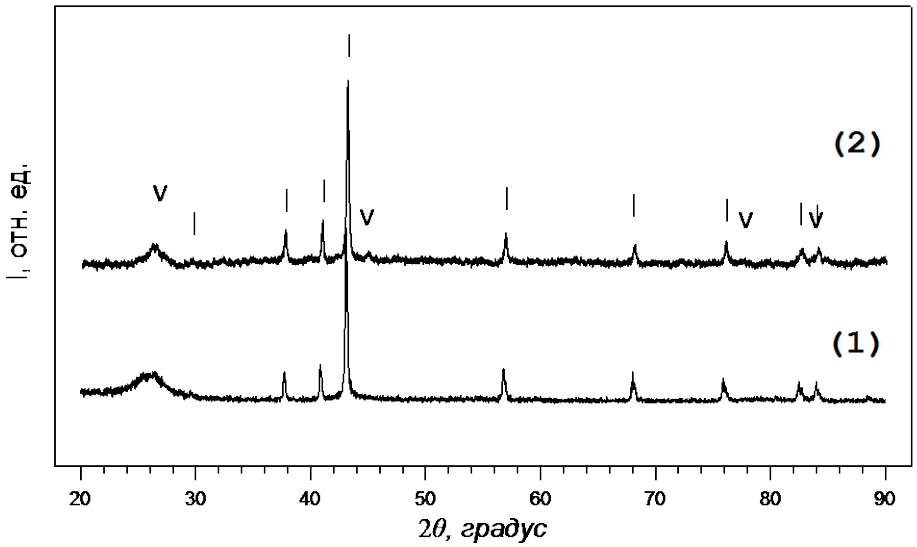


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных из смеси ферроцен+меламин при 2 ГПа/800°С (1) и 8 ГПа/800°С (2). В диапазоне 2-8 ГПа на дифрактограммахприсутствует только нитрид железа Fe_3N_{1+x}. I – Fe_3N_{1+x}; V – графит.

На рисунке 3 представлены типичные фотографии полученных наночастиц Fe-C@C и Fe-N@C. Видно, что их средний размер не превышает 100 нм.

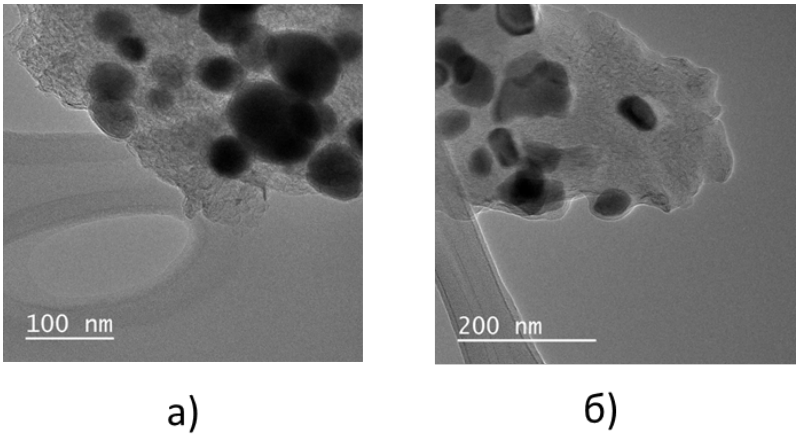


Рис. 3 Изображения наночастиц Fe_3C@C, полученных при 2 ГПа/800°С из ферроцена (а); наночастиц Fe_3N_{1+x}@C, полученных из смеси ферроцен+меламин при 8 ГПа/800°С (б).

Оценка магнитных свойств образца, полученного при 4 ГПа/800°С из смеси ферроцен+меламин, показала, что удельная намагниченность при 7,5 кЭ фазы нитрида железа Fe_3N_{1+x} составляет ~ 69 ±7 Гс$*$см^3/г. Такое значение удельной намагниченности достаточно высоко. Таким образом, этот материал можно использовать в практических целях [4].

Благодарности: В.П. Филоненко, Б.А. Кульницкому, И.А. Пережогину, В.Д. Бланку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bagramov R., Blank V., Serebryanaya N., et. al. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. 2012. V. 20, P 41.
2. Davydov V., Rakhmanina A., Allouchi H., et. al. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct. 2012, V. 20, P. 451.
3. Davydov V., Rakhmanina A., Kireev I., et al. Solid-state synthesis of carbon-encapsulated iron carbide nanoparticles and their interaction with living cells. J. Mater. Chem. B. 2014. Vol. 2, P. 4250–4261.
4. Yin W., Zhang D., Zhang P., et al. Soft magnetic ε-Fe_3N: Synthesis, characterization and magnetic properties. Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 688. P. 828-832.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА ГРАФЕНА НА СТРУКТУРУ И ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ ПРИ СЖАТИИ УГЛЕГРАФИТОВОГО МАТЕРИАЛА

Балабанов Р.Д.[1,2], Дьячкова Т.П.[2], Федюшкина А.Г.[1], Сидорова Е.В.[1], Строгонов Д.А.[1]

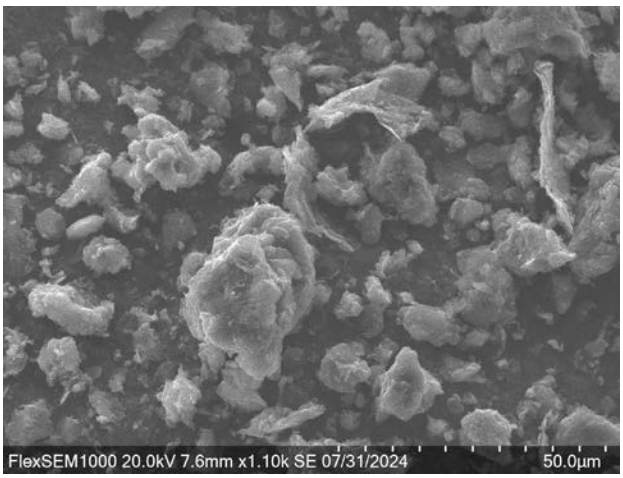
[1] АО «НИИграфит», Москва
[2] ФГБОУ ВО "ТГТУ", Тамбов

balabanovrd@rosatom.ru

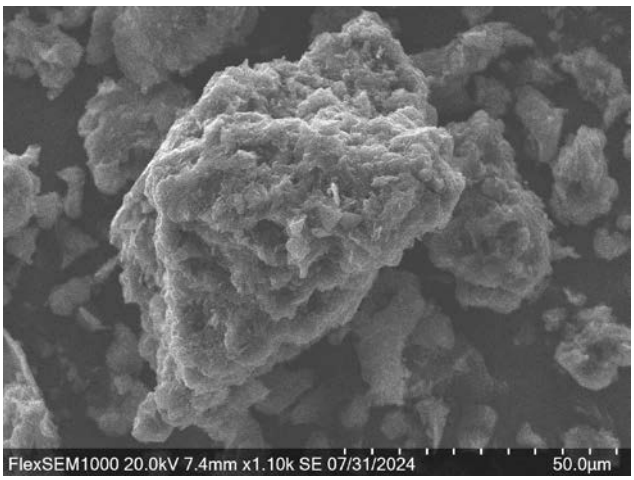
Углеграфитовые антифрикционные материалы весьма востребованы в самых разнообразных областях: от автомобильной и авиационной промышленности, где обеспечивают надежную работу двигателей и тормозных систем, до высокотехнологичных робототехнических комплексов, требующих минимизации трения для повышения эффективности и долговечности [1]. В производстве таких материалов в качестве наполнителей применяют искусственный графит или кокс, а также природный графит для повышения самосмазывающей способности. Использование графита позволяет снизить усадки и вероятность трещинообразования, однако из-за химической инертности (по сравнению с коксом) его взаимодействие со связующим не может быть обеспечено на достаточном уровне [2]. Кроме того, материалы на основе кокса отличаются повышенной прочностью в виду большей жесткости наполнителя. Таким образом, актуальной задачей является модернизация технологии производства углеграфитовых композитов, в том числе, посредством использования добавок наноматериалов, обладающих уникальными свойствами. В работе [3] показано, что оксид графена (ОГ) способствует снижению пористости и увеличению микротвердости композитов. Также адсорбированный на поверхности частиц графита ОГ может обеспечивать взаимодействие со связующими.

В связи с этим, для повышения прочностных и триботехнических характеристик углеграфитового композита в рамках данного исследования были использованы добавки оксида графена (ОГ) производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов, Россия), полученного модифицированным методом Хаммерса-Оффермана. Сырьевыми компонентами являлись искусственный графит марки МПГ-7 и природный графит марки ГАК-1. Совмещением исходных компонентов (ОГ, искусственного и природного графита) посредством помола на вибрационной мельнице были приготовлены опытные образцы графитовой шихты: без добавки ОГ («холостой») и содержащие до 0,5% ОГ («наномодифицированные»). Затем осуществлялось горячее смешивание шихты с пеком. Из этой смеси готовили пресспорошок со средним размером частиц 50 мкм, из которого посредством прессования и последующего обжига получены образцы для механических испытаний.

По данным сканирующей электронной микроскопии (рис.1), «холостой» образец имеет более округлые формы частиц по сравнению с наномодифицированным, что должно приводить к более плотной упаковке при прессовании ввиду меньшей анизометрии [4]. Однако анализ измеренных значений виброплотности опытных образцов показывает обратную картину (таблица 1), т.е. при совместном вибропомоле графитов вместе с ОГ образуется более плотное зерно наполнителя с меньшим количеством пустот между частицами, что, в свою очередь, увеличивает их упаковку. Однако плотность “зеленых” наномодифицированных образцов меньше, что свидетельствует о большей жесткости зерна пресс-композиции. Предположительно, это связанно с тем, что введение ОГ снижает смачиваемость наполнителя за счет изменения состава поверхности, а именно увеличение числа функциональных групп. В свою очередь, подобный эффект может приводить к формированию более плотной пленки связующего на поверхности, что способствует увеличению механических свойств материала.



а)



б)

Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности «холостого» (а) и наномодифицированного (б) образцов

Таблица 1

Плотность и предел прочности при сжатии

Образец	$\rho_{вибр}$, г/см^3	$\rho_{пресс}$, г/см^3	$\sigma_{сжатие}$, МПа
1	0,73	1,59	35,5
2	0,78	1,46	97,5

Примечания: 1 – «холостой»; 2 – наномодифицированный

Предположение о влиянии добавок оксида графена на состав и структуру углеграфитогового материала подтверждается данными спектроскопии КР и РФА. Так, на рамановском спектре шихты наномодифицированного образца увеличивается интенсивность полосы D* со смещением в сторону больших волновых чисел (~1250 см$^{-1}$), что обычно бывает обусловлено повышением степени функционализации кислородсодержащими группами.

Можно предположить, что из частиц наномодифицированного образца формируются не только мягкие (удерживаемые слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами), но и твердые агломераты, внутри которых искусственный графит химически связан с естественным графитом за счет функциональных групп предварительно адсорбированного оксида графена. Это взаимодействие можно считать одной из наиболее вероятных причин увеличения прочности материала после обжига.

Таким образом, показана перспективность применения оксида графена в качестве компонента антифрикционных углеграфитовых композитов. Дополнительному увеличению плотности и предела прочности при сжатии будет способствовать оптимизация состава компонентов и определение рациональных режимных параметров их измельчения и совмещения при формировании композита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багров Г. Н. и др. Способ получения антифрикционного углеграфитового материала. – 1971.
2. Niu W. et al. Physical and chemical properties of metallurgical coke and its evolution in the blast furnace ironmaking process //Fuel. – 2024. – Т. 366. – С. 131277.
3. Zhang Y. et al. Influence of graphene oxide additive on the tribological and electrochemical corrosion properties of a PEO coating prepared on AZ31 magnesium alloy //Tribology International. – 2020. – Т. 146. – Р. 106-135.
4. Костиков В. И. и др. Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий //Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48. – №. 5. – С. 64-75.

АЭРОЗОЛЬНОЕ НАНЕСЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ ДИОКСИДА АЗОТА

Шишин А.А., Головахин В.В., Баннов А.Г.

[1] Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

Bannov_a@mail.ru

Новые процессы переработки углеводородов ряда C_1-C_4 требуют внедрения ряда COx-free технологий на производствах. К таким процессам можно отнести каталитический пиролиз метана, продуктом которого являются углеродные нанотрубки и нановолокна. Реализация подобного процесса требует нахождения новых областей применения углеродных наноматериалов. Одной из таких областей является газовая сенсорика. Определение концентраций вредных газов является важной задачей промышленной безопасности в различных отраслях промышленности. В последнее время ведутся разработки новых материалов для хеморезистивных сенсоров, позволяющих создавать мобильные устройства для определения концентраций газов на уровне нескольких ppm и даже сотен ppb. Благодаря своим уникальным свойствам в качестве активного материала таких устройств можно использовать углеродные нановолокна (УНВ) [1], как более дешевый материал по сравнению с углеродными нанотрубками.

Данная работа посвящена оптимизации методики аэрозольного нанесения углеродных нановолокон для получения газовых сенсоров диоксида азота. Было изучено влияние концентрации суспензии нанесённых УНВ, количества нанесённых слоёв методом spray coating, применения различных растворителей, способов создания гибридных пленок из разнородных углеродных наноматериалов.

Для приготовления активного слоя сенсоров использовали УНВ (структура вложенных конусов), полученные каталитическим разложением метана при 550°C и 1 атм. УНВ диспергировали в этаноле в течение 20 мин и наносили на подложку из текстолита аэрозольным методом. Концентрация суспензии варьировалась в диапазоне 3 г/л–24 г/л. Отклик газовых сенсоров по отношению к NO_2 был исследован с помощью газовой установки динамического типа. В качестве газа-носителя использовался синтетический воздух (79% N_2, 21% O_2). Вторая газовая линия использовалась для аналита: смесь NO_2 в воздухе. Исследования проводились при комнатной температуре (25±2 °C) при концентрациях 2 – 10 ppm NO_2.

Было показано, что отклик сенсоров к диоксиду азота растет с ростом концентрации УНВ в суспензии (УНВ-C_2H_5OH). Среди исследуемых растворителей для создания суспензий наиболее высокая относительная чувствительность была показана сенсорами на базе УНВ, диспергированными в этаноле и пропаноле-2.

Таким образом, оптимизация способа аэрозольного нанесения УНВ на подложки газовых сенсоров во многом способствует повышению относительной чувствительности таких устройств по отношению к диоксиду азота.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (FSUN-2023-0008).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bannov A.G., Lapekin N.S., Kurmashov P.B. et al. Room-Temperature NO_2 Gas Sensors Based on Granulated Carbon Nanofiber Material // Chemosensors. 2022. Vol. 10. No. 12. P. 13.

ОБОБЩЕННАЯ ДИАГРАММА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ГРАФИТЕ И АЛМАЗЕ

Башарин А.Ю.

ОИВТ РАН, Москва

a.basharin@jiht.ru

Превращения алмаз-графит в области P,T параметров, лежащих на фазовой диаграмме углерода под линией Бермана-Саймана, как правило, являются спонтанными переходами метастабильного алмаза с высокой свободной энергией в стабильный графит с минимальной среди всех углеродных материалов для этой области параметров свободной энергией. Этот процесс требует преодоления энергетического барьера высотой, зависящей от P,T параметров, поэтому он эффективно идет только при высокой температуре алмаза. Возникает вопрос, каким закономерностям подчиняются превращения алмаз-графит, если спонтанный переход не разрешен энергетически, или заторможен по кинетическим причинам. В работе [1] предложено для этого случая использовать формализм монотропных фазовых переходов, широко использующийся для анализа фазовых превращений в многокомпонентных лекарственных препаратах, находящихся в метастабильном фазовом состоянии. На диаграмме Рис. 1 представлена обобщенная фазовая диаграмма углерода, описывающая как равновесные переходы, так и переходы между метастабильными фазами. На ней фигурируют новая метастабильная тройная точка алмаз-жидкость-пар и линии переходов между метастабильными фазами: алмаз-пар, алмаз-жидкость.

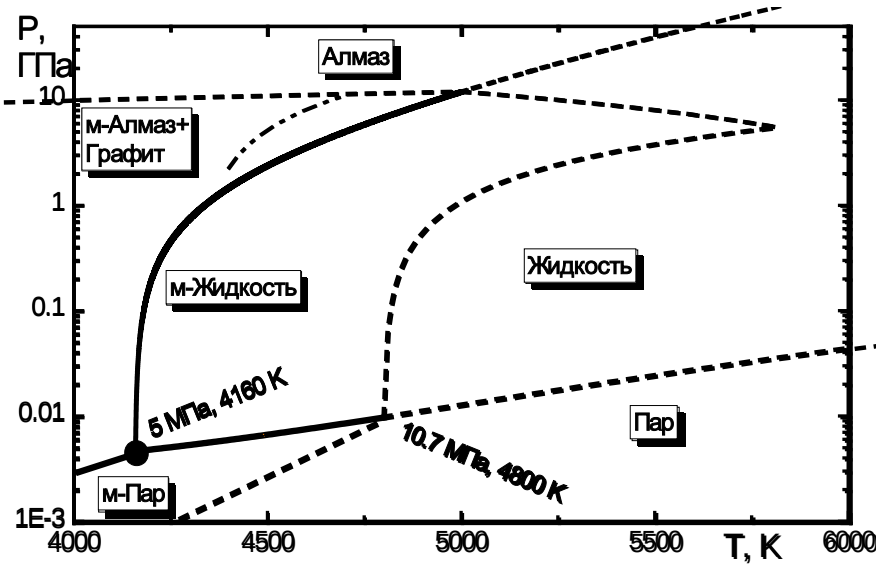


Рис. 1. Обобщенная диаграмма фазовых переходов в алмазе и графите: пунктирные линии относятся к переходам между равновесными фазами, сплошные – к переходам между метастабильными фазами. Черный круг-метастабильная тройная точка алмаз-жидкость-пар.
Приставка м- относится к метастабильным фазам.

В настоящей работе мы обсуждаем классический подход Bandy к плавлению алмаза на метастабильном продолжении линии его плавления, экспериментальные факты в поддержку предложенной обобщенной диаграммы и ее возможное распространение на область, расположенную выше линии Бермана-Саймона, представляющую интерес для синтеза алмаза, где уже графит является метастабильной фазой, а алмаз стабилен. Также рассмотрена возможность применения формализма фазовых диаграмм монотропного типа для описания α-β переходов в нитриде бора.

Целью представления результатов этой работы на конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» является популяризация предложенной обобщенной диаграммы с тем, чтобы побудить исследователей находить в собственных высокотемпературных экспериментах с алмазом и в природном углероде примеры, отражающие превращения, выходящие за рамки рутинных спонтанных переходов алмаз-графит.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках Гос. Задания № 075-00270-24-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Basharin A.Y., Presnyakov M.Y., Vasiliev A.L. Monotropic type transformations of diamond below the Berman-Simon line // Carbon. 2023. 210. P. 118033.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ БОРА В ЖИДКОМ УГЛЕРОДЕ

Башарин А.Ю.[1], Дождиков В.С.[2], Васильев А.Л.[3]

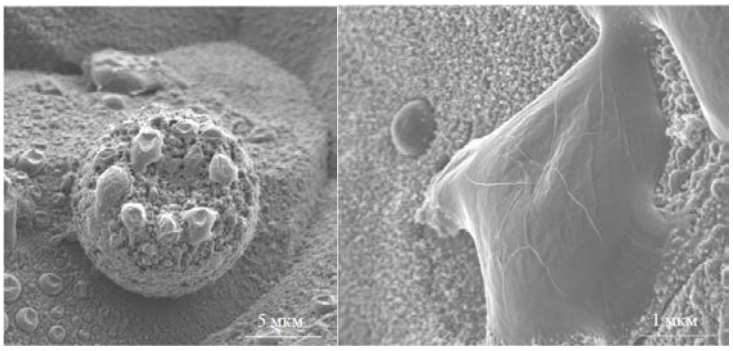
[1] ОИВТ РАН, Москва
[2] ОИВТ РАН, Москва
[3] Нац. Центр Курчатовский институт, ИК РАН, МФТИ, Москва

a.basharin@jiht.ru

Величина равновесной растворимости твердого бора в графите представляет интерес для многих приложений. Ее максимальное значение составляет $[B]_р$=2.3% при 2620 K [1]. Растворимость бора в жидком углероде $[B]_ж$ представляет не меньший интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и для оценки перспектив синтеза B-C соединений из жидкого углерода. В связи с тем, что температура жидкого углерода (4850 K [2]), превышает температуру кипения бора, речь может идти только о газовой растворимости бора.

Мы не обнаружили опубликованных данных по $[B]_ж$ в научной литературе и предлагаем оригинальный подход к ее определению, основанный на закалке жидкого раствора и определении $[B]_п$ в полученном пересыщенном твердом растворе B-C. Развивая идеи работы [3] можно утверждать, что, при закалке со скоростью движения фронта жидкое-твердое большей скорости диффузии бора в жидком углероде, эвтектическое расслоение состава подавляется и при затвердевании будет формироваться однородный твердый раствор с $[B]_п$ =$[B]_ж$.

На основе этого подхода, мы выполнили следующий эксперимент. Смесь чешуек ВОПГ и аморфного бора наносилась на подложку из CVD-алмаза в соотношении B:C=13:87. В результате расплавленный с помощью импульса лазера графит ВОПГ вступал во взаимодействие с бором. Нагрев происходил в атмосфере газообразного гелия с давлением 25 МПа, превышающим давление в тройной точке углерода 10.7 МПа [4]. В условиях контакта бор плавился, жидкости смешивались, и жидкий бор испарялся по сценарию парового взрыва. Это приводило к охлаждению жидкого углерода, подобно тому, как в жидкостных системах охлаждения сброс тепла происходит за счет кипения жидкого охладителя с температурой кипения, меньшей температуры охлаждаемой жидкости. Как следует из рис. 1а взрыв и сверхбыстрое охлаждение жидкого раствора проявляются в форме застывших жидких протуберанцев.



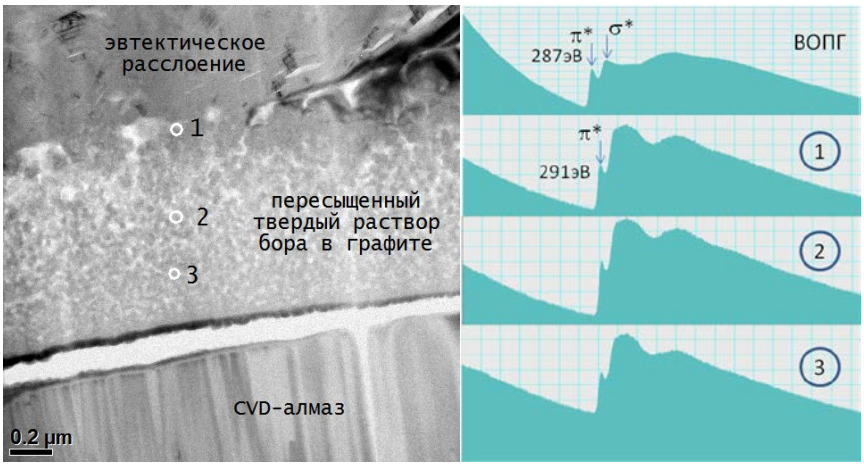
а б

Рис. 1. Вид в СЭМ затвердевших жидких частиц: раствора B-C (а); расплава графита (б).

Расплав чешуйки ВОПГ, не контактировавшей с бором, после плавления под действием сил поверхностного натяжения растекался по поверхности подложки (Рис. 1б). Все это позволяет утверждать, что длительность закалки была меньше времени активации сил поверхностного натяжения, которое, очевидно, меньше длительности импульса ~1 мс.

В результате взрывного кипения бора жидкий углерод насыщался парами бора и формировалась паровая B-C эмульсия.

Образец закаленной эмульсии был препарирован методом ФИП и после утонения исследован. Спектры EELS нескольких фрагментов препарата приведены на Рис. 2.



а б

Рис. 2. Спектры EELS закаленной области частицы жидкого B-C раствора: цифрами 1-3 отмечены области съемки спектров (а); спектры областей 1-3 в сравнении со спектром графита.

Все спектры оказались идентичными, что говорит о высокой однородности слоя. Они содержали линии C-K края спектра: π* - линию 291 эВ и σ* - линию 295 эВ, и не имели линий B-края, характерных для B4C. Это позволяет утверждать, что ведущим структурным мотивом кристаллизации этой области является графит. Из сравнения со спектром высокоориентированного графита, приведенным на Рис. 2б, видно, что π*-линии сдвинуты, а σ* - линии на спектрах 1-3 сильно уширены. Это является свидетельством сильной деформации гексагонов в решетке графита. В [5] утверждается, что такая форма σ* - линии не связана с кривизной решетки графита, а определяется замещением в ней атомов углерода атомами бора. Таким образом, в результате закалки раствора пара бора в жидком углероде мы действительно получили однородный раствор замещения, а не эвтектику B-C.

В количественном выражении определено $[B]_п$ =6%, что дает $[B]_ж$=$[B]_п$ = 6%. $[B]_п$ >$[B]_р$ обозначает пересыщение полученного твердого раствора. Это меньше, чем полученное ранее в [5] $[B]_п$ ≈50% в CVD пленках, но вполне подходит, например, для получения борированных алмазов.

Аналогичным образом могут быть установлены растворимости других карбидообразующих веществ в жидком углероде.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках Гос. Задания № 075-00270-24-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lowell C.E. Solid solution of boron in graphite // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. 50 (3). P. 142-144.
2. Basharin A.Y. , Brykin M.V. , Marin M.Y. , et al. // Methods of increasing the measurement accuracy during the experimental determination of the melting point of graphite, High Temp. 2004. 42(1). P. 6067.
3. Galenko P.K., Herlach D.M. Diffusionless crystal growth in rapidly solidifying eutectic systems // Physical Review Letters. 2006. 96(15). P. 150602.
4. Haaland D.M. Graphite-liquid-vapor triple point pressure and the density of liquid carbon // Carbon. 1976. 14(6). P. 357361.
5. Serina V., Brydsonb R., Scottb A., et al. Evidence for the solubility of boron in graphite by electron energy loss spectroscopy // Carbon. 2000. 38. P. 547-554.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ С ПОМОЩЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ N-ДОПИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ

Баян Ю.А.[1], Паперж К.О.[1], Герасимов Е.Ю.[2], Алексеенко А.А.[1]

[1] Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
[2] Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

bayan@sfedu.ru

Для использования водорода в качестве топлива применяются топливные элементы с протоннообменной мембраной (ТЭПОМ). Проблема широкого использования таких установок заключается в дороговизне одного из основных частей — катализатора для токообразующих реакций. Для решения такой задачи ученые разрабатывают пути управления структурно-морфологическими параметрами. Катализатор представляют собой наночастины (НЧ) металлов платиновой группы, нанесенные на электропроводящий носитель. Чаще всего для коммерческого использования в качестве металла применяют платину, а для подложки — высокодисперсные углеродные носителя (УН).

Важной характеристикой УН является значение площади поверхности углеродного материала: оно должно быть оптимальным для синтеза высокоэффективных электрокатализаторов для ТЭПОМ. Наиболее известной рекомендацией является применение носителей с площадью поверхности более 400 $м^2/г$ для получения электрокатализаторов с массовой долей металлов более 40% для равномерного распределения НЧ по поверхности УН [1]. Недавние исследования демонстрируют возможность повышения функциональных характеристик Pt/C на основе допированного азотом углеродного носителя [2-3]. Стоит учитывать, что такая обработка приводит к снижению значению площади поверхности УН, поэтому для такой модификации следует использовать более пористые углеродные материалы.

Коммерчески применяемыми УН являются углеродные сажи марок Vulcan XC-72, Ketjenblack EC-300J и Ketjenblack EC-600JD. В работе мы провели модифицирование азотом носителей коммерческих марок Ketjenblack. Значение площади поверхности исследуемых углеродных носителей представлены в таблице.

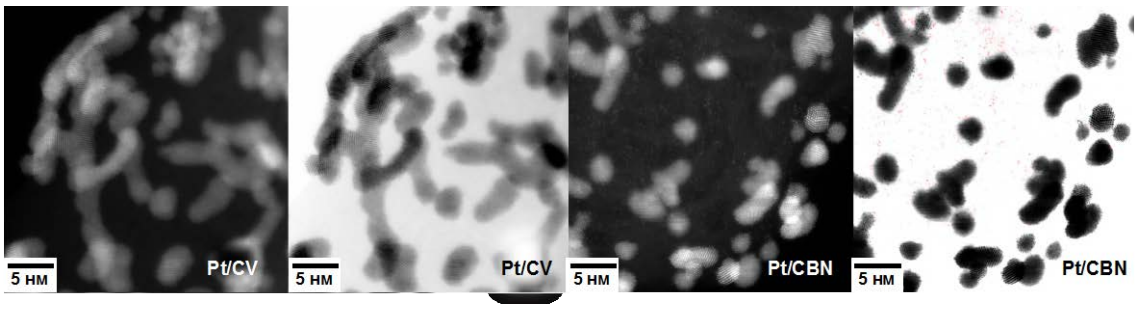
Таблица

Названия и удельные площади поверхности исследуемых углеродных носителей

Углеродный носитель	Площадь поверхности углеродного носителя, $м^2/г$ (БЭТ)
Vulcan XC-72	218
Ketjenblack EC-300J	800
Ketjenblack EC-300J, модифицированный азотом	637
Ketjenblack EC-600JD	1352
Ketjenblack EC-600JD, модифицированный азотом	1065

Для дальнейшего синтеза электрокатализатора с массовой долей металла 40% мы выбрали УН Vulcan XC-72, так как УН этой марки наиболее широко применим в мире для синтзеза подобным материалов и Ketjenblack EC-300J, модифицированный азотом, так как он обладает оптимальной площадью поверхности. Для сравнения свойств полученных образцов также был исследован коммерческой аналог HiSPEC4000, 40% с близкой загрузкой платины.

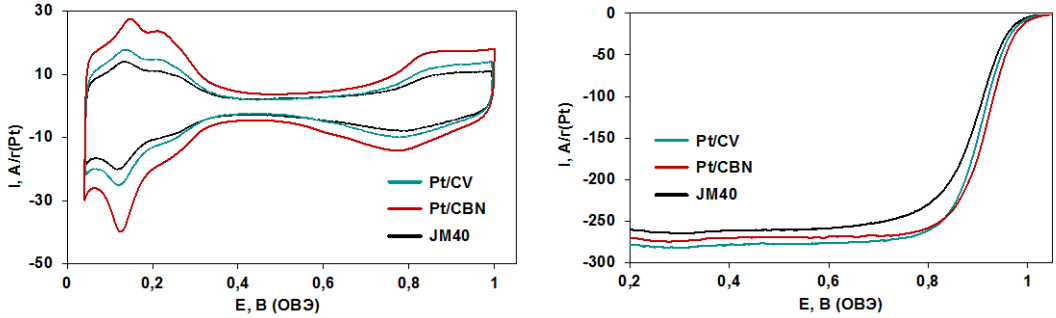
Полученные материалы были названы Pt/CV, Pt/CBN соответственно (JM40 — коммерческий аналог). Массовая доля металла всех образцов близка к 40%, что позволяет корректно сравнивать их характеристики между собой. Размер НЧ у синтезированных не превышает 3 нм. Материал Pt/CBN на модифицированном УН отличается наличием атомов/кластеров платины, равномерно распределенных по поверхности углерода (Рис.1).



а б в г

Рис. 1. HAADF-STEM фотографии различных участков поверхности образцов Pt/CV (а) и Pt/CBN (б).

Оценка электрохимического поведения проводилась по следующим характеристикам: электрохимическая площадь активной поверхности (ЭХАП), активность в реакции восстановления кислорода (РВК), стабильность катализатора по остаточным характеристикам после многократного циклирования. Полученный Pt/CBN катализатор характеризуется как в 2 раза большей площадью электрохимически активной поверхности, так и массовой активностью в РВК, чем синтезированный материал Pt/CV и коммерческий аналог JM40 (Рис. 2), а также имеет более высокие остаточные электрохимические параметры после стресс-тестирования.



а б

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы материалов Pt/CV (голубой), Pt/CBN (красный) и JM40 (черный) (а). Линейные вольтамперограммы реакции восстановления кислорода на Pt/CV (голубой), Pt/CBN (красный) и JM40 (черный) (б).

Синтезированный катализатор на допированном азотом носителе был протестирован в качестве катодного катализатора в составе единичного топливного элемента. Мембранный электронный блок (МЭБ) с образцом Pt/CBN в качестве катода характеризуется максимальной мощностью 575 мВт/см^2, что на 13% выше таковой при использовании коммерческого аналога. Таким образом, синтез электрокатализаторов на допированном носителе открывает новые возможности для применения таких материалов в качестве катода в ТЭПОМ. Дальнейшая работа связана с изучением влияния условий проведения модифицирования УН азотом на характеристики подложки и электрокатализаторов на ее основе.

Исследование выполнено в ЮФУ в рамках реализации внутренних грантов СНО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts // Appl Catal B 88. 2009. P. 1–24.
2. Li X., Li G., Deng C., et al Constructing ultrafine Pt nanoparticles anchored on N-doped porous carbon nanofibers for efficient and stable oxygen reduction reaction // Science China Materials. 2023. V. 66. №. 9. P. 3509-3519.
3. Moguchikh E., Paperzh K., Alekseenko A. et al Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction, J Appl Electrochem 52. 2022. P. 231–246.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДНОГО КОКСА И ГРАФИТА НА ЕГО ОСНОВЕ

Бейлина Н.Ю.[1,2], **Озеренко А.А.**[1], **Добрякова Н.Н.**[1], **Антонюк С.Н.**[2], **Никишин Д.В.**[2]

[1] НИТУ Московский институт стали и сплавов, г. Москва
[2] РТУ МИРЭА (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), г. Москва

E-mail: beilinan@mail.ru

Настоящая работа является продолжением цикла исследований, связанных с глубокой переработкой каменноугольной смолы с целью получения различных видов углеродсодержащего сырья, предназначенного для получения искусственных углеродных материалов различного назначения, в частности конструкционных графитов и графитированных электродов. Продолжая ранее проведенные исследования по переработке каменноугольной смолы методом каталитической гидрогенизации [1,2,3], авторский коллектив разработал принципиальную схему переработки коксохимической смолы, представленной широким спектром ароматических углеводородов различной степени конденсированности, позволяющую изменением состава исходного сырья, за счет добавления в него модифицирующих компонентов, катализатора, выбора концентрации добавок и условий гидрогенизации получать малосернистое и низкозольное сырье коксования и дополнительное к существующему количество легких дефицитных растворителей.

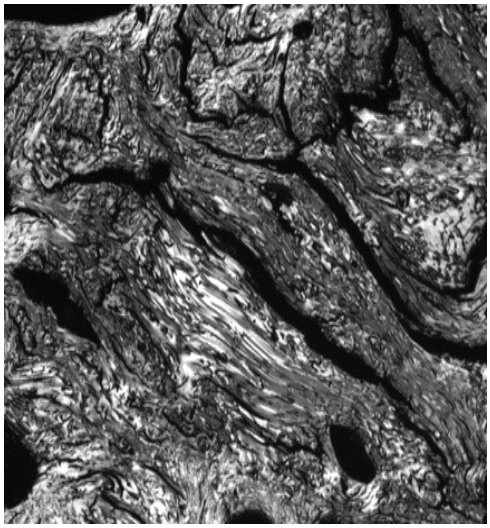
В нашем предшествующем исследовании [3] была продемонстрирована возможность получения высокотекстурированного анизотропного кокса, по своей структуре не уступающего нефтяному игольчатому коксу, получаемому из тяжелого газойля процесса каталитического крекинга [4]. На сегодняшний день для переработки коксохимических смол пяти различных коксохимических предприятий (КХП) Российской федерации выбраны условия гидрирования (давление, температурно-временной режим), а также составы и концентрации добавок, позволяющие влиять на структуру и свойства коксов.

Ниже на примере различных смол КХП (рисунок) показана возможность получения из гидрированных каменноугольных смол коксов различной микроструктуры, отличающихся размерами и распределением структурных составляющих, а также средним баллом микроструктуры, определенным по ГОСТ 26132-84.

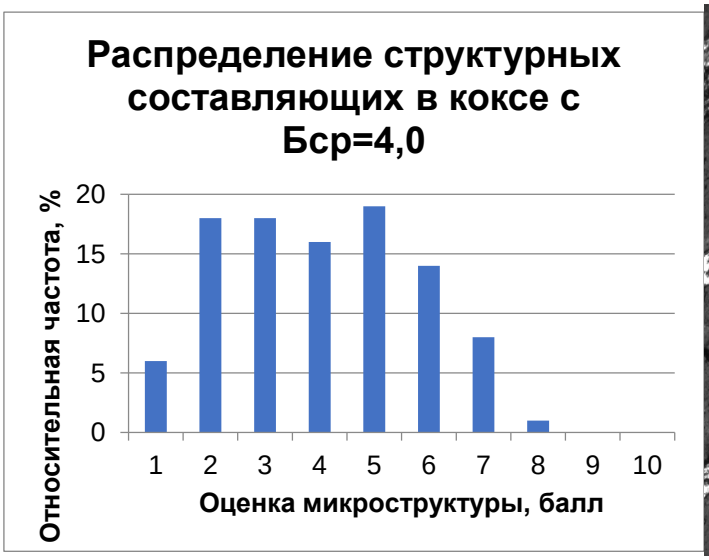


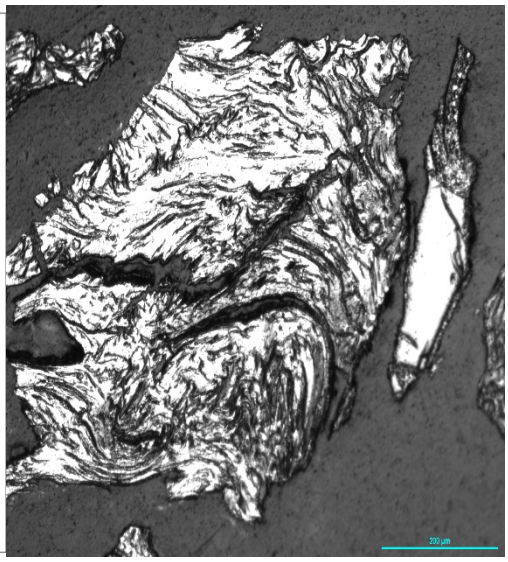
а)





б)





в)

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

Целенаправленное изменение распределения структурных составляющих и среднего балла микроструктуры позволяет на одной установке в различных условиях получать сырье для игольчатого (рис.а и б) изотропного или рядового (рис.в) коксов, используемых для рядовых и крупногабаритных графитированных электродов, графитов конструкционного назначения и анодов и катодов электролизных производств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А. и др. Новая концепция переработки коксохимической смолы // Химия твердого топлива. – 2006. – №5. – С. 22-29.
2. Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А. и др. Совершенствование технологии переработки каменноугольной смолы // Кокс и химия. – 2006. – №7. – С. 35-36.
3. Бейлина Н.Ю., Озеренко А.А. Концепция глубокой переработки продуктов пиролиза угля, сланца и нефтепродуктов в коксы и пеки для углеродных материалов // Сборник **тезисов** 15-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материало-ведение, технология» . 7-9 июня 2023 г Сборник, **2023**. с.264, Москва. Углеродное общество
4. «Кокс нефтяной игольчатый прокаленный марка А» СТО 00148725-009-2015, АО «Газпромнефть-Омский НПЗ»

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В АССОЦИИРОВАННЫХ АРЕНАХ НА ПРИМЕРЕ ВОЛОКОН ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

Бервено В.П.[1], **Бервено А.В.**[2, 1]

[1] ООО «Сорбенты Кузбасса», Кемерово
[2] ФИЦ Угля и углехимии, Кемерово

carbnanof@bk.ru, sorbkuz@mail.ru

Реакционная способность углеродных материалов в процессах окисления в значительной мере определяет условия их синтеза, а также эксплуатационные свойства. Анализу этих свойств посвящено множество работ. Но за пределами их внимания остаются особенности свойств аренов в элементарных текстурных фрагментах (ЭТФ) материалов – ассоциатах аренов, обнаруженные с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР): в матрице при окислении выгорают целиком отдельные молекулы аренов с образованием щелевых пор [1]. При этом остаются нетронутыми рядом расположенные молекулы. Чем отличаются выгорающие первыми молекулы аренов от остальных в ЭТФ?

По данным рентгено-дифракционного анализа, ПЭМВР, ЭТФ каменных углей, пеков, углей из растительного сырья, полукоксов, состоят преимущественно из трёх молекул аренов [2].Мы на примере каменноугольного волокнообразующего пека с температурой размягчения около 240 ^{o}C, волокна из него и антрацена рассмотрели кинетику их окисления в неравновесной низкотемпературной кислородной плазме (ННТКП) во вращающемся реакторе с перемешиванием, и концентрацией кислорода, обеспечивающими исключение диффузионных затруднений. Температура материала при этом была в пределах 50 ^{o}C. Размер частиц пека и антрацена – от 50 до 63 мкм, диаметр волокна – около 33 мкм. Его протирали через сито 50 мкм.

Установили.

И пек, и волокно, со сравнительно широким молекулярно-массовым распределением, и кристаллический антрацен окисляются до 60 – 70% потери массы по кинетике реакции нулевого порядка, далее – первого порядка. Причём до 30 – 40 % потери массы с большей, затем – с постоянной, но меньшей скоростью (Рис. 1).

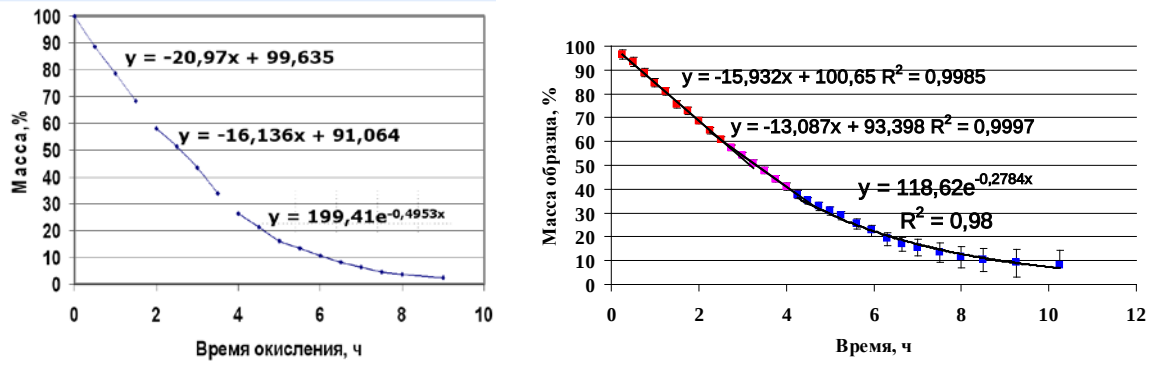


Рис. 1.Изменение массы антрацена (слева) и стабилизированного пекового волокна при окислении в НТКП (50 ^{o}C).

Диаметр образцов волокна с обгаром до 60 – 70% не изменялся. Уменьшение массы определялось образованием пор внутри его. Скорость адсорбции паров воды в образцах пека и в волокна из него в эксикаторе при комнатной температуре с потерей массы до 30 – 40 % медленно росла. В образцах с потерей массы до 50 % она несколько увеличилась, но оставалась по прежнему медленной. И быср выросла в образцах с потерей массы около 75 - 90% Образцы антрацена воду не поглощали.

По данным хромато-массспектрометрии, инфракрасной и комбинационного рассеяния спектроскопии, состав образцов антрацена в процессе окисления не изменялся. Но по данным энерго-дисперсионной спекроскопии (ЭДС) в условиях вакуума в растровом электронном

микроскопе (РЭМ), в образце с потерей массы 40% обнаружилось около 10% массовых кислорода – по одной молекуле на две молекулы антрацена (Рис.2). То-есть, кислород хемосорбировался в образовавшихся порах на месте выгоревших молекул из исходных трёхмолекулярных его ассоциатов.

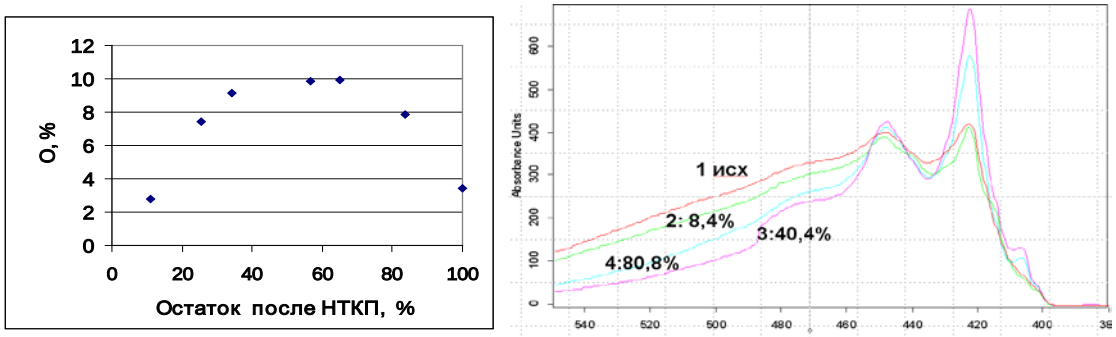


Рис. 2.Концентрация O_2 в образцах антрацена и спектры их флуоресценции

С помощью спектрофлуорометрии установили уменьшение ширины и увеличение интенсивности линий спектра образцов антрацена с потерей массы 40 и 60 % до значений, характерных для обособленных молекул в весьма разбавленных растворах антрацена при температуре жидкого азота (Рис.2). За счёт разобщения молекул порами исчезают обменные взаимодействия пи-электронов полисопряжённых систем, обеспечивавшие уширение спектра исходного кристаллического антрацена. Выгорают центральные молекулы в трёхмолекулярных их ассоциатах. Затем – вторые, с потерей массы образца до около 60%. При этом разобщение молкул сохраняется. При дальнейшем окислении выгорают оставшиеся одиночные молекулы, уже по кнетике реакций первого порядка. Концентрация хемосорбированного кислорода уменьшается. Линии спектра несколько уширяются.

Провели квантово-химический анализ распределения электронной плотности в одиночных молекулах антрацена, в ассоциате из двух и трёх молекул с помощью полуэмпирического метода (РМ-3) в Win Mopac (Chem Office).

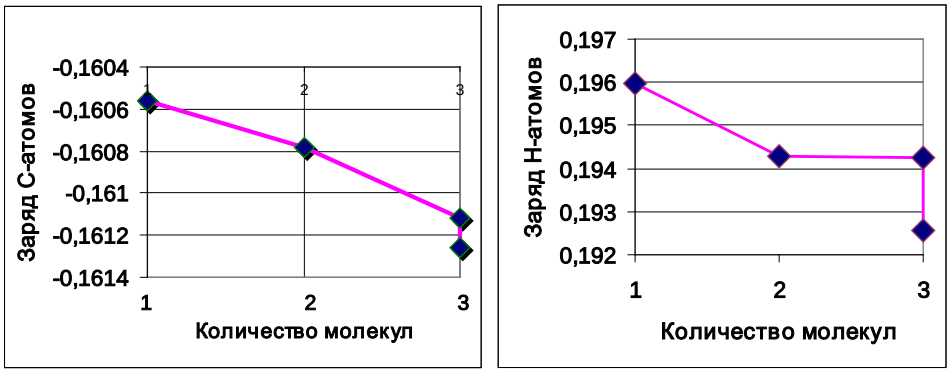


Рис.3.Заряды С- в положении 7, 10 и Н-атомов в одиночной и в 2-х и 3-х молекулярном ассоциате

Установили концентрирование её на самых активных атомах углерода (в положении 7, 10) и их водородах в центральной молекуле трёхмолекулярного ассоциата, и несколько меньшее – в молекулах двухмолекулярного (Рис.3). Это объясняет природу максимальной реакционной способности центральных молекул в трёхмолекулярных ассоциатах аренов, несколько меньшей – в двухмолекулярных. И соответствующую последовательность образования молекулярных и мезопор при окислительной активации углеродных материалов в процессах получения молекулярных сит и активированных углей.

ЛИТЕРАТУРА

1.Huttepaine M, Oberline A. Carbon, 1990, v. 28., p. 103.
2. Касаточкин В.И., Ларина Н. К. Строение и свойства природных углей. М., «Недра», 1975, 159 с.
3.В. Б. Фенелонов В. Б. Пористый углерод: Новосибирск, Институт катализа, 1995, 518 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСАДОК КОКСОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Бехелева Ю.В.[1,2], Шуплецова В.Э.[1,3], Федюшкина А.Г.[1,3], Сидорова Е.В.[1], Строгонов Д.А.[1,4], Пономарева Д.В.[1], Тимощук Е.И.[1]

[1] АО «НИИграфит», Москва
[2] ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», Москва
[3] ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва
[4] ФГБУ ИФВД РАН, Троицк

yvbekheleva@rosatom.ru

Ввиду необходимости развития производства искусственных углеродных материалов (УМ) различной направленности – электродных и конструкционных графитов, обожженных анодов для алюминиевой отрасли, антифрикционных материалов – вопрос получения качественной композиции из кокса-наполнителя и пека-связующего на имеющейся сырьевой базе остается открытым. Потребитель задает высокий уровень физико-механических и эксплуатационных свойств карбонизированных и графитированных УМ, при этом влияние на данные характеристики оказывает как природа компонентов, так и условия проведения каждой стадии технологического процесса.

Для получения материала, отвечающим заданным требованиям, необходимо понимать механизм физико-химических превращений как внутри каждого компонента, так и между ними, т.е. на поверхности кокса. Отклонение от оптимальных значений при выборе рецептуры, подготовке пресс-порошка, режима обжига и графитации может привести к растрескиванию материала, снижению его электропроводности и прочностных характеристик [1], которые являются наиболее востребованными при конструировании и эксплуатации изделий на основе графита. Плотность и прочность углеродного продукта напрямую зависит от объемных изменений внутри системы связующее-наполнитель в результате термообработки, что складывается из изменения объема пека и кокса соответственно, последнее, в свою очередь, определяется структурой кокса [2].

Начиная с момента образования кокса в реакторах и батареях и до процесса графитации при температуре более 2500 ^{o}C происходят непрерывные изменения его объема. Цель данной работы заключается в исследовании усадочных явлений коксов различной природы (нефтяной, каменноугольной, сланцевой) и микроструктуры, проявляющихся в результате температурной обработки в широком диапазоне температур.

Динамику усадки коксов изучали при различных условиях. Исходный кокс измельчали до фракции 315-500 мкм, прокаливали при 900 и 1300 ^{o}C в муфельной печи, затем графитировали при 2800 ^{o}C в лабораторной печи Таммана. После каждого температурного воздействия были проведены расчеты объемных изменений целевой фракции кокса по сравнению с предыдущим значением. Измерение основано на изменении глубины продавливания пуансона в коксовую матрицу при наложении усилия (200 кГс) и выдержке (1 минута). Анализировали как непрокаленные коксы, так и прошедшие предварительную термообработку. Результаты приведены в таблице 1.

В интервале до 1300 ^{o}C наибольшие объемные усадки наблюдаются у непрокаленных коксов за счет интенсивного выделения летучих веществ. Термическое расширение коксов отечественных производителей – пекового («Мечел-Кокс», «Евраз НТМК») и нефтяного игольчатого («Газпромнефть-ОНПЗ») при 1300 ^{o}C может быть связано с увеличением амплитуды и количества колебаний атомов в структуре кокса, что приводит к увеличению объемов. Кроме того, начинается перестройка кристаллической структуры кокса, образование вследствие этого промежуточных продуктов, которые временно увеличивают объем материала. Причем у игольчатого кокса наблюдаются наименьшие объемные расширения ввиду его исходной анизотропной структуры.

Таблица 1

Усадочные явления коксов различной природы под воздействием термообработки

№	Наименование	Температурный интервал, °С			
		Исходный кокс – 900	900-1300	1300-2800	Суммарная усадка
1	Непрокаленный пековый кокс производства АО «НИИграфит» (побочный продукт)	-1,17	-9,10	-12,97	-22,60
2	Пековый кокс производства ООО «Мечел-Кокс»	-	1,81	7,31	9,25
3	Непрокаленный пековый кокс производства АО «НИИграфит» № 1	-14,61	-3,38	-2,32	-19,41
4	Непрокаленный пековый кокс производства АО «НИИграфит» № 2	-19,85	-2,3	-7,62	-27,66
5	Пековый кокс производства АО «Евраз НТМК»	-	3,70	-6,94	-3,50
6	Сланцевый смоляной кокс	-17,76	-10,64	-4,38	-29,73
7	Нефтяной игольчатый кокс производства АО «Газпромнефть-ОНПЗ»	-	0,90	-7,10	-6,27

Имея более однородную и направленную структурную организацию, образуя длинные, вытянутые кристаллические формы (иглы), игольчатый кокс обладает высокой жесткостью и прочностью, что позволяет ему лучше воспринимать термическое расширение и сокращение.

Продолжение нагревания до 2800 °С способствует формированию трехмерной упорядоченности в структуре кокса: углеродные атомы образуют слои или «пачки», выстраиваясь параллельно, что является характерной чертой графита. Продолжение кристаллического роста обуславливает увеличение размеров этих «пачек», структуры становятся более организованными и стабилизированными, что повышает общую прочность и устойчивость материала. Кроме того, высокая термообработка способствует устранению дефектов, таких как пустоты и другие нерегулярности, что ещё больше увеличивает упорядоченность углеродной структуры. Таким образом объясняется усадка коксов в интервале 1300-2800 °С и общая усадка в целом.

Наибольшие усадки на данном участке температур отмечаются у непрокаленного пекового кокса производства АО «НИИграфит» (побочный продукт), что обусловлено технологией его изготовления. Под давлением в процессе коксообразования формируются подвижные зародыши кристаллической структуры, что приводит к интенсификации структурной организации.

Таким образом, понимание и контролирование процесса усадки кокса является важной задачей для обеспечения качества углеродных материалов и их эффективного использования в промышленности на имеющейся сырьевой базе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлина Н.Ю., Петров А.В., Терентьев А.А. Физико-химические и технологические особенности выбора сырьевых источников для производства углеродных материалов // Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита - 60 лет. 2020. С. 7-18.
2. Терентьев А.А. Влияние структуры коксов на качество коксопековых композиций на их основе: Автореф. дис. к.т.н. Москва, 2001. 16 с.

ДВУХЭТАПНАЯ КОНЦЕПЦИЯ ВЫВОДА ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА МАКСИМАЛЬНЫЙ ВОЗМОЖНЫЙ УРОВЕНЬ ДЛЯ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО ПАН-ВОЛОКНА

Бирюков В.П.

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

E-mail: bvp-bittu@mail.ru

Композиционные материалы (КМ) на основе углеродных волокон находят широкое применение в производстве спортинвентаря, изделий автомобильной, судостроительной, авиа- и космической промышленности. Доведение характеристик отечественных углеродных волокон Юматекс [1] до образцов ведущей фирмы Toray (рис. 1) [2], несомненно, является актуальной проблемой. В работе представлена методология решения проблемы повышения качества углеродных волокон на основе решения проверенной на практике расширенной задачи управления.

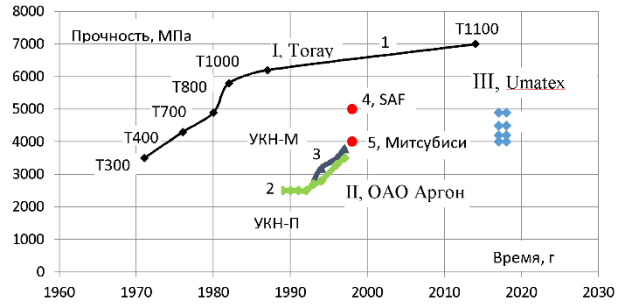


Рис. 1. Сравнительный анализ характеристик отечественных углеродных волокон и волокон ведущей зарубежной фирмы Toray

Весь процесс разработки углеродного волокна Toray до уровня характеристик Т800 -Т1000 включает два этапа. Первый этап (условно слева от кривой 1 на рис. 1) - создание техпроцесса получения углеродного волокна на основании общих знаний закономерностей процесса, опыта и интуиции разработчиков [3]. Нестабильность состава ПАН-волокна, наличие неорганических примесей приводит к нарушениям внутренних процессов термической обработки - расстекловывания, циклизации, рекристаллизации, сшивки, что приводит к получению углеродного волокна со сниженным уровнем и большим разбросом характеристик. Ввиду ограниченного количества параметров исходного ПАН-волокна, полупродуктов по переходам процесса оптимизация процесса на этом этапе обычно производится методом планирования экспериментов МПЭ в рамках режимных параметров.

Цель второго этапа (определяемого линией 1) - доведение характеристик углеродного волокна до максимального возможного уровня на основании более глубокого изучения закономерностей. Большая сложность этого этапа подтверждается длительными сроками достижения данной цели. Для волокна Toray на повышение прочности от 5000 до 7000 МПа потребовалось почти 40 лет.

Сокращение сроков выполнения второго этапа может быть достигнуто путем решении расширенной задачи управления [4,5], методология которой построена на основе хорошо формализованных методов разработки систем управления [6]. Но использование методов управления для исходных объектов управления часто не позволяет обеспечить эффективное управление так как, поступающие на объект управления возмущения, в принципе, не могут быть отработаны вследствие ограниченных возможностей управления процессом. Поэтому расширенная задача управления дополнительно включает технологические методы доработки процесса для обеспечения его управляемости. Показателем управляемости является отношение отрабатываемых по прямым каналам и по обратной связи составляющих дисперсий управляемых переменных к их исходному значению [4,5]. Обеспечение управляемости процесса производится путем повышения степени изученности объекта управления и построения прямых каналов управления, создания условий эффективной работы контуров управления по обратной связи, выявления и устранения или стабилизации недопустимых внешних и генерируемых внутри процесса возмущающих воздействий, находящихся в зоне неэффективной работы обратной связи [4,5]. Разработка системы производит-

ся итеративно до требуемого или максимального достижимого уровня на основе системного анализа, методов математического моделирования, теории управления [4,5]. При этом на каждом шаге работы с процессом определены текущее значение показателя управляемости, среднее и дисперсия показателей качества, направления текущей и перспективной работы. Изучение, имеющихся в литературе различных примеров повышения эффективности систем управления, показало, что все они, в конечном итоге, приводят к повышению управляемости процессов.

Таким образом, решение проблемы повышения характеристик углеродных волокон на втором этапе может быть обеспечено путем применение методов управления с доработкой технологического процесса для обеспечения эффективности управления. Следует отметить, что это сложный, длительный процесс, требующий исследования и построения математических моделей, разработки новых методов, приборов, алгоритмов обработки информации для исследования закономерностей наложенных друг на друга процессов, выявления особенностей процессов по фильтрации технологических параметров, выявления внешних и внутренних источников ступенчатых, импульсных, случайных возмущающих воздействий со спектральными составляющими, определяемыми динамическими характеристиками процесса и т.д. Но, с другой стороны, это единственный, вынужденный путь. Следует отметить, что этот путь необходимо пройти и при использовании более стабильного ПАН-волокна, только на более высоком уровне качественных показателей.

Работы над повышением эффективности производств целлофановой пленки, вискозных производств, резинотехнических изделий, битумных вибродемпфирующих материалов [4], над повышением точности токарной обработки [7] на основе расширенной задачи управления показали эффективность данного подхода.

На основе концепции расширенной задачи управления выполнен начальный этап работ на производстве Аргон по выявлению внутренних возмущающих воздействий и уменьшению влияния примесей на процесс, включающий разработку автоматизированной системы исследования характеристик химических волокон и моделирования процессов термической обработки, методов контроля структуры исходного ПАН-волокна и ее преобразования по переходам процесса термостабилизации, системы оптимального управления температурой процесса термостабилизации, обеспечивающей получение минимального размера зерен наноструктуры окисленного ПАН, волокна и исключающей его термическое травмирование [8], системы оптимального управления степенью окисления ПАН-волокна, позволяющей получить максимальный модуль химической сетки процесса сшивки и исключающей деструкцию и получение низкомолекулярных фракций в окисленном ПАН-волокне и др. [9].

Выполнение только этих начальных работ позволило непосредственно на технологических линиях производства "Аргон" на ПАН СПО НИТРОН повысить прочности УКН-П с 2,6 до 3,5 ГПа и УКН-М с 2,8 до 3,8 ГПа (2, 3 на рис. 1) [Проспекты, Балаково, 1996 г.], получить образцы на английском ПАН SAF (аналоге ПАН СПО НИТРОН) с прочностью до 5,0 ГПа (4 на рис.1). Получение только 4,0 ГПа на ПАН Митсубиси (рис.1) подтверждает важность выбора правильного режима.

1. https://www.umatex.com/production/fiber/.

2. Колобков А.С. Развитие технологии получения углеродных волокон (обзор). ТРУДЫ ВИАМ / TRUDY VIAM 8 (114) 2022. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-123-131.

3. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект пресс, 1997, -718 с.

4. Бирюков В.П. Некоторые принципы построения систем управления технологическими процессами с высоким уровнем неконтролируемых возмущений. Автореф. дисс. к.т.н. Ленинград, техн. инст. им. Ленсовета, 1991, 20 с.

5. Бирюков В.П., Сотников В.В. Создание условий эффективной работы обратной связи систем управления-Старый Оскол: Тонкие наукоемкие технологии, 2021.-392с.

6. Методы классической и современной теории автоматического управления: Т.3. Синтез регуляторов систем управления. Под ред. К.А. Пупкова, М. Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004.-616 с.

7. Мостовой В.Д. Повышение точности и производительности токарной обработки нежестких валов путем автоматизированного управления. Автореф. дисс. к.т.н. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2020, 20 с.

8. Бирюков В.П. Уменьшение влияния неорганических примесей на наноструктуру окисленного полиакрилонитрильного волокна в производстве углеродных волокон методами управления. Российские нанотехнологии, 2022, том 17, №4, с.569-576.

9. Бирюков В.П. Уменьшение дефектности окисленного ПАН-волокна путем оптимального управления степенью завершенности процесса термостабилизации. XV Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» М.,Троицк, ФГБНУ ТИСНУМ, 2023.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННЫХ HPHT И CVD-МЕТОДАМИ

Бланк В.Д.

НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ

Создание элементной базы экстремальной электроники на основе монокристаллов алмаза различного типа требует знания особенностей их дефектной структуры. Очевидно, что одной из важнейших целей в этом случае является получение монокристаллов с большими объемами, не содержащими линейных дефектов типа дислокаций или двойников и с однородным распределением легирующей примеси.

В настоящее время уже были решены задачи рентгеновской оптики для создания лазеров на свободных электронах, в которых успешно использовались кристаллы совершенной структуры с минимальным уровнем (близким к «нулю») внутренних напряжений с линейными размерами до 5x5x2,0 мм. Такие кристаллы были получены методом HPHT-синтеза, в случае CVD-роста размеры такой области существенно меньше. Современные технологии роста монокристаллов алмаза позволяют выращивать образцы весом до 50 карат и линейными размерами до 30,0 мм.

В настоящей работе были исследованы полупроводниковые кристаллы алмаза Ib (с азотом) и IIb (с бором), выращивались HPHT-методом, имели вес до 12 карат и линейные размеры до 12,0 мм с различным содержанием легирующей примеси. Исследование проводились методами рентгеновского дифракционного анализа, топографии, оптическими спектральными, в том числе ИК, Raman, фотолюминесценции и просвечивающей микроскопии (HREM).

Кристаллы алмаза разрезались лазером (λ= 532 нм) на пластины различной кристаллографической ориентации (100) и (111), исследование проводилось на пластинах толщиной от 100 до 500,0 мкм и шероховатостью менее 5,0 нм

В частности, для азотных кристаллов типа Ib с содержанием примеси от 200 до 500 ppm было показано, что толщина поверхностного слоя может достигать 50-70 мкм и он состоит из двух областей. Один из которых содержит два типа дефектов, в том числе Co(N) и NV-центры. А в объеме таких кристаллов наблюдается также две области, одна из которых содержит только A-центры и вторая, преимущественно содержат C-центры, иногда с небольшой концентрацией A-центров.

В кристаллах, содержащих B ($p \geq 20$ ppm), также наблюдаются расщепленные дислокации в поверхностном слое. Но дислокационная картина существенно отличается от азотных кристаллов. Это объясняется разным механизмом расщепления, полных дислокаций [111], так как из-за оборванных связей в алмазах, легированных бором, для них не выполняется условия Франка. Также были получены и другие экспериментальные данные по дефектной структуре монокристаллов различного типа IIa, IIb, Ib.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Блантер М.С.[1], Борисова П.А.[2], Бражкин В.В.[3], Филоненко В.П.[3], Зибров И.П.[3]

[1]МИРЭА-Российский технологический университет, Москва
[2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва
[3] Институт физики высоких давлений РАН, Москва

mike.blanter@gmail.com

Взаимодействие фуллеренов с различными атомами и молекулами представляет интерес как с точки зрения получения широкого класса веществ с широким спектром химических и физических свойств - эндо- и экзо-фуллеренов, так и с точки зрения производства композиционных материалов, упрочненных фуллеренами. В настоящей работе представлены результаты исследования взаимодействия фуллеренов C_{60} и C_{70} с тремя группами элементов с различным характером химического взаимодействия с углеродом: 1) карбидообразующие металлы (Al, Fe, V и сплав Ni-Cr); 2) не образующие карбидов или образующие неустойчивые карбиды металлы (Ag и Ni); 3) образующие карбиды неметаллы (B и Si) [1-3].

Фазовые превращения фуллеренов с 7 ат.% легирующих элементов при температурах 400-1100°C и давлении 8 ГПа были исследованы методами дифракции рентгеновских лучей и нейтронов, а также Рамановской спектроскопии. Образцы получали смешиванием порошков фуллерена и легирующего элемента в шаровой мельнице и спеканием в тороидальной камере высокого давления. Смесь порошков нагружалась до необходимого давления и нагревалась до температуры спекания, выдерживалась 3 минуты и быстро охлаждалась до комнатной температуры. Полученный образец диаметром 5 мм и толщиной 2 мм выгружался из камеры и исследовался при комнатной температуре и нормальном давлении.

В исследованной области температур происходит превращение кристаллического фуллерена в разориентированный (аморфный) графит [4]. Пример такого превращения в нелегированном фуллерене C_{60} и фуллерене C_{60} с B показан на рис.1.Повышение или понижение температуры превращения кристаллического фуллерена в разориентированный (аморфный) графит показывает влияние легирования на устойчивость молекул фуллерена.

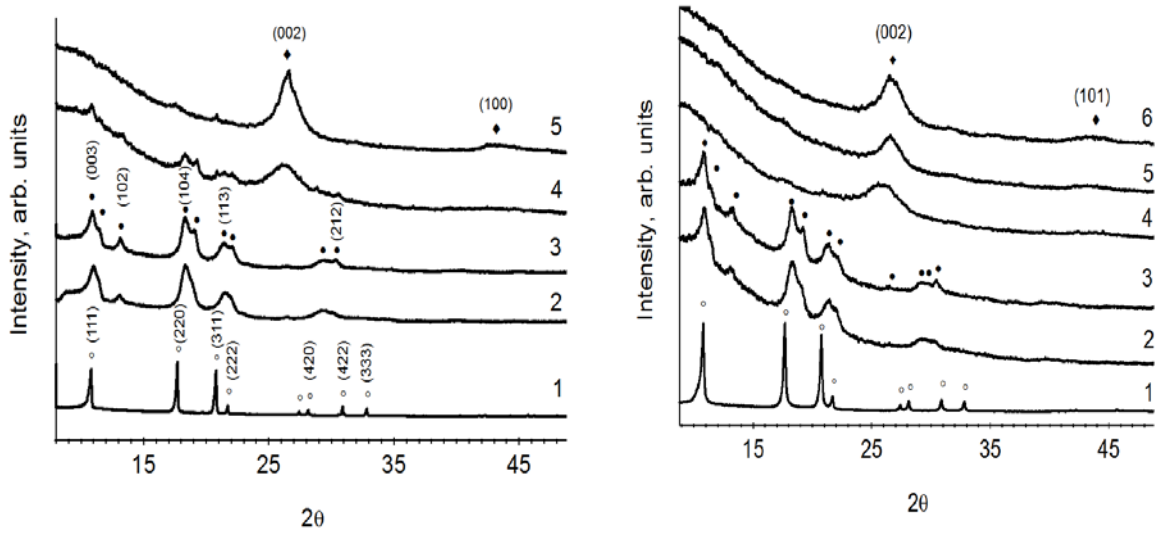


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные спектры исходного кристаллического фуллерена C_{60} (слева) и фуллерена C_{60} с 7 ат.% B (справа) после спекания при 8 ГПа и различных температурах: кривые 1-исходный порошок, кривые 2 - после спекания при температуре 400 ºС, 3 - 500 ºС, 4 - 650 ºС, 5 – 800 ºС и 6 - 950 ºС (обозначение рефлексов: ♦ - разориентированный графит, ● - ромбоэдрическая фаза, ○ - ГЦК фаза) [3].

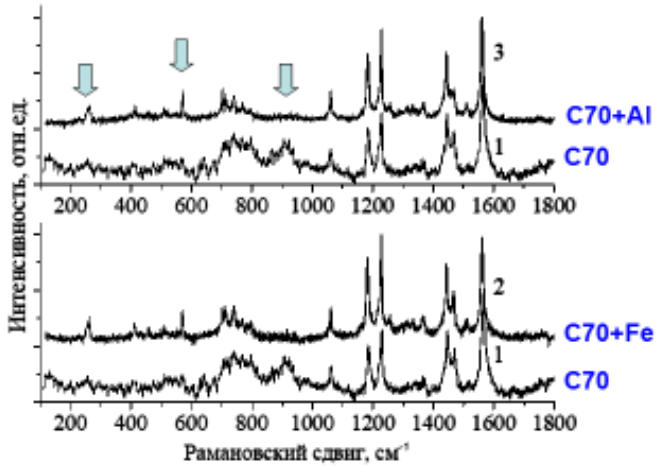


Рис.2.Рамановские спектры образцов нелегированного и легированного фуллерена C_{70}, синтезированных при 500 ºС и давлении 8 ГПа. Спектры снимали при комнатной температуре и нормальном давлении. Стрелки показывают области спектров, в которых произошло изменение из-за легирования карбидообразующими металлами.

На рис.2. показаны рамановские спектры легированного фуллерена C_{70} и видно, что легирование карбидообразующими металлами существенно изменяет эти спектры.

В серии исследований были получены следующие результаты:

1)Карбидообразующие металлы существенно повышают устойчивость молекул фуллерена и повышают температуру превращения кристаллического фуллерена в разориентированный (аморфный) графит. Предварительная аморфизация фуллерена методом длительного размола в шаровой мельнице, приводящая к разрушению молекул фуллерена, нивелирует этот эффект. Также не наблюдается существенного различия в поведении фуллеренов C_{60} и C_{70}.

2)Не образующие карбидов металлы не влияют на устойчивость молекул фуллерена и не влияют на превращение кристаллического фуллерена в разориентированный (аморфный) графит.

3)Карбидообразующие неметаллы Si и B, имеющие электронную структуру, близкую к структуре углерода, не повышают устойчивость молекул фуллерена, а B ее даже уменьшает.

ЛИТЕРАТУРА

1.Blanter M.S., Borisova P.A., Brazhkin V.V. et al. Phase Transformations of Fullerene C_{70} with Metals at High Temperatures and Pressure // Mater. Lett. 2020. V.277. 128307.

2.Blanter M.S., Borisova P.A., Brazhkin V.V. et al. The Influence of Metals on the Phase Transformations of Fullerenes at High Pressures and High temperatures // Mater. Lett. 2022. V. 318. 132199.

3.Filonenko V.P., Blanter M.S., Borisova P.A., Brazhkin V.V. et al. // Mater. Lett. 2024. V. 362. 136245.

4.Sundqvist B. Carbon under pressure // Physics Reports. 2021. V.909. P.1-73.

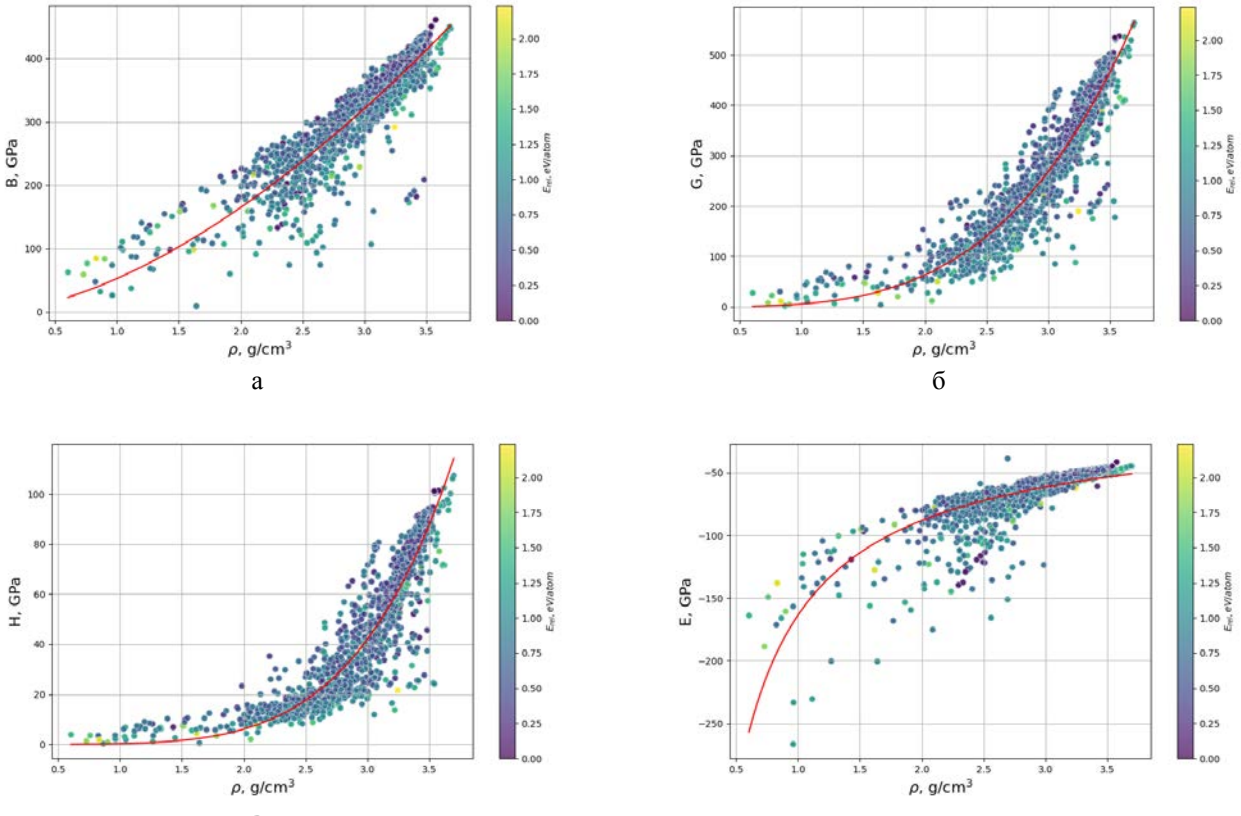
АЛЛОТРОПЫ УГЛЕРОДА КАК «ТЕСТОВАЯ ПЛОЩАДКА » ДЛЯ СТРУКТУРНО-СВОЙСТВЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ

Бокарев А.А.[1], Кабанов А.А.[1]

[1] МНИЦТМ, Самара

artemabokarev@gmail.com

Способность углерода образовывать разнообразные химические связи определяет возможность существования многочисленных форм углерода (аллотропов) различной размерности. Среди известных аллотропов, алмаз - один из наиболее выдающихся материалов с уникально высокой твердостью, теплопроводностью, оптическими свойствами. Все это определило высокий интерес исследователей к углеродным структурам [1,2]. Теоретический поиск и расчет свойств новых аллотропов углерода стали полигоном для отработки методов генерации кристаллических структур и поиска новых уникальных материалов. Ежегодно в мире прогнозируются десятки и сотни новых аллотропов, и накопленный объем информации нуждается в структурировании и классификации. Развиваемая нами база данных Samara Carbon Allotrope Database (SACADA) https://www.sacada.info [2] существует с 2015 года и является крупнейшим хранилищем данных по трех периодическим аллотропам углерода. В SACADA собраны кристаллохимические данные и физические свойства порядка 2000 структур углерода.



а б в г

Рис. 1. График зависимости объёмного модуля упругости от плотности (а);
График зависимости модуля сдвига от плотности (б);
График зависимости твёрдости от плотности (в);
График зависимости объёмного модуля Юнга от плотности (г)

Свойства аллотропов, содержащихся в SACADA, вычислены в рамках единого подхода методом теории функционала плотности (DFT), что делает возможным их теоретический анализ, например, исследование корреляций между различными параметрами вида “структура-свойства”. В данной работе мы представляем выявленные нами корреляции между плотностью материала и его модулями упругости, а также другие найденные зависимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirsch A. The era of carbon allotropes //Nature materials. – 2010. – Т. 9. – №. 11. – С. 868-871.
2. Hoffmann R. et al. Homo citans and carbon allotropes: for an ethics of citation //Angewandte Chemie International Edition. – 2016. – Т. 55. – №. 37. – С. 10962-10976.

САМОСВЕТЯЩИЙСЯ АЛМАЗ, АКТИВИРОВАННЫЙ ^{14}C, СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

Бочаров С.Н.[1], Бураков Б.Е.[2], Орехова К.Н.[2], Заморянская М.В.[2], Дементьев П.А.[2], Бер Б.Я.[2], Казанцев Д.Ю.[2], Токарев М.В.[2]

[1] ООО «НИЦ Передовые синтетические исследования», Санкт-Петербург
[2] ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург

bocharovsergei@mail.ru

Разработка ядерных электрических батарей на основе фото- и бета-вольтаических эффектов уже многие годы является предметом интенсивных исследований. Использование альфа- и бета-излучателей, таких как ^{238}Pu, 99Tc, ^{14}C, ^{63}Ni, ^{3}H, ^{147}Pm и др., обуславливает жесткие требования к радиационной безопасности ядерных батарей и требует применения прочных (химически, механически и радиационно стойких) кристаллических матриц. В фотоэлектрических батареях энергия радиоактивного распада радионуклидов преобразуется в оптическое излучение за счет возбуждения центров люминесценции. Такой материал становится самосветящимся и в сочетании с фотодиодом может быть использован в качестве маломощного источника постоянного тока.

Алмаз – известный прочный материал, который характеризуется яркой радиолюминесценцией и может обладать полупроводниковыми свойствами в зависимости от примесей (B, N, P и т.д.) и/или структурных дефектов. Лабораторно-выращенный алмаз может быть легирован изотопом ^{14}C или даже полностью состоять из ^{14}C. Этот изотоп углерода является бета-излучателем с периодом полураспада 5730 ± 40 лет и энергией распада 0,156 МэВ. Самосветящаяся алмазная матрица, легированная ^{14}C, является весьма перспективной для фотоэлектрических батарей.

В результате работы был впервые успешно синтезирован самосветящийся монокристалл алмаза (массой 0,14 г), активированный ^{14}C (0,008 мас.% или 1,8 МБк в сумме или около 13 МБк/г). ^{14}C был загружен в ростовую сборку в виде смеси исходного прекурсора $BaCO_3$, обогащенного ^{14}C, и чистого Fe (весовое соотношение $Fe/BaCO_3$ = 5/1). Кристаллы алмаза выращивались методом НРНТ при давлении 6 ГПа и температуре 1320-1340 ^{o}C. Содержание изотопа ^{14}C в выращенном алмазе было определено методом ВИМС. Был получен спектр самосвечения и катодолюминесценция алмаза. Установлено, что спектр самосвечения алмаза аналогичен спектру радиолюминесценции нерадиоактивного алмаза при внешнем бета-облучении ^{99}Tc и спектрам катодолюминесценции. Это наблюдение позволяет проводить исследования различных типов алмазов с интенсивной радиолюминесценцией и катодолюминесценцией, используя нерадиоактивные образцы до активации алмаза ^{14}C.

Было установлено, что даже столь низкое содержание ^{14}C обеспечивает относительно интенсивное самосвечение, которое видно в темноте глазами. Электрический ток, измеренный в результате преобразования света кремниевым фотодетектором, составил 14 нА. Увеличение ^{14}C в алмазной матрице, как предполагается, будет сопровождаться увеличением самосветящегося излучения. Однако необходимы дальнейшие исследования для выяснения оптимального содержания ^{14}C и центров люминесценции, а также наиболее эффективного типа фотодетектора.

Также было подтверждено, что алмаз типа IIb весьма перспективен для получения кристаллов с интенсивной собственной радиолюминесценцией (самовечением) даже при относительно небольшом содержании ^{14}C в матрице алмаза. Такие кристаллы могут быть использованы в качестве прочного и экологически чистого ядра фотогальванических ядерных электрических батарей с чрезвычайно длительным сроком эксплуатации (десятки и даже сотни лет).

НЕКЛАССИЧЕСКИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

Броцман В.А.[1], Троянов С.И.[1]

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

brotsman_va@mail.ru

Развитие технологий создания энергоэффективных оптоэлектронных устройств на органической основе, а также поиск новых углеродных материалов с уникальными свойствами является актуальным трендом современного научного общества.

Фуллерены и их производные являются важными объектами в области органической электроники, поскольку выступили одними из первых используемых полупроводниковых материалов с электронным типом проводимости и до сих пор находят свое применение при констуировании полевых транзисторов, полимерных и перовскитных солнечных батарей и т.д. Все устойчивые фуллерены (C_{60} и C_{70}, а также высшие), получаемые в электродуговом синтезе, состоят из пентагонов и гексагонов и имеют строение каркаса, которое подчиняется правилу изолированных пентагонов – Isolated Pentagon Rule (IPR). Долгое время редкими примерами неклассических фуллеренов, в каркасе которых есть смежные пентагоны (т.н. non-IPR фуллерены), были хлорпроизводные низших фуллеренов с каркасами C_{50}-C_{72}, которые образуются в небольших количествах при электродуговом синтезе фуллеренов в присутствии CCl_4 [1]. Впервые каркасные перегруппировки фуллеренов, открывшие путь к созданию новых неклассических углеродных наноструктур, были обнаружены в 2009 г. при высокотемпературном хлорировании фуллерена C_{76} [2], а затем и на ряде других фуллеренов. Образующиеся при этом новые, ранее недоступные фуллерены обладают необычными химическими, электрохимическими и электронными свойствами.

Кроме того, перспективным для органической электроники направлением является дизайн полимеров на основе фуллеренов [3], которые как было показано на примере фуллеренового полимера, полученного под действием высокого давления, демонстрируют высокую электронную проводимость [4]. Доступность хлоридов фуллеренов с неклассическими каркасами, а также возможность их химического или электрохимического дехлорирования с последующим «сшиванием» углеродных клеток за счет наличия высокореакционных С–С связей, образованных смежными пентагонами, открывает возможность создания новых полимерных материалов с уникальными свойствами.

К настоящему времени нами отработана методика получения хлоридов non-IPR фуллеренов C_{60}, содержащих в своей структуре от двух до пяти пар смежных пентагонов, образование которых объясняется трансформациями углеродного каркаса IPR фуллерена C_{60} в результате последовательных перегруппировок Стоуна-Вейлза (поворот С–С связи на 90°), инициируемых высокотемпературным хлорированием при помощи $SbCl_5$. Кроме того, на примере $C_{60}(NC)Cl_{14}$ показана возможность получения неклассического углеродного каркаса C_{60}, содержащего в своей структуре один гептагон, две пары и одну тройку смежных пентагонов. Все синтезированные соединения были выделены при помощи ВЭЖХ, их состав подтвержден данными масс-спектрометрии МАЛДИ и ХИАД, а строение однозначно установлено на основании данных РСА выращенных монокристаллов. Для non-IPR хлоридов $^{\#1809}C_{60}Cl_8$ и $^{\#1794}C_{60}Cl_{20}$, содержащих две и пять пар смежных пентагонов, соответственно, исследованы оптические свойства в растворе и электрохимическое поведение методом ЦВА, показана возможность формирования полимерных пленок. Кроме того, предложенный метод трансформации углеродного каркаса был также успешно апробирован на высших фуллеренах (C_{76}, C_{80}, C_{82}, C_{86}, C_{88}, C_{96}).

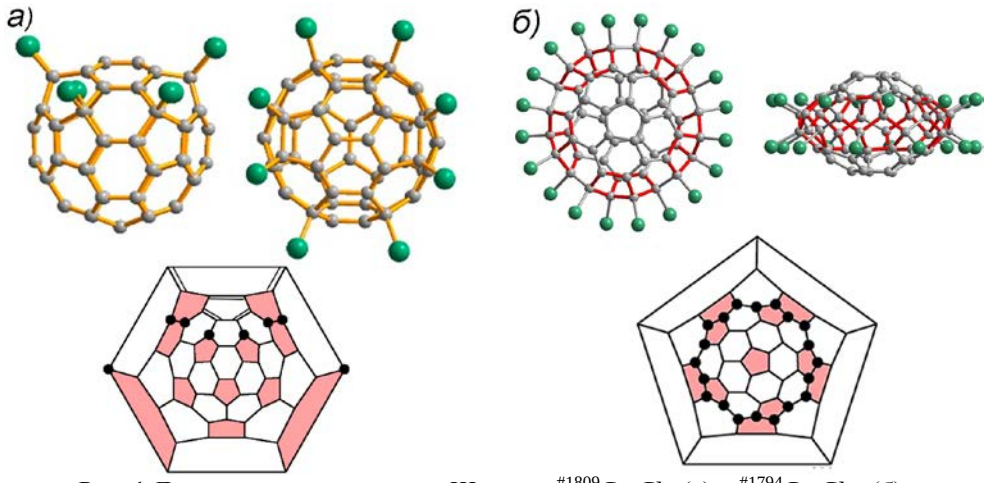


Рис. 1 Две проекции и диаграма Шлегеля $^{\#1809}C_{60}Cl_8$ (а) и $^{\#1794}C_{60}Cl_{20}$ (б).

Дальнейшая модификация предложенного подхода к высокотемпературному хлорированию фуллерена C_{60}, заключающаяся в использовании в качестве хлорирующего агента смеси $SbCl_5/SbCl_3$, обладающей меньшей хлорирующей способностью по сравнению с чистым $SbCl_5$, позволила разработать метод синтеза димера $(C_{60}Cl_5)_2$, а также цепочечного полимера $(C_{60}Cl_4)_\infty$ (Рис. 2).

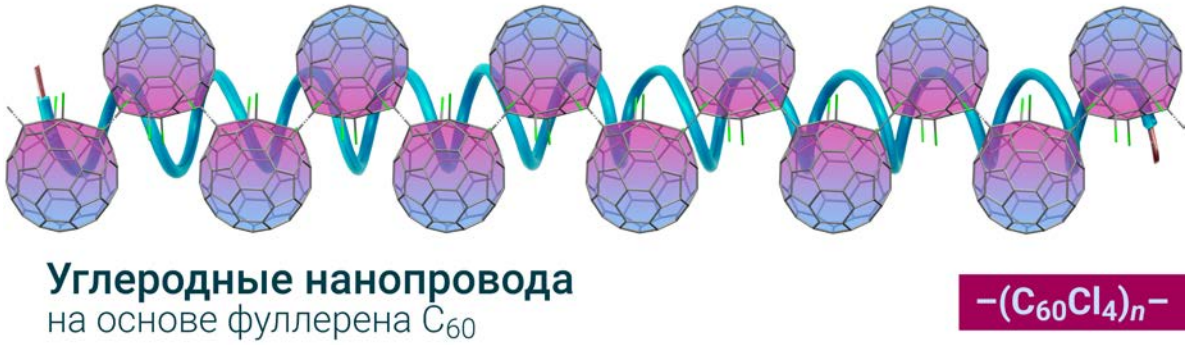


Рис. 2 Проекция цепочечного полимера $(C_{60}Cl_4)_\infty$.

Экспериментально установлено, что варьирование соотношения $SbCl_5/SbCl_3$ в диапазоне от 0.15 до 0.30 позволяет настраивать степень полимеризации и селективно получать либо димер $(C_{60}Cl_5)_2$, либо полимер $(C_{60}Cl_4)_\infty$ с выходом более 80 %. Синтезированные олигомерные наностуктуры были охарактеризовано методами РСА, масс-спектрометрии МАЛДИ и ХИАД, ТГ, спектроскопии ИК, КР и поглощении в УФ и видимом диапазонах. Стоит отметить, что это первый пример нейтрального фуллеренового полимера, связанного одной углеродной связью, демонстрирующего химическую и термическую стабильность, а также неподвергающийся окислению и деградации в условиях окружающей среды, что открывает перспективы создания углеродных нанопроводов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-73-10042.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tan Y.-Z. et al. $C_{72}Cl_4$: A Pristine Fullerene with Favorable Pentagon-Adjacent Structure // J. Am. Chem. Soc. 2010, 132. P. 17102–17104.
2. Ioffe I. N. et al. Fusing Pentagons in a Fullerene Cage by Chlorination: IPR D_2-C_{76} Rearranges into non-IPR $C_{76}Cl_{24}$ // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. 48. P. 5904–5907.
3. Grądzka E. et. al. Fullerene-Based Conducting Polymers: *n*-Dopable Materials for Charge Storage Application // Adv. Energy Mater. 2020. 10. 2001443.
4. Yamanaka S. et al. Electron Conductive Three-Dimensional Polymer of Cuboidal C_{60} // Phys. Rev. Lett. 2006. 96. 076602.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ МАССОПЕРЕНОСА РАСПЛАВА КРЕМНИЯ ЧЕРЕЗ СИЛИЦИРОВАННЙ ГРАФИТ

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

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

IABubnenkov@rosatom.ru

Свойства пористых графитов, используемых в качестве тиглей для плавки и равномерной подачи расплавленного кремния на детали, а также диска – распределителя, не менее важны, чем характеристика графитов, используемых для силицирования.

Смена сырьевых материалов (коксов и пеков) значительно повлияла на стабильность оснастки, применяемой в процессах силицирования в электровакуумных печах (ЭВП).

При жидкофазном силицировании необходимым условием получения материала с равномерным распределением фаз является равенство скоростей массопереноса кремния через нижнюю часть тигля и диск–распределитель, растекания по поверхности заготовок углеродной основы и капиллярной пропитки пористого графита. Кроме того, время перекрытия капилляра поликристаллическим слоем карбида кремния должно быть больше времени капиллярной пропитки областей углеродной основы. Также необходимо отметить, что образование кристаллов карбида кремния сопровождается интенсивным тепловыделением, которое вызвано тремя экзотермическими тепловыми эффектами [1].

Определение скорости массопереноса расплава кремния через сицированный графит позволит более эффективно проводить процесс силицирования углеродных материалов. Для определения данного параметра используют два тигля: верхний тигель из силицированного графита, нижний тигель-металлоприемник из плотного мелкозернистого графита.

Коэффициент массопереноса рассчитывается по уравнению (1):

$$K = \frac{m}{S \cdot \tau}, \qquad (1)$$

где m – масса кремния, прошедшего через дно верхнего тигля;

S – площадь дна тигля;

τ – время процесса массопереноса.

В качестве объектов исследования был выбран среднезернистый силицированный графит с плотностью более 2,2 г/см^3, а также три типа кремния: монокристаллический (полупроводниковый), поликристаллический (полупроводниковый), технический рафинированный КР 00.

Установлено, что поликристаллический имеет значительно более высокий коэффициент массопереноса по сравнению с другими видами кремния. Для определения причины данного экспериментального факта необходимо проведение дополнительных исследования. По всей видимости, это вызвано различной структурой расплава кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н. Механизм образования карбида кремния при жидкофазном взаимодействии кремния с углеродом. Сборник статей Научные технологии. Москва, 2020 – С.114–137.

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОАЛМАЗОВ В МАТРИЦЕ NaCl

Буга С.Г.[1,2], **Попов М.Ю.**[1,3], **Овсянников Д.А.**[1]

[1] НИЦ «Курчатовский институт»-ТИСНУМ, г.о. Троицк, Москва
[2] НИУ Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Московская обл.
[3] ИОФ РАН, Москва

buga@tisnum.ru

Физические свойства наноалмазов (ND) сильно отличаются от свойств алмазов макроскопических и микронных размеров в связи с большой долей поверхностных атомов и возможностью адсорбции на них других атомов [1,2]. Помимо особенностей упруго-механических свойств, ND обладают специфическими оптическими и электрическими свойствами. Однако исследовать электрические свойства образцов компактов из ND макроскопических размеров достаточно сложно из-за низкой механической прочности компактов, приводящей к плохой воспроизводимости результатов измерений. На отдельных нанокристаллах ND размером <50 нм, покрытых карбонильными группами, с помощью туннельного зондового микроскопа исследовалась зонная структура и возможность их применения в конструкции мемристоров [3], но такие характеристики как удельная проводимость и диэлектрическая проницаемость ранее не измерялись. Основным препятствием является сложность изготовления металлических контактов к алмазу без барьера Шоттки. Известным способом исследования электрических свойств нанопорошков является метод измерения электрического импеданса композиционных материалов на основе диэлектрического связующего (матрицы) и введенного в него равномерно по объему нанопорошка [4]. В этом случае удается проводить измерения электрических свойств нанопорошков несмотря на наличие энергетического барьера, обусловленного диэлектрической матрицей. В данной работе нами исследованы импедансы образцов композитов ND с NaCl в концентрациях от 0 до 59 об. % и таким способом определены величины электрической проводимости G и удельной проводимости σ, емкости C, модуля комплексной диэлектрической проницаемости ε, тангенса угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\Theta = G/\omega C$, в зависимости от частоты переменного тока f в диапазоне от 1 кГц до10 МГц при T=300K. (Рис.1.).

Были исследованы очищенные детонационные алмазы размером 2-10 нм производства компании "САНТА" (Республика Беларусь). Чтобы предотвратить загрязнение и адсорбцию воды на поверхности, наноалмазы были отожжены в вакууме при температуре 570 ^{O}C , а затем вместе с NaCl в различной концентрации обработали в планетарной мельнице с керамическими стаканами и шарами из нитрида кремния. Режим обработки был выбран таким образом, чтобы остатки загрязнений на поверхности наноалмазов диффундировали в NaCl. После обработки порошок был спрессован в таблетку в инертной атмосфере. Как отмечалось в [1,2], ни C-O связей, ни кислорода не наблюдались в соответствии с данными рентгенофазового анализа после обработки. Таким образом, 20-минутная обработка в планетарной мельнице позволила получить однородные нанокомпозиты без загрязнения материалом керамических шариков.

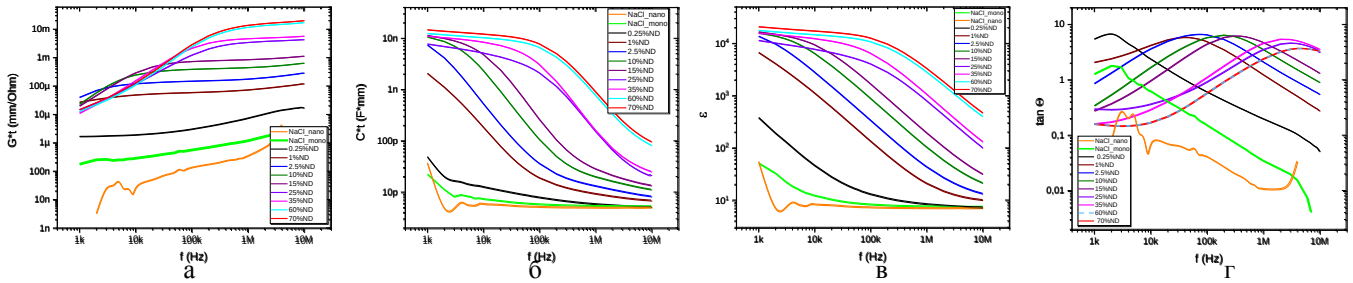


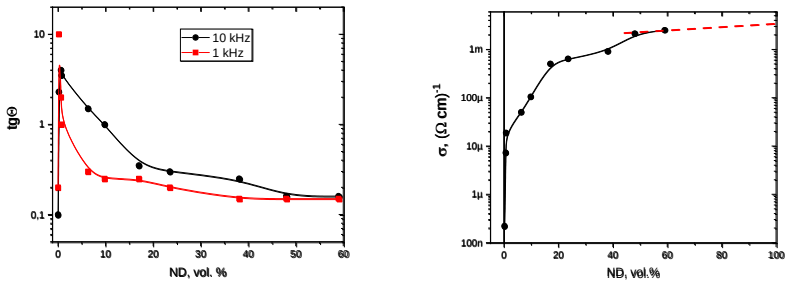
Рис. 1. Частотные зависимости удельной проводимости (а), емкости (б), модуля комплексной диэлектрической проницаемости (в), и тангенса угла диэлектрических потерь (г) для различных весовых концентраций ND.

Компактированные образцы имели форму дисков диаметром 12 мм и толщиной *t* в диапазоне от 1.6 до 2.2 мм. Электрические контакты ∅10 мм изготовлялись серебряной токопроводящей пастой с отверждением при T=50°C. На рис. 1а,б приведены значения проводимости и емкости, приведенные к толщине конкретных образов для правильного сопоставления полученных величин.

Электрические измерения производились с помощью измерителя электрических свойств полупроводниковых материалов Kethley-4200 в режиме эквивалентной схемы параллельного подключения емкости и резистора с последовательно присоединенной большой емкостью тонкого слоя NaCl на поверхности наноалмазов, о чем свидетельствуют годографы электрического импеданса.

Как видно из рис. 1а,в, во всем исследованном частотном диапазоне величины G и ε образцов увеличиваются по мере увеличения концентрации ND. При этом проводимость увеличивается, а диэлектрическая проницаемость уменьшается с увеличением частоты. В области f > (10-100) кГц наблюдается «насыщение» проводимости. Добавление даже 0.16 об.% ND приводит к возрастанию G в области низких частот более чем на порядок по сравнению с чистым NaCl. Также с увеличением концентрации ND наблюдается рост G в области частот 1-10 МГц

На основании годографов определены величины резистивного сопротивления R, и по ним рассчитаны значения удельной проводимости σ. Зависимость σ от объемной концентрации ND представлена на рис. 3б. Из нее следует, что для 100% концентрации ND величина σ должна составлять ~ 3-5 $(m\Omega\ cm)^{-1}$, что соответствует концентрации свободных носителей заряда ~ (1-3) 10^{13} $см^{-3}$.



а б

Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (а) и удельной проводимости (а) от объемной концентрации наноалмазов в смеси NaCl+ND

Для всех образцов, содержащих ND, уменьшение ε с ростом частоты происходит обратно-пропорционально частоте с показателем степени 0.9: ε ~ $f^{-0.9}$ (рис. 1в). Характерно также «насыщение» величины ε на уровне (1-2) ×10^4 при низких частотах с увеличением концентрации ND. Эта величина более чем на 3 порядка больше значений 5.7 и 6.3 для монокристаллического алмаза и NaCl, соответственно. Это обусловлено достаточно большой проводимостью образцов композитов NaCl с ND.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 20-12-00097, https://rscf.ru/project/20-12-00097/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Popov, M., Churkin, V.; Ovsyannikov, D., et al. Ultrasmall Diamond Nanoparticles with Unusual Incompressibility. Diam. Relat. Mater. 2019, 96, 52.
2. Popov, M.; Churkin, V. Kirichenko, A., et al. Raman Spectra and Bulk Modulus of Nanodiamond in a Size Interval of 2-5 nm. Nanoscale Res. Lett. 2017, 12, 561.
3. Thomas A., Parvathy M.S., Jinesh K.B. Synthesis of nanodiamonds using liquid-phase laser ablation of graphene and its application in resistive random access memory. Carbon Trends. 2021, 3, 100023.
4. Поклонский Н.А, Горбачук Н.И. Основы импедансной спектроскопии композитов. Минск: БГУ, 2005. 130 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Буйлова М.А.[1,2], Ерохин С.В.[2], Сорокин П.Б.[1,2]

[1]Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет), Долгопрудный
[2]Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, Москва

builova.ma@phystech.edu

Одной из ключевых проблем при исследовании фазовых переходов в углеродных материалах является сложность вычислительного моделирования процесса зарождения новых фаз. Например, исследование начальных этапов нуклеации алмаза не представлялось возможным во многом из-за отсутствия метода компьютерного моделирования, способного описать данный процесс, так как расчеты затруднены из-за неспособности эмпирических потенциалов точно описать энергетику превращения фаз. Для решения подобной задачи могут подойти машинно-обучаемые потенциалы (МОП), основанные на представлении окружения через тензоры момента [1]. Преимуществами данного типа потенциалов является скорость расчётов и общая форма представления окружения атомов, снижающая ошибку, связанную с человеческим фактором при выборе дескрипторов. В данной работе МОП применяются для моделирования двух разных процессов – зародышеобразования в графите и зарождения алмазной фазы в разориентированном бислойном графене.

В первой части работы объясняется процесс параметризации машинно-обученных потенциалов для точного описания взаимодействия между атомами углерода для изучения фазового перехода графит-алмаз. Обучающий набор состоял из различных аллотропных форм углерода - структур графена, 2D алмаза и их гидрированных модификаций, полученных расчетами с помощью теории функционала плотности. Следовательно, МОП тренировались с использованием сил, энергий и тензора напряжений, полученных из первопринципного моделирования. Результаты показали, что МОП могут хорошо воспроизводить энергию взаимодействия и силы, действующие на атомы, а также упругие свойства, структурные параметры углеродных фаз и образование межслойных связей. Также в работе приводятся модели зародышей алмаза в графите, и поясняются способы улучшения МОП для более точного описания физического поведения структур.

Затем был подготовлен МОП, который описывал гидрирование двуслойного графена. Во второй части работы с помощью МОП был изучен рост алмазной фазы в разориентированном биграфене с разориентацией слоев на 5 градусов. Обнаружено, что энергия образования растет с числом атомов водорода, что указывает на нуклеацию водородного кластера на поверхности двуслойного графена. Гидрирование системы приводит к росту области кубического алмаза вплоть до упаковки AA', которая благоприятствует образованию лонсдейлита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в соответствии реализацией гранта РНФ «Исследование новых способов синтеза наноалмазов без приложения давления», соглашение № 24-79-10299 от 09.08.2024. Расчеты проводились на суперкомпьютерном кластере ЦКП «Центр данных ДВО РАН», а также кластере, предоставленном лабораторией моделирования и разработки новых материалов НИТУ "МИСИС".

ЛИТЕРАТУРА

1. Podryabinkin E.V., Shapeev A.V., Active learning of linearly parametrized interatomic potentials, Comput. Mater. Sci. 140 (2017) 171–180.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Буковский П.О.[1], Щербакова О.О.[1], Муравьева Т.И.[1], Шпенев А.Г.[1]

[1] Институт проблем механики РАН, Москва

bukovskiy.pavel@gmail.com

Одним из наиболее эффективных способов повышения трибологических характеристик углеродных композитов является высокотемпературная термообработка. Однако термообработка готового композитного материала ограничена температурами (2000 – 2300 °С), при превышении которых материал катастрофически теряет прочность. Такая проблема может быть решена лазерным поверхностным упрочнением. Отличительной особенностью лазерного воздействия является локальный быстрый нагрев участка поверхности и также быстрое охлаждение за счет теплоотвода во внутренние слои материала.

Цель. Исследование механизмов влияния лазерной термообработки на трение и изнашивание композитов. Изучение процессов, происходящих на поверхности при фрикционном контакте.

Материалы и методы. В работе были исследованы углеродные композиты на основе углеродной матрицы, армированной углеродной тканью (табл.1).

Таблица

Исследуемые композиты

Номер образца	Композит	Термообработка
1	Хардкарб-ТП	Карбонизация $T < 1000$ °С
2	Хардкарб-ТПГ	Графитация $T > 2000$ °С
3	Хардкарб-ТП + лазер	Карбонизация $T < 1000$ °С, обработка лазерным излучением

Испытания по определению износостойкости композитов проводили на трибометре UMT-2 в режиме сухого трения по схеме кольцо-диск. В качестве контртела (кольцо) использовались два типа материала: закаленная сталь ШХ15 (HRC = 61,5±1,5) и керамика на основе карбида кремния (HRC = 92,5±1,5).

Электронномикроскопические исследования углеродных композитов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) FEI Quanta-650 с использованием рентгеновского микроанализатора EDAX.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 представлены зависимости интенсивности изнашивания от типа контртела (сталь и керамика). Из диаграмм видно, что термообработка значительно улучшает трибологические характеристики углеродного композита в паре со стальным контртелом (увеличивается износостойкость в три раза). Характеристики материала в паре с керамическим контртелом практически не зависят от термообработки и остаются стабильно высокими. При этом материал, обработанный лазерным излучением, в паре со сталью демонстрирует результаты, сравнимые с таковыми в паре с керамикой.

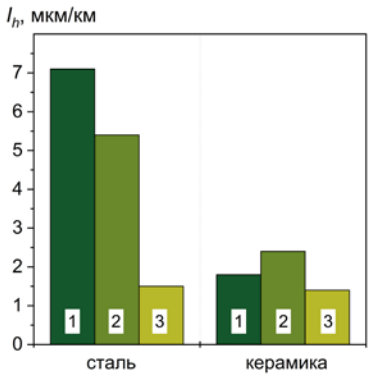
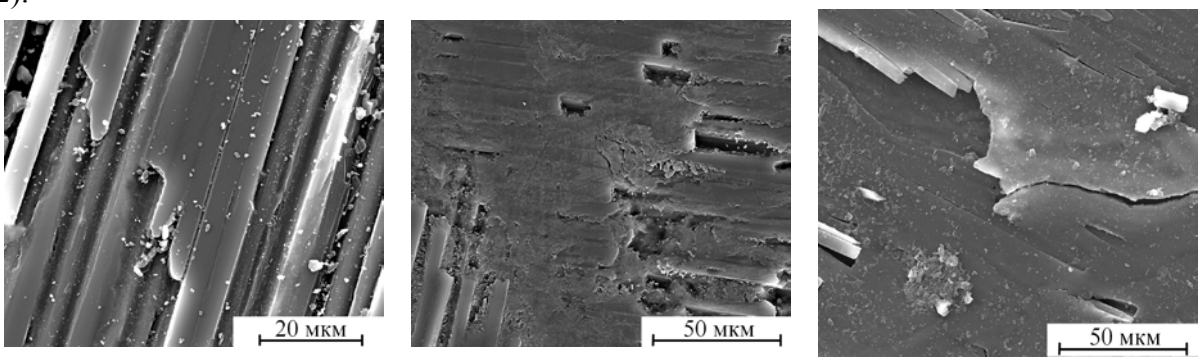


Рис. 1. Зависимость интенсивности изнашивания образцов 1, 2, 3 от материала контртела (сталь, керамика)

Трибологические характеристики углеродных композитов существенно зависят от формирующейся на их поверхности трения пленки вторичных структур (ВС) [1]. Методом СЭМ было проведено исследование поверхности трения образцов после испытаний в паре со сталью (рис. 2).



а б в

Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности образцов после трибологических испытаний со стальным контртелом Хардкарб-ТП (а); Хардкарб-ТПГ (б); Хардкарб-ТП + лазер (в)

Выявлено, что лазерная обработка значительно меняет характер пленки ВС. Даная пленка становится толще и плотнее, полностью покрывая поверхность композита. Это позволяет ей в большей степени проявлять твердосмазочные и противоизносные свойства, улучшая трибологические характеристики композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания (номер госрегистрации 124012500437-9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Su H., Zhang C., Sun S. Research on the wear model of carbon/carbon composite finger seal // Wear. 2021 (476), 203682

ЛАЗЕРНАЯ ГРАФИТИЗАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА: МОДЕЛИ И СТРУКТУРЫ И ФУНЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Бухаров Д.Н., Осипов А.В., Кучерик А.О., Аракелян С.М.

Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, г. Владимир

buharovdn@gmail.com

1. Уникальный набор тепловых, оптических и электрических свойств материалов из искусственного алмаза определяет их широкое применение качестве потенциальной элементной базы для создания различных инновационных устройств, датчиков и сенсоров [1].

Одним из удобных методов создания разнообразных электронных и фотонных устройств на базе синтетического алмаза является управляемая локальная лазерная графитизация, когда локальный нагрев неоднородности/дефекта в облучаемой зоне запускает процесс графитизации алмаза [2].

Лазерное воздействие на поверхность алмаза позволяет получать графитизированные микроструктуры с различной геометрией, включая массивы прямых параллельных нитей, нити сложной формы и поверхностные 3D-структуры [3].

2. В первом приближении графитизированные структуры могут быть описаны в диффузионном приближении [4]. Так, область графитизации можно анализировать с использованием техники клеточного автомата [5] с окрестностью Неймана [6].

Реализация указанного приближения проводилась нами на прямоугольной расчетной области с наложенной равномерной сеткой с расположенными в ячейках сети фиксированными центрами активации, начиная от которых начинала распространяться графитизированная область. Начальное распределение центров активации зависело от критической скорости движения лазерного пучка по поверхности образца. Когда скорость была ниже некоторого критического значения начальным распределением служило связное множество (например, прямая линия или набор фрактальных кривых) В противном случае выбиралось несвязное множество (например, удаленные друг от друга точки на поверхности).

3. Для построения области графитизации в рамках клеточного автомата рассматривался динамический процесс, в котором в данный момент времени ячейка расчетной области становится графитизированной с заданной вероятностью с учетом того, что ее соседние ячейки уже сменили свое состояние на графитизированное. Эта величина вероятности в относительном виде определяла величину области графитизации, зависящую от скорости движения сфокусированного лазерного пучка при достижении фронта графитизации. Она также зависела от температуры, до которой прогревалась системы, а значит – в свою очередь, и от скорости движения каустики излучения. В первом приближении поле температуры оценивалось с использованием приближения MATLAB Laser Toolbox [7] как модели нагрева от движущегося с заданной скоростью гауссова лазерного пучка с определенной мощностью излучения и диаметром. Точность моделирования оценивалась через соотношение значений фрактальных размерностей, вычисленных методом подсчета ячеек (boxcounting) [8] для изображений образцов [2] и расчетной модели. Погрешность модели составляла величину порядка 5%, что демонстрирует хорошую адекватность выбранного приближения.

4. Сам процесс получения нами графитизации представляет интерес в двух аспектах.

Во-первых, как регулируемая заданным образом модификация структуры и топологии алмазоподобных материалов в том числе и с эффектом двойникования, в лазером эксперименте при относительно малых мощностных параметрах лазерного излучения, когда не обязательно требуются лазерные импульсы фемтосекундной длительностью. Именно локальные области графитизации резко понижают порог по мощности воздействующего излучения.

Во-вторых – в аспекте управления электрофизическими характеристиками разрабатываемых на основе таких графитизированных образцов элементов и систем нано-микроэлектроники и фотоники. Здесь возможно получение разных процессов электропроводимости с усилением, например, фототока, в определенных условиях. Это также продемонстрировано в настоящей работе для структур с разной гибридизацией электронов sp^2 и sp^1, а также в нанокластерах с благородными металлами.

Исследование выполнено в рамках научных проектов FZUN-2023-0003 и FZUN-2024-0018.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zalieckas J., Greve M.M., Bellucci L. et al. Quantum sensing of microRNAs with nitrogen-vacancy centers in diamond//Commun Chem.7. 101.2024.
2. Kononenko, T. V., Zavedeev, E. V., Kononenko, V. V., Ashikkalieva, K. K., Konov, V. I. Graphitization wave in diamond bulk induced by ultrashort laser pulses// Applied Physics . 119. 2015 P. 405-414.
3. Konov V.I., Kononenko T.V., Kononenko V.V. Laser Micro- and Nanoprocessing of Diamond Materials// Optical Engineering of Diamond. New York: Wiley, 2013. P.385-444.
4. Гарнов С В, Абрамов Д В, Бухаров Д Н, Худайберганов Т А, Хорьков К С, Осипов А В, Жирнова С В, Кучерик А О, Аракелян С М Электрофизика углеродных 1D-структур, полученных в лазерном эксперименте: модели и демонстрация// УФН. 2024. . 194 115–137.
5. Agyingi, E.; Wakabayashi, L.; Wiandt, T.; Maggelakis, S. Eden Model Simulation of Re-Epithelialization and Angiogenesis of an Epidermal Wound// Processes. 6 (11*)*. 207.2018.
6. Zaitsev D. A. A generalized neighborhood for cellular automata// Theoretical Computer Science. 666. 2017. P. 21-35.
7. Römer G.R.B.E., Huis in ’t Veld A.J. Matlab Laser Toolbox// Physics Procedia. 5. B. 2010.P. 413-419.
8. Jundong Y., Yuanyuan S., Shanshan C., Xiaopeng H. AN IMPROVED BOX-COUNTING METHOD TO ESTIMATE FRACTAL DIMENSION OF IMAGES// Journal of Applied Analysis & Computation. 6(4). 2016. P. 1114-1125.

АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОГО ТЕКСТИЛЯ, СОЗДАННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ОКСИДА ГРАФЕНА И СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Васильева Ф.Д., Евсеев З.И., Смагулова С.А.

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

Dorush21@mail.ru

Антибиотики широко используются в медицине, сельском хозяйстве и некоторых других сферах деятельности человека. Многие бактерии со временем вырабатывают устойчивость к антибиотикам в результате мутаций. Для решения этой проблемы проводится поиск новых антимикробных материалов, обладающих иными механизмами действия, к которым менее вероятно развитие резистентности у бактерий. В настоящее время углеродные наноматериалы, такие как углеродные нанотрубки [1], оксид графена (ОГ) [2], углеродные точки (УТ) [3], обладающие уникальной антимикробной активностью, привлекли большое внимание. Кроме того, разработка эффективного, экологичного и устойчивого к стирке антибактериального текстиля является актуальной проблемой [4-5]. Создание графенового антибактериального текстиля, эффективно подавляющего размножение бактерий, востребовано в медицине, в гигиене.

Известно, что наночастицы серебра обладают превосходной антибактериальной способностью. Наночастицы серебра и оксид графена имеют разные механизмы антимикробного воздействия и представляет интерес исследование воздействия их комбинаций на различные микробы, такие как E.coli, S. aureus, E. faecalis, C. Albicans.

В данной работе представлены результаты исследований антимикробной активности суспензий оксида графена (ОГ) и слабо окисленного графена (СОГ). Микробиологические исследования на эталонных штаммах E.coli, S. aureus, E. faecalis, C. albicans показали, что наибольшей активностью обладает оксид графена.

Были созданы электронные текстили с применением оксида графена и слабо окисленного графена и исследованы их антимикробная активность. Данные полученные при изучении антимикробного эффекта электронного текстиля представлены в таблице 1 и в целом коррелируют с показателями активности суспензий углеродных наноматериалов. Текстиль, обработанный ОГ и СОГ, проявляет хорошую антимикробную активность. В отношении грамотрицательной E.coli оба образца проявляли хорошую антибактериальную активность. В отношении S.aureus низкая антимикробная активность наблюдалась у текстиля, обработанного СОГ. Наилучший противогрибковый эффект в отношении C.albicans показал образец обработанный СОГ.

Также в работе были исследованы электронные текстили, полученные с добавлением наночастиц серебра. Комбинирование наночастиц серебра с СОГ и ОГ давало усиление антимикробных свойств данных наноуглеродных материалов. Однако эффективность серебра в чистом виде выше, чем при комбинировании с углеродными наноматериалами.

Таблица 1

Антимикробная активность электронного текстиля

	Значение антибактериальной активности испытуемого образца (А)				
Микроорганизм	ОГ	ОГ/Ag	СОГ	СОГ/Ag	Ag
S.aureus	1	2	0	2	4
E.coli	2	3	2	3	4
C.albicans	1	2	2	2	3

Таким образом, все изученные образцы электронного текстиля проявляли антимикробную активность в разной степени. Исследование показало, что обработка серебром электронного текстиля придает образцам значительную антибактериальную и умеренную антигрибковую

активность. Соединение углеродных наноматериалов с серебром, так же как в случае с суспензиями, повышало их антимикробный эффект.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 24-22-20035

ЛИТЕРАТУРА

1. Mocan, T. Matea, C. T. Pop, T. et al. Carbon nanotubes as anti-bacterial agents // Cellular and molecular life sciences. 2017. P. 3467-3479.
2. Anand A., Unnikrishnan B., Wei, S.-Ch. et al. Graphene oxide and carbon dots as broad-spectrum antimicrobial agents–a minireview // Nanoscale Horizons. 2019. P. 117-137.
3. Li P., Lu Sun., Xue Sh. et al. Recent advances of carbon dots as new antimicrobial agents // SmartMat. 2022. P. 226-248.
4. Molina J. Graphene-based fabrics and their applications: a review // RSC Advances. 2016 P. 1-65.
5. Olborska A., Janas-Naze A., Kaczmarek L. et al. Antibacterial effect of graphene and graphene oxide as a potential material for fiber finishes // AUTEX research journal. 2020. P. 506-516.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЕТЕРОАТОМОВ В СТРУКТУРЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

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

DBVerbets@rosatom.ru

В 2015г. в мире выпускалось порядка 60 тыс. т углеродного волокна (УВ) в год, а к 2020 году ожидался рост производства до 150 тыс. т, в первую очередь за счет автомобилестроения и ветроэнергетики [1].

По заказу Госкорпорации «РОСАТОМ», АО «Композит» построил в ОЭЗ «Алабуга» завод «Алабуга-Волокно» для производства УВ, стопроцентным собственником которого остается ГК «РОСАТОМ». Строительство завода началось 26 мая 2012 года в особой экономической зоне «Алабуга» [1].

Несмотря на то, что для Росатома это не первое производство армирующего компонента для композитных материалов, заводов аналогичного уровня на сегодня в России нет. Оснастка завода уже сейчас позволяет ему конкурировать с самыми технологичными мировыми производствами, которые размещаются в Японии, США, Турции и некоторых европейских странах. Запущенная в ООО «Алабуга-Волокно» линия представляет собой единый транспортер длиной 250 м и шириной 3 м, на котором сырье проходит все стадии обработки и превращается в УВ. Мощность первой производственной линии составляет 1,7 тыс. т. УВ определенных номиналов в год, потенциал новой линии превышает 2 тыс.т. В будущем планируется довести производительность завода до 10 тыс.т УВ в год, для этого необходимо построить вторую очередь предприятия [1, 2].

Рост мощностей до 10 тыс. т. продукции в год, а также расширение ассортимента продукции позволит заводу «Алабуга-Волокно» к 2025 году обеспечить 7% мирового рынка УВ. Санкции, введённые против России государствами, организациями и объединениями, не смогут повлиять на развитие внутреннего рынка композиционных материалов, в России [1 – 4].

В АО «НИИграфит» с 2000 г. проводились совместные работы с АО «ВНИИСВ» и ООО «СНВ» по созданию новых технологий производства и для исследования ПАН-прекурсоров, выполняемые под руководством Каверова А.Т. и Бучнева Л.М. С 2018г. работы по исследованию структуры и свойств УВ продолжаются по инициативе специалистов АО «НИИграфит». Результаты неоднократно публиковались в тезисах, статьях и патентах с 2009г. Некоторые публикации представлены в списке литературы
[5 – 12].

Основной целью произведённых работ был поиск взаимосвязи прочности УВ с каким-либо влияющим на неё фактором.

Кроме общеизвестных деталей производства УВ, таких как ПАН-прекурсор и в дальнейшем ПАН-волокно является особо чистым материалом, процесс окислительной термостабилизации, карбонизации должны быть оптимизированы под конкретный ПАН-прекурсор, а режим графитации подобран с учётом свойств высокопрочного УВ. Получение ПАН-прекурсора и в дальнейшем ПАН-волокна широко освещено в большом количестве патентной литературе, а также открытой печати, например, [13]. Также установленное ранее, большим количеством авторов, оптимальное содержание гетеро атомов азота в высопрочном УВ [14].

Специалистами АО «НИИграфит», было установлено, что содержание гетеро атомов кремния, находящихся в составе как в ПАН-волокна, так и в высокопрочном УВ, существенно влияет на физико-механические свойства УВ, полученных на их основе. В частности, при получении высокопрочных УВ температуру карбонизации следует ограничивать, температурой получения (SiC) карбида кремния, если содержание кремния в ПАН – волокне 0,1 % масс и выше.

При графитации УВ с содержанием кремния более 0,01 % масс рост значения объёмной плотности и модуля Юнга замедляется. Но при этом появляется возможность получать высокопрочно высокомодульные УВ [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Росатом посулил Татарстану 7% мирового рынка углеволокна. Доступ свободный поисковик Рунета, Google [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.business-gazeta.ru/article/132498
2. «Анализ производства ПКМ на основе углеродного волокна в РФ, а также внешнеторговых операций ПКМ на основе углеродного волокна в 2022 г.
и прогнозном периоде на 2023-2030 гг.»Доступ свободный поисковик Рунета, Google [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
https://compositescluster.ru/idustrial-enterprises/ao-kompozit/
3. 13-й пакет санкций ЕС и новые санкции США: что вошло и как отразится на российской экономике. Доступ свободный поисковик Рунета, Google [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
https://journal.tinkoff.ru/news/sanctions-feb-2024/?ysclid=m00tijyfth545934646
4.Продукция/ЮМАТЕКС/Доступ свободный поисковик Рунета, Google [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://umatex.com/production/
5. Бучнев Л.М., Вербец Д.Б., Каверов А.Т. и др. «Камера ля неприрывной температурной обработки длинномерного волокнистого материала // **патент РФ № 2423561.**
6. Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Эйсмонт З.В. и др.«Влияние температуры обработки в диапазоне от 900 до 3200 °С на прочность и модуль упругости углеродных волокон на основе полиакрилонитрила». // Известия высших учебных заведений: «Химия и химическая технология» т.57 в.5 2014, С.43-48.
7. Вербец Д.Б., Самойлов В.М, Карасёв Ю.З. и др.«Исследование физико-химических характеристик, окисленных ПАН – волокон и их взаимосвязи с прочностью углеродных волокон». // Известия высших учебных заведений: «Химия и химическая технология» т.57 в.5 2014, С.84-88.
8. Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бубненков И.А. «Лабораторная линия получения высокопрочныхи высокомодульных углеродных волокон.»//Тезисы докладов XXII Научно-технической конференции молодых ученых и специалистов,посвященной 60 летию полета Ю.А. Гагарина,75летию ракетно-космической отраслии основания ПАО «РКК «Энергия», г Королев, 13 по 17 сентября 2021 г.С. 55-57.
9. Бучнев Л.М., Вербец Д.Б, Сергеев Д.В.и др. «Лабораторная линия получения и исследования углеродных волокон»// **патент РФ № 2639910**
10.СамойловВ.М., БубненковИ.А., ВербецД.Б.и др.«Способ исследования различий структурного состояния углеродных волокон после различных термомеханических воздействий методом рентгеноструктурного анализа» // **патент РФ № 2685440**
11. ВербецД.Б., БубненковИ.А., СтепаревaН.Н.и др. «Рентгеноструктурные исследования углеродных волокон после термических воздействий при разных способах пробоподготовки» //«Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 60 лет». Сб. ст. М.: Научные технологии, 2020, С. 74 – 85.
12. Д.Б. Вербец, В.М. Самойлов, И.А. Бубненков и др. «Изменение структуры и свойств углеродных волокон при графитации с использованием вытяжки или галогенсодержащей среды»// «Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 60 лет. Сб. ст. М.: Научные технологии, 2020, С. 86 – 102.
13.ИтикаваТ., ОтиТ., КисироА.,Като Я.,Сибата Т., Исе М.(JP), «ТОРЭЙ ИНДАСТРИЗ»
«Способ получения полиакрилонитрильного волокна и способ получения углеродного волокна»// патент РФ № 2515856.
14.В.Я. Варшавский «Углеродные волокна» Москва 2005г.

УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОЗОЛЕЙ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОГО ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ $MECL_3$ (ME = AL, LA, EU, GD)

Волкова А.В., Водолажский В.А., Гусева Е.П., Ермакова Л.Э.

[1] Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

anna.volkova@spbu.ru

Применение детонационных наноалмазов (ДНА) в настоящее время достаточно разнообразно. В области биомедицины использование гидрозолей наночастиц ДНА обусловлено их применением в качестве флуоресцентного маркера и контрастного агента для МРТ. Для улучшения или придания им новых функциональных свойств отрицательно заряженные частицы ДНА модифицируют ионами редкоземельных металлов, таких как европий и гадолиний, соответственно. При этом при введении многозарядных противоионов вопрос об агрегативной устойчивости гидрозолей ДНА становится одним из первостепенных.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы было изучение агрегативной устойчивости и электрокинетических свойств разбавленного (содержание твердой фазы 0.01 мас. %) водного нанозоля отрицательно заряженных частиц ДНА, предоставленного СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия), в зависимости от концентрации и вида многозарядного противоиона (ионов лантаноидов (La, Gd, Eu) и для сравнения ионов алюминия) при pH 3.1 и 4.6.

Исследование структуры, морфологии и состава поверхности частиц ДНА были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), ИК-Фурье спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновского фазового и структурного анализа (РФА и РСА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА). Исходный золь содержал преимущественно первичные наночастицы со средним размером 8 нм и небольшое количество агрегатов 55 нм (по данным динамического рассеяния света (ДРС)).

Определены области устойчивости и коагуляции золей, положения изоэлектрических точек (ИЭТ). Показано, что для гидрозолей ДНА в присутствии многозарядных ионов не наблюдается зон коагуляции, как это предсказывает теория. При pH 4.6 частицы ДНА имеют близкие электрокинетические свойства и, следовательно, похожее коагуляционное поведение как в растворах хлорида алюминия, так и в растворах хлоридов лантаноидов. Устойчивость золя сохраняется лишь в области высоких по абсолютной величине отрицательных значений дзета-потенциала и относительно низких концентрациях растворов солей (10^{-6} М - 5×10^{-6} М). В области ИЭТ и во всей положительной области электрокинетического потенциала происходит резкое увеличение размеров частиц до микронных размеров. Уменьшение значений pH приводит к уменьшению порогов медленной коагуляции, смещению ИЭТ в область больших концентраций электролита и различию во влиянии ионов алюминия и гадолиния на электрокинетические свойства и устойчивость золей ДНА в области отрицательных значений дзета-потенциала.

Показано, что в зависимости от pH, концентрации и вида многозарядного иона влияние на устойчивость гидрозолей ДНА оказывают как электрокинетические свойства, так и (особенно в положительной области дзета-потенциала) комплексообразующая способность противоиона, а также его форма (наличие гидролизованных форм). В рамках теории ДЛФО проведен расчет энергии парного взаимодействия частиц ДНА с учетом полидисперсности исходного золя и немонолитности первичных агрегатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-23-00333.

Исследования проведены с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного центра Научного парка СПбГУ по направлению «Нанотехнологии», Ресурсных центров Научного

парка СПбГУ «Оптическое и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композиционных материалов».

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНОГО C/O/SI КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА, СОДЕРЖАЩЕГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Волкова С.И.[1], Иванов А.В.[1], Дивицкая Д.А.[1], Максимова Н.В.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

svetavolk622@gmail.com

Терморасширенный графит (ТРГ) отличается сочетанием развитой пористой структуры и химических характеристик, обеспечивающим высокую сорбционную ёмкость по отношению к нефти и жидким углеводородам. Сила взаимодействия сорбента с различными органическими молекулами во многом определяется химической природой поверхности ТРГ. Наличие неметаллических гетероатомов, прежде всего кислорода, образующих полярные функциональные группы на поверхности и внутри пор материала приводит к снижению гидрофобных свойств сорбента [1]. Чтобы добиться наибольшей эффективности удаления органических загрязнителей из водных сред можно модифицировать поверхность ТРГ путём осаждения продуктов конденсации различных органозамещённых силанов с неполярными функциональными группами [2].

Промежуточным соединением при получении ТРГ является окисленный графит (ОГ) – продукт интеркалирования и последующего гидролиза исходного графита. Перспективным является использование электрохимически окисленного в азотной кислоте ОГ (ОГ-ЭХ), позволяющего проводить процесс терморасширения с получением ТРГ при сравнительно низких температурах (от 250-300 °С). Несмотря на значительное упрощение изготовления ТРГ, данный метод имеет существенный недостаток – высокое содержание остаточных кислородсодержащих функциональных групп в структуре ТРГ и, следовательно, его гидрофильные свойства [3].

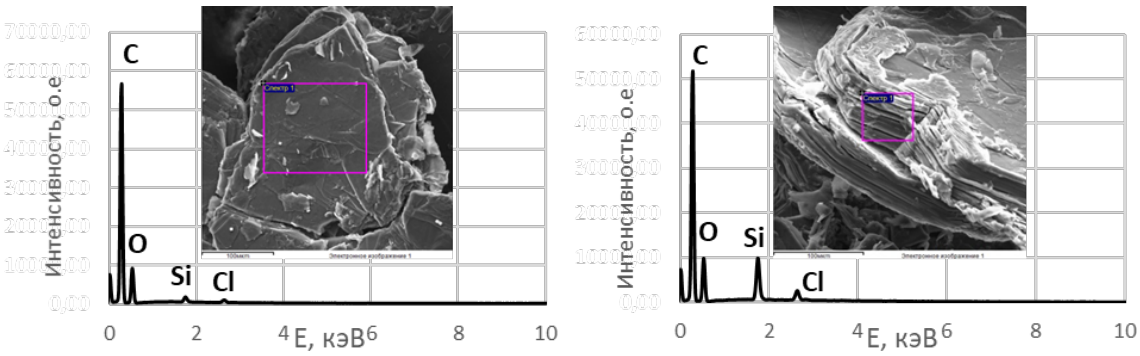
Таким образом, целью работы стало исследование кинетики сорбции ТРГ на основе ОГ-ЭХ и кремнийсодержащего ТРГ, пропитанного в растворе дихлорметилфенилсилана ($Cl_2SiCH_3C_6H_5$) или дихлордифенилсилана ($Cl_2Si(C_6H_5)_2$), а также определение поверхностных свойств данных сорбентов.

На первой стадии был получен переокисленный интеркалированный графит путем анодного окисления графита в растворе 60 % азотной кислоты и проведен его гидролиз с образованием ОГ-ЭХ. Далее ОГ-ЭХ пропитывался в изопропаноловом растворе $Cl_2SiCH_3C_6H_5$ или $Cl_2Si(C_6H_5)_2$ с добавлением раствора аммиака в качестве катализатора конденсации силана. Затем проводилась термообработка ОГ-ЭХ и пропитанного ОГ-ЭХ при температурах от 300 до 1000°С с образованием ТРГ. Для изучения поверхностных свойств полученный ТРГ прессовался в фольгу плотностью 1,2 г/см^3.

Методом EDX-спектроскопии подтверждено присутствие соединений кремния после пропитки ОГ (рис. 1). Доля элементов добавки на графитовых пачках сбоку заметно больше, чем сверху. Это свидетельствует о локализации продуктов конденсации замещённого силана на краях графитовых слоёв и между ними.

С помощью метода Оуэнса-Вендта-Рабеля-Кьельбле по измерениям краевого угла смачивания, зная составляющие поверхностной энергии разных жидкостей (σ_L^P, σ_L^D), можно найти полярную (σ_S^P) и дисперсионную (σ_S^D) составляющие исследуемого тела, используя уравнение (1).

$$\frac{\sigma_L(\cos\theta+1)}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P}\cdot\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D} \qquad (1)$$



а б

Рис. 1. EDX-спектр ОГ, пропитанного в $Cl_2SiMePh$.

Были исследованы краевые углы смачивания по отношению к воде, октану, глицерину и формамиду. По линейной аппроксимации полученных зависимостей были найдены полярная (σ^P) и дисперсионная (σ^D) составляющие поверхностной энергии различных образцов ТРГ (табл. 1). При увеличении температуры обработки ОГ выше 500°С наблюдается снижение σ^P и увеличение σ^D, что можно объяснить разрушением гидрофильных кислородсодержащих групп.

У ТРГ, модифицированного кремнийорганическими соединениями, σ^P значительно снизилась по сравнению с немодифицированным ТРГ, а σ^D, наоборот, немного увеличилась. Нанесение покрытий на основе конденсации $Cl_2SiCH_3C_6H_5$ и $Cl_2Si(C_6H_5)_2$ показали схожие результаты. При повышении температуры обработки ОГ, модифицированного с помощью $Cl_2SiCH_3C_6H_5$, σ^P продолжает уменьшаться, а σ^D – увеличиваться, однако значения для 400 и 500°С практически не отличаются.

Таблица 1.

Значения полярной и дисперсионной составляющих свободной поверхностной энергии образцов ТРГ с покрытиями на основе дихлорметилфенилсилана и дихлордифенилсилана

	σ^P, мН/м	σ^D, мН/м
Немодифицированный ТРГ, полученный при 300°С	24,0 ± 0,6	18,0 ± 0,5
Немодифицированный ТРГ, полученный при 500°С	24,9 ± 0,6	17,5 ± 0,6
Немодифицированный ТРГ, полученный при 800°С	18,72 ± 0,22	21,37 ± 0,20
Немодифицированный ТРГ, полученный при 1000°С	11,91 ± 0,09	22,36 ± 0,08
ТРГ, полученный из ОГ, пропитанного в Cl_2SiPh_2, при 300°С	5,82 ± 0,25	24,97 ± 0,23
ТРГ, полученный из ОГ, пропитанного в $Cl_2SiMePh$, при 300°С	6,05 ± 0,08	23,39 ± 0,07
ТРГ, полученный из ОГ, пропитанного в $Cl_2SiMePh$, при 400°С	4,5 ± 0,3	25,3 ± 0,3
ТРГ, полученный из ОГ, пропитанного в $Cl_2SiMePh$, при 500°С	4,4 ± 0,3	25,3 ± 0,3

ЛИТЕРАТУРА

1. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases. // Carbon. 2014. V. 66. P. 417-425.
2. Yang X., Zhu L., Chen Y., Bao B, Xu J., Zhou W. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane. // Applied Surface Science. 2016. V. 376. P. 1-9.
3. Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V. Anodic Oxidation of Graphite in 10 to 98% HNO3. // Inorganic Materials. 2001. V. 37. P. 360–365.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ФОСФОРОМ И ЛИТИЕМ

Ворфоломеева А.А.[1], Булушева Л.Г.[1], Окотруб А.В.[1]

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

vorfolomeeva@niic.nsc.ru

Красный фосфор (P) является перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря высокой теоретической емкости – 2596 мАч/г. Однако низкая электропроводность фосфора и большое увеличение в объеме при литировании приводят к медленным электрохимическим реакциям, вызывают разрушение электрода и, как следствие, резкое снижение емкости, что ограничивает его применение в ЛИА. Наиболее распространенным подходом к решению этих проблем является создание композитов с углеродной компонентой, позволяющей как обеспечить проводимость, так и компенсировать объемное расширение фосфора при циклировании, тем самым сохраняя целостность электродного материала.

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) являются перспективным кандидатом для этой роли. Наличие внутренней полости делает их хорошим стабилизатором для различных соединений, которые могут быть в нее помещены и таким образом защищены химически инертной и механически прочной оболочкой. Однако, как правило, ОУНТ растут в виде пучков, и их очень длинные. Это препятствует равномерному заполнению ОУНТ фосфором и ограничивает проникновение лития по всему объему композита. Эти проблемы можно решить путем укорачивания нанотрубок, уменьшения размера пучков и создания вакансионных дефектов в боковых стенках.

В нашей работе мы исследовали два подхода для модификации ОУНТ. Первый подход заключался в двухступенчатой обработке ОУНТ горячими минеральными кислотами с последующим отжигом в инертной атмосфере (hОУНТ). Такая обработка привела к диспергированию нанотрубок, расщеплению пучков и образованию дефектов в боковых стенках. Второй подход заключался в предварительной обработке ОУНТ ультразвуковыми волнами различной мощности, что позволило укоротить ОУНТ и создать дополнительные каналы для диффузии (sОУНТ). Далее, три типа нанотрубок, исходные с открытыми концами ОУНТ и прошедшие вышеуказанную обработку (hОУНТ и sОУНТ) были заполнены фосфором методом испарения-конденсации с получением образцов P@ОУНТ, P@hОУНТ и P@sОУНТ. Для очистки от поверхностного фосфора полученные материалы промывались в растворе NaOH. Спектроскопия комбинационного рассеяния света показала формирование волокнистого красного фосфора внутри всех типов нанотрубок. Однако содержание фосфора в образцах существенно отличалось, согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Тестирование полученных материалов в макетах ЛИА показало, что предварительная обработка горячими минеральными кислотами позволяет увеличить значения ёмкости для hОУНТ в 2 раза по сравнению с исходными ОУНТ. Последующее заполнение фосфором приводит к достижению емкости 720 мАч/г при плотности тока 0.1 А/г для P@hОУНТ, что на 40% выше по сравнению с P@ОУНТ, для которого емкость составила 459 мАч/г при плотности тока 0.1 А/г. Ультразвуковая обработка исходных ОУНТ привела к увеличению удельной емкости образца sОУНТ при всех приложенных плотностях тока в 2 раза выше, а заполнение фосфором позволило достичь значений удельной емкости для P@sОУНТ 760 мАч/г при плотности тока 0.1 А/г

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-13-00219.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДАГРАФИТА ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АНОДОВ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ворфоломеева А.А.[1], Загузина А.А.[1], Окотруб А.В.[1], Булушева Л.Г.[1]

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

vorfolomeeva@niic.nsc.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) повсеместно используются в качестве источников питания, что приводит к росту предъявляемых требований и к удорожанию литиевого сырья. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются более перспективной дешевой заменой ЛИА за счет распространенности натрия в природе. Однако ионный радиус натрия больше, что влияет на фазовую стабильность и транспортные свойства иона натрия, что серьезно ограничивает время работы и емкость НИА. В связи с этим актуальной задачей является синтез анодного материала, способного стабильно работать и обеспечивать высокие значения емкости при взаимодействии как в ЛИА, так и в НИА. Кроме того, становится все более актуальной проблема снижения производительности аккумуляторов при низких температурах. Оптимальный температурный диапазон для работы ЛИА/НИА составляет 15-35 °C. При снижении температуры происходит уменьшение емкости батареи, что связано с такими факторами как: снижение ионной проводимости электролита, ограниченная диффузия ионов лития внутри графита – традиционно используемого анодного материала и возрастающее сопротивление переносу заряда на границах раздела электролит-электрод. Кроме того, низкотемпературные условия имеют значительные энергетические препятствия для химических реакций, обычно протекающих во время зарядки и разрядки при комнатной температуре.

Перспективным анодным материалом для решения существующих проблем является дисульфид молибдена (MoS_2) благодаря своей слоистой структуре, большому межслоевому расстоянию и высокой теоретической емкости. Для предотвращения объёмного расширения и деградации такого анода создают композитные материалы с углеродом, например, с оксидом графита (GO). GO способствует увеличению срока службы и стабильности работы аккумулятора благодаря созданию электропроводящего интерфейса. Создание композитного материала может позволить улучшить кинетику электрохимических реакций, что важно при низкотемпературных измерениях. В данной работе для получения MoS_2 и композита MoS_2/rGO предложен подход, основанный на одновременном термическом разложении аэрогеля из $(NH_4)_2MoS_4$ и GO. При синтезе материалов варьировались такие параметры, как температура синтеза (600 или 700 °C) и соотношение компонент. Структура и состав материалов были охарактеризованы методами КРС, РФА, РЭМ и РФЭС. Полученные материалы представляют собой углеродные чешуйки, покрытые хаотично ориентированными слоями дисульфида молибдена.

Из образцов были изготовлены электроды и собраны электрохимические полуячейки с металлическим литием и натрием в качестве противоэлектрода. Электрохимические испытания проведены при температурах от +20 до –20 °C. Показано хорошее сохранение емкости при понижении температуры, а также высокая стабильность работы. При этом значения емкости при –20 °C в ЛИА достигали ~800 и 270 мАч/г при плотностях тока 0.1 и 1 А/г, а в НИА 350 и 150 мАч/г при плотностях тока 0.1 и 1 А/г.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ и Министерства науки и инновационной политики Новосибирской области в рамках научного проекта № 24-23-20115.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СМЕСИ МЕТАН-СЕРОВОДОРОД В ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ

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

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

mgaivik@yandex.ru

Наличие H_2S в топливном газе снижает его теплотворную способность и приводит при сжигании газа к выбросу диоксида серы и других серосодержащих соединений, которые в свою очередь оказывают негативное влияние на окружающую среду. Таким образом, для использования газов в качестве топлива в энергетике или химическом производстве требуется его очистка для удаления H_2S. Допустимый уровень содержания H_2S в технологическом газовом потоке зависит от конкретного конечного использования и соответствующих местных норм. Так, по техническим требованиям к качеству природного газа в трубопроводах сероводорода должно содержаться не более 100 scf [1]. Все это свидетельствует о важности очистки топливных газов от серосодержащих соединений.

Для определения оптимальных условий процесса адсорбционного разделения сероводорода и метана необходимо иметь представления о структуре и свойствах вещества в микропорах адсорбента. В связи с этим, в работе численным методом молекулярной динамики исследована адсорбция смеси 99% CH_4 и 1% H_2S в углеродных щелевидных структурах, сформированных на основе квадратных графеновых пластин размером 3 × 3 нм и различающихся шириной микропор от ~0,6 нм до ~1,5 нм считая по периферической поверхности атомов углерода. Для моделирования использовали программный пакет TINKER [2] и атом-атомный потенциал OPLS-AA [3]. Температура численного эксперимента составляла 298 К.

В результате проведения численного эксперимента по данной методике было установлено изменение коэффициента разделения адсорбента в зависимости от ширины поры. В процессе адсорбции для узких пор шириной 0,6 нм наблюдается заполнение поры лишь метаном. Сероводород в данном случае фиксируется на краю поры и не перемещается в центр поры, рисунок 1.

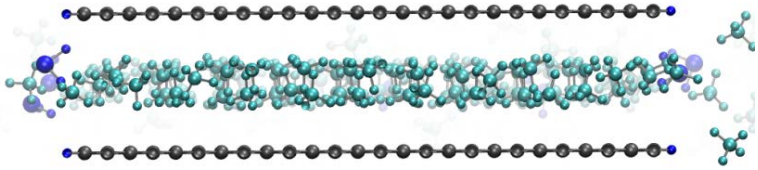


Рис. 1. Мгновенный снимок размещения 1500 молекул смеси в ячейке модельной щелевидной микропоре углеродного адсорбента шириной 0,6 нм

Рассматривая адсорбцию в более широких порах, при условии, что в системе моделирования присутствует относительно небольшое количество молекул, то есть всего 100 штук, было установлено, что вся смесь полностью сорбируется в порах, при этом молекулы располагаются в непосредственной близости к графеновым стенкам. С увеличением числа молекул от 400 до 900 штук в системе моделирования сероводород в полном объёме адсорбируется в поре. Метан же в свою очередь частично адсорбируется в поре в зависимости от ширины, при этом с увеличение числа молекул его количество близко к постоянству.

Когда количество молекул в системе моделирования достигает 1500 штук, начинают проявляться заметные различия в том, сколько сероводорода будет адсорбировано, что зависит от ширины поры. При ширине поры, равной 0,7 нм, адсорбируется относительно небольшое количество сероводорода, около 66 % от общего его количества в системе моделирования. В более широких порах адсорбируется 87-93 % сероводорода.

Рисунок 2 иллюстрирует изменение селективности в соответствии с количеством молекул в системе моделирования. Из рисунка, очевидно, что селективность по H_2S изменяется в зависимости от ширины поры. При этом следует отметить, что максимальное значение селективности, которое составляет 12,4, достигается при ширине поры равной 0,8 нм. Важно также отметить, что при более низких уровнях заполнения поры, селективность показывает наиболее высокие показатели в более узкой поре шириной 0,7 нм.

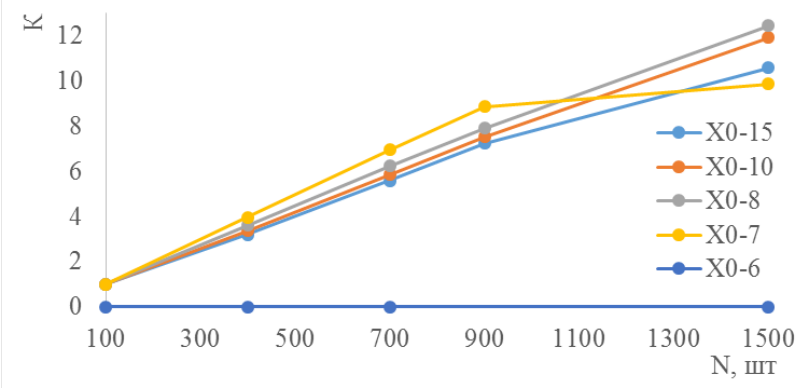


Рис. 2. Зависимость коэффициента K разделения от количества N молекул в ячейке моделирования для пор различной ширины

При исследовании адсорбции смеси, также рассчитывалось изменение потенциальной энергии системы моделирования, рисунок 3. Было установлено, что при использовании пор с шириной, равными 0,7 и 0,8 нм, наблюдается особенно низкий уровень изменения потенциальной энергии. Этот свидетельствует о том, что процесс десорбции будет связан с меньшими энергетическими затратами, что, в свою очередь, имеет важное значение для оптимизации и повышения эффективности всего процесса.

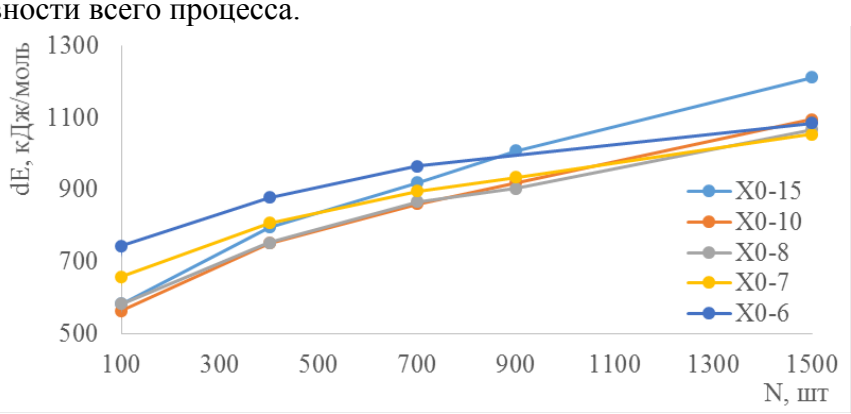


Рис. 3. Зависимость изменения потенциальной энергии системы моделирования от количества N молекул в ячейке моделирования для пор различной ширины

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 122011300053-8

ЛИТЕРАТУРА

1. Mokhatab, S., Poe, W. A., & Mak, J. Y. Basic Concepts of Natural Gas Processing // Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. 2015. P. 123–135.
2. Rackers J.A., Wang Z., Lu C., Laury M.L., Lagardère L., Schnieders M.J., Piquemal J.P., Ren P., Ponder J.W. // Journal of Chemical Theory and Computation. 2018. Т. 14. № 10. P. 5273-5289.
3. Jorgensen W.L., Maxwell D.S. Tirado-Rives J. // Journal of American Chemical Society. 1996. Т. 118. № 45. P. 11225-11236.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА В КАЧЕСТВЕ ИНТУМЕСЦЕНТНОГО АНТИПИРЕНА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ РУЛОННЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Галигузов А.А.[1], Яшин Н.В.[1], Авдеев В.В.[1]

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

agaliguzov@yandex.ru

В настоящее время рулонные огнезащитные материалы (ОЗМ) находят всё большее применение для изготовления изделий пассивной огнезащиты: противопожарных муфт (манжет), огнезащитных лент и профилей для противопожарных дверей и окон в составе конструкций различного назначения [1–3]. В качестве полимерной матрицы используются полимеры и их комбинации: поливинилхлорид (ПВХ), синтетический каучук, полиолефины, термоэластопласты. В условиях эксплуатации при пожаре интумесцентные огнезащитные материалы вспениваются, заполняя технологические зазоры и проемы, образуя негорючий пенококс, который является тепловым барьером и препятствует распространению пламени [4]. Эффективность использования окисленного графита (ОГ) в качестве интумесцентного материала в ОЗМ определяется формированием пенококса с его участием, а также выделением при термическом ударе более 20 масс.% паров воды [5], которые являются эффективным разбавителем горючих газов. Это особенно важно при использовании полимеров с низким кислородным индексом (термоэластопласты, полиолефины, каучук). Важной характеристикой интумесцентных ОЗМ является огнезащитная эффективность, в том числе температура начала вспенивания ОЗМ, динамика вспенивания в зависимости от температуры, степень вспенивания.

В настоящее время рулонные интумесцентные ОЗМ получают двумя основными способами: клеепромазочной технологией (шпрединг) и экструзией. Поскольку шпрединг-процесс основан на использовании летучих легковоспламеняющихся органических растворителей (этилацетата, толуола), его применение имеет существенные технологические, экологические и экономические ограниченияВ этой связи, использование экструзии для получения гибких огнезащитных уплотнителей представляется более перспективным.

Известно, что размер частиц окисленного графита в составе ОЗМ имеет большое значение для формирования высокого плотного пенококса [6]: степень вспенивания возрастает при увеличении размера частиц ОГ. В то же время, при экструзии наполненных полимерных материалов происходит разрушение наполнителя [7]. Важными характеристиками при выборе полимерной основы и рецептуры для рулонных ОЗМ, перерабатываемых экструзионным способом, являются реологические свойства компаунда.

В работе было проведено исследование огнезащитной эффективности интумесцентных рулонных ОЗМ на основе ОГ и пластифицированного ПВХ трех разных марок, отличающихся между собой молекулярной массой и реологическими свойствами. ОЗМ были получены плоскощелевой экструзией в виде полотна толщиной 1,5 мм. Работа включала исследование влияния вязкости расплава полимера на огнезащитную эффективность ОЗМ на основе бисульфатного окисленного графита.

В ходе работ было установлено, что вязкость полимерной матрицы оказывает значительное влияние на ряд характеристик ОЗМ: 1) температуру начала разложения, 2) термостойкость, степень и динамику вспенивания в зависимости от температуры. Так, термостойкость и температура начала вспенивания ОЗМ определяются, главным образом, наличием интумесцентного материала (ОГ) в ОЗМ: температура начала разложения для компаундов с ОГ снижается на 29–52 ºС по сравнению с чистой полимерной матрицей (в зависимости от состава пластиката). Процесс вспенивания ОЗМ на основе ПВХ-пластиката определяется вязкостью полимерного материала в его основе: в диапазоне значений показателя текучести расплава (ПТР) до 40 г/10 мин наблюдается, как правило, прямая зависимость степени вспенивания ОЗМ от

значения ПТР (см. Рисунок 1). Схожая зависимость характерна для динамики вспенивания составов ОЗМ на основе ОГ (см. Рисунок 2).

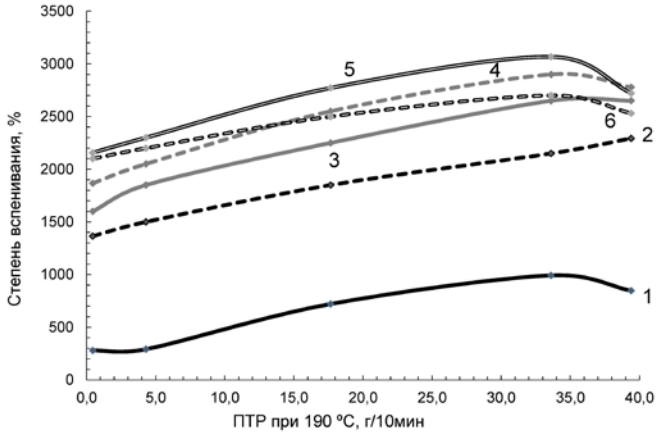


Рисунок 1. Зависимость степени вспенивания ОЗМ от ПТР соответствующего полимерного состава при разных температурах: 1 – 300 ºС, 2 – 400 ºС, 3 – 500 ºС, 4 – 600 ºС, 5 – 700 ºС, 6 – 800 ºС

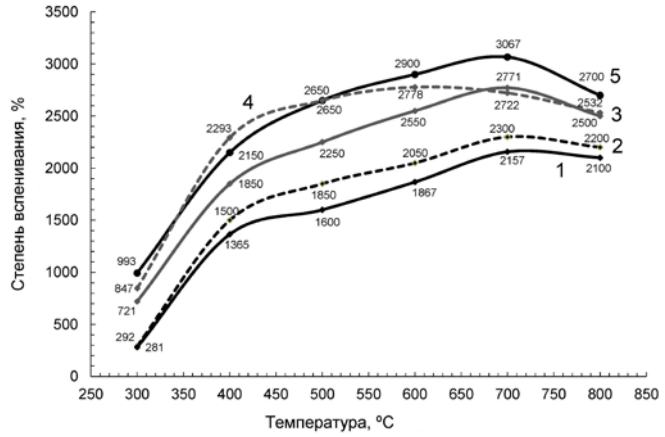


Рисунок 2. Динамика вспенивая ОЗМ различного состава в температурном интервале 300–800 ºС: 1 – ОЗМ с ПТР 0,5 г/10мин, 2 – ОЗМ с ПТР 4,3 г/10мин, 3 – ОЗМ с ПТР 17,7 г/10мин, 4 – ОЗМ с ПТР 39,4 г/10мин, 5 – ОЗМ с ПТР 33,6 г/10мин.

Исследование выполнено в рамках работ по теме «Разработка технологических процессов производства новых огнезащитных материалов и изделий на их основе», договор № 202/23 от 01.02.23.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. R. Cornwall. Coupling assembly with intumescent material. US Patent, no. US6470635B2, publ. date 29.10.2002.
2. J. C. Hulteen, G. W. Frost et al. Intumescent Firestop Tape Construction. US Patent, no. US20200056073A1, publ. date 20.02.2020.
3. I. G. Stalker. Seal for mounting to door frame. EU Patent, no. EP2378048A1, publ. date 19.10.2011.
4. O. Zybina, M. Gravit. Intumescent Coatings for Fire Protection of Building Structures and Materials. Springer, 2020, 221 p. DOI: 10.1007/978-3-030-59422-0.
5. W.W. Focke, H. Muiambo et al. Flexible PVC flame retarded with expandable graphite. Polymer Degradation and Stability, 2014, V. 100, pp. 63–69.
6. Y. Lu. Size Effect of Expandable Graphite. Advanced Materials Research, 2012, V. 499, pp. 72–75.
7. Галигузов А.А., Яковлев Ю.Ю., Малахо А.П., Минчук С.В. Влияние различных факторов на характер разрушения углеродных волокон в процессе их экструзионного компаундирования // Химические волокна. 2018. № 5. С. 62-67.

ПОДХОДЫ К ГОМОГЕНИЗАЦИИ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕЙ

Гареев А.Р., Думанский С.А., Данилов Е.А., Панин М.И., Находнова А.В., Соболева Т.А.

АО «НИИграфит», Москва

Проектирование конструкций из композиционных материалов с углеродной матрицей, высокие требования надежности и нацеленность на снижение массы конструкции побуждает разрабатывать подходы к уточнению эффективных теплофизических и физико-механических характеристик данного класса материалов. Значительная вариация технологий, применяемых для создания структуры армирующего наполнителя, приводит к необходимости определения и унификации уровней структуры композиционного материала, отвечающих за формирование его характеристик. На микроструктурном уровне для материалов, армированных углеродными тканями, намоткой нити, трехмерно-армированных стержнями либо нитями, повторяющимся по заданной траектории элементом периодической структуры композита является углеродная нить (*структурный элемент*), представляющая в поперечном сечении плотно группированные в двух приоритетных геометрических фигурах эллипс и круг филаменты, консолидированные между собой углеродной матрицей.

Измерение эффективных характеристик для данного уровня структурных элементов затруднительно, в том числе в силу технологических ограничений изготовления образцов с хрупкой углеродной матрицей и малыми поперечными размерами. При этом для подобных образцов с высокой достоверностью могут быть измерены только характеристики вдоль оси симметрии нити. Свойства в поперечном направлении, а также поведение при сдвиге являются практически не поддающимися измерению.

Нетривиальной также является задача определения характеристик углеродной матрицы композиционного материала. Авторами [1, 2, 3] приводится утверждение о том, что на формирование свойств матрицы оказывает влияние углеродное волокно армирующего наполнителя. Углеродная матрица, локализованная в пограничной области с волокном, имеет высокую ориентированность плоскостей кристаллитов вдоль оси симметрии волокна. Кроме того, наличие волокнистого армирующего наполнителя оказывает влияние на формирование и распределение пористости в углеродной матрице, микропоры часто ориентированы преимущественно в направлениях, коллинеарных осям филаментов [4, 5, 6]. В этой связи изготовление эталонных образцов материала матрицы в объеме, достаточном для изготовления образцов и определения ее теплофизических и физико-механических характеристик, технически реализуемо, но требует оценки соответствия как минимум по микроструктуре и распределению пор.

Следующим представительным объемом материала на микроструктурном уровне является нить (структурный элемент), совмещенная по внешней границе с углеродной матрицей – однонаправленный углерод-углеродный композиционный материал (*1D УУКМ*). На основании аналитических подходов к гомогенизации свойств, изложенных в работе [2], эффективная поперечная теплопроводность (k_T^{1D}) *1D УУКМ*, состоящего из указанных выше структурных элементов с круглым поперечным сечением, может быть вычислена при помощи следующего выражения:

$$k_T^{1D} = \sqrt{k_r^1 k_\theta^1}\,\frac{g\left(1+\eta_2^{\lambda_1}\right)+1-\eta_2^{\lambda_1}}{g\left(1-\eta_2^{\lambda_1}\right)+1+\eta_2^{\lambda_1}}, \quad \lambda_1^2 = \frac{k_\theta^1}{k_r^1}, \quad g^2 = \frac{k_\theta^2 k_r^2}{k_\theta^1 k_r^1} \qquad (1)$$

Индекс j = 1 соответствует углеродной матрице, а j = 2 – структурным элементам; k_θ^j и k_r^j – кольцевая и радиальная теплопроводности j-го компонента, определяемые в плоскости

цилиндрической ортотропии (с учетом анизотропии свойств филаментов, вызванной сформированной в них ориентацией кристаллитов и их размерами); η_j – объемная доля j-го компонента.

Определение теплофизических и физико-механических характеристик на образцах однонаправленного композиционного материала с углеродной матрицей технологически и практически решаемая задача, следовательно, приведенное уравнение 1 позволяет также оценить по измеренной теплопроводности 1D УУКМ теплопроводность структурных элементов. В рамках данной работы 1D УУКМ получены армированием углеродной нитью в виде предварительно изготовленных стержней (структурные элементы с круглым сечением). Для вычисления гомогенизированной теплопроводности структурных элементов примем их трансверсально изотропными ($k_r^R = k_\theta^R = k_T^R$). Эффективные свойства углеродной матрицы, в первом приближении, можно считать изотропными ($k_r^M = k_\theta^M = k^M$), в этом случае используя уравнение (1), можно определить поперечную теплопроводность структурного элемента:

$$k_T^R = \frac{(1+\eta_R)k_T^{1D}k^M - \eta_M\left(k^M\right)^2}{(1+\eta_R)k^M - \eta_M k_T^{1D}}, \quad \eta_M = 1 - \eta_R \qquad (2)$$

η_R – объемная доля структурных элементов.

Полученный результат следует рассматривать, как приближенный, поскольку уравнение (1) справедливо если рассматриваемый двухфазный материал является статистически однородным и сплошным, а процесс теплообмена описывается уравнением теплопроводности. При этом многие свойства УУКМ существенно зависят от температуры, в частности, теплопроводность данных материалов и всех их компонентов УУКМ с ростом температуры могут уменьшаться в несколько раз [7, 8].

Каждая из приведенных гипотез выполняется лишь приближенно. В частности, можно отметить следующие факторы:

- из-за особенностей технологического процесса и различий в коэффициентах теплового расширения стержней и матрицы на границах углеродных стержней могут образовываться протяженные поры и трещины, соответственно;
- при высоких температурах увеличивается влияние конвективного и лучистого теплообмена в порах.

Поскольку анализ структуры компонентов композиционных материалов с углеродной матрицей на наноуровне сопряжен с существенно большими трудностями, чем на микроуровне, предложенные методы могут быть полезны для количественной оценки поперечной теплопроводности углеродных стержней при высоких температурах и качественной оценки структуры матрицы, заполняющей объем между филаментами в стержнях.

Список литературы:

1. Northolt N.G., Veldhuizen L.H., Jansen H. Tensile deformation of carbon fibers and the relationship with the modulus for shear between the basal planes. 1991.
2. Hashin Z. Thermoelastic properties and conductivity of carbon/carbon fiber composites. Mechanics of Materials Vol. 8, Issue 4, 1990. pp. 293-308.
3. Котосонов А.С., Рубинчик П.М., Алешкина Н.С. Способ определения влияния наполнителя на матрицу в углерод-углеродных композитах. Авторское свидетельство СССР 1431491, 1987.
4. Murdie N., Ju C. P., Don J. and Wright M. A. Chapter 5. Carbon-Carbon Matrix Materials. Edited by Buckley J. D., Edie D. D. Carbon-Carbon Materials and Composites. 1993. pp. 105-167.
5. Fitzer E., Manocha L. M. Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites. Springer, 1998.

6. Kibler J. Mechanics of Multidirectional Carbon-Carbon Composite Materials. Edited by Buckley J. D., Edie D. D. Carbon-carbon Materials and Composites. 1993. pp. 170-195.
7. Taylor R., Gilchrist K. E. and Poston L. J. Thermal conductivity of polycristalline graphite. Carbon Vol. 6. 1968. pp. 537-544.
8. Snead L. L. Accumulation of thermal resistance in neutron irradiated graphite materials. Journal of Nuclear Materials Vol. 381. 2008. pp. 76–82.

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕРХТОНКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Гирина С.А.[1,2], Шиянова К.А.[1], Иштеев А.Р.[1], Бойченко Е.А.[1], Комова Н.Н.[3], Шаповалова О.В.[1]

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

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

[3]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет", г. Москва

girina.s.a@mail.ru

Современные технологии и промышленность требуют всё большего использования сверхтонких покрытий, обладающих различными оптическими и электрофизическими свойствами. Наиболее часто в качестве основного компонента используют углеродные наноматериалы. Черные покрытия на основе углеродных нанотрубок получили широкое применение в оптоэлектронике благодаря их способности эффективно поглощать свет и улучшать работу оптических устройств. Важная роль этих покрытий проявляется в областях сбора энергии, оптической электронике и снижения заметности объектов в радиолокационных системах. В отличие от обычных черных красок и графитовых покрытий, черные покрытия из углеродных нанотрубок демонстрируют превосходную производительность и являются незаменимым компонентом в современных оптических технологиях.

В настоящее время существует проблема нанесения сверхтонких покрытий на основе углеродных наноматериалов, в основном это связано с размерами и разнообразной геометрией поверхности. Решением существующих ограничений является разработка удобного в применении спрея. Спрей упрощает нанесение покрытий на различные поверхности, включая сложные геометрические формы, что позволяет сократить время нанесения и способствует его использованию в полевых условиях. В связи с выше перечисленным, целью данной работы является разработка дисперсии на основе поливинилбутираля и углеродных наноматериалов (восстановленного оксида графена, многостенных и одностенных углеродных нанотрубок) для создания покрытий, поглощающих в широком диапазоне длин волн.

В рамках работы были получены устойчивые и равномерные дисперсии разного состава. В состав первых двух входит поливинилбутираль, изопропиловый спирт, одностенные или многостенные углеродные нанотрубки, а также некоторые дисперсии содержали оксид графена. Данные дисперсии были нанесены помощью метода аэрографии на алюминиевую фольгу. Морфология и структура полученных покрытий были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. Для всех покрытий были получены зависимости коэффициентов отражения, поглощение и пропускания от длины волны в широком диапазоне 250–2500 нм с помощью спектрофотометрии. В результате было установлено, что для покрытия, содержащего одностенные углеродные нанотрубки коэффициент отражения составил не более 13 %, у покрытия, содержащего одностенные углеродные нанотрубки и оксид графена – не более 8 %. У образцов, содержащих многостенные углеродные нанотрубки коэффициенты отражения незначительно отличаются друг от друга и находятся в диапазоне 1.25–1.5 %. Также для полученных покрытий было измерено удельное электрическое сопротивление образцов при постоянном токе. Самое низкое сопротивление было установлено для образца, содержащего одностенные углеродные нанотрубки и оксид графена, и составило 5.183×10^{3} Ом×м. Полученные результаты приводят к формированию новых научных основ, которые позволяют разработать более усовершенствованное покрытие для оптических, энергетических и защитных применений.

РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Головенко Е.А., Исламова Р.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

st096793@student.spbu.ru

Полисилоксаны представляют собой элементоорганические полимеры, основная цепь которых состоит из атомов кремния и кислорода. Данные полимеры гибкие, биоинертные, гидрофобные, стабильные при хранении и имеют широкий интервал рабочих температур. Известно, что введение редокс-активных центров в полисилоксаны позволяет использовать их для модификации углеродных нанотрубок (УНТ), тем самым, существенно расширяя их области применения в биомедицине и оптоэлектронике [1-3]. Среди редокс-активных молекул наиболее предпочтительными являются ферроцен и его производные ввиду их легкого и стабильного одноэлектронного редокс-перехода, устойчивости при комнатной и повышенных температурах, коммерческой доступности. УНТ, модифицированные с помощью ферроценилсодержащих полисилоксанов, можно использовать в качестве компонентов электрохимических (био)сенсоров и устройств для запасания энергии, а также в области катализа.

Одним из способов модификации УНТ редокс-активными полисилоксанами является реакция лигандного обмена (РЛО) [4]. Данная модификация позволяет не только скоординировать атом железа к поверхности УНТ, но и вводить ферроценил-содержащие полисилоксановые цепи к поверхности УНТ. Достаточно высокая растворимость ферроценил-содержащих полисилоксанов в различных органических растворителях делает их идеальными солюбилизирующими агентами для УНТ и усиливает совместимость модифицированных УНТ с различными полимерными матрицами (включая силиконы) [5], что позволяет готовить на их основе полимерные композитные материалы с равномерно распределенным наполнителем (УНТ) даже при высоких концентрациях последнего.

В данной работе проведена модификация УНТ ферроценил-содержащим полисилоксаном с помощью РЛО, что подтверждено методами спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Модифицированные УНТ были введены в силиконовую полимерную матрицу. Полученные гибкие композиты были исследованы методами широкополосной импедансной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-13-00038.

ЛИТЕРАТУРА

1. Deriabin K.V., Islamova R.M. Ferrocenyl-containing oligosiloxanes and polysiloxanes: synthesis, properties, and application // Polymer Science, Series C. 2022. V. 64. P. 95–109.
2. Miroshnichenko A. S., Deriabin K. V., Baranov A. I, Neplokh V., Mitin D. M, Kolesnikov I. E., Dobrynin M.V, Parshina E. K., Mukhin I. S., Islamova R.M. Lanthanide (III)-incorporating polysiloxanes as materials for light-emitting devices // ACS Applied Polymer Materials Journal. 2022. V. 4. 2683–2690.
3. Deriabin K.V., Kirichenko S.O., Lopachev A.V., Sysoev Y., Musienko P.E., Islamova R.M. Ferrocenyl-containing silicone nanocomposites as materials for neuronal interfaces // Composites Part B: Engineering 2022. V. 236. P. 109838.
4. Astruc D. Why is ferrocene so exceptional? // European Journal of Inorganic Chemistry. 2017. P. 6–29.

5. Golovenko E.A., Pankin D.V, Deriabin K.V, Volkov A.I., Kirichenko S.O., Levin O.V., Islamova R.M. Ligand exchange reaction between ferrocene and multiwalled carbon nanotubes: a contemporary approach // Langmuir 2024.V. 40. P. 6909–6917.
6. Chadwick R. C., Grande J. B., Brook M. A., Adronov A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the Piers–Rubinsztajn reaction // Macromolecules. 2014, V. 47, P. 6527–6530.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С БОЛЬШОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Горина В.А.[1], Малинина Ю.А.[1], Самойлов В.М.[1], Сапожников В.И.[1]

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

VAGorina@rosatom.ru

Одной из групп углеродных материалов, широко используемых в промышленности, являются материалы с развитой поверхностью. Эти материалы, хотя и являются все однокомпонентными системами, состоящими из углерода, обладают разными свойствами, которые и обуславливают различные области их применения. В первую очередь это активированные угли (АУ), давно и успешно применяемые в качестве адсорбентов [1] , активированные углеродные волокна (АУВ), которые используют для фильтрации агрессивных сред, очистки технологических газов и жидкостей [2]. Сажу или технический углерод чаще всего используют в качестве армирующего агента в автомобильных шинах, а также в качестве проводящих добавок для высокопроизводительных аккумуляторных батарей и носителей катализаторов для топливных элементов [3]. Еще один известный материал, также обладающий большой удельной поверхностью, – это терморасширенный графит (ТРГ) [4]. В настоящее время большую часть производимого ТРГ перерабатывают в гибкую графитовую фольгу и прессованные изделия.

Важными характеристиками для всех перечисленных материалов являются величина удельной поверхности, распределение пор по размерам и относительный объем мезо- и микропор.

В качестве объектов для исследования были взяты следующие материалы: гранулированный активированный уголь марки СК-АГ-3, активированное целлюлозное волокно, сажа марки УМ-76 и терморасширенный фторированный графит (ТРФГ).

Удельную поверхность и пористую структуру образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 (фирма «Micromeritics», США). Изотермы адсорбции–десорбции азота фиксировали в интервале относительных давлений p/p_0 = 0,05÷1,0 при температуре 77 К.

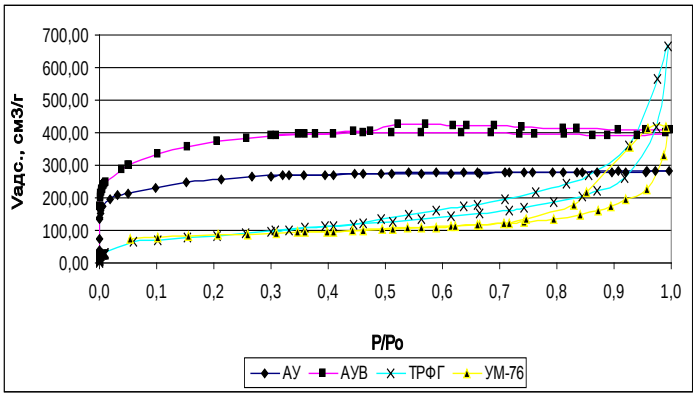


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота

Изотермы адсорбции азота для АУ, АУВ имеют вид (рис. 1), характерный для физической адсорбции микропористыми телами. Изотермы адсорбция азота на саже УМ-76 и ТРФГ характерны для мезопористых тел. Числовые данные представлены в табл. 1.

На рисунке 2 представлена диаграмма соотношения объема мезо и микропор в исследованных материалах Доля микропор в общем объеме пор для активированного угля и активированного углеродного волокна составляет порядка 77–80 %, тогда как для УМ-76 -15%, а для ТРФГ – всего 7 %.

Таблица 1

Характеристики пористой структуры

Материал	Удельная поверхность, $м^2/г$	Средний диаметр мезопор, Å	Средний диаметр микропор, Å
АУ	485	32	3,60
АУВ	1241	33	6,65
Сажа УМ-76	282	108	3,33
ТРФГ	290	83	3,55

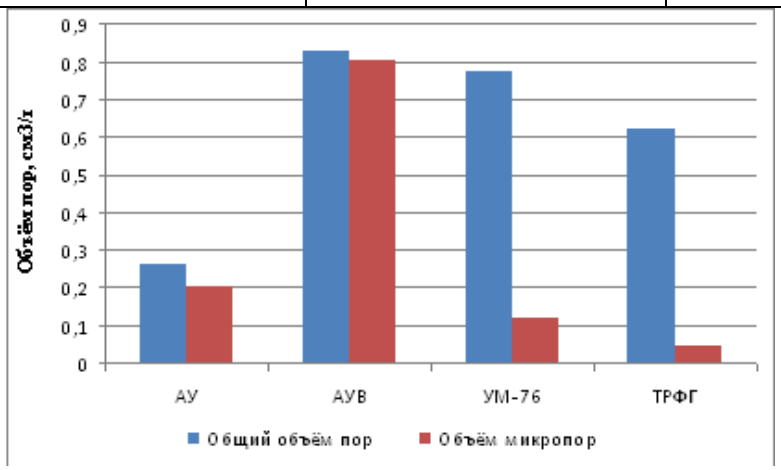


Рис.2. Диаграмма соотношения объема мезо и микропор

Такие существенные различия в данных объясняются особенностями строения рассмотренных материалов. В АУ микропоры составляют наибольшую часть поверхности (рис. 2), внося наибольший вклад в адсорбционные свойства АУ. Благодаря упорядоченности структуры АУВ в единице объема, в их активированных формах содержится большое количество мезо- и микропор. Углеродным волокнам свойственна сложная структурная организация, включающая в себя фибриллы, состоящие из нескольких пачек слоев, а также специфические вытянутые поры межфибриллярного пространства Частица сажи представляет собой набор отдельных кристаллитов, состоящих обычно из 3-5 параллельных слоев гексагонов. Сажевые частицы объединяются в сажевые структуры, которые представляют собой более или менее разветвленные цепочки. Возникающие при получении ТРФГ червеобразные и цилиндрические формы частиц представляют собой закрытую поверхность. В ТРГ выделяют следующие виды пористости: межчастичную пористость – пористое пространство между изогнутыми «червячками» – и пористость между разориентированными пластинами углерода.

В результате сравнительных исследований структуры высокопористых углеродных материалов (АУ, АУВ, сажи УМ-76 и ТРФГ) было установлено следующее:

Исследованные материалы обладают большой удельной поверхностью. При этом для активированного угля и активированного волокна наибольший вклад в значение измеряемой удельной поверхности вносят микропоры, имеющие высокое соотношение удельной поверхности и объема. Во внутренней структуре сажи УМ-76 и ТРФГ, несмотря на их большую удельную поверхность, преобладают мезопоры. Определяющее влияние на характеристики пористой структуры оказывают особенности внутреннего строения углеродных материалов, а также способы их получения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995.
2. Phan N.H., Rio S., Faur C., Coq L.L., Cloirec P.L., Nguyen T.H. Production of fibrous activated carbons from natural (jute, coconut) fibers for water treatment applications. Carbon. 2006. Vol. 44. P.
3.. Дудоладов А. О, Григоренко А. В., Кумар В. Пористая структура ацетиленовой сажи после термообработки. Теоретические основы химической технологии, 2022, Т. 56, № 6, 696-704 с.
4. Афанасов И.М., Шорникова О.Н., Власов И.И., Коган Е.В. Пористые углеродные материалы на основе терморасширенного графита. Вестн. ДВО РАН. 2009. No. 2. 171–175 с.

ФУЛЛЕРЕНЫ КАК ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ КЛЮЧЕВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Горюнков А.А.[1]

[1] МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

GoryunkovAA@my.msu.ru

На современном этапе развития общества в связи с возрастающей экологической нагрузкой при сохраняющемся росте потребления острой проблемой стоит создание и совершенствование технологий рационального использования ресурсов окружающей среды. В этом контексте среди актуальных научных направлений можно выделить следующие технологии энергетического сектора: (1) фотолиз воды с генерацией водорода без эмиссии углекислого газа (т. н. «зеленый» водород), (2) реакция восстановления кислорода (замена дорогостоящих катализаторов на основе металлов платиновой группы в топливных элементах и металл-воздушных батареях) и (3) реакция восстановления диоксида углерода с образованием практически важных продуктов. Для перечисленных реакций центральной проблемой является медленная кинетика электронного переноса, что связано с многоэлектронностью этих процессов, высокой энергией диссоциации связей и глубокой перестройкой молекулы в ходе электрохимических процессов. Традиционные катализаторы этих процессов основаны на использовании дорогостоящих металлов платиновой группы, в связи с чем ведется активный поиск эффективных катализаторов на основе более доступных *d*-металлов [1].

Востребован также поиск иных эффективных катализаторов, использующих доступные и экологичные материалы и позволяющих задействовать альтернативные источники возобновляемой энергии. В последнее время внимание исследователей привлекает применение фуллеренов и их производных для увеличения эффективности и долговечности органических и гибридных (фото)электрокатализаторов [2,3]. Это оказывается возможным поскольку фуллерены являются единственной формой углерода, (*i*) которую можно перевести в раствор или в газовую фазу без разложения, (*ii*) характеризующаяся электроноакцепторными свойствами и (*iii*) электронном типом проводимости в кристаллической форме. Фактически, фуллерены можно рассматривать в качестве «электронного буфера» для создания эффективных (фото)электрокатализаторов реакций расщепления воды, реакции восстановления кислорода и CO_2 благодаря высокой химической устойчивости углеродного каркаса, способности ускорять электронный перенос и минимальной энергии реорганизации, а также возможности настройки физико-химических свойств путем экзоэдральной функционализации. Сегодня производные фуллеренов применяются для создания объемных гетеропереходов и фотоактивных слоев, а также электронотранспортных и стабилизирующих слоев в тонкопленочных оптоэлектронных устройствах на органической и гибридной основе.

Использование производных фуллеренов рассматривается как перспективная стратегия повышения эффективности электрокатализаторов, а также создания безметальных катализаторов. Здесь широкое распространение получили такие материалы как g-C_3N_4 и восстановленный оксид графена, совместимые с фуллереновыми акцепторами [2–5]. Наличие высокоразвитой поверхности, модифицированной гетероатомами, и сохранение дырочной проводимости делают подобные материалы перспективным компонентом для создания стабильных безметальных электрокатализаторов, по эффективности сопоставимых с коммерческими Pt/C электрокатализаторами [6]. Синергетический эффект легирования и создания дефектов снижает свободную энергию и перенапряжение реакций восстановления кислорода, а также высокоразвитая поверхность т.о. углеродные материалы имеют потенциал превзойти современный электрокатализаторы Pt/C по каталитической активности.

В сообщении будет кратко рассмотрены современное состояние исследований применения производных фуллеренов в качестве (фото)электрокатализаторов энергетических реакций и стратегии повышения эффективности таких систем. Отдельное внимание будет уделено возможности функционализации фуллеренов для повышения электроноакцепторных свойств и активности в процессах переноса водорода, что будет проиллюстрировано на примере введения активированных C–H связей и устойчивых к процессам окисления перфторлкильных групп (Рис. 1) [7].

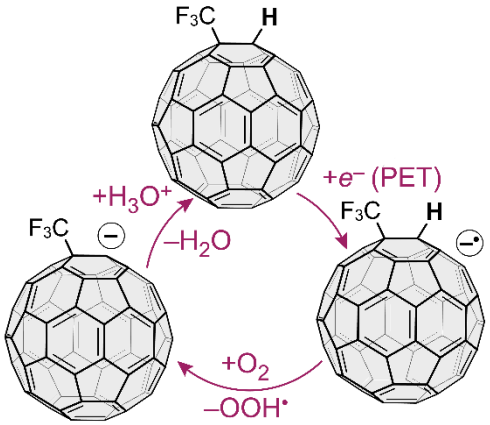


Рис 1. Фотоэлектрокаталитический цикл восстановления кислорода для системы P3HT/$C_{60}(CF_3)H$ (PET – фотоиндуцированный перенос электрона от P3HT)

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhao Y., Adiyeri Saseendran D.P., Huang C., Triana C.A., Marks W.R., Chen H., Zhao H., Patzke G.R. Oxygen Evolution/Reduction Reaction Catalysts: From *In Situ* Monitoring and Reaction Mechanisms to Rational Design // Chem. Rev. 2023. Vol. 123, № 9. P. 6257–6358.
2. Puente Santiago A.R., Fernandez-Delgado O., Gomez A., Ahsan M.A., Echegoyen L. Fullerenes as Key Components for Low -Dimensional Chem. Int. Ed. 2021. Vol. 60, № 1. P. 122–141.
3. Xu Z., Wang Y., Li Y., Wang Y., Peng B., Davey K., Sun L., Li G., Zhang S., Guo Z. C_{60} and Derivatives Boost Electrocatalysis and Photocatalysis: Electron Buffers to Heterojunctions // Advanced Energy Materials. 2023. P. 2302438.
4. Singh H., Zhuang S., Ingis B., Nunna B.B., Lee E.S. Carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction: A review on degradation mechanisms // Carbon. 2019. Vol. 151. P. 160–174.
5. Zhou M., Wang H.-L., Guo S. Towards high-efficiency nanoelectrocatalysts for oxygen reduction through engineering advanced carbon nanomaterials // Chemical Society Reviews. 2016. Vol. 45, № 5. P. 1273–1307.
6. Lv Q., Si W., He J., Sun L., Zhang C., Wang N., Yang Z., Li X., Wang X., Deng W., Long Y., Huang C., Li Y. Selectively nitrogen-doped carbon materials as superior metal-free catalysts for oxygen reduction // Nat Commun. 2018. Vol. 9, № 1. P. 3376.
7. Malkin N.A., Brotsman V.A., Rybalchenko A.V., Ioffe I.N., Lyssenko K.A., Lukonina N.S., Goryunkov A.A. Metal-free oxygen reduction photoelectrocatalyst based on $C_{60}(CF_3)H$ // Electrochimica Acta. 2024. Vol. 477. P. 143720.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ДИАМАНОПОДОБНЫХ ГРАФЕН-БОР НИТРИДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

Грекова А.А.[1,2], Гришаков К.С.[1,2], Катин К.П.[1,2], Маслов М.М.[1,2]

[1] Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва
[2] Научно-исследовательский институт проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, Москва

Ingo.tyan2@mail.ru

Диаманы представляют собой срощенные слои графена (Gr), допированные водородом, в которых все атомы углерода являются sp^3-гибридизованными [1]. Элементарная ячейка диамана изображена на рис. 1. Данные структуры являются перспективными квазидвумерными материалами, которые характеризуются высокой теплопроводностью, износостойкостью и высокой химической стабильностью. Наряду с классическими углеродными диаманами известны аналогичные структуры из гексагонального нитрида бора (BN), а также фторированные диаманы (GrF), у которых поверхность допирована не атомами водорода, а атомами фтора.

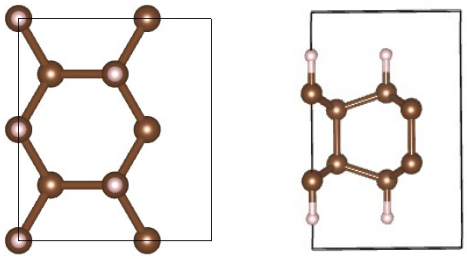


Рис. 1. Элементарная ячейка традиционного диамана GrH (слева – вид сверху, справа – вид сборку).

В данной работе проведено детальное теоретическое исследование электронных характеристик (зонная структура, плотность числа электронных состояний, эффективная масса электронов и дырок в Г-точке, зависимость коэффициента прохождения от энергии электронов) различных диаманов (GrH, BNH, GrF). Определено влияние механических деформаций растяжения и сжатия вдоль различных осей на ширину запрещенной зоны E_g рассматриваемых структур. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности в базисе плоских волн с использованием программы Quantum Espresso версии 7.3 [2]. Функционал PBE обыкновенно занижает величину ширины запрещенной зоны, поэтому для определения E_g также применялся гибридный функционал HSE. В результате расчетов установлено, что все рассматриваемые структуры являются полупроводниками: ширина запрещенной зоны GrH составляет 2.89 (3.78) эВ (в скобках указано значение, полученное с использованием функционала HSE), для бор-нитридного диамана (BNH) E_g = 1.31 (2.23) эВ, для диамана GrF E_g = 4.06 (5.67) эВ. Показано, что механические деформации растяжения и сжатия (в пределах 6% от равновесной конфигурации) позволяют достаточно существенно изменять ширину запрещенной зоны, что предоставляет возможность управлять электронными свойствами. Максимальное изменение ширины запрещенной зоны достигает 50% от соответствующего значения в отсутствии механических деформаций.

Также в настоящей работе исследуется возможность реализации эффекта электронного резонансного туннелирования в латеральных диаманоподобных гетероструктурах. Простейшим вариантом, в котором возможно наблюдение эффектов резонансного туннелирования, является двухбарьерная гетероструктура (см. рис. 2). Формирование потенциальных барьеров в зоне проводимости происходит за счет чередования слоев с различной шириной запрещенной зоны. В данной работе рассматриваются латеральные гетероструктуры на основе GrH/BNH и GrH/GrF.

Расчеты разрыва зон на гетеропереходах, которые позволяют определить высоты потенциальных барьеров в резонансно-туннельных наноструктурах, проводились в теории функционала плотности по методике, описанной в работе [3]. Определенные из расчетов в рамках теории функционала плотности параметры (величина разрыва зоны проводимости на гетерогранице, эффективные массы в Г точке) использовались для нахождения особенностей статических вольтамперных характеристик резонансно-туннельных диаманободобных латеральных гетероструктур в зависимости от толщины барьеров и квантовой ямы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00179.

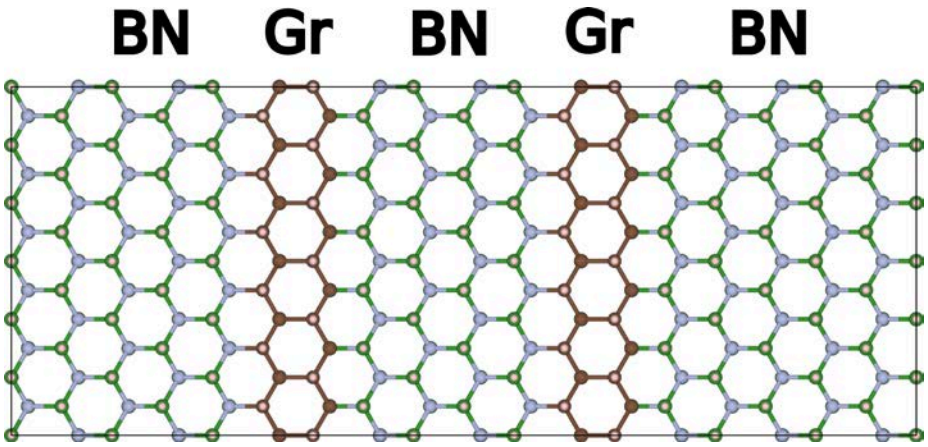


Рис. 2. Двухбарьерная гетероструктура, образованная BNH/GrH. Потенциальные барьеры для электронов проводимости образованы GrH диаманом.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Chernozatonskii, K. P. Katin, V. A. Demin, M. M. Maslov. Moiré diamanes based on the hydrogenated or fluorinated twisted bigraphene: The features of atomic and electronic structures, Raman and infrared spectra // Applied Surface Science. 2021. V. 537. P. 148011
2. P Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 465901
3. H.-P. Komsa, E. Arola, E. Larkins, T. T. Rantala. Band offset determination of the GaAs/GaAsN interface using the density functional theory method // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 315004.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ КОМПАКТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОЛИТНЫХ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Соловцова О.В., Чугаев С.С, Шелякин И.Д., Школин А.В.

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

s-grinchenko@mail.ru

Технология сжиженного природного газа (СПГ), на данный момент, является наиболее энергоэффективным способом хранения природного газа. Однако эксплуатация систем СПГ сопряжена с некоторыми недостатками. Вследствие того, что хранение СПГ проводят при криогенных температурах (111-120 К), происходит непрерывное образование паровой фазы СПГ, что требует наличия дополнительных систем защиты от отпарных газов. При отсутствии потребителя или поста рекуперации излишнюю паровую фазу СПГ сбрасывают в атмосферу или сжигают на факеле, что приводит к потере энергоресурса, а также повышению выбросов в атмосферу [1].

Одним из потенциальных решений вышеописанных проблем может стать технология адсорбционного улавливания паров СПГ (АСПГ). Данная технология позволяет не только сохранять ценный энергоресурс, но и повысить безопасность таких систем. При этом, хранение при докритических температурах метана позволяет в значительной мере повысить объемную емкость данных систем за счет эффекта капиллярной конденсации адсорбата в мезопорах. В связи с чем наиболее перспективными для систем АСПГ представляются адсорбенты с развитой мезопористой структурой [2].

Важнейшей характеристикой, влияющей на объемную емкость адсорбционных систем хранения, является насыпная плотность адсорбента. Как правило, высокоактивные угли получемые путем химической или физической активации имеют порошкообразный вид и низкие значения насыпной плотности, что приводит не только к снижению объемной емкости, но и к дополнительным трудностям при работе с подобными материалами (пылеобразование, высокие гидродинамические сопротивления и т.д.). Куда более предпочтительными для промышленного использования являются адсорбенты, имеющие форму гранул или монолитов.

Целью работы является получение высокоактивных микро-мезопористых монолитных адсорбентов для систем хранения паров СПГ.

С помощью двухступенчатой химической активации были получены порошкообразные микро-мезопристые активные угли ES-1M и S-1M. С целью повышения насыпной плотности полученных образцов проводили процедуру компактирования со связующим. Для компактирования использовался метод одноосного механического прессования в матрице. Оптимизацию режимов компактирования проводили путем варьирования типа связующего, а также методики компактирования.

В качестве связующих веществ были выбраны полигидроксисоединения с высокой адгезионной силой в жидкой форме, что облегчает гомогенизацию смесей:

- 5 % водный раствор латекса типа СКС (**L**);
- 5 % водный раствор поливинилового спирта (**P**);
- 1 % водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (**CMC**).

Смесь для компактирования готовили путем тщательной гомогенизации отмеренного количества угля с водными растворами связующих, требуемой концентрации. Формовочной смесью наполняли цилиндрическую прессформу (матрицу), которую затем помещали в гидравлический пресс.

Компактирование образцов проводили в 3 режимах:

- “Холодное” компактирование (**СС**) проводили при комнатной температуре и давлении до 50 МПа
- Горячее компактирование (**НС**) проводили в специальной нагреваемой пресс-форме, при этом образец нагревали до температуры 120 °С, подавали давление 50 МПа и выдерживали при этой температуре и давлении 120 минут
- При использовании ступенчатого горячего компактирования (**SHC**) нагрев и давление повышали постепенно в три ступени:
    1. P = 25 МПа, 80 °С, выдержка 30 минут;
    2. P = 50 МПа, 110 °С, выдержка 60 минут;
    3. P = 70 МПа, 120 °С, выдержка 120 минут.

Характеристики пористой структуры адсорбентов до и после компактирования определяли по изотерме стандартного пара азота при 77 K. Измерения выполняли на анализаторе пористой структуры Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США).

Таблица 1

Структурные характеристики компактированных адсорбентов

	W_0 [см^3/г]	D_0 [нм]	S_{BET} [м^2/г]	W_S [см^3/г]	W_{ME} [см^3/г]	S_{ME} [м^2/г]	d [кг/м^3]
S-1M	0.82	1.36	2380	1.74	0.92	800	50
S-1M-L-CC	0.39	1.28	1160	0.85	0.63	460	330
S-1M-P-CC	0.48	1.32	1420	0.97	0.49	360	300
S-1M-C-CC	0.50	1.32	1470	1.01	0.51	380	370
S-1M-L-HC	0.48	1.30	1410	0.95	0.47	330	450
S-1M-P-HC	0.48	1.32	1410	0.95	0.47	340	460
S-1M-C-HC	0.51	1.30	1490	1.01	0.50	380	510
ES-1M	1.01	1.46	2860	3.02	2.01	1550	90
ES-1M-C-CC	0.71	1.36	2100	2.12	1.41	1150	210
ES-1M-C-SHC	0.72	1.36	2110	2.05	1.33	1150	370

Примечание: W_0 – удельный объем микропор; D_0 – диаметр микропор; S_{BET} –удельная поверхность по БЭТ; W_S – суммарный объем пор; W_{ME} – удельный объем мезопор; S_{ME} – удельная поверхность мезопор, d – насыпная плотность.

Как показано в таблице 1 наибольшим суммарным объемом пор обладают образцы ES-1M с использованием в качестве связующего **С** (ES-1M-C-CC и ES-1M-C-SHC), 2,12 и 2,05 см3/г соответственно. Наилучшие компактированные образцы были получены с использованием в качестве связующего С, горячего (HF) и горячего-ступенчатого (SHF) компактирования. Так, плотность образца ES-1M-C-SHF выросла более чем в 4 раза (с 90 до 370 кг/м3) по сравнению с исходным ES-1M, при этом снижение объема пор и удельной площади поверхности по BET не превысило 30%. Плотность компактированного образца S-1M-C-HF составила 510 кг/м3, что в 10 раз превышает плотность исходного порошкообразного адсорбента S-1M (50 кг/м3).

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Майорец М., Симонов К. Сжиженный Газ - Будущее Мировой Энергетики М.: Альпина Паблишер, 2013 С. 360.
2. Roszak E. A., Chorowski M. Advances In Cryogenic Engineering. 2012. P. 1771-1778.

ОСОБЕННОСТИ ГРУППОВОГО MPECVD РОСТА МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА

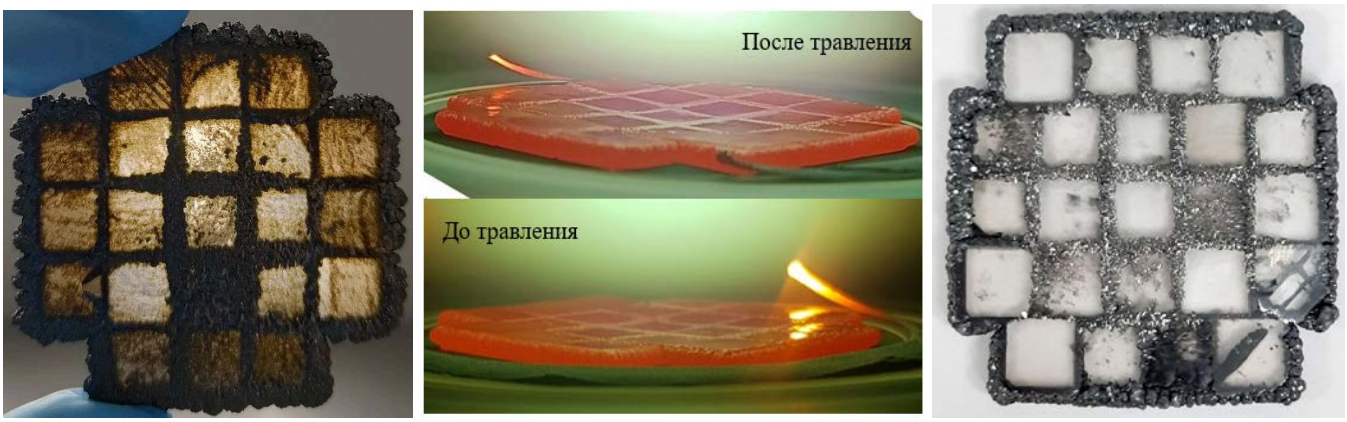
Альбетьярова К.М.[1], Губина К.А.[1], Кулёва А.Г.[1], Санников И.О.[1]

[1] НИТУ МИСИС, г. Москва

kalbietiarova@mail.ru

Несмотря на большие успехи в развитии области CVD-алмаза для применения в ювелирном деле до сих пор существует ряд неразрешенных проблем, к которым в том числе относится нарастание поликристаллических осаждений на молибденовой оснастке, их последующее отслоение и вхождение в плазму, что негативно влияет на ее параметры и условия роста монокристалла алмаза [1-3]. Наиболее серьезно это проявляется во время длительного группового синтеза, когда плазма должна быть достаточно широкой, чтобы покрывать всю площадь, занимаемую затравками. Цвет и качество синтезируемых на них кристаллов ухудшаются после образования таких антенно-подобных структур, что продемонстрировано на рисунке 1 (а, б). В сложившейся практике основным подходом в решении данной проблемы является прерывание синтеза с целью механического удаления наростов и последующий перезапуск. Однако, это неминуемо влечет за собой загрязнение ростовой поверхности и, как следствие, образование характерных темных полос в объеме кристалла, также влияющих на его качественные показатели. Поэтому необходимо подобрать и апробировать иные методы устранения таких поликристаллических осаждений.

В соответствии с данными, представленными в литературе, и фундаментальными закономерностями CVD-синтеза алмаза для исследования были выбраны следующие подходы: синтез с кислородом, кратковременное травление антенно-подобной структуры в кислороде, регулировка параметров плазмы (мощности, концентрации подаваемых газов), изменение конфигурации молибденовой оснастки.



а б в

Рис. 1. Алмазы, выращенные в синтезе в присутствии антенно-подобной структуры (а); вид антенно-подобной структуры до и после кратковременного травления в кислороде (б); алмазы, выращенные в синтезе без антенно-подобной структуры и без перезапуска (в)

Эксперименты проводились на установке WT1000v2 *Wonder Technologies LLC.*, предназначенной для группового MPECVD синтеза алмазов (2,45 ГГц, 6 кВ, подвижный столик). По мере роста кристаллов подвижный столик опускали для поддержания их температуры в диапазоне (900–1000) □C. В ростовых процессах с участием кислорода давление в камере реактора и мощность подаваемого СВЧ-излучения поддерживались в диапазонах (130–140) Торр и (5–6) кВт соответственно. Затравками служили подложки из монокристалла CVD-алмаза.

Итак, в синтезе с 0,6-% добавлением кислорода в газовую смесь время отрыва поликристаллического нароста от молибденовой накладки осталось практически таким же, однако, его дальнейший рост был существенно замедлен, что в свою очередь снизило степень

вхождения антенно-подобной структуры в плазму. Цвет полученного сырья улучшился, однако, было зафиксировано, отрицательно влияющее на качество алмаза, образование многочисленных поликристаллических включений в объеме кристаллов, что может быть обусловлено несбалансированностью рецептуры в этом случае. Следовательно, данный подход в решении обсуждаемой проблемы требует дополнительных исследований. Кратковременное же (5,5 ч) травление отслоившегося нароста в водородной плазме с 1-% содержанием кислорода и отключением подачи метана в камеру реактора на 142 ч синтеза существенно уменьшило объем и свечение антенно-подобной структуры. Однако, в последующие часы синтеза закономерно наблюдали вновь увеличение поликристаллического нароста до прежнего размера, что указывает на необходимость многократного повторения процедуры травления в рамках длительного ростового процесса. Каждая такая итерация сопряжена с рисками потери стабильности плазмы и падения частей антенно-подобной структуры на ростовую поверхность затравок. Кроме этого, качественные показатели синтезированных кристаллов в данном случае остались на низком уровне, характерного для стандартного синтеза в присутствии поликристаллического образования на молибденовой накладке.

В свою очередь, снижение подаваемой мощности СВЧ-излучения на (1-2) кВт от рабочего диапазона и изменение расположения молибденовых деталей относительно друг друга и плазменного шара в совокупности привели к положительному результату, в том числе и на периферийных образцах, что продемонстрировано на рисунке 1 (в). Суть модификации молибденовой конфигурации заключалась в размещении держателя значительно выше молибденовой накладки для посадки плазмы не на нее, как это происходит в случае формирования «колодца» или расположения их вровень, но на держатель, который должен оставаться выше накладки на всем протяжении опускания подвижного столика. Изменение концентрации метана в газовой смеси в пределах 30 % критически не влияло на цвет и качество получаемого сырья в данном случае. Дополнительно, была отмечена закономерность, заключающаяся в отсутствии поликристаллических осаждений и на самом держателе при использовании такого без ячеек и затравками толщиной от 300 мкм, что вероятно объясняется посадкой плазмы в большей степени на образцы, а не на держатель и коррелирует с результатами, приведенными в работе [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Хмельницкий Р.А. Введение в геммологию алмаза. М. 2021. 114 с.
2. Ren Y., Li X., Lv W. et al. Recent progress in homoepitaxial single-crystal diamond growth via MPCVD // J Mater Sci: Mater Electron. 2024. P. 524–544.
3. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y. Method to increase the thickness and quality of diamond layers using plasma chemical vapor deposition under (H, C, N, O) system // Diamond and Related Materials. 2020. P. 1–5.
4. Vikharev A.L., Lobaev M.A., Gorbachev A.M. et al. Investigation of homoepitaxial growth by microwave plasma CVD providing high growth rate and high quality of diamond simultaneously // Materials Today Communication. 2020. P. 1–10.

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОГО ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Гусева Е.П., Водолажский В.А, Ермакова Л.Э., Волкова А.В.

[1] Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

st106506@student.spbu.ru

В последнее годы наблюдается заметный рост ежегодных публикаций, посвященных применению детонационного наноалмаза (ДНА) в биомедицинских целях. Благодаря уникальной биосовместимости, флуоресцентным свойствам, возможности функционализации поверхности и самой низкой цитотоксичности среди других углеродных материалов наночастицы ДНА рассматриваются в качестве перспективных носителей в системах адресной доставки лекарств, контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) и маркеров для биомиджинга. При этом функциональные свойства гидрозолей ДНА определяются в первую очередь их агрегативной устойчивостью при изменении pH и солевого фона, а также исходной дисперсности.

В связи с этим в настоящей работе проведено теоретическое и экспериментальное исследование агрегативной устойчивости разбавленных водных золей положительно заряженного ДНА, приготовленных на основе коммерческого порошка ДНА (СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург, Россия), в зависимости от их дисперсности, концентрации и pH растворов хлорида натрия. Порошок ДНА был получен из исходного «сырца» термообработкой при температуре 650 °C в атмосфере аргона. В рамках данной работы были отработаны методики приготовления из одного и того же порошка ДНА золей различной дисперсности – относительно монодисперсного нанозоля, содержащего преимущественно наночастицы со средним размером 9 нм и небольшую фракцию агрегатов размером 50 нм, а также полидисперсного золя со средним размером агрегата основной фракции 45 нм и более крупной фракции (d > 100 нм) порядка 200 нм (по данным динамического рассеяния света (ДРС)).

Исследование структуры, морфологии и состава поверхности частиц ДНА было проведено методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа. Положение изоэлектрической точки для положительно заряженных частиц ДНА определено при pH 11.4. Методами турбидиметрии и ДРС для гидрозолей ДНА были найдены пороги коагуляции в растворах хлорида натрия при естественном значении pH. В рамках классической и расширенной теории ДЛФО проведен расчет энергии парного взаимодействия частиц ДНА для золей, содержащих преимущественно как первичные наночастицы, так и агрегаты этих наночастиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-23-00333.

Исследования проведены с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного центра Научного парка СПбГУ по направлению «Нанотехнологии», Ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Оптическое и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композиционных материалов».

НАНОРАЗМЕРНЫЕ АЛМАЗЫ С МНОЖЕСТВЕННЫМИ И ОДИНОЧНЫМИ ПРИМЕСНО-ВАКАНСИОННЫМИ ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИХ РОСТОВЫХ СИСТЕМ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Давыдов В.А.

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

e-mail: vdavydov@hppi.troitsk.ru

Получение наноразмерных алмазов с различными типами примесно-вакансионных MV (где M = N, Si, Ge, Sn, Pb) центров и заданными свойствами является актуальной задачей современного материаловедения в связи с появлением ряда квантово-физических и биомедицинских направлений использования этих материалов. На сегодняшний день предложено несколько методов синтеза наноалмазов с MV центрами [1]. В данной работе рассмотрены возможности получения различных размерных фракций алмазных материалов с множественными и одиночными MV центрами на основе индуцируемых высокими давлениями и температурами превращений гетероорганических ростовых систем.

Целью работы являлось изучение особенностей образования и свойств примесно-вакансионных центров окраски в наноалмазах, полученных в результате термических превращений при высоких давлениях углеводородных гетероорганических ростовых систем, не содержащих традиционных металлов-катализаторов. Исследования выполнены на примере наноалмазов с множественными и одиночными отрицательно заряженными SiV^- оптическими центрами, полученных при высоких давлениях и температурах в трехкомпонентной ростовой системе на основе гомогенных смесей нафталина ($C_{10}H_8$), фторированного графита ($CF_{1.1}$) и тетракмс(триметилсилил)силана ($C_{12}H_{36}Si_5$) с различным содержанием кремнийорганического компонента. Синтез проводился на аппарате высокого давления типа «Тороид» при давлении 8.0 ГПа, температурах 1300-1400°C, временах изотермической выдержки 1-10 секунд. Полученные материалы, как правило, представляли собой смеси нано-, субмикро- и микроразмерных фракций алмаза, относительное содержание которых в продуктах синтеза варьировалось в зависимости от исходного состава ростовой смеси и параметров её обработки.

На первом этапе на основе сравнительного изучения спектров упругого рассеяния света, несущих информацию о размерах отдельной частице алмаза, и спектров фотолюминесценции этих частиц определена зависимость интенсивности фотолюминесценции SiV^- центров от размера частиц алмаза в диапазоне 50-160 нм, полученных в ростовых системах с высоким содержанием кремния. В отличие от интуитивного ожидания, что интенсивность фотолюминесценции будет возрастать пропорционально объёму частиц алмаза, т.е. третьей степени размера (d^3), оказалось, что экспериментальная зависимость интенсивности фотолюминесценции от «диаметра» алмазной частицы, определенная на массиве в 300 наноалмазов, пропорциональна «d» в степени 5.8 ± 0.2 [2]. Данный факт свидетельствует о том, что распределение SiV^- центров в наноалмазах является неоднородным, т.е. средняя концентрация SiV^- центров, определяемая как отношение общего числа центров в частице к ее объему, возрастает с ростом размера алмаза. Соответственно, локальная концентрация SiV^- центров возрастает по мере увеличения расстояния от центра частицы. В работе предложено качественное объяснение полученной экспериментальной зависимости. Причиной такого распределения центров окраски является то, что в отличие от NV центров, образование SiV^- центров по двухстадийной схеме, включающей внедрение атома примеси в решетку алмаза в позицию замещения атома углерода и последующее спаривание внедренного атома с подвижной вакансией, оказывается энергетически очень невыгодным. Поэтому образование SiV^- центра, как акт спаривания одиночного кремниевого дефекта с вакансией, в основном, является одностадийным процессом, происходящим непосредственно на поверхности растущего алмаза. Как результат, скорость образования SiV^- центров становится пропорциональной площади поверхности частицы или квадрату линейного размера.

Существенное влияние на характер зависимости интенсивности фотолюминесценции точечных дефектов от размера частицы алмаза оказывает и электродинамический фактор (B_e).

Снижение содержание кремния в составе исходной ростовой смеси позволяет варьировать относительное содержание наноалмазов с одиночными и множественными SiV^- центрами в продуктах синтеза. Поэтому в работе также исследовано влияние размера наноалмаза на фотофизические свойства одиночных SiV^- центров. При этом был обнаружен необычно большой голубой сдвиг спектра фотолюминесценции части одиночных SiV^- центров, проинтерпретированный как гигантский лэмбовский сдвиг [3]. Поскольку величины наблюдаемых сдвигов зависят от степени близости SiV^- центра к поверхности алмаза, они могут стать эффективным спектроскопическим инструментом определения положения центра окраски в наноалмазе с высоким пространственным разрешением. Методами спектроскопии спектрального и временного разрешения в работе исследовано влияние размера алмазной частицы на скорость фотолюминесценции одиночного SiV^- центра и ширину бесфононной линии спектра фотолюминесценции.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sahoo S., Davydov V.A., Agafonov V., Bogdanov S.I. Hybrid quantum nanophotonic devices with color centers in nanodiamonds // Opt. Mater. Express. 2023. V.13(1). P. 191-217.
2. Plakhotnik T., Duka T., Davydov V.A., Agafonov V.N. Formation of SiV centers by doping in bottom-up grown HPHT nanodiamonds and its implication for optical nanosensig // Diamond and Related Materials. 2023. V. 139. P. 1103363.
3. Bézard M., Babaze A., Mindarava Y., Blinder R., Davydov V.A., Agafonov V., Esteban R., Tamarat P., Aizpurua J., Jelezko F., Lounis B. Giant Quantum Electrodynamic Effects on Single SiV Color Centers in Nanosized Diamonds // ACS Nano. 2024. V.18(8). P. 6406–6412.

СТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Данилов Е.А.[1], Самойлов В.М.[1]

[1] АО «НИИграфит», Москва

danilovegor1@gmail.com

В настоящее время интенсивно ведутся разработки новых композиционных материалов (КМ) на основе углеродных волокон (УВ), что связано с высочайшими значениями их удельных прочностных свойств, тепло- и термостойкости, низкими теплоемкостью и коэффициентом термического расширения. КМ с полимерными, керамическими, металлическими и углеродными матрицами часто применяются в составе теплонагруженных узлов, в связи с чем при проектировании изделий необходимо иметь достоверные оценки теплофизических свойств УВ. Уникальной особенностью данного класса материалов является высокая чувствительность структуры и свойств к особенностям исходного полимерного волокна и температурно-временным параметрам технологических режимов. Это позволяет получать как УВ, являющиеся прекрасными теплоизоляционными материалами, сохраняющими практически постоянное значение теплопроводности вплоть до верхней предельной температуры эксплуатации, так и УВ с теплопроводностью более 600 Вт/м·К.

Экспериментальное определение теплопроводности УВ, типичный диаметр филаментов которых составляет всего 6-20 мкм, представляет значительные экспериментальные сложности. Напротив, измерение физико-механических и структурных характеристик УВ, а также удельного электросопротивления (УЭС) проводится хорошо разработанными, легко реализуемыми экспериментально и давно стандартизованными методами. Поскольку перенос тепла в УВ осуществляется преимущественно по фононному механизму, их теплопроводность должна в значительной мере определяться особенностями кристаллической структуры УВ и коррелировать со структурно-зависимыми характеристиками. Поиск данных взаимосвязей открывает возможности адекватной и достаточно точной оценки теплопроводности из данных, которые легко определяются из эксперимента, что и составляло цель данной работы.

В качестве исходных данных для анализа использовали надежные характеристики, приведенные в работах [1-8], часть структурных данных получали экспериментально.

Анализ зависимости теплопроводности для известных марок УВ от модуля упругости показал, что поправка на пористость волокна позволяет заметно повысить качество корреляции, при этом полученная зависимость хорошо описывает данные для УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН) и мезофазных пеков, причем зависимость описывает и свойства монокристалла графита. Проверка полученного соотношения для известных марок УВ (ПАН УВ марок Т300, Т700, М40J, пековые УВ марки Р100), а также динамики роста теплопроводности с повышением температуры термообработки) позволяет утверждать, что найденная корреляция обеспечивает точность оценки теплопроводности около 5%, что улучшает получаемые оценки даже в сравнении с прямым экспериментальным определением (типичные погрешности 10-12%).

Для УВ на основе вискозы литературные данные по оценке теплопроводности единичны, в связи с чем полученная зависимость распространена и на них. Полученные данные хорошо сходятся с измеренным массивом значений, что позволяет использовать их для оценки серийно производимых УВ на основе вискозы.

В работе рассмотрены структурные факторы, определяющие теплопроводность УВ, в частности, степень совершенства кристаллической структуры и микротекстурированность. В результате показано, что при повышении модуля упругости УВ от 250 до 550 ГПа, рост теплопроводности УВ до 10-150 Вт/м·К определяется главным образом повышением степени совершенства кристаллической структуры (размерами и параметрами кристаллической решетки).

Однако при дальнейшем росте модуля упругости УВ, в области значений модуля более 600 ГПа, влияние кристаллографических параметров уменьшается, и более значимым фактором, определяющим рост теплопроводности УВ, становится микротекстурированность (степень ориентации кристаллитов относительно оси волокна). В максимальной степени этот эффект проявляется для сверхвысокомодульных УВ на основе мезофазных пеков, когда модуль упругости увеличивается от 600 до 980 ГПа, а теплопроводность - от 200 до 980 Вт/ м·К, при этом и рост как модуля упругости, так и теплопроводности УВ обусловлены, главным образом, одним фактором: снижением средних углов разориентации кристаллитов относительно оси УВ, т.е. повышением микротекстурированности, при незначительных изменениях размеров кристаллитов.

Установлено, что аналогичные факторы определяют и электропроводность УВ, что может свидетельствовать о фундаментальной связи данных свойств, несмотря на отличия в механизмах явлений переноса тепла и заряда. Несмотря на то, что вид зависимости в координатах закона Видемана-Франца (рис. 1а) для УВ заметно отличается от такового для металлов, число Лоренца остается примерно постоянным для всех серийно производимых УВ (рис.1б), а зависимости тепло- и электропроводности от различных структурных факторов (средний размер кристаллитов, модуль Юнга, микротекстурированность, длина свободного пробега фононов в продольном направлении) оказываются качественно идентичными.

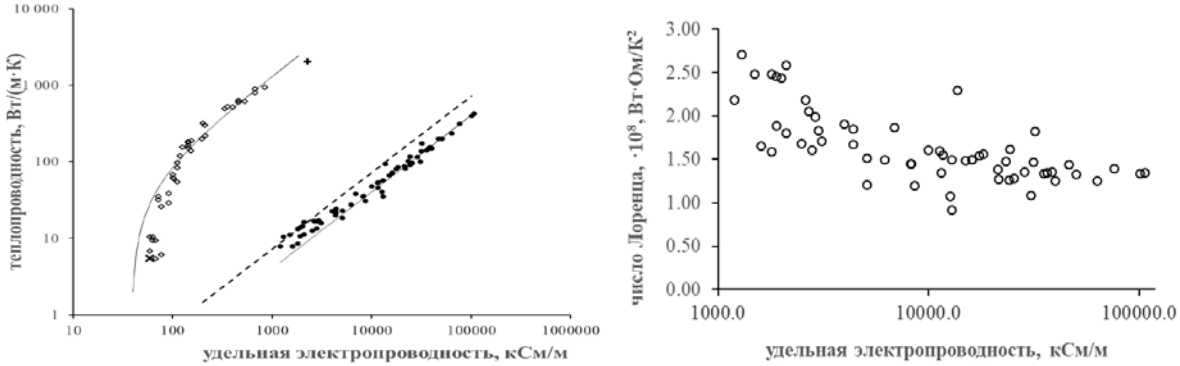


Рис. 1. Данные по соотношению тепло- и электропроводности (298,15 К) для чистых металлов (●) и УВ (○). Для справки показаны данные для монокристалла графита в направлении базальной плоскости (+) и по нормали к ней (×). Штриховой линией нанесен классический вид закона Видемана-Франца для значения числа Лоренца L_0=2,44·10^{-8} Вт·Ом/К^2 (а); зависимость числа Лоренца от удельной электропроводности УВ (б)

Таким образом, несмотря на относительно небольшой вклад электронного механизма в величину теплопроводности УВ (число Лоренца превышает характерное для металлов в среднем в 166 раз), формирование величин тепло- и электропроводности для всех типов УВ можно связать с одинаковыми структурными факторами (в первую очередь, микротекстурированность для свервысокомодульных УВ и размеры кристаллитов для остальных типов).

Результаты работы предназначены для развития представлений о формировании структуры УВ, а также для проведения корректной экспресс-оценки величины их теплопроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morgan P. Carbon fibers and their composites. Boca Raton: CRC Press. 2005. 1200 c.
2. Frank E., Steudle L.M., Ingildeev D. et al. Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties // Angewandte Chemie International Edition. 2014. 53(21). P. 5262–5298.
3. Emmerich F.G. Young’s modulus, thermal conductivity, electrical resistivity and coefficient of thermal expansion of mesophase pitch-based carbon fibers // Carbon. 2014. 79. P. 274–293.
4. Newcomb B.A. Processing, structure, and properties of carbon fibers // Composites: Part A. 2016. 91. P. 262-282.
5. Newcomb B.A., Chae H.G. The properties of carbon fibers. In: Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres. Amsterdam: Elsevier. 2018. 1052 c.
6. Jeon Y.-P., Alway-Cooper R. et al. Carbon Fibers. Handbook of Advanced Ceramics-materials, Applications, Processing and Properties. Waltham: Academic Press. 2013. 1258 c.

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Данилов Е.А.[1], Самойлов В.М.[1], Находнова А.В.[1], Елисеева К.Ю.[1,2]

[1] АО «НИИграфит», Москва
[2] РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

danilovegor1@gmail.com

Графен и родственные ему материалы, включая малослойные графеновые частицы (МГЧ), является одним из наиболее активно исследуемым материалов широкого класса углеродных наночастиц. Высокий интерес к графену связан с его уникальными электронными свойствами, а также возможностями создания масштабируемых технологий его получения на основе недефицитного сырья – природного графита и углеродсодержащих газов, без необходимости разработки и использования дорогостоящих наноструктурированных катализаторов.

Среди современных масштабируемых методов получения графена выделяется метод прямой жидкофазной эксфолиации графита в водных средах в присутствии ПАВ и жидких органических соединениях под действием ультразвука. Метод позволяет получить суспензии МГЧ в одну стадию в отсутствие необходимости применения сильных химических окислителей и восстановителей [1]. Вместе с тем, структура и выход МГЧ крайне существенно зависят от природы исходного углеродного материала и дисперсионной среды, концентрации, способа подвода, мощности и длительности ультразвукового воздействия [2].

В предыдущих работах авторов [3, 4] установлено, что использование природного графита позволяет получить суспензии крупных МГЧ, наиболее востребованных в целевых областях применения. При этом, поскольку суспензии МГЧ подвержены седиментации (средний размер частиц 1-2 мкм), а также для эффективного снижения сдвиговой прочности между графеновыми плоскостями в процессе проведения обработки в водных средах необходимо применять ПАВ, причем наибольшей эффективностью отличаются неионные фторсодержащие соединения.

Влиянию параметров мощности ультразвука на протекание процесса посвящено относительно немного работ [5]. Установлено, что максимизация плотности мощности ультразвукового излучателя приводит к повышению выхода МГЧ и электропроводности суспензии [6].

Измеренное значение поверхностной энергии МГЧ 48,4 мДж/м^2 [7] позволяет провести сравнительную оценку пригодности органических сред и растворов ПАВ для повышения процесса эксфолиации с точки зрения минимизации межфазного натяжения в суспензии. Вывод о перспективности этиленгликоля (ЭГ) в качестве возможной недорогой эффективной среды для проведения процесса эксфолиации в широком интервале концентраций суспензий (0,1-20 мг/мл) подтвержден экспериментальными данными по размерам частиц, удельной электропроводности суспензии и структуре МГЧ, стабильности суспензий [8], при этом центрифугирование позволяет получать оптически прозрачные суспензии с выходом МГЧ до 10 масс.% (выход оценивался по сравнительным результатам гравиметрического определения и оптического анализа концентрации) [9]. Эффективность эксфолиации в среде ЭГ оказалась заметно выше по сравнению с диэтиленгликолем, N-метилпирролидоном и водными растворами ПАВ.

Поскольку каждая группа методов получения материалов семейства графена приводит к появлению определенной специфики структуры частиц, развитие метода прямой ультразвуковой эксфолиации МГЧ неразрывно связано с разработкой способов их применения в составе композиционных материалов и элементов устройств.

Поскольку МГЧ в виде суспензий представляют собой материал с довольно широким распределением частиц по размерам и количеству слоев; кроме того, в суспензиях всегда присутствуют частицы неизмельченного и переизмельченного графита, - области их применения связаны, в первую очередь, с изготовлением композиционных материалов, а также изготовлением

чернил и пленок, предназначенных для изготовления элементов печатных плат аддитивными методами, сенсорных технологий, прозрачных электродов [1-4].

По результатам исследования сравнительного влияния природного графита и МГЧ на теплофизические свойства полимерных пленок с матрицей поливинилиденфторида и силоксанового эластомера установлено, что МГЧ, имеющие повышенную анизометричность частиц, обеспечивают эффективное регулирование анизотропии теплопроводности композиционных материалов на их основе. Их использование, в частности, позволяет до 50-100% повысить теплопроводность в плоскости пленки, что является несомненно желательным эффектом при применении подобных пленок в качестве термопрокладок, используемых для теплопрассева в различных электронных устройствах, поскольку распределение температурных градиентов, возникающих вследствие локальных перегревов, является наиболее актуальной задачей с точки зрения обеспечения надежной работы сложных электронных схем.

В качестве другой актуальной области применения разрабатываемых материалов приведен опыт изготовления пленок на основе МГЧ. Показано, что применение методов аэрозольного напыления и модифицированного метода Ленгмюра-Блоджетт позволяет изготавливать электропроводящие пленки с поверхностным сопротивлением менее 200 Ом/кв., при этом пропускание их в видимой области спектра составляет более 85%.

Таким образом, в докладе сделано обобщение работы авторов, посвященной разработке процессов получения МГЧ с использованием прямой ультразвуковой эксфолиации в водных растворах ПАВ и органических средах; также описан опыт применения МГЧ при разработке новых материалов для удовлетворения возрастающих требований электронной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stafford J., Patapas A., Uzo N. et al. Towards scale-up of graphene production via nonoxidizing liquid exfoliation methods // AIChE Journal. 2018. 64(9). P.3246–3246.
2. Xu Y., Cao H., Xue Y. et al. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques and Challenges // Nanomaterials. 2018. 8. P.942.
3. 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.
4. Samoilov V.M., Nikolaeva A.V., Danilov E.A. et al. Preparation of aqueous graphene suspensions by ultrasonication in the presence of a fluorine-containing surfactant // Inorganic Materials. 2015. 51(2). P.98-105.
5. Silva L.I., Mirabella D.A., Pablo Tomba J. et al. Optimizing graphene production in ultrasonic devices // Ultrasonics. 2020. 100. P.105989.
6. Находнова А.В., Данилов Е.А., Гончарова Н.Н. и др. Влияние формы ультразвукового излучателя на интенсивность измельчения естественного графита в водной среде // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2022. 65(7). С.115-121.
7. Danilov E.A., Samoilov V.M. Influence of dispersion medium on thermodynamic parameters of natural graphite exfoliation for manufacturing graphene-based suspensions // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2023. 8(1). P.21-29.
8. Данилов Е.А., Самойлов В.М., Калякин Т.С. и др. Свойства суспензий малослойных графеновых частиц, полученных прямой эксфолиацией природного графита в многатомных спиртах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. 22(4). С.453-465.
9. Kalyakin T.S., Danilov E.A. optical extinction and electrical conductivity measurements as express techniques to estimate concentrations of graphene suspensions // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 2023. 16(S3.1). P.248-253.
10. Danilov E.A., Samoilov V.M., Dmitrieva V.S. et al. Manufacturing transparent conducting films based on directly exfoliated graphene particles via Langmuir–Blodgett technique // Inorganic Materials: Applied Research. 2018. 9(5). P.794-802.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Дивицкая Д.А.[1], Иванов А.В.[1], Максимова Н.В.[1], Авдеев В.В.[1]

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

divitskayadasha@gmail.com

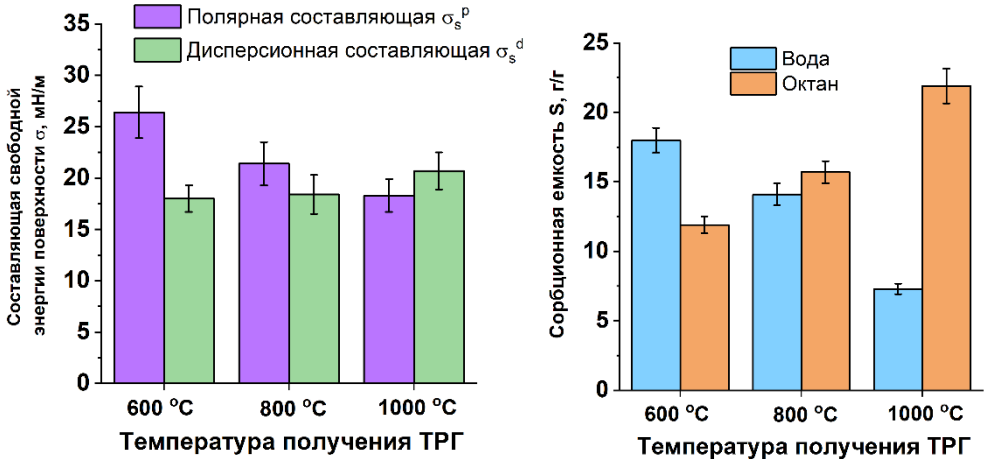
Проблема нефтяных разливов при транспортировке и эксплуатации остаётся крайне актуальной. Одним из методов очистки водной поверхности от нефтяного загрязнения является сорбционная очистка, которая дополняет механические способы устранения загрязнений. Среди доступных сорбентов нефти выделяются углеродные материалы, особенно сорбенты на основе терморасширенного графита (ТРГ). Этот материал сочетает в себе преимущества как неорганических, так и полимерных сорбентов, обладая высокой сорбционной ёмкостью для нефти и углеводородов, отличной плавучестью, термической устойчивостью, негорючестью и экологичностью. Важным свойством ТРГ является его гидрофобность, которая препятствует сорбции и диффузии воды в порах материала, что повышает селективность в улавливании неполярных углеводородов с водной поверхности. [1]

Процесс получения терморасширенного графита включает в себя синтез интеркалированных соединений графита (ИСГ), окисленного графита и его последующее терморасширение. Температура, при которой производится терморасширенный графит, значительно влияет на его структуру и сорбционные характеристики, такие как сорбционная емкость и селективность в отношении воды и октана. [2]

Таким образом, цель данной работы заключалась в установлении взаимосвязи между процессом синтеза, сорбционными и поверхностными характеристиками ТРГ.

В ходе исследования было выявлено, что высокая смачиваемость водой связана с большой доступной краевой площадью поверхности, содержащей кислородные группы, что, в свою очередь, приводит к значительному влиянию полярной составляющей свободной поверхностной энергии на смачиваемость образца. Установлено, что при повышении температуры получения ТРГ происходит большая деструкция кислородных функциональных групп, что приводит к увеличению гидрофобности поверхности и снижению сорбционной емкости по отношению к воде.

Таким образом, присутствие кислородных групп в составе ТРГ, которое обусловлено условиями его получения, оказывает значительное влияние на сорбцию воды и селективность сорбции углеводородов с водной поверхности.



(а) (б)

Рис. 1. Влияние температуры получения ТРГ на (а) поверхностные свойства и (б) сорбционные свойства терморасширенного графита

ЛИТЕРАТУРА

1. Hou S, He S, Zhu T, et al (2021) Environment-friendly preparation of exfoliated graphite and functional graphite sheets // Journal of Materiomics 7:136–145. https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.06.009

2. Sorokina N. E., Khaskov M. A., Avdeev V. V., Nikol'skaya I. V. Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of KMnO4. // Russian Journal of General Chemistry. 2005. V. 75. № 2. P. 162–168.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДОБАВКОЙ НАНОПЛАСТИНОК ГРАФИТА

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

[1] УралНИИстром, Челябинск
[2] ООО «СИЛУР», Пермь

avdm@ya.ru

На основе терморасширенного графита (ТРГ) получают слоистый углерод-углеродный материал со свойствами конструкционного графита [1, 2, 3]. Нанопластинки графита используют как добавку в состав композиционных материалов для улучшения функциональных свойств, в настоящее время считается перспективной их добавка в состав бетона [4]. Эти материалы использовали для исследования характера упрочнения композиционных материалов нанопластинками графита.

Углерод-углеродный материал получали в результате распределения расплава каменноугольного пека (92% вес.) по стенкам сот ТРГ. Полученную смесь размалывали в шаровой мельнице и прессовали лабораторные заготовки, их обжигали и графитировали в условиях электродного производства. Прочность материала после обжига значительно выше, чем после графитации, кристаллическая структура пекового кокса соответствует трудно графитируемым коксам, см. табл. 1. Графитация пекового кокса снижает прочность материала. При этом кристаллическая структура и прочностные свойства графита стенок сот ТРГ сохраняются, но не сохраняют прочность композиционного материала. Слои пекового кокса имеют практически одинаковую толщину, что упрочняет материал [1, 3].

Таблица 1

Характеристика углерод-углеродного материала после термообработки

№№	Термообработка	$d_к$, г/см^3	$\sigma_{сж}$, МПа	d_{002}, кокс	d_{002}, ТРГ
1	Обжиг	1,52	130	0,36	0,337
2	Графитация	1,65	75	0,35	0,34

Для модификации цементного камня применяли нанопластинки производства «СИЛУР», полученные ультразвуковым диспергированием ТРГ в газовой среде, Технические условия ТУ 23.99.14–029–93978201–2022 «МАТЕРИАЛ ГРАФЕНОВЫЙ». В состав бетона нанопластинки добавляли на стадии перемешивания, лабораторные образцы в виде кубиков выдерживали стандартные 28 суток, и дополнительно отжигали при 800°С на воздухе. Добавка 0,06% от веса цемента нанопластинок приводит к упрочнению бетона, при большей и меньшей концентрациях эффект увеличения прочности не наблюдается, см. табл. 2. Выжигание нанопластинок сохраняет эффект упрочнения, что свидетельствует о структурировании цементного камня.

Таблица 2

Механические свойства образцов бетона с добавками нанопластинок

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

Нами проведен анализ характера упрочнения цементного камня через образование из нанопластинок графита однослойного покрытия на поверхности частиц порошка цемента. Это возможно при задании толщины нанопластинок ~5 нм [1], и при среднем диаметре частиц порошка цемента ~15 мк. При гидратации на поверхности нанопластинок образуются центры кристаллизации, и образуются слои из агрегатов кристаллогидратов. Они формируют каркасную структуру вокруг частиц цементного порошка, упрочняющую цементный камень. После выгорания нанопластинок упрочняющий эффект от модификации структуры цементного камня при величине добавки 0,06% сохраняется, см. табл.2. Увеличение или уменьшение величины добавки нанопластинок графита на порядок приводит к образованию пакетов нанопластинок или к далеко не полному покрытию поверхности частиц цементного порошка, и эффект упрочнения не наблюдается. Образование каркасных пластинчатых макроструктур в материале матрицы дополнительно упрочняет композиционные материалы, модифицированные нанопластинками графита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дмитриев А.В. Особенности микроструктуры углеродных материалов на основе каменноугольного пека, отвержденного на поверхности листочков ТРГ // ХТТ. 2013. № 6. С. 48 - 54.
2. Патент РФ № 2134656, 1999.
3. Дмитриев А.В., Шанина О.М., Кульницкий Б.А. Тонкая структура кокса из каменноугольного пека, окисленного на поверхности листочков пенографита // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2016. № 1. С. 149-156.
4. Krystek M. et al. High-Performance Graphene-Based Cementitious Composites // *Advanced Science.* 2019. № 6. 1801195.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОГО МАТЕРИАЛА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ВЛИЯНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТЕНИЙ В СТРЕССОВЫХ УСЛОВИЯХ

Дрягина А.А.[1], Пономарев К.О.[1]

[1] Тюменский государственный университет, г. Тюмень

a.a.driagina@utmn.ru

На сегодняшний день одной из значимых проблем является деградация земель, вследствие которой происходит значительное снижение продуктивности почвенной основы. Почвы становятся эродированными и засоленными, происходит потеря углерода и способности удерживать влагу. Всё это приводит к снижению плодородия и утрате сельскохозяйственной продукции. Одним из решений обозначенных проблем является внесение добавок, например, биоугля. Биоуголь – это углеродистый остаток биомассы, полученный путем пиролиза (термической деструкции в условиях ограниченного содержания кислорода) биомассы. Известно множество исследований, в которых говориться о положительном влиянии его использования в качестве мелиоранта на структуру почвы и урожайность растений [1]. Однако, мало информации, опубликованной в научных работах, о его влиянии на устойчивость растений в стрессовых условиях.

Поэтому целью работы являлось получение углеродистого материала с оценкой его влияния на устойчивость растений в условиях имитации засушливого периода.

Как известно [2], в результате внесения в пахотный слой биоугля увеличивается влагоемкость песчаной почвы (почти в 2 раза), что позволяет растениям дольше выживать в условиях засухи. Но биоугли в исследованиях преимущественно рассматривались из древесных отходов, например, из опилок или щепы [2]. В нашей работе в качестве биомассы использовалась кедровая скорлупа ореха. Углеродистый материал получен на разработанной лабораторной установке методом пиролиза при температуре 600 ℃.

В таблицах 1 и 2 представлены результаты определения у полученного биоугля текстурных характеристик и элементного состава.

Таблица 1

Текстурные характеристики биоугля

Биоуголь	pH	Площадь поверхности, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$	Диаметр пор, нм
Скорлупа кедрового ореха	8,34	195,9	0,149	3,05

Таблица 2

Элементный состав биоугля

Биоуголь	Зольность на сухую массу A, %	Элементный состав на сухую массу, %				
		C	H	N	S	O
Скорлупа кедрового ореха	1,82	88,89	2,21	0,41	0,01	6,66

Биоуголь вносился в дерново-подзолистую почву в концентрации 30 т/га. Для выращивания выбрана зерновая культура – яровая пшеница. На рисунке 1 представлено фотоизображение выращиваемой мягкой яровой пшеницы в почве контроле (а) и в почве с внесенным биоуглем (б) на 10 день имитируемой засухи (при повышении температуры, снижении влажности и прекращении полива), в фазу колошения. Эксперимент проведен в четырехкратной повторности.



а Б

Рис. 1. фотоизображение выращиваемой мягкой яровой пшеницы в почве контроле (а) и в почве с внесенным биоуглем (б)

Результаты эксперимента показали, что на 5 день имитируемой засухи в контрольном варианте 25% растений погибло, при этом на следующий день погибли оставшиеся 75% пшеницы. В варианте с биоуглем (30 т/га) на 5 день засушливого периода вся пшеница была в хорошем состоянии, на 6 день погибло 75%, и только на 7 день погибли оставшиеся 25%. Стоит отметить, что в период вегетации зарегистрировано отставание в развитии пшеницы, выращиваемой в контроле (без биоугля) – культура не дошла до фазы колошения к своему сроку, в отличии от варианта с внесенным биоуглем. Это говорит о том, что при внесении углеродистого остатка созревание культур происходит быстрее.

Предложена гипотеза о том, что внесение углеродистого остатка высокой концентрации (30 т/га) обеспечит более длительную устойчивость растений к стрессовым условиям по сравнению с меньшими концентрациями. Полученный в нашей работе углеродистый продукт пиролиза способен увеличить устойчивость растений к стрессовым условиям, но одновременно с тем необходимы дальнейшие исследования по изучению влияния концентрации добавки в почве на стрессоустойчивость, плодородие сельхозугодий и концентрацию углерода в атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания № FEWZ-2024-0013 (Научно-технические основы и прикладные решения ресурсоэффективной термической переработки органического сырья с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью для энергетической, металлургической и сельскохозяйственной отраслей).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пономарев К.О., Первушина А.Н., Коротаева К.С., Юртаев А.А., Петухов А.С., Табакаев Р.Б., Шаненков И.И. Влияние биоугля на развитие яровой пшеницы (Triticum aestivum L.) и кислотность дерново-подзолистой почвы в Западной Сибири // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2022. Вып. 113. С. 110-137.
2. Кулагина В. И. и др. Влияние внесения биоугля на водопроницаемость и влагоемкость почв разного гранулометрического состава // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. Т. 20. №. 11. С. 129-133.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕН–СОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С БОЛЬШОЙ ПЛОЩАДЬЮ ПОВЕРХНОСТИ

Евсеев З.И., Прокопьев А.Р., Дмитриев П.С., Лоскин Н.Н., Попов Д.Н., Винокуров П.В.

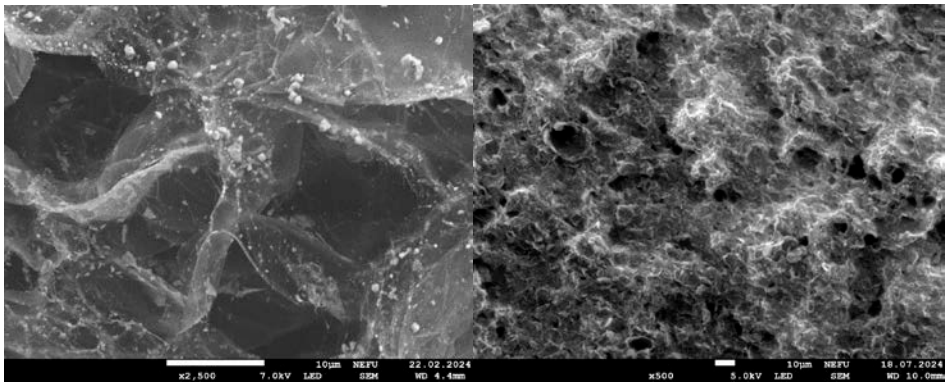
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Физико-технический институт, лаборатория «Дизайн-центр электроники «Север», г. Якутск

zakevseev@gmail.com

Вопросы разработки новых методов создания пористых углеродных материалов является актуальной темой исследований для применения в химических источниках тока и электрохимических суперконденсаторах [1]. Наиболее энергоемким процессом синтеза пористых углеродов является активация, где углерод-содержащий прекурсор обрабатывается при высоких температурах в специальной атмосфере [2]. В то же время, значительное развитие получили методы синтеза углеродных наноматериалов методом быстрого джоулева нагрева [3], в частности, для получения турбостратного графена [4].

В данной работе был получен пористый графен-содержащий материал методом активации быстрым джоулевым нагревом. Слабо окисленный графен (СОГ) был получен методом делокализованного электрохимического синтеза из кристаллического графитового порошка по методике, описанной в работе [5]. Для этого, графитовый порошок был помещен в концентрированный раствор серной кислоты, через объем которого, посредством платиновых электродов, подавался ток величиной 5 А. Процесс длился 5 ч при постоянном перемешивании. При этом графит окисляется образуются продукты интеркаляции графита, а также идет процесс эксфолиации графитовых слоев [5]. Полученный материал тщательно промывался и обрабатывался ультразвуком в течение 1 ч для образования водной дисперсии слабо окисленного графена. Получение СОГ было подтверждено исследованиями спектров комбинационного рассеяния света, растровой электронной микроскопией (РЭМ) (рис. 1 а), а также атомно-силовой микроскопией. Для исследования состава функциональных кислородных групп и процентного содержания кислорода применялись методы инфракрасной спектроскопии и энергодисперсионного элементного анализа (ЭДА).

Для дальнейшей активации полученная суспензия СОГ подвергалась лиофильной сушке для получения аэрогеля СОГ. Данный процесс необходим для избежания слипания отдельных графеновых чешуек. Полученный аэрогель обрабатывался быстрым джоулевым нагревом, по методике, описанной в предыдущей работе [6]. Разряд проходил в реакционной камере при напряжении 200 В в инертной атмосфере. Длительность разряда составила 30 мс, а энергия разряда – 15,3 кДж. Активированный СОГ (аСОГ) был исследован методом ЭДА и РЭМ (рис. 2 б). Удельная площадь поверхности была исследована методом Брунауэра-Эммета-Теллера и составила 1900 м^2/г после активации.



а б

Рис. 2. РЭМ изображение пленки СОГ (а);
пленки аСОГ после активации (б)

Разработанный метод синтеза пористых графен-содержащих материалов является масштабируемым, обладает малой энергоемкостью и может применяться в качестве электродов в химических источниках тока и электрохимических суперконденсаторах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FSRG-2022-011.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li B., Xiong H., Xiao Y. Progress on synthesis and applications of porous carbon materials // International Journal of Electrochemical Science. 2020. P. 1363–1377.
2. Heidarinejad Z. et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review // Environmental Chemistry Letters. 2020. P. 393–415.
3. Li J. et al. Recent advances in Joule-heating synthesis of functional nanomaterials for photo and electrocatalysis // PhotoMat. 2024.
4. Sun Z., Hu Y. H. Ultrafast, low-cost, and mass production of high-quality graphene // Angewandte Chemie International Edition. 2020. P. 9232–9234.
5. Zhang P. et al. Delocalized electrochemical exfoliation toward high-throughput fabrication of high-quality graphene // Chemical Engineering Journal. 2022. P. 131122.
6. Прокопьев А.Р., Неустроев Е.П., Лоскин, Н.Н. и др. Получение турбостратного графена из пластиковых отходов. Вестник Северо–Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. 2023. С. 33–41.

АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ УПЛОТНЁННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Бородина О.А.[1,2], Елецкий П.М.[1,2], Лебедева М.В.[1,2], Мозылева М.А.[1,2]

[1]Новосибирский государственный университет
[2]Институт катализа СО РАН, Новосибирск

o.borodina@g.nsu.ru

Суперконденсаторы (СК) – устройства для накопления энергии, занимающие промежуточное положение между конденсаторами и электрохимическими батареями. Они находят применение в качестве источников тока в электрических и гибридных транспортных средствах, а также микроэлектронике. Для накопления большего количества энергии в суперконденсаторах используют пористые электроды, и наиболее доступным материалом для их изготовления является активированный уголь (АУ).

Растительная биомасса – перспективный тип сырья для АУ. Особый интерес представляют косточки плодов и скорлупа орехов, обладающие повышенной плотностью и твёрдостью. Данные свойства могут наследоваться получаемыми АУ. Скорлупа кедрового ореха – отход промышленной заготовки, образующийся в значительных количествах на территории Сибири [1].

Ионные жидкости и органические растворители в качестве электролитов СК позволяют работать в более широком окне потенциалов (до 2.5-2.7 В для органических электролитов).

К материалам электродов СК на неводных электролитах предъявляются следующие требования: удельная поверхность по БЭТ более 1500 $м^2/г$, микро-мезопористая структура с высокой долей доступной для электролита поверхности [2]. Активация ортофосфорной кислотой позволяет достичь нужных текстурных характеристик и большего выхода, по сравнению подходами к активации с применением других активирующих агентов [3-4].

В результате была получена серия образцов АУ с выходом до 47% и $А_{БЭТ}$ до 2500 $м^2/г$. Образцы были охарактеризованы методами СЭМ, ПЭМ, РЭФС, также был проведён CHNS-анализ. Тестирование полученных АУ в качестве электродных материалов для СК в электролите 1 М $BMIMBF_4$/ацетонитрил показало, что электроемкость электродов зависит как от $А_{БЭТ}$, так и от размера пор, и достигает ~ 120 Ф/г при плотности тока разряжения 0,2 А/г.

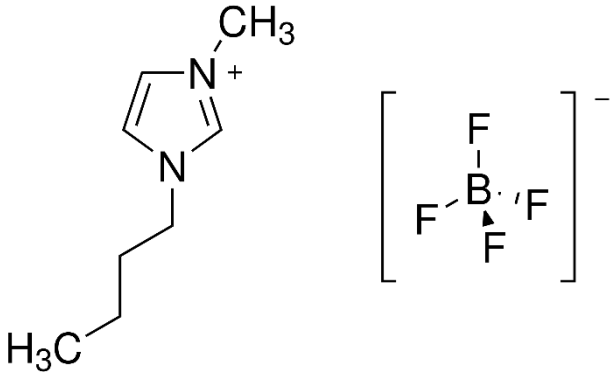


Рис. 1. Структурная формула ионной жидкости $BMIM\text{-}BF_4$

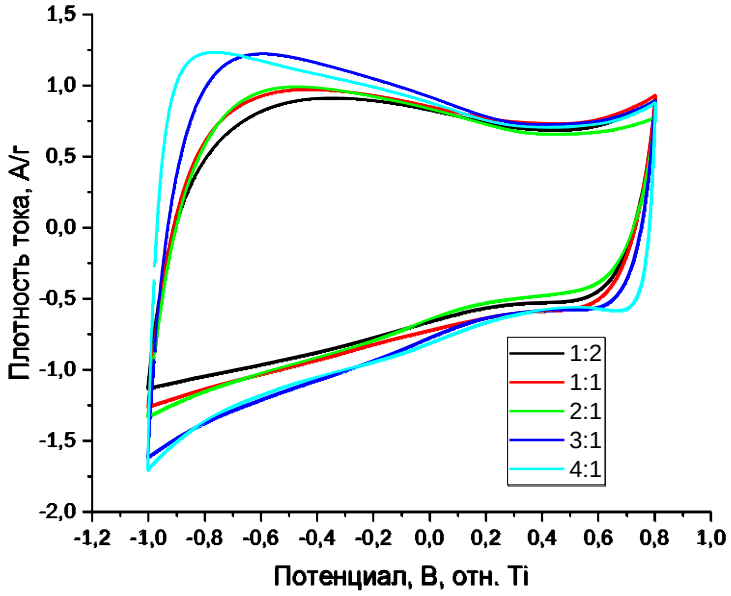


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые для серии образцов (варьирование соотношения количества H_3PO_4 к СКО)

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского Государственного Университета (проект № FSUS-2022-0022), а также для ФИЦ Института катализа СО РАН (проект № FWUR-2024-0038).

ЛИТЕРАТУРА

1. https://berekat.ru/info/articles/orekhi-2022-2023-proizvodstvo-predlozhenie-prognozy-kedrovye-i-gretskie-orekhi-pekan/

2. Yeletsky P. M., Lebedeva M. V, Yakovlev V. A. // Journal of Energy Storage. 2022. (50). P. 1–28.

3. Qin L. [и др.]. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. (866). P. 1–9.

4. Ma W. [и др.]. I // Electrochimica Acta. 2018. (266). P. 420–430.

ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ

Ельчанинова В.А., Вербец Д.Б., Находнова А.В., Маркова И.Ю.

АО «НИИграфит», Москва

ViAElchaninova@rosatom.ru

Конструкционные углеродные материалы (УМ) востребованы в современном авиа- и ракетостроении, космической технике, ветроэнергетике, автомобилестроении, производстве спортинвентаря [1]. При производстве таких материалов требуется высокотемпературная термообработка (ВТО) при температурах 1000 – 3000 °С в вакууме или инертной среде [2]. В этом диапазоне температур формируется графитовая кристаллическая решётка УМ, определяющая их физико-механические и теплофизические свойства [2,3]. Так же имеет значение равномерный прогрев обрабатываемого материала, что обеспечивает однородность структуры. Целью данной работы было оценить однородность кристаллической структуры УВ с различными ТТО при различных временах выдержки.

Исследования проводили на серийно выпускаемом ПАН-волокне производства ООО «СНВ», прошедшем окислительную термостабилизацию. ВТО проводили при температурах 1100 и 2800 °С в инертной среде с регулированием скорости протяжки. Измерения температуры осуществлялись оптическим пирометром ЭОП-66 при температурах от 800 до 3000 °С и вольфрам-рениевой термопарой (ТВР) при температурах до 2500 °С.

Первая серия образцов была получена путём непрерывной протяжки жгута окисленного ПАН-волокна через нагреватель печи ЭВП со скоростью 16 м/час при конечных температурах 1100 и 2800 °С. Для всех ТТО было рассчитано время прогрева УВ при каждой температуре в зависимости от профиля градиента температур нагревателя, определенного заранее [4].

Вторая серия образцов УВ была получена в стационарных условиях, на образцах жгутов окисленных ПАН-волокон, помещённых внутрь нагревателя модернизированной лабораторной печи Таммана. В дальнейшем волокна прошли ВТО при температурах 1100 и 2800 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 1 часа.

Для оценки структуры УВ исследовали распределение по сечение филамента УВ параметра I_D/I_G (интегральное отношение интенсивностей спектракльных линий D и G) рамановских. УМ, как правило, в спектре первого порядка показывают две полосы: G (1580 $см^{-1}$) и D (1360 $см^{-1}$). G соответствует идеальной графитовой колебательной моде и определятся колебаниями атомов в плоскости графеновых слоёв. Полоса D индуцируется неупорядоченными атомами углерода, локализующихся в области дефектов и периферии графеновых слоёв [5]. Полоса D отсутствует в монокристаллическом графите и увеличение её интенсивности принято считать результатом увеличения количества неупорядоченного или периферийного углерода [5].

Спектры снимали в диапазоне 700–3000 $см^{-1}$ с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw in Via Reflex. Длина волны возбуждающего лазерного излучения составляла 532нм, мощность излучения – 1 мВт, размеры пятна лазера – 0,5мкм. Методика исследования описана в работах [4-7]. Спектры получали с торцевой части филаментов на шлифах. Распределение параметра соотношения I_D/I_G по сечению филамента представлено на рис.1.

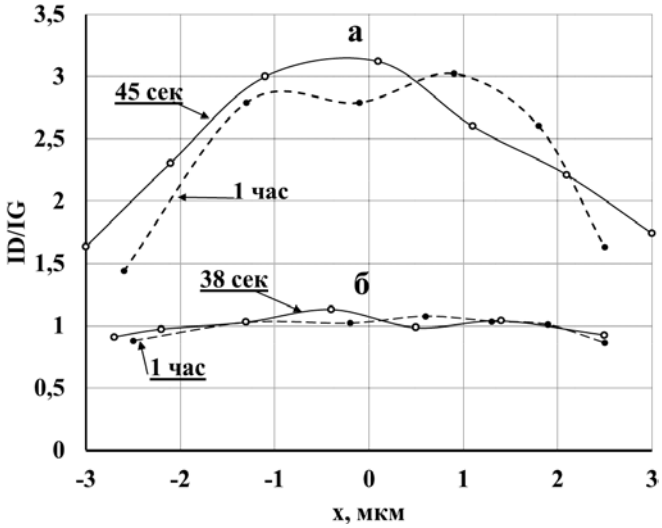


Рис.1 Зависимость соотношения I_D/I_G по сечению филамента после его прогрева:
а - при 1100 °С; б – при 2800 °С.

Образцы с ТТО 2800 °С имеют более однородную кристаллическую структуру по сечению филамента как при выдержке 38 секунд, так и 1 час, на что указывает изменение параметр I_D / I_G в узком диапазоне. А меньшие значения параметра I_D/I_G , по сравнению с образцами с ТТО 1100 °С, указывают на более совершенную кристаллическую структуру.

Параметр I_D/I_G для образцов с ТТО 1100 °С имеет выраженный максимум вблизи оси филампента УВ как при выдержке 45 секунд, так и 1 час. Это указывает на наличие дефектов кристаллической структуры, количество которых в объёме выше, чем вблизи поверхности.

Авторы работы [8] провели похожую работу по ВТО УВ, но в более узком диапазоне температуры (1300-2300 °С) с выдержкой 4,5 минуты. Результат показал, что микрокристаллиты графита совершенствуются в обоих направлениях L_a и L_c, а величина параметра I_D/I_G меньшается с повышением ТТО. Эти результаты согласуются с нашими данными [4-7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Elias P. Koumoulos, Aikaterini-Flora Trompeta, Raquel-Miriam Santos, at el //Research and Development in Carbon Fibers and Advanced High-Performance Composites Supply Chain in Europe: A Roadmap for Challenges and the Industrial Uptake. J. Compos. Sci. 2019, 3, 86; pp. 1 -28.
2. Morgan P. Carbon fibers and their composites. London/Taylor and Francis. 2005. 1166 p.
3. Г.Г. Зайцев, В.А. Воронцов, В.М. Самойлов, Е.А. Данилов, А.А. Конюшенков, А.А. Северов// Влияние термообработки на теплофизические и механические свойства углерод-углеродного композиционного материала с ортогональным пространственным армированием.
4. В.М. Самойлов, А.В. Находнова, М.А. Осмова, и др./Определение конфигурации температурных полей и эффективной температуры высокотемпературной обработки углеродных материалов методом рамановской спектроскопии по образцам-свидетелям // сборник статей «НИИ конструкционных материалов на основе графита 60 лет». М. 2020.
5. Рамановская спектроскопия и кристаллическая структура высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила / В. М. Самойлов, А. В. Находнова, М. А. Осмова [и др.] // Композиты и наноструктуры. – 2019. – Т. 11, № 2(42). – С. 69-76.
6. V.M. Samoilov, V.B. Samsonova, A.V. Nakhodnova, D.B. Verbets, A.R. Gareev, I.A. Bubnenkov, N.N. Steparyova, A.A. Shvetsov, N.G. Bardin. Raman Spectroscopy and Crystalline Structure of Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibres. Advanced Materials & Technologies. 2019, № 3(15), pp. 8-15.
7. Патент RU 2724302 C1 G01N 23/20 C01B 32/20 «Способ определения эффективной температуры высокотемпературной обработки углеродных материалов». Опубликовано: 22.06.2020 Бюл. № 18.
8. Ting You, Wei Liu, Yang Sha and Weiyu Cao Synchrotron study on the evolution of the radial structural distribution of carbon fiber monofilaments during heat treatment process//The Royal Society of Chemistry. 2020, 10, 18252-18258

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ

Ефимов Д.В.[1], Иванов А.В.[1], Авдеев В.В.[1]

[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

Efimovdmitry1997@gmail.com

Графитовая фольга (ГФ) – материал, который получают путем прессования терморасширенного графита (ТРГ). ТРГ в свою очередь образуется при термообработке окисленного графита - продукта гидролиза интеркалированных соединений графита. Наиболее широкое распространение ГФ нашла в качестве уплотнительного материала. В работе исследуются механические свойства графитовой фольги и их зависимость от определённых условий получения и эксплуатации ГФ. Было изучено влияние времени окисления графитовой фольги кислородом воздуха на механические свойства ГФ, а именно показатели прочности на разрыв и герметичности фланцевых прокладок из фольги. Данные параметры имеют немаловажное значение при эксплуатации изделий из графитовой фольги и, соответственно, можно оценить степень их износа и ухудшение свойств при окислении материала на воздухе при повышенных температурах. В ходе работы были исследованы графитовые фольги на основе нитрата графита различных ступеней, чтобы показать, что количество внедренной кислоты на стадии интеркалирования влияет как на скорость окисления ГФ [1], так и на её прочность. С этой целью были получены интеркалированные соединения графита с азотной кислотой IV, III и II ступеней внедрения, из которых впоследствии при помощи термоудара был получен терморасширенный графит и прокатан в графитовую фольгу.

В ходе исследования графитовых фольг было установлено, что при снижении ступени внедрения наблюдается снижение окислительной стойкости ГФ, что проявляется в увеличении потери массы при прокаливании при 670 °С на воздухе в муфельной печи. Причём для второй ступени внедрения повышение окисляемости графитовой фольги заметно больше выражено, чем для третьей ступени. Значения потери массы при прокаливании для выбранных образцов приведены в таблице 1.

Далее для тех же трёх типов фольг необходимо было исследовать их механические свойства. Для этого соответствующие образцы подвергались окислению при повышенной температуре на воздухе в течение различных промежутков времени. Затем для полученных образцов проводились испытания прочности на разрыв и герметичности фланцевых прокладок. Результаты показали, что при окислении образцов их прочность на разрыв снижается, что объясняется уменьшением количества контактов между углеродными частицами внутри ГФ при окислении и образованием большего количества дефектов в материале[2]. Так, при потере массы до 33 % при окислении в течение 4 часов значение критической нагрузки, необходимое для разрыва образца составляет лишь 39% от значения для неокисленного образца. При испытаниях герметичности во фланцах также обнаружено, что для более окисленных образцов наблюдается увеличение минимального необходимого усилия обжатия, необходимого для обеспечения выбранного уровня герметичности, что тоже указывает на повышенную дефектность окисленных образцов[3]. Количественные результаты упомянутых испытаний представлены в таблицах 1 и 2.

Полученные результаты позволяют судить о том, как процесс окисления влияет на структуру изделий на основе графитовой фольги и, опираясь на них, можно более точно предсказывать срок возможной службы таких изделий, зная условия их эксплуатации.

Таблица 1

Потеря массы графитовой фольги на основе нитрата графита различных ступеней

Номер ступени	Δmcp, %/час
IV	10,3
III	10,6
II	13,5

Таблица 2

Результаты испытаний для графитовых фольг разной степени окисления

Образцы	Δmcp, %	Δmcp, %/час	σ1ср+, МПа	Qmin(L), Мпа (класс герметичности L=0.1)
нитрат графита IV ступень исходный	-	-	3,73	8
нитрат графита IV ступень 1 час окисления	9,87	9,87	3,05	-
нитрат графита IV ступень 2 часа окисления	17,10	8,55	2,60	-
нитрат графита IV ступень 4 часа окисления	32,77	8,19	1,47	28

ЛИТЕРАТУРА

1. Juan Liu, Limin Dong, Chen Wang, Tongxiang Liang, Wensheng Lai. First principles study of oxidation behavior of irradiated graphite // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Vol. 352. 2015. P. 160–166.
2. Tian Qiu , LiHong L. Research on the thickness effect and micro-fracture mechanism of graphite sheets with layered structures // Diamond & Related Materials Vol. 143. 2024. P. 908-916.
3. Ivanov, A.V.; Yurkov, A.L.; Kalachev, I.L.; Maksimova, N.V.; Malakho, A.P.; Volkova, S.I.; Avdeev, V.V. The Influence of Processing Conditions on Gas Transport and Thermal Properties of Graphite Foil Compressed from Exfoliated Graphite // Processes. 2023. P. 144.

ДОСТИЖЕНИЕ ПРЕВОСХОДНОЙ ЖЕСТКОСТИ УГЛЕРОДА: ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ПРОЧНОСТЬЮ СВЯЗИ И АНИЗОТРОПНЫМ ОТКЛИКОМ

Жуков В.В.[1], **Сорокин П.Б.**[2]

[1] НИЦ «Курчатовский институт» - ТИСНУМ, Москва
[2] НИТУ МИСИС, Москва

zhukov.vv@phystech.edu

Способность углерода образовывать разнообразные структуры с различными гибридизациями мотивирует поиск новых материалов, превосходящих исключительную механическую жесткость алмаза [1]. Мы проанализировали ранее предсказанные сверхтвердые фазы и обнаружили, что некоторые из них демонстрируют более высокую среднюю жесткость связи и плотность, чем алмаз.Однако эти структуры показывают более низкий объемный модуль. Мы углубляемся в это противоречие и показываем, что оно вытекает из анизотропной реакции структур на изотропную деформацию. Для количественной оценки этого явления вводится концепция анизотропии деформации. Наши результаты раскрывают ключевую связь между жесткостью связи и объемным модулем в углеродных материалах, подчеркивая важность учета анизотропного поведения для всестороннего понимания механических свойств.

Все расчеты атомных структур в данной работе были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) [2,3] с использованием метода проекционных присоединенных волн (PAW).[4,5]

Модуль объемной упругости определялся следующим образом:

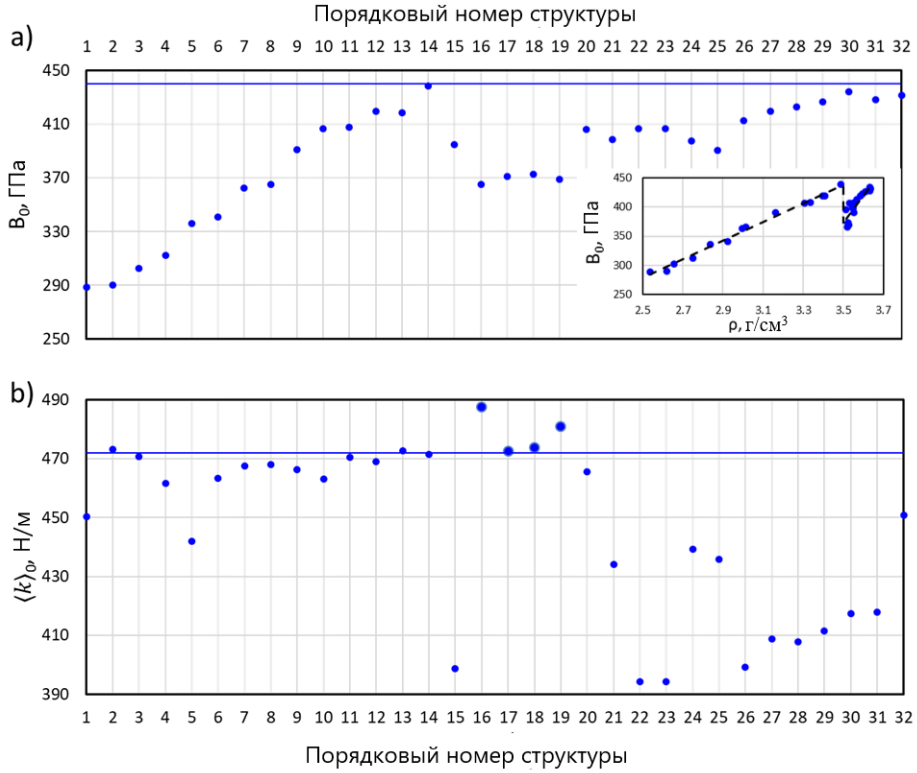
$$B_0^{est} = \langle k \rangle_0 \frac{N_b \langle l \rangle_0^2}{V_0 \left(\frac{\partial \delta}{\partial \varepsilon}\right)^2_{\varepsilon=0}}, \quad (1)$$

Где $\langle k \rangle_0$ - средняя жесткость связи при P = 0. Производную $\left(\frac{\partial \delta}{\partial \varepsilon}\right)^2$ - мы назвали анизотропией деформации

Анализируя механическое поведение различных углеродных материалов при изотропном сжатии через призму средней жесткости связи, это исследование рассмотрело ранее предсказанные сверхтвердые материалы. Хотя некоторые из этих материалов показали более высокую среднюю жесткость связи, чем алмаз, что предполагает потенциал для превосходных механических характеристик, их объемный модуль упругости, мера сопротивления изотропному сжатию, оставался ниже. Этот, казалось бы, противоречивый результат вытекает из анизотропной реакции материалов на деформацию.

Проще говоря, при изотропном давлении материалы с более высокой средней жесткостью связи и плотностью, чем алмаз, деформируются неравномерно, что приводит к более низкой общей жесткости, несмотря на более жесткие связи локально. Эти результаты подчеркивают важность учета не только присущей материалу жесткости связи, но и его деформационного поведения при проектировании сверхтвердых материалов.

Результаты исследований



а б

Рис. 1. a) объемный модуль и b) средняя жесткость связи рассматриваемых структур На вставке показана зависимость объемного модуля от плотности. Соответствующие значения для алмаза показаны горизонтальной сплошной синей линией

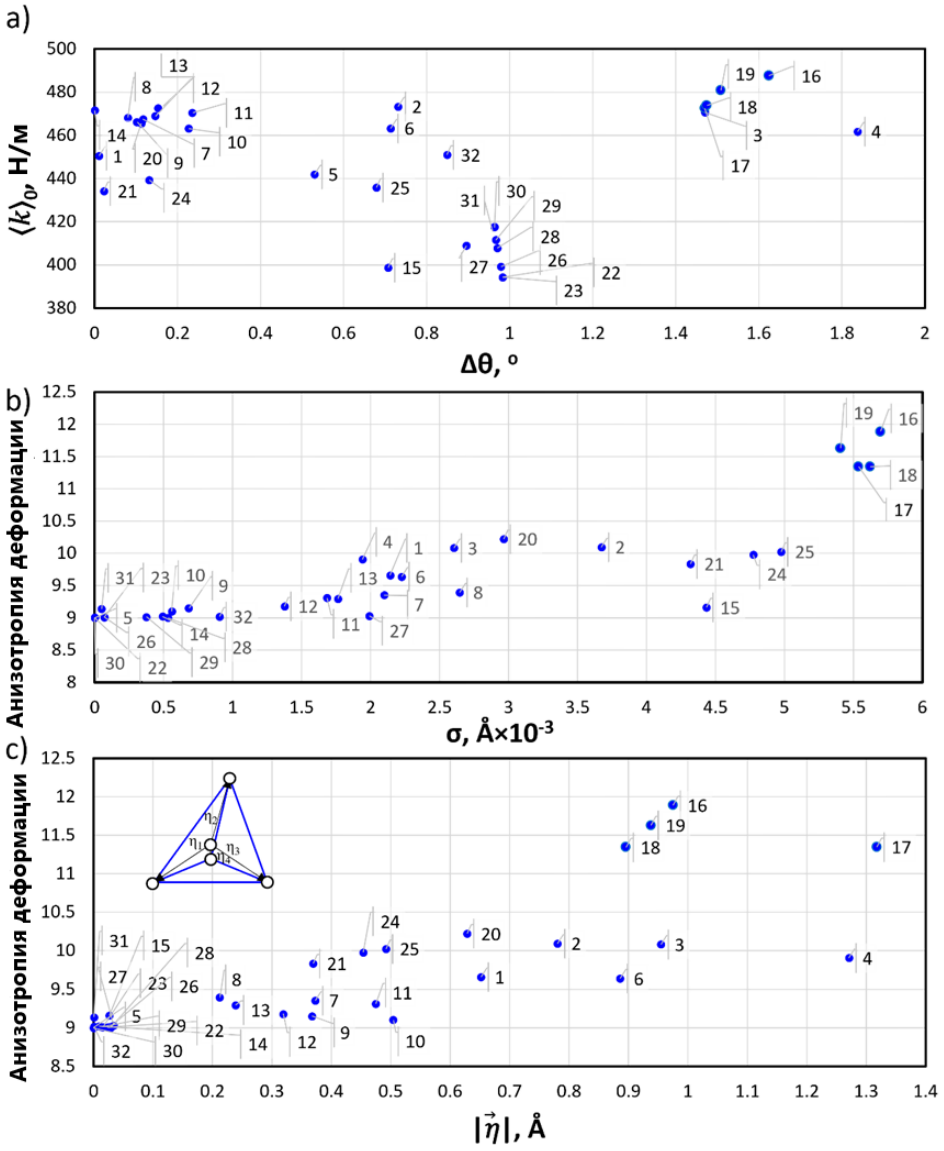


Рис. 2 . Зависимость a) жесткости связи от искажения валентного угла и b,c)) анизотропии деформации $\left(\frac{\partial \delta}{\partial \epsilon}\right)_0^2$ анизотропии деформации от стандартного отклонения длин связей при сжатии 1%, (b) и длины вектора $|\vec{\eta}|$, , см. определение на вставке (c)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-12-00097.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.J. Gilman, Why diamond is very hard // Philosophical Magazine A 82 (2002) 1811–1820.
2. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review 136 (1964) B864–B871.
3. W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Physical Review 140 (1965) A1133–A1138.
4. P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method // Physical Review B 50 (1994) 17953–17979.
5. G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Physical Review B 59 (1999) 1758–1775.

ОКСИД ГРАФЕНА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ ПОЛИ-(МЕТИЛЕНОВЫМ СИНИМ), КАК ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Захаров Н.С.[1], **Оськин П.В.**[1]

[1] НИЦ БиоХимТех лаборатория экологической и медицинской биотехнологии, Тула

zakharofnikita@gmail.com

Топливные элементы – перспективные устройства прямого преобразовании химической энергии в электрическую без сжигания ископаемого топлива. Их мощность часто лимитируется катодной реакцией восстановления кислорода. Для решения этой проблемы используют дорогостоящие катализаторы из платиновых металлов и их сплавов, что ограничивает применение топливных элементов. Использование для этих целей других материалов, в частности функционализированного оксида графена (ОГ), позволит сделать топливные элементы более доступными для широкого использования [1, 2]. Поэтому цель работы – одностадийное получение ОГ, функционализированного поли-(метиленовым синим), и его использование в качестве катализатора реакции восстановления кислорода.

ОГ получали методом электрохимической эксфолиации графита с использованием потенциостата Corrtest 1350 (Китай) в двухэлектродной ячейке при потенциале 7,5 В на протяжении 1 часа. Анодом и катодом служили графитовые стержни Zn-C батареек диаметром 40 мм и длиной 470 мм, погруженные на глубину 2,5 см в раствор с концентрацией $(NH_4)_2SO_4$ 0,5 моль/дм^3 в присутствии метиленового синего (0,1; 0,05; 0,01 ммоль/дм^3). Поверхность стеклоуглеродных электродов (d = 2 мм) модифицировали путем нанесения на нее 4 мкл суспензии ОГ с последующим высушиванием на воздухе. Площади электрохимически-активной поверхности (ЭХАП) определяли методом циклической вольтамперометрии (трехэлектродная ячейка, рабочий электрод – модифицированный стеклоуглеродный, вспомогательный – платиновый, сравнения - хлоридсеребряный) с использованием гексацианоферрата (10 ммоль/дм^3 на фоне хлорида калия 0,1 моль/дм^3) и ферроцена (10 ммоль/дм^3, водно-спиртовой раствор, насыщенный хлоридом калия) по уравнению Ренлса-Шевчика (1) для необратимых систем [1]:

$$I_p = 0{,}496\sqrt{\alpha}nFSC\sqrt{\frac{n/F\upsilon D}{RT}} \quad (1),$$

где, I_p – ток пика (А) $\upsilon^{1/2}$ – скорость развертки потенциала (мВ/с), n - число электронов, перенесённых в окислительно-восстановительной реакции, α – коэффициент переноса электронов, S – электрохимически-активная площадь поверхности (см^2), π – математическая константа (3,14), D - коэффициент диффузии (см^2/с), C - концентрация реакционных частиц в электролите (моль/см^3), F – постоянная Фарадея (96 485 Кл/моль), R – универсальная газовая постоянная 8,314 Дж/(моль·К), T – температура (К).

Активность катализатора оценивали по циклическим вольтамперограммам (рисунок 1), полученным в растворе гидроксида натрия 0,4 моль/дм^3 в диапазоне развертки потенциалов -0.7; 0.7 В при скорости развертки 25 мВ/с в присутствии и отсутствии кислорода.

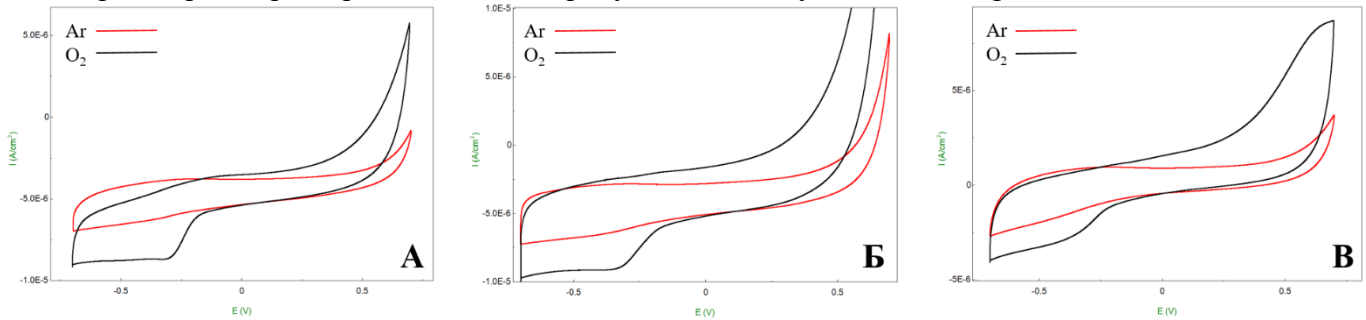


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы в NaOH со скоростью развертки 25 мВ/с в диапазоне -0,7 - +0,7 В для ОГ с добавкой МС 0,1 ммоль/дм^3 (А), 0,05 ммоль/дм^3 (Б) и 0,01 ммоль/дм^3 (В)

Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры электродов, модифицированных функционализированным оксидом графена

Концентрация метиленового синего, ммоль/дм^3	$S_{эл}$, см^2		I_k, мкА
	Fc/Fc^+	$K_3/K_4[Fe(CN)_6]$	
0,1	0,015	0,023	10
0,05	0,018	0,016	10
0,01	0,024	0,010	4

Уменьшение ЭХАП, определенной с помощью гексацианоферрата со снижением концентрации метиленового синего связано с изменением заряда поверхности электрода. Со снижением концентрации красителя уменьшается степень функционализации ОГ и, как следствие, количество положительно заряженных четвертичных аминогрупп. Благодаря этому отрицательно заряженный ион гексацианоферрата более эффективно взаимодействует с поверхностью электрода. Для ЭХАП, определенной с помощью ферроцена наблюдается обратная зависимость, что объясняется снижением электропроводности ОГ из-за повышения количества sp^3-гибридных атомов углерода с ростом степени функционализации.

На рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы реакции восстановления кислорода в щелочной среде. Во всех трех случаях наблюдается электрокаталитическое восстановление кислорода по сравнению с вольтамперограммой записанной в инертной атмосфере. Для модификаций электрода в случаях А и Б предельных ток имеет близкие значения (10 мкА), а в случае В ток достигает значения 4 мкА, в связи с пониженной концентрацией МС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003 Биокаталитические системы на основе клеток микроорганизмов, субклеточных структур и ферментов в сочетании с наноматериалами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Luo, E., Chu, Y., Liu, J., et. al. Pyrolyzed M–N x catalysts for oxygen reduction reaction: progress and prospects. Energy & Environmental Science, (2021) T. 14 No. 4, P. 2158-2185.
2. Su C., Loh K. P. Carbocatalysts: graphene oxide and its derivatives //Accounts of chemical research. 2013. T. 46. No. 10. P. 2275-2285.
3. Trachioti M. G., Lazanas A. C., Prodromidis M. I. Shedding light on the calculation of electrode electroactive area and heterogeneous electron transfer rate constants at graphite screen-printed electrodes //Microchimica Acta. 2023. T. 190. No. 7. – P. 251.

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

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

[1] Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный
[2] Физический институт им. Лебедева РАН, Москва

zelenina.ai@phystech.edu

Дефекты кристаллической решётки алмаза оказывают значительное влияние на его физические свойства, что даёт возможность применять природные и синтетические алмазы в квантовых технологиях, использовать дефекты как маркеры в промышленном трейсинге, исследовать лазерную генерацию дефектов [1]. На данный момент существует большое количество информации о динамике атомов азота и динамике вакансий в отдельности, но их взаимное поведение и превращения одних центров в другие рассмотрено недостаточно [2].

В данной работе изучается динамика точечных дефектов типа «азот-вакансия» в диапазоне температур 3000-3500 К методом молекулярной динамики в пакете LAMMPS [3]. Показано, что NV- и NV_2-центры локализованы, в то время как NV_3-центр активно диффундирует. Выполнено сравнение эволюции NV_3-центра и НЗ-центра, окружённого 2 вакансиями. Получена температурная зависимость коэффициента диффузии NV_3-центра в алмазе. Выполнены расчёты энергетических характеристик, проведено качественное сравнение с имеющимися литературными данными и результатами первопринципных расчётов. Работа проведена с использованием машинно-обучаемого потенциала типа MTP, обучение которого производилось непосредственно в ходе расчётов [4].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-79-30063.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ashfold M.N.R. et al. Nitrogen in diamond // Chem. Rev. 2020. V. 120(12). P. 5745-5794.
2. Kudryashov S.I. et al. Intrapulse in situ Raman probing of electron, phonon and structural dynamics in synthetic diamond excited by ultrashort laser pulses: Insights into atomistic structural damage// Carbon. 2024. V. 217: 118606.
3. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics // J. Comput. Phys. 1995. V. 117(1). P. 1-19.
4. Novikov I. S. et al. The MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning // Mach. Learn.: Sci. Technol. 2020. V. 2(2): 025002.

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ БИОУГЛЯ ИЗ МАКУЛАТУРЫ

Егорин А.М.[1], Приймак И.Д.[1], Новикова С.А.[1], Нестерова О.В.[2], Брикманс А.В.[2], Земскова Л.А.[1]

[1] ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток
[2] ФГАОУ ВО Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток

andrey.egorin@yandex.ru

Угольно адсорбционные технологии в ремедиации окружающей среды имеют огромное значение. Они используются для очистки отходящих промышленных газов, очистки сточных вод, доочистки питьевой воды. Углеродные адсорбенты используются для детоксикации почв, улучшения качества кормов для животных, пищевого зерна и пр. Решаются проблемы окружающей среды с использованием многообразных углеродных сорбентов, среди которых в последнее время все большую роль приобретают так называемые биоугли (биочары, biochars). Биочары – это угли, получаемые в результате термохимического преобразования (пиролиза) биомассы. Получение биоуглей связано, в свою очередь, с другими не менее значимыми задачами: с утилизаций различного рода отходов и глобальной задачей уменьшения содержания CO_2 в атмосфере [1-4]. Биоугли получают из разнообразных многочисленных отходов сельскохозяйственной и пищевой промышленности, в том числе и отходов использованной продукции полиграфического производства или целлюлозно-бумажной промышленности.

Образцы бумаги после предварительной обработки, связанной с сушкой и диспергированием бумажной массы, смешивали с кукурузным крахмалом; смесь увлажняли и из полученной массы прессовали таблетки массой около 1 грамма и толщиной до 5 мм. Полученные таблетки подвергали пиролизу в атмосфере азота при подъеме температуры до 500 ºС со скоростью 8.3 град/мин, и выдерживали при этой температуре 2 ч.; выход углеродного остатка составил ~ 36 %. Полученный пиролизованный продукт измельчали и отбирали фракцию размером 0.1-0.2 мм, после чего отмывали дистиллированной водой. Отмытый сорбент сушили при 50 ^{o}C до постоянного веса. Насыпной вес углеродного материала составляет 0.47 г/мл.

Исследование методом сканирующей микроскопии состояния поверхности продуктов пиролиза показало, что пиролизованные образцы имеют волокнистое строение, сохраняющее структуру исходного целлюлозного волокна, с диаметром волокон 10-30 мкм.

Значение точки нулевого заряда pH_{pzc} составило 9.1, при pH ниже этой величины биоуголь имеет положительный заряд и может сорбировать анионы, при более высоких значениях поверхность отрицательно заряжена и имеет сродство к катионам. Адсорбционные характеристики материала исследовали по отношению к извлечению свинца. Сорбент проявляет высокую сорбционную емкость по сравнению с др. биоуглями [1]. Объяснить исключительные адсорбционные характеристики по отношению к свинцу можно присутствием в композиционном материале большого количества карбоната кальция, присутствие которого в исследованных нами образцах установлено на основании данных РФА и SEM-EDS, также как в образце аналогичного угля из бумаги в работе [5].

Таблица

Динамические характеристики биоугля при сорбции свинца из модельного нитратсодержащего раствора

Проскок, %	1	5	50
Пропущенный объем, мл	2430	2470	2610
Емкость до проскока, мг/г	512	525	547

На рисунке 1 приведена выходная кривая сорбции свинца из 0.01M раствора $NaNO_3$, содержащего 100 мг/л Pb ($Pb(NO_3)_2$), при подаче раствора в колонку сверху со скоростью 42 колоночных объема в час.

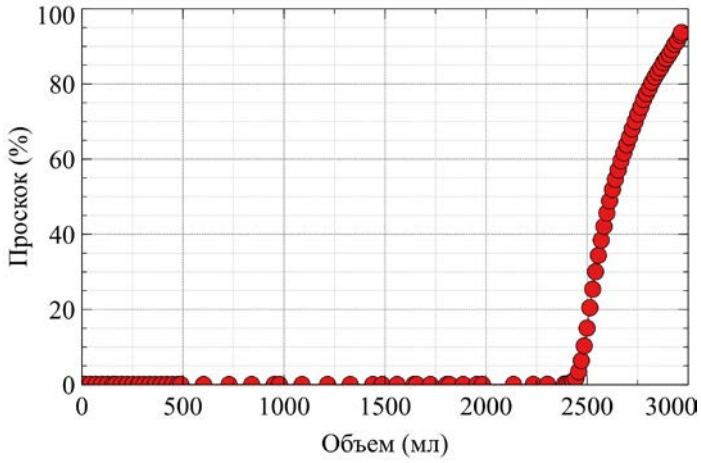


Рис. 1. Извлечение свинца в динамических условиях; объем сорбента — 1 мл, внутренний диаметр колонки — 5 мм, высота слоя — 46 мм

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FWFN(0205)-2022-0002).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mohan D., Sarswat A., Ok Y. S., Pittman Jr. C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review // Bioresource Technology. 2014. V. 160. P. 191–202.
2. Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim J. E. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review // Chemosphere. 2014. V. 99. P. 19–33.
3. Cha J. S., Park S. H., Jung S.-C. et al. Production and utilization of biochar: A review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2016. V. 40. P. 1–15.
4. Yaashikaa P.R., Kumar P. S., Varjani S., Saravanan A. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy // Biotechnology Reports. 2020. V. 28. e00570.
5. Xu X., Hu X., Ding Z. et al. Waste-art-paper biochar as an effective sorbent for recovery of aqueous Pb(II) into value-added PbO nanoparticles // Chemical Engineering Journal. 2017. V. 308. P. 863–871.

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ СЕТКИ НАНОГРАФЕНОВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИДА ГРАФЕНА

Зиатдинов А.М.[1], **Саенко Н.С.**[1]

[1] ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Производные графена с нанометрическими латеральными размерами (нанографены, в том числе графеновые наноленты) с точки зрения как фундаментальной, так и прикладной науки не менее интересны, чем сам графен, поскольку они химически более активны и им присущи квантовые эффекты и функциональные свойства, не свойственные графену [1]. При заданных латеральных размерах нанографена наличие и степень проявления его особых квантовых определяются формой и химическим состоянием краев частицы [1]. В частности, согласно расчетам [2] и экспериментальным исследованиям [3], вблизи их зигзагообразных краев стабилизируется специфическая π-электронная зона с острым максимумом плотности состояний вблизи уровня Ферми – топологическая нулевая мода (рис. 1). Электроны указанной зоны обладают особыми квантово-механическими свойствами и потенциально способны инициировать новые физические явления, такие как краевой магнетизм, краевая сверхпроводимость, краевой спин-зависимый транспорт и др. [1-3].

Строение и свойства углеродного каркаса оксида графена (ОГ) при его термическом восстановлении в инертной среде изменяются под воздействием различных физико-химических факторов, максимум эффективности каждого из которых приходится на определенный температурный интервал восстановления. Данные о природе этих факторов и о характере их влияний на углеродный остов ОГ, позволяют путем выбора температурного режима восстановления ОГ получать его производные, содержащие определенные пространственно-протяженные структуры наноразмерных π-сопряженных участков углеродного каркаса [1].

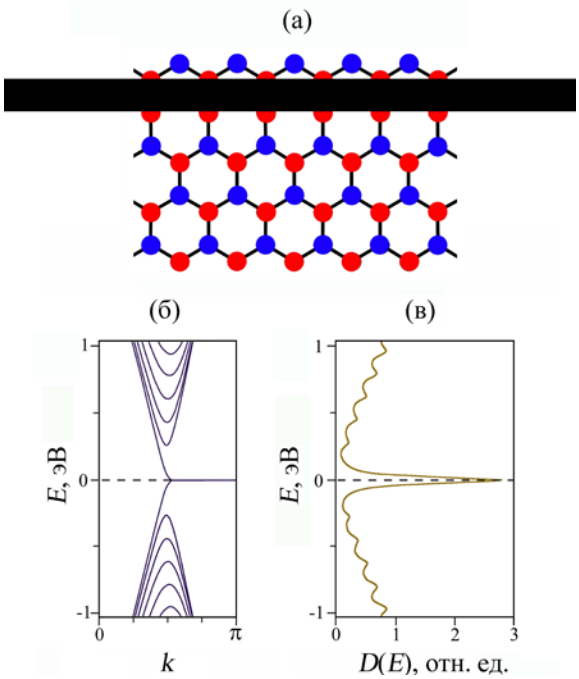


Рис.1. Графеновая наноленты с зигзагообразными краями (а), зонная структура энергетического спектра графеновой наноленты с шестью зигзагообразными рядами в зависимости от волнового числа *k* (б) и соответствующая ей диаграмма плотности электронных состояний *D* от энергии *E* (в). Пунктирная линия обозначает положение уровня Ферми. Атомы углерода разных подрешеток графена окрашены в разные цвета. Диаграммы начерчены с учетом соответствующих данных [1-3].

В пленках ОГ и его термически восстановленных производных, используя набор взаимодополняющих физических методов (рентгеновская дифракция, комбинационное рассеяние, ЭПР, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, магнитометрические измерения и др.) обнаружены и изучены различные пространственно-протяженные структуры наноразмерных π-сопряженных участков и фрагментов углеродного остова, в том числе их двумерные электрически-связанные перколяционные сетки. В пленках с нанофрагментированным углеродным каркасом магнитными методами исследований выявлена аномально высокая плотность состояний носителей тока вблизи уровня Ферми, что свидетельствует о присутствии в них специфических π-электронных состояний (нулевых мод), которые могут быть стабилизированы на зигзагообразных участках линий разрыва углеродной сетки (на краях нанографенов) (рис. 2) Все вышесказанное позволяет рассматривать производные ОГ с наноструктурированным углеродным каркасом в качестве объектов, перспективных для формирования в них перколяционных сеток нанографенов с преимущественно зигзагообразными краями и нетривиальными квантовыми свойствами.

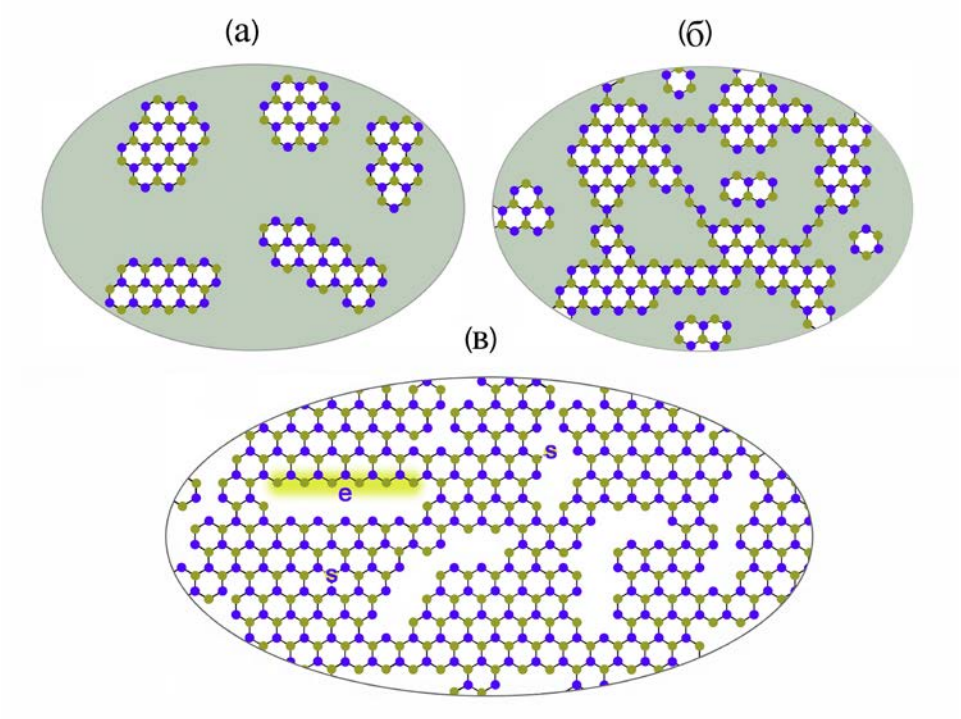


Рис. 2**.** Схематические изображения “островков” sp^2-углерода в исходной пленке оксида графена (а), их электрически-связанных перколяционных кластеров в частично восстановленном оксиде графена (б) и нанофрагментированном оксиде графена (в). Точки и серый фон отвечают атомам углерода в состоянии sp^2-гибридизации 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 цвета**.**

Исследование выполнено в рамках государственного задания Институту химии ДВО РАН (проект: FWFN(0205)-2022-0003)

ЛИТЕРАТУРА

1. Enoki T., Ando T. Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore: Pan Stanford Pub. 2013. 476 pp.
2. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G. et al. Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 17954.
3. Ritter K.A., Lyding J.W. Nature Mater. 2009. V. 8. P. 235.

ОКСИД ГРАФЕНА С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Ибрагимова В.Р.[1], Иони Ю.В.[1]

[1]Институт общей и неорганической имени Н.С. Курнакова РАН, Москва

vika.ibragimova.2002@bk.ru

Красители и пигменты используются в различных отраслях индустрии: легкой и пищевой промышленности, медицине и фармацевтике, мебельном производстве, строительстве и др. Отходы после использования выводятся в сточные системы, откуда могут попасть в живой организм и стать причиной различных заболеваний. Решение данной проблемы возможно за счет создания новых сорбентов и мембранных фильтров, что является актуальной задачей в настоящее время. Сорбенты способны удалять отработанные красители и пигменты из водных растворов за счет физической или химической сорбции [1].

Углеродные структуры часто служат основой для создания сорбентов по причине наличия различного типа пор, развитой поверхности, способности физически и химически поглощать вещества различной природы [2]. В последнее время большой интерес приобрели графеноподобные материалы, в частности оксид графена (ОГ). ОГ представляет собой монослой атомов углерода sp^{2-} и sp^{3-} гибридизации, а также является соединением с переменным составом, поэтому свойства и структура сильно зависят от способа получения[3].

Одной из классических методик синтеза ОГ является метод Хаммерса и его различные модификации [4]. Он заключается в окислении графита большим количеством концентрированной серной кислоты и перманганатом калия. Путем варьирования содержания окислителя возможно добиться различного соотношения C/O в структуре оксида графена

Целью данной работы было получение ОГ с различной степенью окисления по методу Хаммерса, а также изучение процессов удаления органических красителей различного типа из водных растворов. Образцы ОГ с различным соотношением C/O были исследованы комплексом методов анализа (РФА, CHNS-анализ, ИК-, КР- спектроскопия, УФ-спектроскопия, СЭМ).

Согласно полученным данным, отмечено, что все образцы ОГ показывают хорошую сорбционную эффективность. Наибольшей сорбционной эффективностью обладают образцы ОГ с соотношениями C/O – 1,99 (недоокисленный) и 1,14 (переокисленный). Они способны полностью удалить катионный краситель – метиленовый голубой (МГ) из водного раствора менее чем за 10 минут. Сорбционная емкость (мг/г) образцов по отношению к МГ составила – 93,95 мг/г и 99,95 мг/г, соответственно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-19-00110.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ioni Y., Ibragimova V., Sapkov I., Dimiev A.M. Graphene oxide with different oxygen content produced from natural and synthetic graphite sources for methylene blue sorption // Diamond & Related Materials. 2024. V. 149. 111550
2. Azari A. et al. Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies // Chemosphere 2020. V. 250. 126238.
3. Chernova E. A. et al. The role of oxidation level in mass-transport properties and dehumidification performance of graphene oxide membranes // Carbon. 2021. V. 183. P. 404-414.
4. Obaid A. N., Al-Bermany E. Performance of functionalized graphene oxide to improve anti-corrosion of epoxy coating on 2024-T3 aluminium alloy // Materials Chemistry and Physics. 2023. V. 305. 127849.

КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ НЕФТИ И ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Иванов А.В.[1], Стефаниди К.Р.[1], Максимова Н.В.[1], Авдеев В.В.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, Москва

key700@mail.ru

С возрастающим потреблением нефти увеличивается вред окружающей среде при ее транспортировке, переработке и эксплуатации. Для эффективного устранения нефтяных разливов применяется ряд мер, включающих механический сбор, сорбционную очистку и биоремедиацию. Таким образом, сорбционная очистка играет важную роль для устранения нефтяных загрязнений, процесс очистки с использованием сорбентов помогает минимизировать воздействие нефтяных загрязнений на экосистемы, и сорбенты представляют собой эффективный инструмент для удаления нефтяных разливов из водоемов и почвы. Одним из эффективных сорбентов нефти и нефтепродуктов является терморасширенный графит (ТРГ) – макропористый углеродный материал, который получают путем термообработки окисленного графита (ОГ) [1, 2]. ТРГ обладает высокой сорбционной емкостью и скоростью сорбции по отношению к нефти. Однако есть трудности с отделением ТРГ с сорбированной нефтью от водной фазы, что ограничивает его использование в реальных условиях. Придание магнитных свойств сорбентам на основе ТРГ позволяет решить эту проблему. Для этого применяют модификацию ТРГ металлическим железом, оксидом железа или ферритами [2, 3, 4]. Перспективным методом является совмещение стадии терморасширения и стадии образования ферритов. Соли Fe^{3+} и Co^{2+} можно ввести в окисленный графит методом пропитки водным раствором. Далее проводится термообработка пропитанного ОГ, в результате чего происходит терморасширение ОГ, а соли Fe^{3+}/Co^{2+} разлагаются с образованием феррита кобальта на поверхности сформировавшегося ТРГ. При этом количество феррита в конечном продукте, зависит от структуры ОГ и условий пропитки. Кислородные группы в составе ОГ являются центрами сорбции солей Fe^{3+}/Co^{2+} из водного раствора, поэтому увеличение количества данных групп должно привести к увеличению содержания данных солей в ОГ и увеличению количества образовавшегося феррита на поверхности ТРГ. Таким образом, целью данной работы стало установление взаимосвязи состава ферритсодержащего ТРГ и условий его получения.

На первой стадии работы были получены образцы окисленного графита на основе бисульфата графита I, II, III ступеней. С уменьшением номера ступени бисульфата графита увеличивается количество образовавшихся кислородных функциональных групп в структуре ОГ, с чем связано увеличение привеса ОГ (Таблица 1). В ходе работы был получен терморасширенный графит, содержащий фазу феррита кобальта при термообработке окисленного графита, пропитанного в растворах солей $FeCl_3/Co(NO_3)_2$. Методом РФА подтверждено образование феррита кобальта в составе ТРГ при температурах 800 и 1000 ^oC. При меньших температурах получения наблюдались фазы оксидов железа и кобальта.

При пропитке в растворе $FeCl_3/Co(NO_3)_2$ окисленного графита на основе бисульфата графита I ступени, который отличается большей глубиной окисления и большим количеством кислородных групп, и дальнейшей его термообработки образуется ТРГ, содержащий максимальное количество феррита кобальта (41,7 масс.%). При увеличении номера ступени исходного бисульфата графита от I до III содержание феррита в составе полученного ТРГ снижается более чем в два раза. Увеличение количества феррита кобальта в составе ТРГ приводит к росту намагниченности насыщения конечного композита ТРГ/$CoFe_2O_4$ от 46 до 11 эме/г (таблица 1).

Ферритсордержащий ТРГ обладает высокой сорбционной способностью к нефти, жидким углеводородам и органическим растворителям (октан, бензол, изопропанол) и низким водопоглощением. Модификация ферритом терморасширенного графита позволяет удалить его с водной поверхности после процесса сорбции с помощью постоянного магнита (рис. 1).

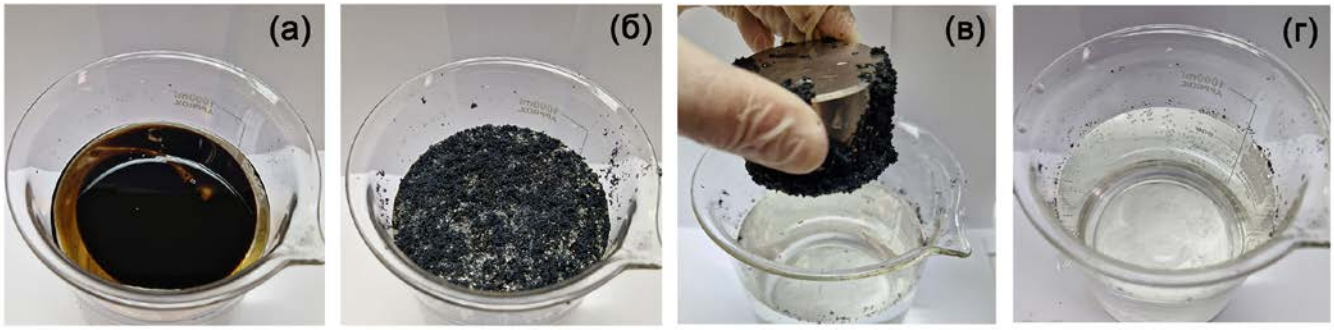


Рис. 1. Нефтяное пятно на поверхности воды (а), сорбция нефти терморасширенным графитом, содержащим феррит кобальта (б), удаление ТРГ с сорбированной нефтью с помощью магнита (в), поверхность воды, очищенной от нефти (г).

Таблица 1

Характеристики терморасширенного графита, содержащего феррит кобальта, полученного из окисленного графита на основе I, II, III ступеней бисульфата графита

Окисленный графит*	Привес ОГ, масс.%	Содержание $CoFe_2O_4$ в ТРГ, масс.%	Намагниченность насыщения, эме/г
ОГ-I	50,7	41,7	45,6
ОГ-II	26,0	25,6	24,2
ОГ-III	18,9	17,8	11,4

* ОГ-n, где n – номер ступени исходного бисульфата графита, на основе которого был получен окисленный графит

Исследование выполнено в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности».

ЛИТЕРАТУРА

1. Inagaki M., Konno H., Toyoda M., Moriya K. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite Part II: Recovery of heavy oil and recycling of exfoliated graphite. // Desalination. 2000. V. 128. P. 213-218.
2. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases. // Carbon. 2014. V. 66. P. 417-425.
3. Ivanov A.V., Volkova S.I., Maksimova N.V., Pokholok K.V., Kravtsov A.V., Belik A.A., Posokhova S.M., Kalachev I.L., Avdeev V.V. Exfoliated graphite with y-Fe_2O_3 for the removal of oil and organic pollutants from the water surface: Synthesis, Mossbauer study, sorption and magnetic properties. // Journal of Alloys and Compounds. 2023. V. 960. P. 170619.
4. Pavlova J.A., Ivanov A.V., Maksimova N.V., Pokholok K.V., Vasiliev A.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. Two-stage preparation of magnetic sorbent based on exfoliated graphite with ferrite phases for sorption of oil and liquid hydrocarbons from the water surface // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2018. V. 116. P. 299-305.

ГИБКИЕ МЕМРИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ 2D ПЕЧАТЬЮ

Иванов А.И.[1], Соотс Р.А.[1], Пулик А.Д.[1], Антонова И.В.[1,2]

[1] Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
[2] Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

aiivanov@isp.nsc.ru

Одним из наиболее востребованных направлений развития нейроморфных структур [1] является реализация искусственной сети мемристоров для вычислений с использованием нейроморфных процессов [2,3]. Оксид графена, MoS_2, фторированный графен (ФГ) и другие современные двумерные материалы продемонстрировали перспективы разработки на их основе тонкопленочных мемристоров. Нами был предложен метод формирования мемристорных структур с использованием активных слоев на основе фторированного графена [4]. Фторированный графен является наиболее стабильным диэлектрическим соединением графена, прозрачным и гибким материалом. Благодаря его способности оборачивать и капсулировать наночастицы другого вещества, существует возможность создавать частицы ядро-оболочка на основе фторированного графена (например, FG/V_2O_5) и использовать их для создания мемристорных структур [5].

В данном исследовании, для изготовления активного слоя использовался фторированный графен (FG) и суспензия наночастиц пентоксида ванадия, диаметром ~ 5-7 нм. Фторированный графен был получен обработкой графеновых частиц, созданных химическим расслоением графита, в плавиковой кислоте [6], а пентоксид ванадия химически синтезирован с использованием золь-гель метода [7]. После процесса фторирования графена проводилась замена раствора на воду с этиловым спиртом в пропорции 30% : 70% и получалась суспензия с содержанием фторированного графена ~2 мг/мл. Такое же содержание наночастиц V_2O_5 было и во второй суспензии. На следующем эпапе суспензии смешивались в соотношении 1 : 1.

Исследуемые кроссбар структуры были сформированы с помощью струйной печати на подложке PET (polyethylene terephthalate) толщиной 100 нм на принтере Dimatix FUJIFILM DMP-2831 с разрешением печати 50 мкм. В качестве контактов были напечатаны слои состоящие из частиц графена (Gr) смешанных с полимером PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate), улучшающим связывание графеновых чешуек и увеличивающим проводимость композитных слоев. Сопротивление пленки из частиц графена уменьшается после добавления 10^{-4} массовых % PEDOT:PSS от 4.5 кОм/кв до 20-50 Ом/кв, при толщине ~ 400 нм. На рисунке 1 представлены: схематичное изображение мемристорной структуры из наночастиц V_2O_5 , капсулированных фторированном графеном, фотоизображение гибкой печатной матрицы из 25 мемристоров и характерная вольт-амперная зависимость элемента.

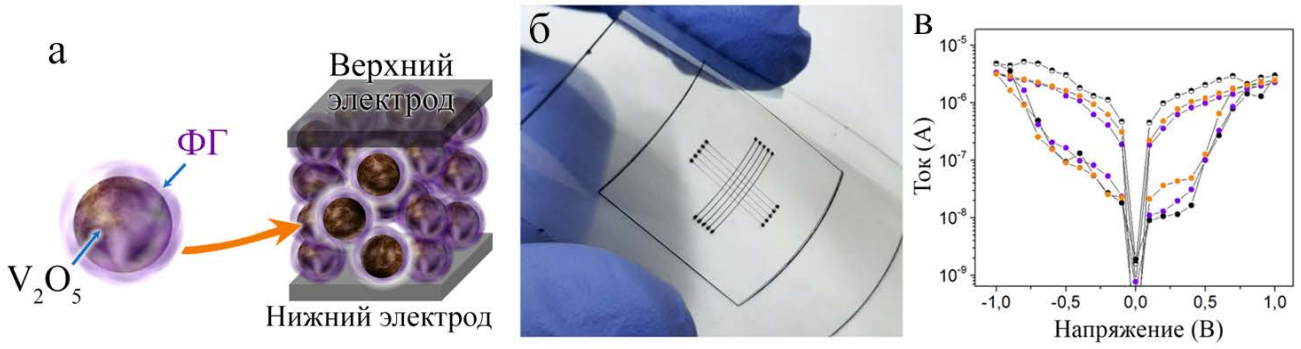


Рис. 1. Схематичное изображение мемристорной структуры из наночастиц V_2O_5 , капсулированных фторированном графеном (а), фотоизображение напечатанной структуры на гибкой полимерной подложке (б), вольт – амперная характеристика мемристорного элемента матрицы (в).

Отработана технология создания и использована для 2D печати массивов структур Gr/FG/V_2O_5/Gr с рабочим слоем из наночастиц V_2O_5, капсулированных фторированным графеном, и контактными слоями из композитного материала на основе графена (без использования металлических частиц). На таких мемристорах показаны переключения до двух порядков с напряжениями переключения 1 – 1.5 В при толщине активного слоя ~20-40 нм. Структуры с графеновыми контактами были исследованы при приложении к ним растягивающей деформаций, возникающих при изгибе. Ток открытого состояния не менялся до достижения радиуса изгиба 2.5 мм, что соответствует деформации ~ 2%, после этого значение тока уменьшилось. Однако после снятия деформации параметры переключений вернулись в исходное состояние. Это свидетельствует о том, что мемристоры на основе этого материала могут быть использованы в устройствах гибкой электроники.Таблица не должна занимать больше трети объема тезисов. Таблица располагается по центру. Слово «Таблица» пишется с правым выравниванием (полужирный, курсив). На следующей строке пишется название таблицы (полужирный) без точки в конце. Значения в таблице располагаются по центру столбца. Примечания выполнены шрифтом Times New Roman (размер 10 pt, выравнивание по левому краю). Максимальная ширина таблицы – 180 мм. Ячейки таблицы не выделяются цветами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-19-00191.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ielmini D., Wang Z., Liu Y. Brain-inspired computing via memory device physics //APL Materials. 2021. V. 9. №. 5. P. 050702.
2. Chen Y. ReRAM: History, status, and future //IEEE Transactions on Electron Devices. 2020. V. 67. P.1420–1433.
3. Bengel C. et al. Utilizing the switching stochasticity of HfO_2/TiOx-based ReRAM devices and the concept of multiple device synapses for the classification of overlapping and noisy patterns // Front. Neurosci. 2021. V. 15. P. 661856.
4. Ivanov A. I. et al. Resistive switching effect with ON/OFF current relation up to 10^9 in 2D printed composite films of fluorinated graphene with V_2O_5 nanoparticles // Advanced Electronic Materials. 2019. V. 5. № 10. P. 1900310.
5. Ivanov A. I. et al. Resistive switching on individual V_2O_5 nanoparticles encapsulated in fluorinated graphene films // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 20434.
6. Antonova I. V. et al. Fluorinated graphene suspension for flexible and printed electronics: Flakes, 2D films, and heterostructures // Materials & Design. 2019. V. 164. P. 107526.
7. Berezina O. et al. Vanadium oxide thin films and fibers obtained by acetylacetonate sol–gel method // Thin Solid Films. 2015. V. 574. P. 15.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СВОЙСТВА ИОННЫХ АКТУАТОРОВ

Иванченко А.В., Морозов О.С., Бабкин А.В.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва

anna.ivanchenko6198@yandex.ru

Ионные актуаторы представляют собой трехслойные электромеханические преобразователи, состоящие из полимерной мембраны, покрытой с двух сторон электродами. При подаче напряжения между электродами устройства происходит миграция ионов электролита, что приводит к деформации устройства. Для изготовления актуаторов используют электроды, состоящие из углеродных нанотрубок (УНТ), ионной жидкости (ИЖ) и связующего полимера—поливинилиденфторида (ПВДФ). Этот полимер широко используется для получения пористых мембран, морфологию которых можно контролировать, используя разные добавки в процессе изготовления.

Целью данной работы является исследование влияния добавок-порообразователей на морфологию электродов на основе УНТ и, как следствие, на свойства актуатора. Мембраны были получены введением добавок в раствор ПВДФ в N-метилпирролидоне. В качестве добавок использовались полиэтиленгликоль (ПЭГ4000), 1-бутил-3-этилимидазолия тетрафторборат ($БМИмBF_4$) и дибутилфталат (ДБФ). Далее порообразователи удаляли экстракцией ацетонитрилом. Из полученных мембран изготавливали серию образцов одинаковых геометрических размеров, которые пропитывали в электролите до постоянной массы, после чего фиксировали изменение геометрических параметров образцов. В качестве электролита был использован $БМИмBF_4$.

Электроды были изготовлены аналогичным с вышеописанным методом с использованием дисперсии нанотрубок в растворе ПВДФ в N-метилпирролидоне. На основе полученных пленок электродов были изготовлены серии образцов исполнительных устройств. Для достижения воспроизводимости свойств актуаторов был разработан способ их изготовления на основе напечатанных на 3D-принтере мембран, содержащих ионные жидкости – $БМИмBF_4$ или 1-метил-3-октилимидазолия тетрафторборат ($ОМИмBF_4$). Изготовленные актуаторы испытывали при постоянном и переменном напряжении для оценки генерируемых устройствами максимальной деформации и блокирующей силы.

Было показано, что при пропитке электролитом мембран ПВДФ наибольшее удлинение демонстрирует образец с ПЭГ4000. Это связано с морфологией мембраны (рис. 1).

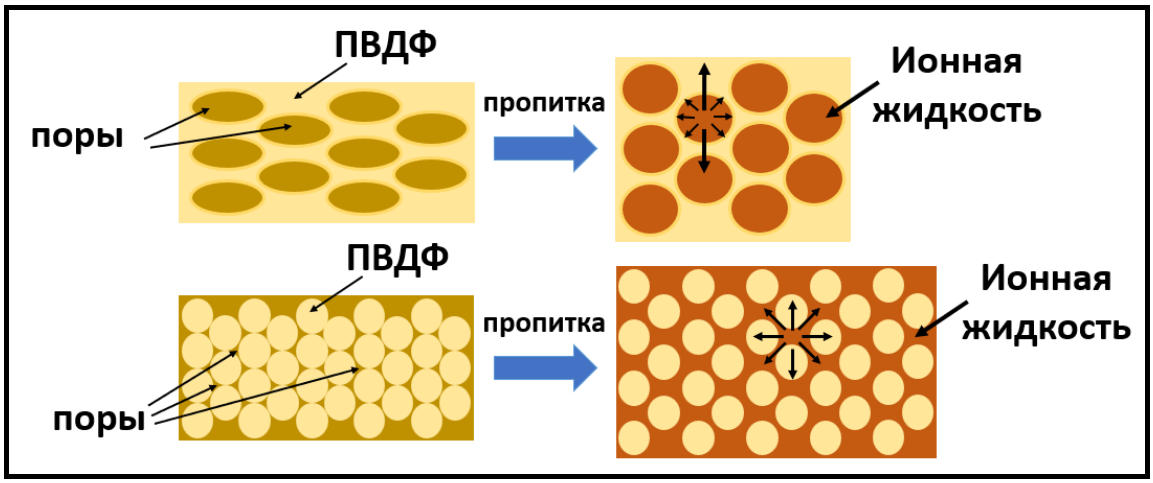


Рис. 1. Влияние морфологии мембраны на изменение геометрических параметров образца при пропитке электролитом.

Полученные электроды характеризуются одинаковыми пористостью и емкостью вне зависимости от использованной порообразующей добавки. При этом отличия в получаемых структурах позволяют влиять на деформацию конечных устройств: актуаторы на основе электродов с ПЭГ4000 показывали значения деформации в 1,5 раза больше аналогов.

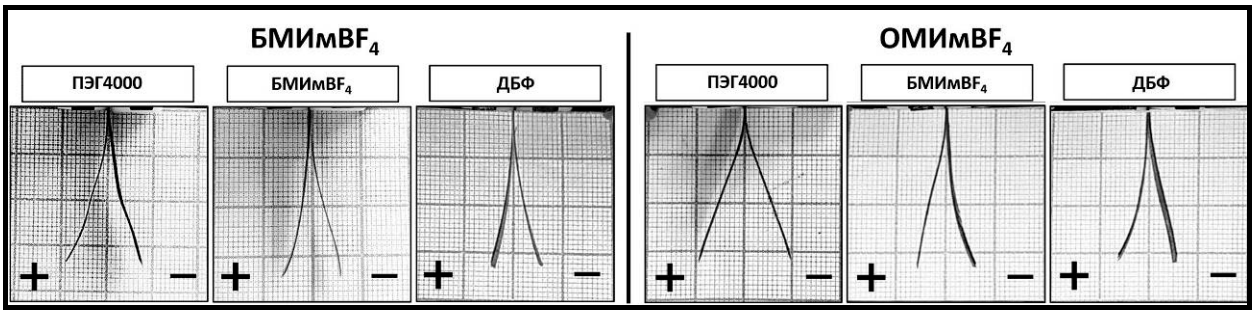


Рис. 2. Деформация актуаторов на основе мембран с разными ИЖ.

Таблица

Результаты измерений характеристик актуаторов на основе мембран с разными ИЖ

Добавка	Емкость, Ф/г$_{УНТ}$		Деформация (3В), %		Блокирующая сила, мН
	$БМИмBF_4$	$ОМИмBF_4$	$БМИмBF_4$	$ОМИмBF_4$	$ОМИмBF_4$
ПЭГ4000	43,41±0,23	43,43±0,05	0,56	0,65	0,196
ДБФ	43,83±0,64	42,99±0,42	0,35	0,47	0,235
$БМИмBF_4$	42,98±0,23	43,46±0,42	0,35	0,46	0,274

Исследование выполнено в рамках работ по выполнению государственного задания Химического факультета № АААА-А21-121011590086-0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morozov O.S. et al. Effect of different pore-forming additives on the formation of PVDF microporous membranes for bucky-gel actuator // Eurasian Chem. J., 2020, Vol. 22, № 2, P. 107-115.
2. Morozov O.S. et al. Effect of Electrode Morphology on Performance of Ionic Actuators Based on Vat Photopolymerized Membranes // Membranes (Basel), 2022, Vol. 12, № 11.
3. Nechausov S. et al. Effects of ionic liquids and dual curing on vat photopolymerization process and properties of 3d-printed ionogels // Addit. Manuf. 2022. Vol. 56, № May.

ОКСИД ГРАФИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ В ГАЗОВОМ ПЛАМЕНИ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ

Иони Ю.В.[1], Максимова А.Д.[1]

[1] Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Acidaldj@mail.ru

Графеновые материалы имеют широкий спектр применения в различных отраслях науки и техники. Все чаще о них говорят как о новых перспективных сорбентах для удаления вредных и токсичных веществ. Большое количество работ посвящено использованию оксиду графена и восстановленному оксиду графена. Наличие на поверхности кислородсодержащих функциональных групп, химическая и термическая устойчивость, масштабируемое производство способствуют высокой адсорбционной активности по сравнению с классически используемыми сорбентами (цеолитами, каолином, смолами) и активированным углем [1]. Материалы на основе оксида графена способны удалять антибиотики, катионы металлов, летучие органические соединения, пестициды и красители. Адсорбируемые атомы и молекулы закрепляются на поверхности сорбентов за счет электростатических, дисперсионных и/или образования химических связей или координационных связей.

Основным недостатком оксида графита при использовании в качестве порошкообразного сорбента можно считать достаточно низкую площадь поверхности по сравнению с его формой, находящейся в водных дисперсиях [2]. В настоящей работе проводили модификацию, в ходе которой просеянный порошок оксида графита с фракцией 150 мкм пропускали с высокой скоростью через пропан-кислородное пламя газовой горелки. При такой обработке происходило быстрое удаление молекул воды, поверхностных и находящихся в межслоевом пространстве, что приводило к увеличению площади поверхности оксида графита в 34 раза по сравнению с исходным порошком. Порошковый рентгенофазовый анализ, ИК- и КР спектроскопия, элементный CHNS анализ, а также термогравиметрический анализ были использованы для характеризации материала. Было показано, что химический состав модифицированного оксида графита практически не отличаются от исходного порошка. Однако, после обработки в газовом пламени в полученном материале сильно увеличивается межплоскостное расстояние и возникает большое количество наноразмерных (до 6 нм) пор (рис. 1). При использовании просвечивающей электронной микроскопии было показано, что в полученном материале слои имеют различную структуру в зависимости от их близости к образующимся порам; некоторые слои имеют достаточно большие графеновые домены размером >30 нм.

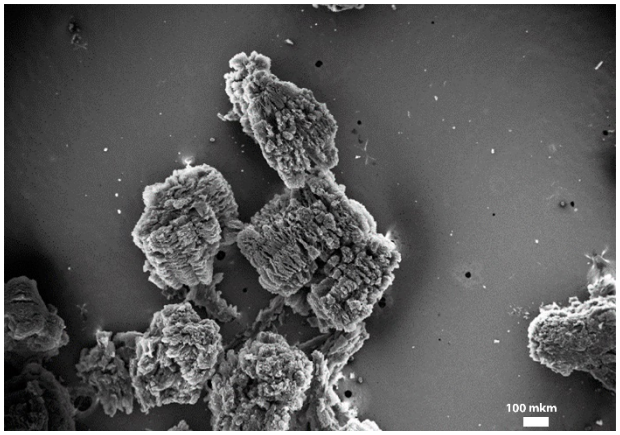


Рис. 1. СЭМ изображение оксида графита, модифицированного в газовом пламени.

Модифицированный оксид графита был исследован в качестве сорбента в модельных процессах сорбции красителя метиленового голубого из водного раствора. Образцы материала продемонстрировали аналогичную сорбционную способность по отношению к красителю, как и

исходный порошок, но более быструю кинетику сорбции. В растворе частицы модифицированного оксида графита не распадаются на однослойные листы оксида графена, что обеспечивает простое отделение частиц сорбента от очищенной воды. Также порошок модифицированного оксида графита использовался для удаления газообразного хлора. Увеличенное межслоевое пространство в полученном материале позволило эффективно связывать молекулы газа. Количество сорбированного хлора, определенное методом кислотно-основного титрования, составило 20 мг газа на 100 мг сорбента, что в 4 раза выше, чем показатели, достигнутые для активированного угля.

Таким образом модифицированный в газовом пламени оксид графита способен выступать в качестве эффективного сорбента и может использоваться для создания новых фильтров для очистки сточных вод и воздуха. Использованный метод модификации является экологически чистым и промышленно масштабируемым, и не включает никаких реагентов, которые могут служить источником загрязнения конечного продукта и ухудшать его сорбционную активность.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-19-00110.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ioni Y.V., Sapkov I.V., Chentsov S.I. et al. New Method for Preparation of Composite Based on Montmorillonite and Graphene Oxide // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 487–495.
2. Ioni Y., Sapkov I., Kirsanova M., Dimiev A.M. Flame modified graphene oxide: Structure and sorption properties // Carbon. 2023. V. 212. P. 118122.

ФОРМИРОВАНИЕ ЗОНЫ ЗАРОЖДЕНИЯ В РЕАКТОРЕ СИНТЕЗА УНТ С ПЛАВАЮЩИМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Казённов Н.В., Караева А.Р., Мордкович В.З., Кульницкий Б.А., Бланк В.Д.

НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ, г. Москва

kazennov@tisnum.ru

Уникальные свойства сверхдлинных углеродных нанотрубок обуславливают широкую сферу их применения в различных областях нанотехнологии [1], поэтому разработка технологии их синтеза в полупромышленном количестве является, по-прежнему, актуальной. Основным способом получения сверхдлинных УНТ в необходимом количестве является метод газофазного осаждения в реакторе с плавающим катализатором. Специфика протекания физико-химических процессов в рамках указанного метода синтеза обуславливает появление помимо целевого продукта таких побочных частиц как аморфный углерод, закапсулированные наночастицы катализатора, остановившиеся в росте короткие нанотрубки, луковичные и другие графитовые наноструктуры. Указанные частицы формируют войлокообразные покрытия различной толщины и морфологии в соответствующих температурных областях реактора и являются причиной нарушения непрерывности накопления целевого УНТ продукта. Поэтому, целью данной работы являлось выявление возможных механизмов образования побочных покрытий. В этой связи, компьютерное параметрическое моделирование траекторий движения реакционной среды и исследование депозитов методом ТЕМ смогут дополнить представление о механизме формирования.

В ходе выполнения данной работы протяженные УНТ были синтезированы методом газофазного осаждения в реакторе с плавающим катализатором. Условия синтеза приведены в работе [2]. Экспериментально установлено, что при расходе водорода не менее 2.8 л/мин на стенках трубки подачи газа (ТПГ), расположенной в низкотемпературной зоне реактора ($T \leq 550°C$), образуется покрытие значительной толщины, которое создает помехи на пути потока парогазовой смеси в зону синтеза реактора и приводит к довольно быстрой (15 ÷ 20 мин.) деградации изначально цилиндрической формы УНТ- стебля и далее к его полному исчезновению. ТЕМ исследование данного депозита показало наличие большого количества сферических частиц сложной структуры, а также коротких закапсулированных УНТ (рис. 1).

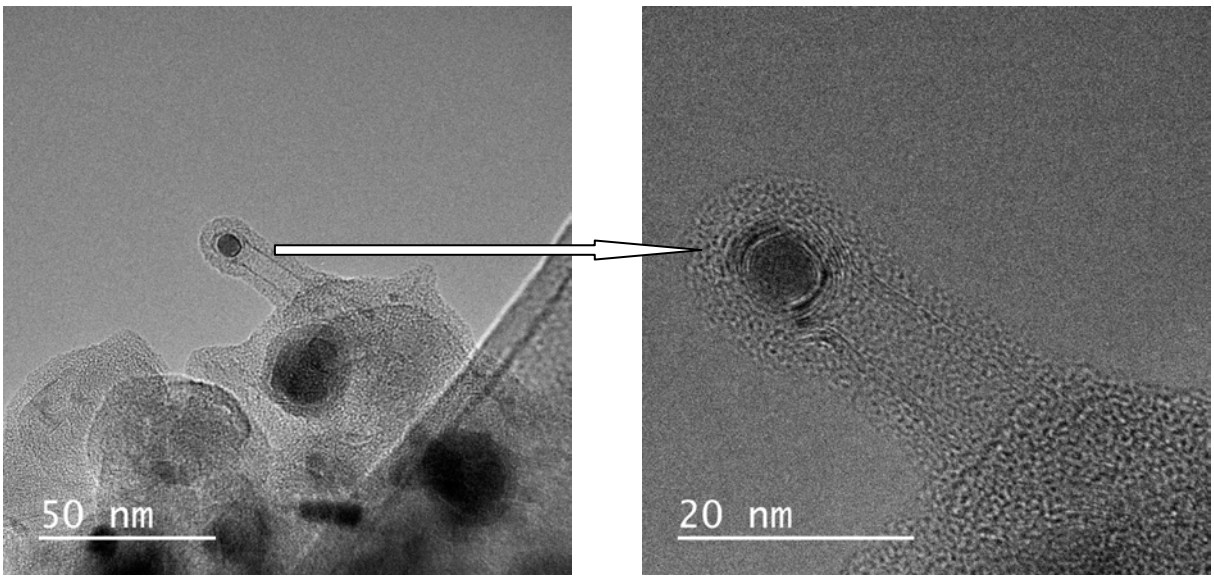
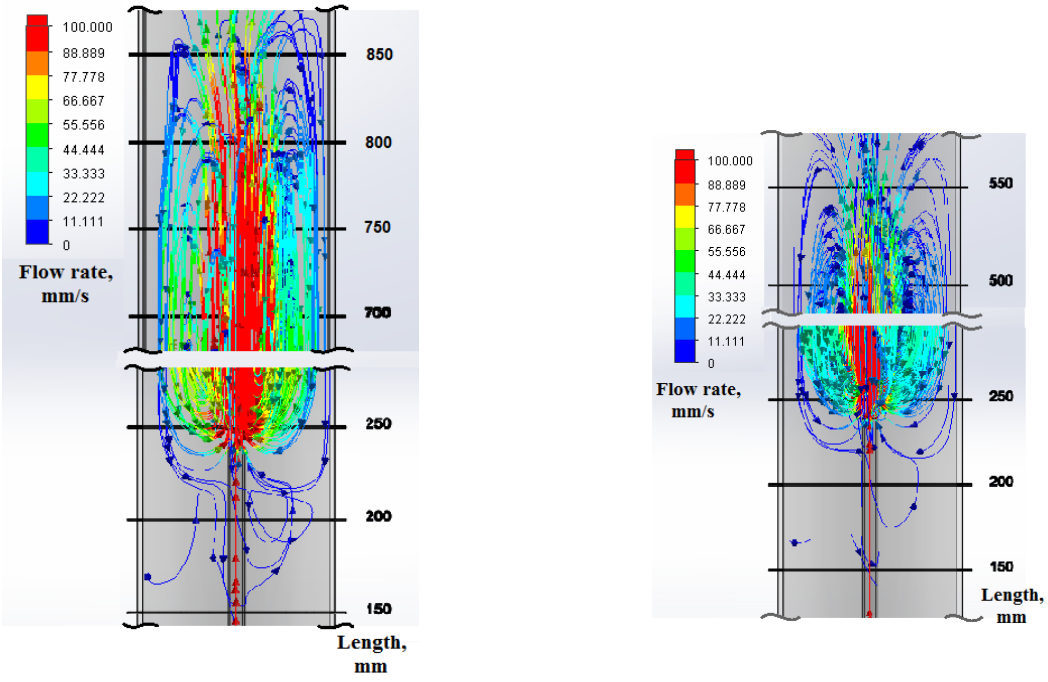


Рис. 1. ТЕМ изображение короткой единичной нанотрубки, как побочного продукта, полученного в зоне турбулентности реактора синтеза УНТ- стебля.

В силу того, что зарождение и рост углеродных нанотрубок интенсивно протекает только лишь в присутствии активаторов роста [3], в данном случае, серы, источником которой является тиофен с температурой разложения в водородной среде не менее 800°С, можно сделать предположение о существовании в реакторе турбулентного потока, переносящего едва зародившиеся нанотрубки в низкотемпературную зону реактора, где их рост немедленно прекращается. Данное предположение находит свое подтверждение в результатах компьютерного моделирования траектории потока из ТПГ (рис. 2).



а) б)

Рис. 2. Результаты моделирования траектории потока парогазовой смеси в зоне турбулентности после выхода из ТПГ в зависимости от скорости движения (без учета теплового поля): (а) при расходе водорода 2.8 л/мин; (б) при расходе водорода 1.4 л/мин.

Таким образом, экспериментально установлено и подтверждено результатами компьютерного моделирования траектории потока существование вблизи зоны подачи сырья области возвратно- поступательного турбулентного потока, формирующего зону зарождения УНТ, а также в совокупности с явлением термофореза, определяющего полую цилиндрическую форму УНТ- стебля.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Shoukat, R., Khan, M.I. Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology // Microsyst. Technol. 27(10), 4183-4192 (2021). DOI:10.1007/s00542-021-05211-6

[2] Mordkovich, V.; Kazennov, N.; Ermolaev, V.; Zhukova, E.; Karaeva, A. Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools // Diam. Relat. Mater. 2018, 83, 15–20. DOI:10.1016/j.diamond.2018.01.017

[3] Hoecker, C., Smail, F., Pick, M., Weller, L., & Boies, A. The dependence of CNT aerogel synthesis on sulfur-driven catalyst nucleation processes and a critical catalyst particle mass concentration // Scientific reports, 7(1), Article 14519. DOI:10.1038/s41598-017-14775-1

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ

Калашник А.В., Ионов С.Г.

МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

alexander.kalashnik@gmail.com

Исследованы электрофизические свойства на постоянном и переменном токе композиционных материалов в системах пеновермикулит (ПВ) - терморасширенный графит (ТРГ) и пеновермикулит – природный графит (ПГ) в интервале температур 300 K - 600 K.

Определены зависимости электропроводности (σ) и удельного сопротивления (ρ) от объемной доли проводящей фазы (φ) в системах ПВ-ТРГ и ПВ-ПГ. На первом участке графика (Рис. 1а, зависимость σ(φ) для системы ПВ-ПГ имеет аналогичный вид) с низким содержанием наполнителя (до 1,25 об.% ТРГ и до 17 об.% ПГ) значения σ(φ) практически не меняются и определяются электропроводностью диэлектрической матрицы. Далее в области порога перколяции (φ_c) наблюдается резкое увеличение электропроводности (~10^{11}). Показано, что в системе ПВ-ТРГ φ_c~1,5 об.% ТРГ, в системе ПВ-ПГ φ_c~19 об.% ПГ. Незначительное увеличение электропроводности после перколяционного перехода связано с тем, что основная масса наполнителя приходится на «мертвые концы» перколяционного кластера [1], которые не участвуют в переносе носителей заряда на постоянном токе.

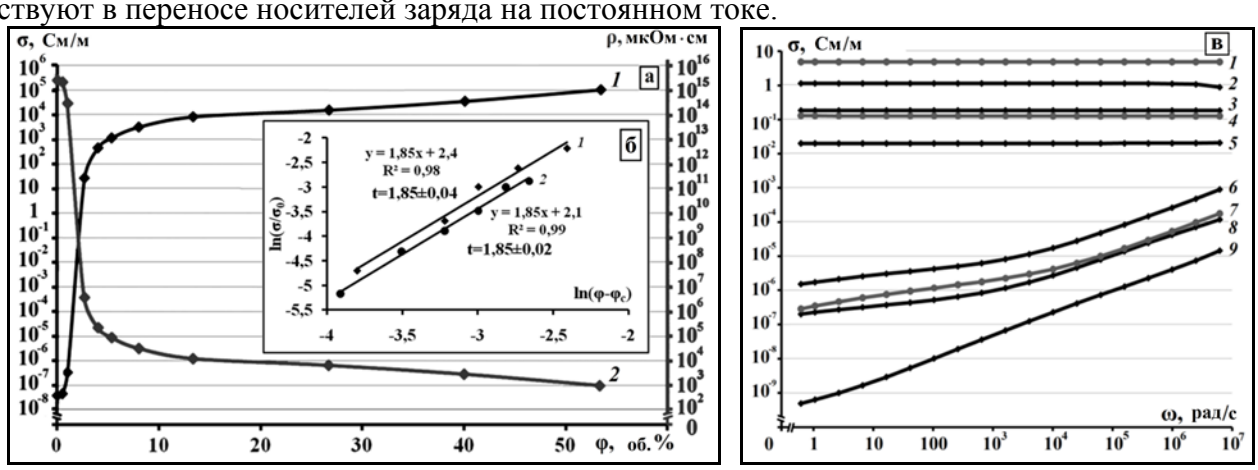


Рисунок 1. а) Удельная электропроводность (σ) *1* и удельное электросопротивление (ρ) *2* системы ПВ-ТРГ в зависимости от объемной доли ТРГ (φ) на постоянном токе перпендикулярно оси прессования; б) расчет критического индекса t зависимости σ(φ) систем ПВ-ПГ (1) и ПВ-ТРГ (2); в зависимость σ ПВ (*9*) и образцов композита с различным объемным содержанием ТРГ (*2* – 3%, *3* – 2%, *5* – 1,5%, *6* – 1,25%, *8* – 0,25%) и ПГ (*1* – 24%, *4* – 19%, *7* – 13%) от циклической частоты (ω) вдоль оси прессования.

Вблизи порога протекания значения электропроводности композиционного материала от объемной доли наполнителя подчиняются скейлинговому закону:

$$\sigma=\sigma_0\cdot(\varphi-\varphi_c)^t,$$

где σ – электропроводность образца, σ_0 – электропроводность проводящего наполнителя, φ – объемная доля проводящего наполнителя, φ_c – значение порога перколяции, t – критический индекс (критическая экспонента). По графикам зависимости $\ln(\sigma/\sigma_0)$ от $\ln(\varphi-\varphi_c)$ (Рис. 1б) определены критические экспоненты систем ПВ-ТРГ и ПВ-ПГ (t=1,85).

Увеличение электропроводности композитов ПВ-ТРГ и ПВ-ПГ с ростом частоты переменного тока до порога перколяции (Рис. 1в кривые 6-9) объясняется на основе теории макроструктурной поляризации Максвелла-Вагнера: плоские проводящие частицы ТРГ или ПГ в диэлектрической матрице играют роль обкладок конденсатора, которые в переменном электрическом поле заряжаются и разряжаются, вызывая эффект переноса заряда. Когда образуется бесконечный проводящий кластер, импеданс не зависит от частоты и равен активному

сопротивлению остова перколяционного кластера (Рис. 1в кривые 1-5).

На кривой нагрева температурной зависимости σ(T) композита ПВ-ТРГ с содержанием ТРГ 1,25 об.% (рис. 2а) наблюдаются две области температур, в которых dσ/dT<0. Согласно данным термогравиметрического анализа в данных областях температур происходит выделение кристаллогидратной и межслоевой воды из матрицы вермикулита (Рис. 2в).

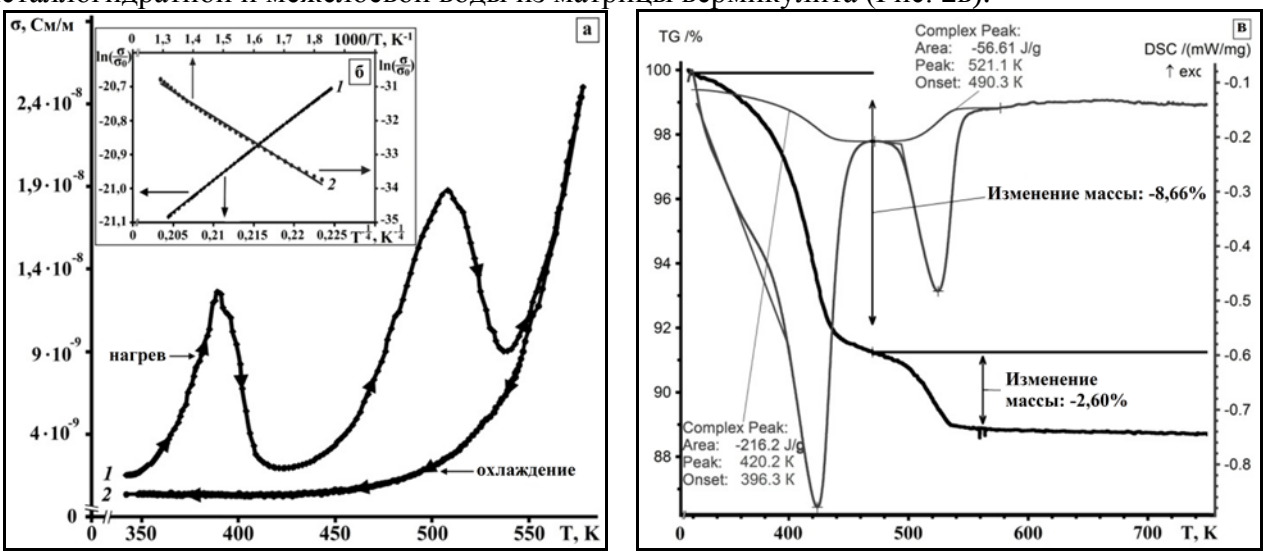


Рисунок 2. а) Температурная зависимость удельной электропроводности σ образца композита ПВ-ТРГ с содержанием ТРГ 1,25 об.% (*1* – кривая нагрева, *2* - кривая охлаждения); б) расчет параметра Мотта T_0 композита ПВ-ТРГ с 2 об.% ТРГ; в) термогравиметрический анализ пеновермикулита Ковдорского месторождения.

Рассчитаны значения параметров T_1 и T_0 образца композита пеновермикулит-1,25 об.% ТРГ в модели термофлуктуационного механизма проводимости для различных температур (таблица 1). Зависимость σ(T) для композита ПВ-ТРГ при $\varphi<\varphi_c$ хорошо описывается выражением, впервые предложенным авторами [2]:

$$\sigma(T)=A\cdot\exp[-T_1/(T+T_0)],$$

где параметр T_1 – энергия, необходимая электрону, чтобы преодолеть изолирующий барьер между двумя частицами ТРГ, T_0 – температура, при превышении которой становится возможным надбарьерный переход электрона, А – предэкспоненциальный множитель.

Таблица 1.

Значения параметров T_1 и T_0 в модели термофлуктуационного механизма проводимости

Параметр	Нагрев			Охлаждение
	346-389 К	435-501 К	541-578 К	458-577 К
T_1	$2{,}3\cdot10^4$	$3{,}3\cdot10^4$	$3{,}9\cdot10^4$	$3{,}9\cdot10^4$
T_0	307	515	635	620
R^2	0,998	0,994	0,997	0,993

Температурная зависимость электропроводности композита ПВ-ТРГ после порога перколяции ($\varphi>\varphi_c$) хорошо описывается моделью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [3]:

$$\sigma=\sigma_0\cdot\exp[(-T_0/T)^{1/4}],$$

где T_0 - параметр Мотта, σ_0 – предэкспоненциальный множитель. Для композита пеновермикулит-терморасширенный графит за порогом перколяции (φ(ТРГ) = 2 об.%) параметр Мотта в интервале температур 373К-573К составил $1{,}2\cdot10^5$ К (R^2=0,99, Рис. 2б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Ю. Тарасевич // Перколяция: Теория, приложения, алгоритмы. М.:УРСС 2012. 112 с.
2. P. Sheng, E.K. Sichel, J.L. Gittleman // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. N. 18. P. 1197-1200.
3. N.F. Mott. // Phil. Mag. 1969. V. 19. P. 835.

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МУЛЬТИГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТЬЮ ИЗ ОТХОДОВ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ

Калашник Н.А., Ионов С.Г.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва

natali.koshina@gmail.com

Основной областью применения графитовой фольги (ГФ) является производство уплотнительных материалов, на одной из стадий которого происходит получение изделий необходимых размеров и форм. В результате этого до 60% ГФ переходят в остатки, которые нужно либо утилизировать, либо вовлекать во вторичный цикл переработки. Стоит вспомнить слова Дмитрия Ивановича Менделеева, который считал, что в химии нет отходов, а есть неиспользованное сырье [1].

В литературе существует ряд патентов [2, 3], в которых графитовая фольга используется в качестве исходного материала для получения низкоплотных углеродных материалов (НУМ). В обоих приведенных примерах полученный НУМ предлагается использовать в качестве высокотемпературного теплоизоляционного материала в вакууме или инертной атмосфере, или смешивать с полимером, а полученный композит предлагается использовать в качестве электропроводящего материала. Однако степень диспергирования этих материалов невелика. Поэтому целью данной работы было получение низкоплотных углеродных материалов с большей степенью диспергирования.

Образцы для исследования получали следующим образом: измельченную промышленную графитовую фольгу пропитывали различными водными растворами (а) 35 масс. % мочевины, б) 35 масс. % мочевины с добавлением 1-5 масс. % фосфорной кислоты, в) 35 масс. % мочевины с добавлением 1-5 масс. % борной кислоты), высушивали образцы, а затем подвергали вспениванию в статическом режиме при 900°С. Из полученного НУМ холодной прокаткой без связующего изготавливали образцы графитовой фольги.

Добавление любой из кислот в раствор пропитки снижает насыпную плотность получаемого НУМ (для мочевины значение $d_{пг}$ при тех же параметрах вспенивания составляет порядка 7-8 г/л). При сравнении серий экспериментов, можно заметить, что использование фосфорной кислоты приводит к более значительному снижению насыпной плотности, нежели добавки борной кислоты. Минимальное значение насыпной плотности составляет 3,6 г/л при использовании в качестве пропитывающего раствора 35 масс. % мочевины и 5 масс. % фосфорной кислоты.

Низкое значение насыпной плотности НУМ, полученного из дроблёной фольги пропиткой раствором 35 масс. % мочевины и 5 масс. % фосфорной кислоты, позволяет изготовить образцы ГФ, которые сопоставимы по прочности с промышленными образцами исходной фольги.

Борная кислота в качестве антипиреновой добавки увеличивает температуру начала окисления графитовой фольги на 85К, а фосфорная кислота на 145К. с позиций формальной кинетики были получены следующие результаты. Обе реакции окисления на воздухе соответствуют механизму самоускоряющейся реакции окисления C_nB, скорость которой выражается следующей формулой:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot (1-\alpha)^n \cdot (1 + K_{cat} \cdot \alpha) \quad (1)$$

Для образца с борной кислотой были получены следующие кинетические параметры – энергия активации, E_a = 201,5 кДж/моль; логарифм предэкспоненциального множителя, lgA = 6,4; константа автокатализа, K_{cat} = 1; порядок реакции, n = 0,95. Для образца с фосфорной кислотой кинетические параметры приняли следующие значения - E_a = 217,5 кДж/моль; lgA = 6,7; K_{cat} = 3,8; n = 1,09.

Вспенивание пропитанной дроблёной графитовой фольги происходит в результате нескольких процессов: испарение межкристаллитной воды и деструкция адсорбированного в порах вещества (мочевины или смеси мочевина – кислота).

Термогравиметрический анализ вспенивания дроблёной графитовой фольги, пропитанной раствором 35 масс. % мочевины с анализом выделенных газов установил, что разложение образца происходит в 3 стадии: на первой стадии (200ºС) происходит разложение мочевины с выделением изоциановой кислоты, углекислого газа и аммиака; на второй стадии (300ºС) происходит дальнейшее разложение продуктов, получившихся из мочевины на первой стадии, с выделением только углекислого газа; на третьей стадии (800ºС) происходит окисление образующегося НУМ при этом выделяется только углекислый газ. Термогравиметрическая и дифференциальная термогравиметрическая кривые вспенивания приведены на рис. 1.

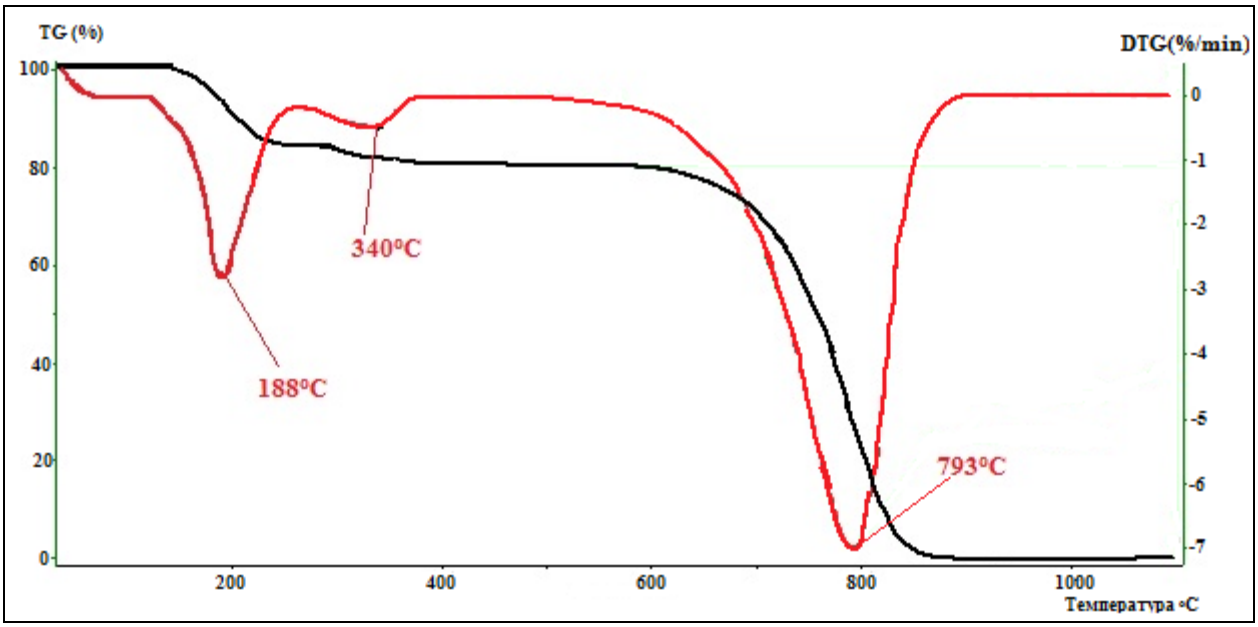


Рис. 1. Термогравиметрическая и дифференциальная термогравиметрическая кривые вспенивания дроблёной графитовой фольги, пропитанной раствором 35 масс. % мочевины.

При добавлении кислоты к мочевине происходит образование соли – фосфата карбамида, наличие которого подтверждалось с помощью ТГА. Для идентификации газов, выделяющихся при разложении смеси фосфат карбамида – мочевина, был проведен термогравиметрический анализ смеси с совместным анализом выделенных газов. Анализ показал, что разложение смеси происходит в 2 стадии. На первой стадии (250°С) выделяется аммиак, изоциановая кислота и небольшое количество углекислого газа. На второй стадии разложения (400°С) выделяется только изоциановая кислота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алферова Н.А., Минакова А.М., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В. Зеленая химия и тенденция ее развития // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 15. С. 85-86.
2. Patent US 6620359 B1, B29B 9/10; B29B 13/00; C08K 3/04. Water based method of making expanded graphite the product produced and expanded graphite polymeric pellets / Meza D.M, Green B.H., Sarumaru T. – № 09/833389; publ. 16.09.03.
3. Patent US 5582781, C01B 31/04. Method of making graphite foam material / Hayward T.P. – № 591363; publ. 10.12.96.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ОБЩНОСТЬ МЕЖДУ МЕТАНОМ, НЕФТЬЮ, УГЛЕМ, ГРАФИТОМ И АЛМАЗОМ

Капполь С.Л.

e-mail: 3517309@mail.ru

Как отмечали авторы известной монографии «Происхождение алмазов» В.Г. Васильев, В.В. Ковальский и Н.В. Черский [1], несмотря на то что алмазы в природных условиях были обнаружены еще до начала нашей эры, пока нет общепринятых, научно обоснованных представлений о генезисе этого минерала. То же самое можно сказать и о месторождениях нефти, битумов, угля и графита. Они указывали, что существует целая система гипотез о кристаллизации алмазов из магмы в верхней мантии Земли и их последующем выносе на дневную поверхность с помощью вулканических аппаратов. Однако всем этим гипотезам присущ один большой недостаток: они не обосновывают возможности возникновения физико-динамических условий, необходимых для синтеза алмазов в природной обстановке и их сохранения в процессе перемещения из глубин вместе с магмой.

Проведенный анализ теоретических положений, экспериментальных данных и результатов натурных исследований, изложенных в литературных и патентных материалах, позволил нам предложить непротиворечивую теорию образования этих минералов и полезных ископаемых в природных и лабораторных условиях.

Первой теоретической основой послужила монография В.В. и С.В. Дигонских «Закономерности образования алмаза» [2]. В этой работе, о которой мы сделали доклад на предыдущей, 15-й конференции [3], авторы на основе экспериментальных и табличных данных убедительно доказали, что графит не является аллотропной модификацией углерода. Они проследили за превращением метана при его пиролизе. Происходит не мгновенная дегидрогенизация метана, а ступенчатая, в результате чего сперва образуются одновалентные радикалы метила и водорода. Затем они объединяются в более крупные молекулы этилена и водорода. В дальнейшем, при продолжении процесса пиролиза, последовательно образуются жидкие химические соединения, характерные для состава легких, средних и тяжелых нефтей, а затем твердые воски, битумы и уголь. Конечный продукт пиролиза — графит, который не является аллотропной формой углерода, т.к. содержит в своей структуре водород. Эти теоретические положения были подтверждены экспериментально [4] на установке (рис. 1) в виде горизонтальной печ=и сопротивления, состоящей из водоохлаждаемого цилиндрического металлического кожуха 1, по оси которого расположен графитовый нагревательный элемент 2, укрепленный на водоохлаждаемых трубчатых контактах 3, проходящих через корпус печи.

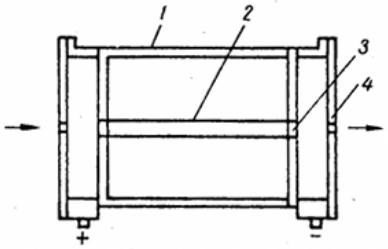


Рис. 1. Печь-реактор

Корпус печи имеет левую и правую съемные крышки 4, через которые осуществляется ввод рабочего газа и вывод продуктов пиролиза. Печь включается в сеть постоянного или переменного тока при помощи токоподводов, обозначенных знаками «+» и «–». Реакционная зона печи имеет диаметр 80 мм и длину 280 мм. Особенностью конструкции реактора этого типа является то, что в нем одновременно реализуется широкий диапазон температур — от нагревательного элемента до охлаждаемого корпуса реактора.

Жидкие и твердые углеводороды образуются в реакционной зоне из смеси метана и CO_2 при температуре нагревательного элемента 900–1350 °С и температуре водоохлаждаемого корпуса 100 °С. Таким образом, о температурах синтеза можно сказать, что они находятся в интервале 100–1350 °С.

Углеводороды извлекаются из реактора при помощи пробоотборника, встроенного в нижней части корпуса печи, или путем конденсации выходящих из реактора паров в специальном холодильнике.

Исходная газовая смесь, подаваемая в реактор, состоит на 75–79% из CH_4 и на 3–25% из CO_2. Процесс ведется при $p < 0{,}7$ атм. в проточной системе. Продукты реакции состоят из графита, твердых и жидких углеводородов, предельных и непредельных, а также водорода.

Что касается последнего члена ряда (метан, нефть, уголь, графит и алмаз), то его синтез из метана проводится методом CVD (при осаждении на подложку) и в газовой фазе при сверхвысокочастотном разряде [5].

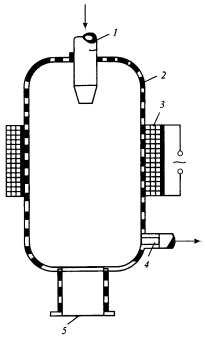


Рис. 2 Устройство для синтеза алмаза в условиях СВЧ разряда
1, 4 — патрубки ввода и вывода газа; 2 — кварцевый сосуд; 3 — индуктор; 5 — накопитель

Таким образом, приведенные факты позволяют утверждать о наличии генетической общности (источник углерода и единый метод синтеза) между метаном, нефтью, углем, графитом и алмазом. Более подробно о синтезе углеводородов и алмаза в природных и лабораторных условиях изложено в настоящем сборнике [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В.Г., Ковальский В.В. и Черский Н.В. Происхождение алмазов. М.: Недра, 1968. 259 с.
2. Дигонский В.В., Дигонский С.В. Закономерности образования алмаза. СПб.: Недра. СПб. отделение, 1992. 223 с.
3. Капполь С.Л. Графит — это не углерод. Незамеченное открытие // 15-я международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»: сб. тез. докл., 7–9 июня 2023, Москва. М., 2023. С. 106–107. URL:http://ruscarbon.org/2024/img/CFPMST_2024_Theses.pdf.
4. Бескровный Н.С., Дигонский В.В., Кондратьева Р.И. К вопросу об абиогенном синтезе углеводородов нефти // Происхождение нефти и газа и формирование их промышленных залежей: сб. ст. Киев: Наукова думка, 1971. С. 86–101.
5. Способ получения углерода со структурой алмаза при низком давлении. Патент Франции № 1367368 от 17.07.64. Заявл. 05.09.1962 г.
6. Капполь С.Л. Общие закономерности и различия процессов образования природных и синтетических алмазов // 16-я международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»: сб. тез. докл. 30 октября – 1 ноября 2024 года, Москва. М., 2024. URL:http://ruscarbon.org/2024/img/CFPMST_2024_Theses.pdf.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И РАЗЛИЧИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

Капполь С.Л.

e-mail: 3517309@mail.ru

Источником углерода для образования алмаза в природных условиях является метан. Представления о том, что источником углерода при синтезе алмаза в природных условиях может быть графит, ошибочно. Еще в конце XVIII — начале XIX века химики установили, что при сгорании графита (по помутнению известковой воды) образуется углекислый газ, как и при сгорании алмаза. На этом основании был сделан вывод, что графит и алмаз — это углерод в различных аллотропных формах. Так была сделана первая ошибка, т.к. исследователи не заметили, что при сгорании графита образуется еще и небольшое количество воды.

Плотность алмаза больше плотности графита, поэтому исследователи полагали, что для получения алмаза из графита необходимо использовать повышенное давление. Теоретические расчеты диаграммы состояния углерода были сделаны Ф. Банди и О.И. Лейпунским. Они показали, что для превращения графита в алмаз нужно давление порядка 60000 атмосфер и температура порядка 2000 К. Так была совершена вторая ошибка: в расчетах использовалась экспериментально полученная теплота сгорания графита и алмаза, т.к. авторы считали, что это аллотропные модификации одного химического элемента, а на самом деле это разные по составу и свойствам вещества. В графите всегда есть водород, поэтому если удастся избавиться от него или перевести в связанную форму, то можно получить алмаз.

В природных условиях алмаз встречается в кемберлитовых и лампроитовых трубках, силикатных структурах, не имеющих форму трубок (например, Кумды-Кольское месторождение), вулканических лавах и метеоритах. Кроме последнего примера это силикатные образования, в расплавах которых растворяются различные газы. Часть из них остается в неизменном виде, а метан и сероводород при определенных условиях разлагаются на составные части: соответственно, на углерод, серу и водород. Водород, имеющий небольшие размеры молекулы и высокую подвижность, может покидать расплав, если же этого не происходит, то он взаимодействует с углеродом, образуя графит или другие соединения с углеродом, которые при охлаждении захватываются растущими кристаллами алмаза.

Что касается метеоритов, то они делятся на каменные (правильнее сказать, силикатные), железные (точнее, состоящие из сплавов железа и никеля) и смешанного типа.

В метеоритах, в других космических телах содержатся отвердевшие газы, которые при нагреве силикатной или металлической основы могут растворяться в ней. Про силикатные структуры говорилось ранее, а в случае металлических структур механизм образования кристаллов алмаза другой. При столкновении с Землей происходит резкое повышение давления и создаются условия для образования гидридов никеля и железа. Гидриды этих металлов в обычных условиях являются неустойчивыми соединениями, но при высоких температурах и давлениях они связывают водород и появляется возможность кристаллизации алмаза. Водород, не связанный в гидриды, может взаимодействовать с углеродом, образуя графит.

В кимберлитовых и лампроитовых структурах источником углерода также является метан, о чем косвенно свидетельствует наличие нефтегазовых месторождений (в Якутии) или месторождений ископаемых с более глубокой термической переработкой метана — угля и битума (Южная Африка) — вблизи алмазоносных структур. Метан, попадая в кимберлитовый расплав, приводит к повышению концентрации углерода по высоте трубки (для примера: самый крупный в мире кристалл алмаза — Куллинан — найден в пяти метрах от дневной поверхности) [1].

Что касается технологий получения синтетических алмазов, то они основаны на эмпирических и часто ошибочных представлениях, которые не дают теоретических основ для создания крупных и бездефектных кристаллов, необходимых в современных условиях для научных исследований и в производственной сфере.

В настоящее время наибольшее распространение получили методы HPHD и CVD, детонационного синтеза и кристаллизации алмазов из суспензии графита в органических средах под действием мощного ультразвука.

Метод HPHD: в качестве источника углерода используется графит, а в качестве ростовой среды — расплавы металлов подгруппы железа. В условиях высоких давлений и температур образуются гидриды этих металлов, а кристаллизация углерода производится на затравке. Пересыщение расплава по углероду происходит за счет создания градиента температуры. Продолжительность процесса — несколько недель. При этом получаются кристаллы алмаза порядка 100 карат и более, но структура кристаллов несовершенна, и имеются примеси металлов ростовой среды, газов и материала контейнера. Величина получаемых кристаллов ограничена размером ростовой ячейки.

Метод CVD: в качестве источника углерода используется метан, который разлагается при нагреве тем или иным способом на водород и углерод, который осаждается на подложку. Кристаллы получаются более чистыми, чем при использовании метода HPHD, но форма кристаллов столбчатая, что снижает их теплопроводность. Также имеет место неоднородность нагрева газового потока, что препятствует получению однородных кристаллов большого размера.

Алмазы, получаемые методом детонационного синтеза из взрывчатых веществ с дефицитом кислорода, не могут быть большого размера, имеют примеси исходных веществ и неоднородны по величине.

Интересные результаты получены при кристаллизации алмазов из суспензии графита в органических средах под действием мощного ультразвука [2].

В заключение нужно отметить, что в настоящее время не создано прорывных технологий получения крупных совершенных кристаллов алмаза, потому что исследователи долгое время ориентировались на фазовую диаграмму состояния углерода, в основу которой были положены недостоверные исходные данные. Многочисленные примеры образования кристаллов углерода в природных и лабораторных условиях без использования сверхвысоких давлений могут определить направление дальнейших поисков новых технологий в области обычных давлений и температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брахфогель Ф.Ф. Геологические аспекты кимберлитового магнетизма северо-востока Сибирской платформы. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1984. 128 с.
2. Лавриненко О.В., Верещагин А.Л., Леонов Г.В. Исследование влияния акустических полей высокой интенсивности на углеродсодержащие среды // U-sonic. URL https://u-sonic.ru/upload/iblock/4c1/4c1be2ddfabfb17c9d53aff434037669.pdf.

ВЛИЯНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОМОТОРОВ НА РОСТ ДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Караева А.Р., Казённов Н.В., Хасков М.А., Урванов С.А., Митберг Э.Б., Мордкович В.З.

НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ, г. Москва

karaevaar@tisnum.ru

При аэрозольном способе получения длинных углеродных нанотрубок в общей массе синтезированного углеродного депозита всегда присутствуют, кроме массива нанотрубок, другие сопутствующие углеродные примеси - аморфный углерод, наночастицы графита, а также частицы металлов-катализаторов. Получение чистых и однородных углеродных нанотрубок (УНТ) с высоким выходом по сей день остается актуальной научной задачей.

Присутствие серы, как промотора роста углеродных нанотрубок, в реакционной смеси влияет на характер взаимодействия углерода с поверхностью активной частицы катализатора [1], что сказывается на росте УНТ [2-5] и, соответственно, может влиять на выход, чистоту, морфологию и другие характеристики конечного продукта [5]. Следует отметить, что подробный механизм действия промотора до сих пор остается открытым вопросом.

В настоящей работе проведены систематические эксперименты по исследованию влияния различных источников серы – тиофена, сероуглерода и элементарной серы, на процесс каталитического роста длинных УНТ методом химического осаждения из парогазовой фазы (CVD метод). Синтез УНТ проводили путем подачи в реакционную зону смеси этанола, ферроцена и промотора при температуре 1150°C в потоке водорода. Содержание промоторов в реакционной смеси варьировали в диапазонах: 0,1 – 4,5 % (масс.) для тиофена, 0,2 – 2,0 % (масс.) для сероуглерода и 0,5 – 2,9 % (масс.) для элементарной серы. Диапазоны концентраций сероуглерода и элементарной серы рассчитаны по аналогии с диапазоном концентраций тиофена и приведен к равнозначному содержанию серы в реакционной смеси.

Проведённые эксперименты с использованием различных промоторов позволили изучить влияние серы различного происхождения на выход, морфологию и структурные особенности получаемого продукта синтеза, а также выбрать оптимальную концентрацию серосодержащего промотора для синтеза длинных углеродных нанотрубок с наибольшим выходом и наименьшим количеством остаточного катализатора.

В частности, исследование образцов методом термогравиметрического (ТГ) анализа показало, что при использовании сероуглерода в качестве промотора образуется углеродный продукт, в котором содержание остаточного катализатора в среднем 8,0-10,5 % (масс.), при использовании тиофена – 13,5-15,5 % (масс.) и элементарной серы – 21,0-23,5 % (масс.). ТГ-кривые образцов УНТ, полученных с применением различных серосодержащих промоторов, представлены на рисунке 1. Температура начала окисления образцов УНТ синтезированных с использованием тиофена, варьируется в диапазоне 470-490°C, с сероуглеродом – 475-490°C, с серой – 425-480°C. Использование в качестве промотора элементарной серы приводит к менее термически устойчивым УНТ, чем использование тиофена и сероуглерода.

Исследование образцов методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также методом комбинационного рассеяния света показали, что использование сероуглерода приводит к образованию более однородного и качественного углеродного продукта синтеза по содержанию длинных нанотрубок с меньшим количеством сопутствующих углеродных образований по сравнению с образцами, полученными с добавлением тиофена или свободной серы. Следует отметить, что присутствие свободной серы приводит к образованию углеродного продукта с большим количеством сопутствующих углеродных образований - наноразмерных кластеров аморфного углерода и графитоподобных частиц углерода.

В статье [6] сообщают, что наиболее важным фактором, влияющим на рост и чистоту УНТ, является температура разложения серосодержащего промотора. Значительная разница между

температурами разложения промотора (Тразл. сероуглерода 600°С и Тразл. тиофена 800°С) и ферроцена (Тразл. 400°С) приводит к тому, что частицы катализатора увеличиваются в размере до начала препятствия агрегации частиц железа атомами серы. В случае применения свободной серы её роль в качестве промотора ослабевает, что возможно связано с особенностью строения и прочностью связи S-S в молекулах S_n в зависимости от температуры. Так, при температуре кипения серы ($T_{кип.}$ 444,6 °С) в газовой фазе увеличивается концентрация молекул S_4, S_3, а при температуре выше 1000°С преобладают S_2 молекулы, которые диссоциируют на атомы при температуре выше 1500°С [7].

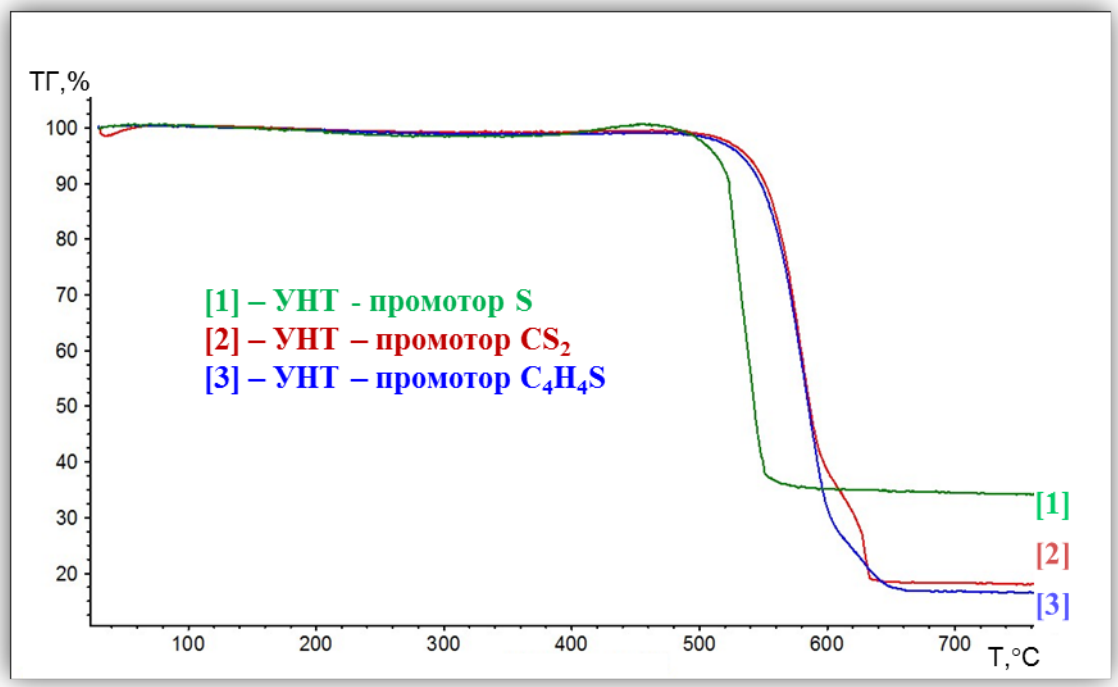


Рис. 1. ТГ-кривые образцов: 1 - УНТ промотор-сера, 2 - УНТ промотор-сероуглерод, 3 - УНТ-промотор-тиофен.

Таким образом, причиной наилучших показателей синтезированного продукта УНТ, в случае использования сероуглерода, является более низкая температура его разложения. Очевидно, что чем ниже температура разложения промотора, тем раньше сера будет препятствовать агломерации частиц железа и, соответственно, размер частиц катализатора будет меньше, а качество и выход целевого продукта синтеза будут выше.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Orbána B. and Höltzl T. The promoter role of sulfur in carbon nanotube growth // Dalton Transactions 51 (24). 2022. 9256–9264.

[2] Zhang C., Tian B., Chong C. et al. Experimental study of thiophene and ferrocene in synthesis of single-walled carbon nanotubes in rich premixed hydrogen/air flames // Combustion and Flame. V. 238. 2022. P. 111939.

[3] Gspann T. S., Smail F. R. and Windle A. H. Spinning of carbon nanotube fibres using the floating catalyst high temperature route: purity issues and the critical role of Sulphur // Faraday Discussions., 173, 2014, P. 47–65.

[4] B. Alemán, M. M. Bernal, B. Mas et al. Inherent predominance of high chiral angle metallic carbon nanotubes in continuous fibers grown from a molten catalyst// Nanoscale, 8. 2016. P. 4236–4244.

[5] R. Rao, N. Pierce, X. Zhang et al. Understanding the Role of Sulfur in Tuning the Diameter and Morphology in the Chemical Vapor Deposition Growth of Carbon Nanotubes // Materials Express 1 (2). 2011. P. 160–166.

[6] S.-H. Lee, J. Park, H.-R. Kim et al. Synthesis of high-quality carbon nanotube fibers by controlling the effects of sulfur on the catalyst agglomeration during the direct spinning process // RSC Advances. V. 5. 2015. P. 41894-41900.

[7] R. Steudel, Y. Steudel, M.W. Wong. Speciation and Thermodynamics of Sulfur Vapor // Top Curr Chem. 230. 2003. P. 117–134.

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ВНЕДРЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.

Кепман А.В.[1], Бабкин А.В.[1], Авдеев В.В.[1]

[1] МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 11.

alexkep@inumit.ru

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе углеродного волокна широко используются для изготовления серийных изделий авиакосмической техники с использованием различных технологий формования: автоклавное формование препрегов, вакуумная инфузия с автоматизированной выкладкой, инжекция под давлением в форму и др. Каждая технология формования требует использования оптимизированных под нее материалов. Автоматическая выкладка сухих углеродных лент с последующим инжекционным или инфузионным формованием является одной из самых современных и активно развивающихся безавтоклавных технологий, позволяющая снизить себестоимость серийно производимых изделий из ПКМ и используется, в том числе для производства углепластиковых панелей кессона крыла и центроплана самолета МС-21.

В рамках серии прикладных научных работ, ведущихся на кафедре химической технологии и новых материалов МГУ им. М.В.Ломоносова, начиная с 2012 пройден путь от лабораторной разработки до внедрения в серийное производство комплекса материалов для композитного крыла самолета МС-21, агрегатов механизации Ил-114-300, деталей авиационных двигателей ПД-8 и ПД-14, включая квалификационные испытания, необходимые для одобрения применения материалов в гражданской авиации. В конце 2021 года МС-21 с композитным крылом из разработанных материалов осуществил свой первый полет, серийные поставки самолета ожидаются с 2025 года.

Комплекс выполненных работ включает в себя:

- Разработку термореактивного связующего на основе эпоксидных смол и ароматических аминов, обладающего низкой вязкостью (менее 100 мПа*с, при 100°С) в совокупности с продолжительным технологическим окном (сохранением вязкости менее 150 мПа*с на протяжении более 7 часов);
- Разработку высокотемпературных связующих на основе бисмалеимидов и фталонитрилов для производства препрегов;
- Разработку углеродной ленты с термопластичным нетканым материалом, обеспечивающим как стабильность автоматической выкладки, так и увеличение стойкости углепластика к ударным воздействиям;
- Разработку и изготовление уникального опытного и серийного оборудования для производства углеродной ленты, производительностью до 800 тыс. $м^2$ /год, что достаточно для обеспечения производства более 36 самолетов МС-21 в год;
- Проведение квалификационных испытаний, подтверждающих возможность применения материалов в гражданской авиации;
- Разработку технологии производства нетканых материалов для производства углеродной ленты (работа ведется в рамках реализации проекта по соглашению № 075-11-2022-010 от 6.04.2022 г. по ПП РФ от 9 апреля 2010 г. № 218).

Выполненные работы позволили в кратчайшие сроки заменить целый спектр зарубежных материалов, в том числе в конструкции композитного крыла самолета МС-21 и обеспечить серийное производство данного воздушного судна.

СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПАН И ВИСКОЗЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ОБРАБОТКИ

Клеусов Б.С., Самойлов В.М., Ельчанинова В.А., Будушин Д.А., Поплавская А.С., Воронцов В.А

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

bskleusov@rosatom.ru

Развитие производства углепластиков привело к созданию производства широкой номенклатуры углеродных волокон (УВ) [1-2]. Существующая классификация предусматривает условное разделение всех УВ на несколько типов: низкомодульные (30-100 ГПа); среднемодульные высокопрочные (200 – 350 ГПа); высокомодульные (350-500 ГПа) и сверхвысокомодульные (500 – 1000 ГПа). Не менее важным фактором классификации волокон является тип прекурсора, который предопределяет кристаллическую структуру УВ и в конечном итоге его конечные свойства. В настоящее время практически все серийно выпускаемые УВ производятся из трёх прекурсоров: полиакрилонитрила (ПАН), изотропных и мезофазных пеков, а также вискозы.

Кристаллическая структура УВ на основе ПАН и мезофазных пеков в достаточной степени изучена методами рентгеноструктурного анализа, обычно в сочетании с рамановской спектроскопией и электронной микроскопией [3]. Однако кристаллическая структура УВ на основе вискозы остаётся недостаточно изученной.

Для исследования использовали полуфабрикаты серийно производимых в РФ углеродной ткани (УТ) марки ТГН на основе вискозы и УВ типа УКН на основе ПАН. Образцы получали путём дополнительной термообработки (ТО) жгутов УВ в лабораторной печи Таммана в атмосфере аргона в свободном состоянии (без натяжения). Скорость нагрева составляла 300 °С/час, время выдержки при конечной температуре – 20 мин. Температуру обработки контролировали пирометром.

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

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 «Advance» (Bruker, Германия). В качестве источника рентгеновского излучения использовалась медная рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт, с излучением CuKα (длина волны λ=0,15418 нм) в геометрии Брегга-Брентано (на отражение). Рентгеновскую съемку выполняли в диапазоне углов 2θ =10-90°. Скорость сканирования составляла 2°/мин с шагом 0,02°. Волокна помещались на кремниевую кювету с низким фоном, равномерно распределяясь по площади кюветы.

Зависимости истинной плотности филаментов УВ, (γ, г/см3) и динамического модуля упругости от температуры обработки исследуемых волокон так же были определены. УВ на основе вискозы имеют меньшие значения γ по сравнению с УВ на основе ПАН во всём диапазоне ТТО. Аналогично ведёт себя и модуль упругости исследуемых УВ. При этом значения модуля упругости для УВ на основе вискозы во всём интервале ТТО остаются ниже модуля упругости УВ на основе ПАН в 4 - 5раз.

На дифрактограммах наблюдается рост интенсивности и сужение дифракционной линии 002 указывают на рост степени совершенства кристаллической структуры с ростом ТТО, как для УВ на основе вискозы, так и на основе ПАН.

На рамановских спектрах исследуемых УВ с ростом ТТО сужаются линии D и G, при этом относительная интенсивность пика D снижается. После ТТО порядка 1800°C появляется пик 2D, интенсивность которого относительно пика G возрастает с ростом ТТО.

Однако после ТТО 2800°C различия между УВ на основе вискозы и ПАН становятся незначительными или исчезают, за исключением размера кристаллитов L_a.

Таким образом, на основании полученных данных может быть сделан вывод о том, что УВ на основе вискозы практически во всём интервале температур обработки имеют существенно меньшую степень совершенства кристаллической структуры, по сравнению с УВ на основе ПАН. Однако высокотемпературная обработка при 2800 0 C в значительной степени нивелирует указанные различия, что указывает на частичную графитацию УВ на основе вискозы. Тем не менее, как следует из всего комплекса данных, несмотря на сходство большинства параметров кристаллической структуры, УВ на основе вискозы даже после высокотемпературной обработки не становится аналогом УВ на основе ПАН. Модуль упругости такого УВ не превышает 100 ГПа, что более чем в 4 раза меньше, чем для УВ на основе ПАН, прошедшего термообработку в тех же условиях. Истинная плотность УВ на основе вискозы остаётся существенно более низкой, по сравнению с УВ на основе ПАН, что указывает на специфический характер пористости таких УВ.

Подобные различия объясняются, на наш взгляд, низкой степенью микротекстурированности, присущей УВ на основе вискозы, по сравнению с УВ на основе ПАН и, тем более, по сравнению с УВ на основе мезофазных пеков [4,5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gupta M. K., Singhal V., Rajput N. S. Applications and Challenges of Carbon-fibres reinforced// Composites: A Review. Evengreen Joint Journal of Novel Carbon Resource Sciences & Green Asia Strategy.2022. vol.09. Iss.03 P. 682-693.

2. Ince J. C., Peerzada M., Mathews L. D., Pai A. R., Al‑ qatatsheh A., Abbasi S., Yin Y., Hameed N., Duffy A. R., Lau A. K., Salim N. V. Overview of emerging hybrid and composite materials for space applications// Advanced Composites and Hybrid Materials. 2023. vol.6. Iss.130

3. Qiu L., Zheng X. H., Zhu J., Su G. P., Tang D. W. The effect of grain size on the lattice thermal conductivity of an individual polyacrylonitrile-based carbon fiber// Carbon.2013.vol.5. P.265–273.

4. Diefendorf, R. J., Tokarsky, E.. High-performance carbon fibers// Polymer Engineering and Science. 1975. vol.15. Iss.3 . P. 150–159.

5. Northolt M. G., Veldhuizen L. H., Jansen H. Tensile deformation of carbon fibers and the relationship with the modulus for shear between the basal planes// Carbon. 1991. vol. 29. Iss.8 . P. 1267–1279.

РЕЗИСТИВНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В НАНОСТРУКТУРЕ БИГРАФЕН/ДИАМАН, ПОЛУЧЕННОЙ НА ПОДЛОЖКЕ LA3GA5SIO14 ПУТЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

Климчук Д.О., Варламова Л.А., Сорокин П.Б.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049

d.klimchuk@misis.ru

Резистивное переключение, характерное для мемристорных структур, играет критически важную роль в энергоэффективном развитии современной электроники. Среди наиболее перспективных материалов в данной области выделяют 2D структуры, в частности, диаманы – квазидвумерные алмазные плёнки [1-3].

Работа, проведенная на базе эксперимента, посвящена изучению свойств наноструктуры биграфен/диаман в отношении резистивного переключения. Данная система демонстрирует изменение сопротивления под действием напряжения.

Теоретическая часть исследования посвящена изучению влияния внешнего электрического поля на стабильность диаманов, обусловленную присутствием пероксидных групп. С помощью теории функционала плотности (DFT) была получена зависимость величины энергетического барьера структуры от напряженности внешнего электрического поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант №24-79-10299). Лаборатория цифрового материаловедения была создана в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» и мероприятий, направленных на развитие и реализацию прорывных научных исследований и разработок, в том числе получение по итогам прикладных научных исследований и (или) экспериментальных разработок результатов интеллектуальной деятельности Грант К6-2022-041.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sorokin, P.B.; Yakobson, B.I. Two-Dimensional Diamond—Diamane: Current State and Further Prospects. Nano Lett. 2021, 21, 5475–5484.
2. Zhao, Q.; Xie, Z.; Peng, Y.-P.; Wang, K.; Wang, H.; Li, X.; Wang, H.; Chen, J.; Zhang, H.; Yan, X. Current Status and Prospects of Memristors Based on Novel 2D Materials. Mater. Horiz. 2020, 7, 1495–1518.
3. Guowen Qin, Lailei Wu & Huiyang Gou (2021) Diamane: design, synthesis, properties, and challenges, Functional Diamond, 1:1, 83-92.

ВЛИЯНИЕ ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТА АММОНИЯ НА ОДНОСТАДИЙНУЮ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЮ ОКСИДА ГРАФЕНА АНИЛИНОМ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ГРАФИТА

Ковалева А.А.[1], Оськин П.В.[1]

[1]НИЦ «БиоХимТех» лаб.ЭиМБ ТулГУ, Тула

alina-kovaleva71@mail.ru

Оксид графена (ОГ) является перспективным углеродным наноматериалом для создания композитов на основе полимерных матриц [1], электрохимических сенсоров, топливных элементов [2], а также катализаторов [3]. Наличие кислородсодержащих групп в его структуре [3] обусловливает гидрофильность и диспергируемость ОГ в полярных растворителях, что определяет перспективность его применения для создания композитных материалов. Актуальной технологией получения и одновременной функционализации ОГ органическими соединениями является одностадийный синтез методом электрохимической эксфолиации графита, который позволяет получать углеродные наноматериалы с заданными свойствами. Введение на поверхность ОГ функциональных групп разной химической природы улучшает электрохимические свойства материала и расширяет сферы его применения [4]. Интерес представляет изучение влияния пероксидов на отслаивание графита в процессе одностадийной электрохимической функционализации ОГ органическими соединениями, так как внесение пероксидов в раствор электролита при синтезе углеродного наноматериала способствует увеличению выхода и снижению дефектности графеновых слоев последних [5]. Цель работы − выявить влияние концентрации пероксодисульфата аммония в растворе электролита на выход и структуру оксида графена, полученного методом электрохимической эксфолиации графита, в присутствии или отсутствии анилина.

Электрохимическую эксфолиацию графита проводили в течение 1 часа при потенциале 7,5 В на гальванопотенциостате Corrtest CS1350 в двухэлектродной системе, состоящей из графитовых стержней цинк-марганцевых гальванических элементов, которые погружали в 50 $см^3$ раствора Na_2SO_4 с концентрацией 0,5 моль/$дм^3$ в присутствии или отсутствии 30 ммоль/$дм^3$ гидросульфата анилина. Концентрацию $(NH_4)_2S_2O_8$ варьировали (50; 150; 300 ммоль/$дм^3$). Полученный материал характеризовали методами колебательной и электронной спектроскопии.

С ростом концентрации $(NH_4)_2S_2O_8$ в водных суспензиях исходного и функционализированного анилином ОГ наблюдается увеличение выхода (табл.1). Функционализация анилином в присутствии 300 ммоль/$дм^3$ $(NH_4)_2S_2O_8$ увеличивает выход ОГ в 4 раза по сравнению с исходным образцом. При низкой концентрации пероксодисульфата аммония в присутствии анилина отслаивание графита не наблюдается. Вероятно, активные формы кислорода связываются с молекулами анилина, а не окисляют поверхностные графеновые слои.

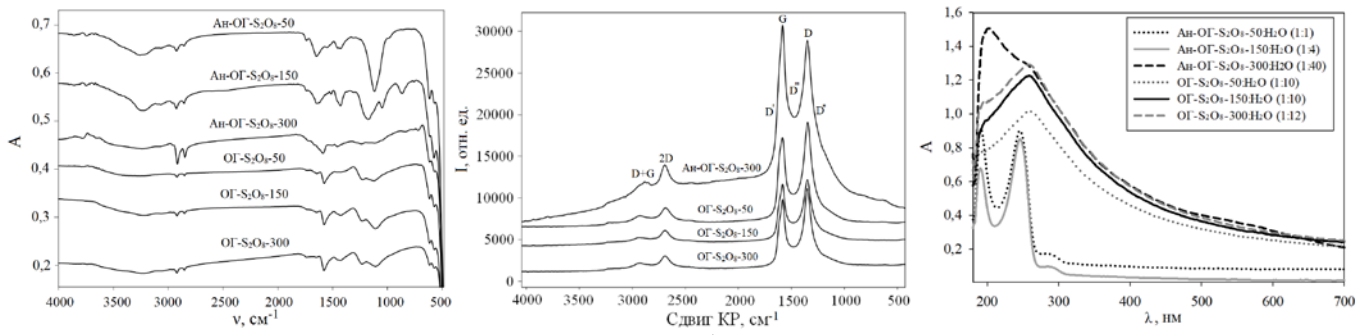
Таблица 1

Свойства оксида графена

Образец	ООУ, мг/$см^3$
ОГ-S_2O_8-50	0,16±0,01
ОГ-S_2O_8-150	0,25±0,01
ОГ-S_2O_8-300	0,37±0,03
Ан-ОГ-S_2O_8-50	–
Ан-ОГ-S_2O_8-150	–
Ан-ОГ-S_2O_8-300	1,62±0,01

Примечания: ООУ – общий органический углерод

В ИК-спектрах (рис. 1, а) углеродных наноматериалов идентифицированы полосы поглощения характерные для оксида графена [3], полосы поглощения, соответствующие анилину, идентифицировать не удалось, вследствие их низкой интенсивности. Увеличение концентрации $(NH_4)_2S_2O_8$ в растворе электролита при получении ОГ не приводит к изменению соотношения S_D/S_G в КР-спектрах (рис.1, б), характеризующее меру неупорядоченности структуры. Функционализация ОГ анилином в присутствии 300 ммоль/дм^3 $(NH_4)_2S_2O_8$ приводит к увеличению интенсивности полосы G (колебания sp^2-гибридного углерода) и содержания аморфной фазы. Это свидетельствует об увеличении дефектов поверхности углеродного наноматериала, вследствие его ковалентной функционализации анилином. В УФ-спектрах (рис.1, в) исходного ОГ наблюдаются 2 полосы поглощения, функционализация приводит к появлению плеча, соответствующего светопоглощению полианилина [6].



а б в

Рис. 1. ИК-Фурье-спектры (ZnSe) (а), КР-спектры (б) и УФ-спектры (в) оксида графена

Таким образом, увеличение концентрации пероксодисульфата аммония в растворе электролита в процессе электрохимической эксфолиации графита приводит к увеличению выхода оксида графена и одновременной функционализация углеродного наноматериала в присутствии анилина, подтверждаемой методами спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang X., Liu L., Zhou S. et al. Physical properties and device applications of graphene oxide // Frontiers of Physics. 2020. T. 15. P. 1−70.
2. Javed R.M.N., Al-Othman A., Tawalbeh M. et al. Recent developments in graphene and graphene oxide materials for polymer electrolyte membrane fuel cells applications // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022. T. 168. P. 112836.
3. Brisebois P., Siaj M. Harvesting graphene oxide–years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation // Journal of Materials Chemistry C. 2020. T. 8. N. 5. P. 1517−1547.
4. Aghamohammadi H., Eslami-Farsani R., Torabian M. et al. Recent advances in one-pot functionalization of graphene using electrochemical exfoliation of graphite: a review study // Synth. Met. 2020. V. 269. P. 116549.
5. Destiarti L., Riyanto R., Roto R. et al. Electrolyte effect in electrochemical exfoliation of graphite // Mater Chem Phys. Elsevier Ltd. 2023. V. 302. P. 127713.
6. Amrollahi S., Ramezanzadeh B., Yari H. et al. Synthesis of polyaniline-modified graphene oxide for obtaining a high performance epoxy nanocomposite film with excellent UV blocking/anti-oxidant/ anti-corrosion capabilities // Composites Part B: Engineering. 2019. V. 173. P. 106804.

КАРБИДООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СИЛИЦИРОВАНИИ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЗАГОТОВОК

Константинов М.С.[1], Грачева А.В.[1], Грицкевич М.Д.[1], Чеботарев С.Н.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

konstantinov.maxim2040@yandex.ru

Изделия из карбида кремния (SiC) имеют важное место в тяжелой промышленности благодаря своим отличительным свойствам: высокой твердости, температуростойкости и химической инертности [1,2,3]. Одним из видов изделий из карбида кремния являестя силицированный графит (СГ). СГ представляет собой композит из карбида кремния, углерода и кремния, получаемый различными способами, в том числе жидкофазной пропиткой углеродной заготовки расплавом кремния. Взаимодействие углерода и кремния и последующее образование SiC являются сложными процессами, проходящие через множество этапов, таких как смачивание поверхности углерода и пропитка кремнием, диффузия компонентов системы, образование частиц SiC и их рекристаллизация [1,4]. Само жидкофазное силицирование проходит при предварительном нагреве системы до температуры реакции (1600 - 1800°C) [1]. При этом кремний обладает высокой упругостью пара [2], из-за чего при температурах близких к точке плавления кремния (1414°C) происходит испарение с твердой поверхности кремния и его взаимодействие с пористой поверхностью углеродной заготовки, что приводит к образованию первичного слоя SiC [5]. Данный слой замедляет диффузию углерода и кремния, что приводит к неполному протеканию реакции. Для определения влияния выдержки при температурах меньше температуры плавления кремния на образование данного слоя было проведено математическое моделирование при помощи метода конечных элементов [6].

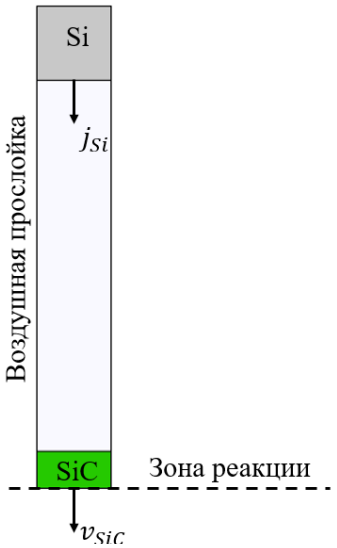


Рис. 1. Геометрия и граничные условия модели

Модель разделена на три области: область кремния, воздушная прослойка и зона карбида кремния (рис. 1). Для упрощения было принято, что рост слоя SiC лимитируется диффузией кремния и скоростью его испарения. На границу раздела кремния и воздуха было поставлено условие потока частиц кремния ($j_{0,Si}$) к зоне реакции (ур. 1). Зависимость давления насыщенных паров кремния (p_s) от температуры была учтена при помощи уравнения 2. Перенос вещества за счет диффузии был описан первым законом Фика (ур. 3). Протекание реакции описано согласно уравнению 4. Скорость движения нижней границы области SiC от зоны реакции контролировалась при помощи уравнения 5.

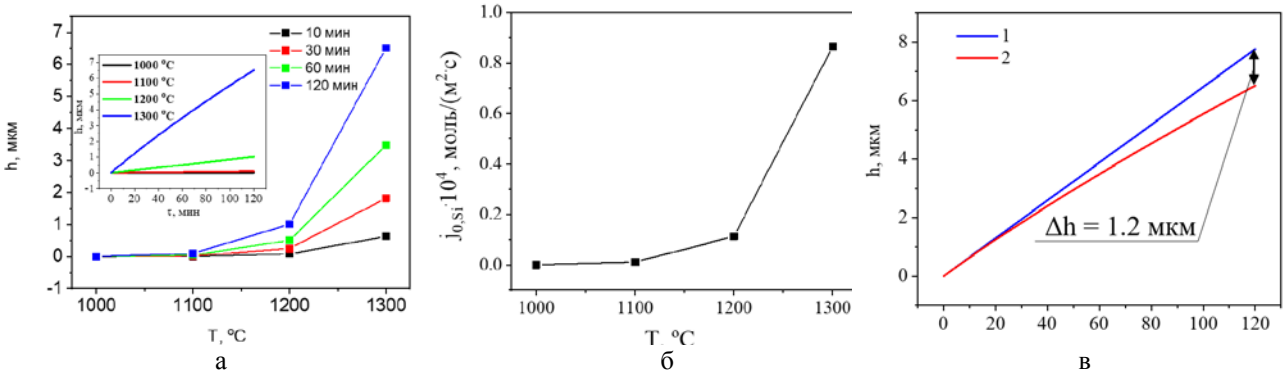
$$j_{0,Si} = p_s \cdot \sqrt{\frac{m_0}{2\pi \cdot k \cdot T}} \quad (1)$$

$$\lg p_s = -\frac{20800}{T} + 10.84 \quad (2)$$

$$j_{Si} = -D \cdot \nabla c_{Si} \quad (3)$$

$$-n \cdot j_{Si} = v_{Si} \cdot r \quad (4)$$

$$v_{SiC} = \frac{j_{Si} \cdot M(SiC)}{\rho} \quad (5)$$



а б в

Рис. 2. Зависимость толщины слоя SiC (h) от температуры для разного времени выдержки, вставка Зависимость толщины слоя SiC (h) от времени выдержки при варьировании температуры системы (а); плотность потока частиц кремния при испарении от температуры (б); сравнение роста слоя SiC без учета диффузии через слой SiC (1) и с ее дополнением (2).

По результатам численного моделирования было показано, что при температуре 1300 °C возможно образование слоя SiC до 6.5 мкм при выдержке в течение 120 мин, но при температуре 1000 °C только 0.5 нм (рис 2а). Такой разрыв можно объяснить степенной зависимости потока частиц при испарении Si от температуры (рис. 2б). Из чего можно сделать вывод, что при приближении температуры к 1300 °C необходимо увеличение скорости нагрева, чтобы избежать значительного роста первичного слоя SiC.

Также при сравнении расчетов роста слоя без учета диффузии и с ее дополнением было показано, что в начале и до ~20 мин оба случая показывают схожие результаты, из чего можно сделать вывод, что при малых значениях времени диффузия через слой SiC не является лимитирующей стадией данной гетерогенной реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия, 1977.- 208 с.
2. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977.- 216 с.
3. Yurkov A., Malakho A., Avdeev V. Ceram. Int., 43 (2017), pp. 4241-4245.
4. Zollfrank C., Sieber H. Microstructure Evolution and Reaction Mechanism of Biomorphous SiSiC Ceramics // J. Am. Ceram. Soc., 88 [1] 51–58 (2005).
5. White, J.F., Ma, L., Forwald, K. et al. Reactions Between Silicon and Graphite Substrates at High Temperature: In Situ Observations. Metall Mater Trans B 45, 150–160 (2014).
6. Sharma R., Jadon V. K., Singh B. A Review on the Finite Element Methods for Heat Conduction in Functionally Graded Materials // J. Inst. Eng. India Ser. C (January–March 2015) 96(1):73–81.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГРАФИТИЗАЦИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Кореневский А.С.[1], Султанова Я.В.[1], Бобылёва З.В.[1]

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

Email: koral180305@gmail.com

В настоящее время активно развиваются системы аккумулирования энергии, наиболее востребованными из которых являются металл-ионные аккумуляторы. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА), являющиеся перспективной альтернативой литий-ионных (ЛИА), нуждаются в разработке новых электродных материалов. Выбор катодных материалов для НИА достаточно разнообразен, в то время как выбор анодных материалов относительно ограничен. Наиболее интересными анодными материалами с практической точки зрения являются углеродные материалы, среди которых наиболее востребованным анодным материалом является неграфитизируемый углерод (в англоязычной литературе «hard carbon»), за счет микроструктурных особенностей которого достигаются удовлетворительные электрохимические характеристики [1].

Наиболее перспективным источником неграфитизируемого углерода является биомасса в силу распространенности и дешевизны, однако материалы на ее основе существенно уступают в электрохимических характеристиках аналогичным материалам из других источников. Это связывают с вариабельностью ее состава и наличием неорганических примесей. Важной особенностью является возможность низкотемпературной каталитической графитизации углеродных материалов под действием некоторых элементов, преимущественно d-металлов. Поскольку железо является наиболее распространенным микроэлементом в растительной биомассе, оно было выбрано в качестве катализатора графитизации [2].

Таким образом, целью настоящей работы стало исследование влияния каталитической графитизации с использованием железа на микроструктуру и электрохимические свойства неграфитизируемого углерода, получаемого из биомассы. В ходе работы был выявлен ряд закономерностей: электрохимические характеристики образцов монотонно ухудшались с увеличением доли

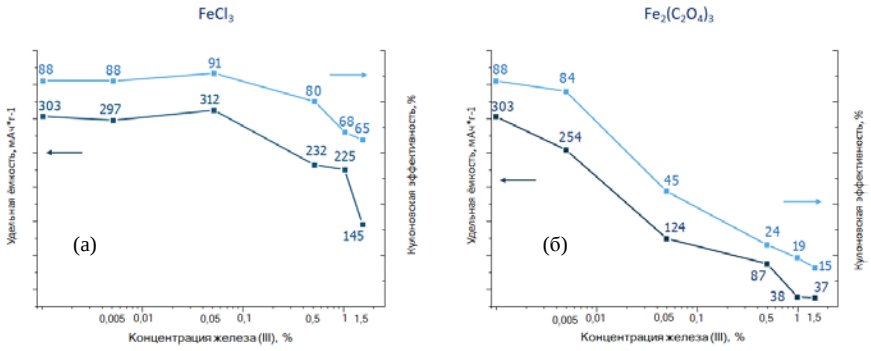


Рис. 1 Зависимость удельной емкости и кулоновской эффективности от концентрации железа при допировании хлоридом железа (III) (а) и оксалатом железа (III) (б)

железа в допируемом материале, причем в случае оксалата характеристики существенно сильнее (рис.1), что связано с более интенсивным разложением оксалата и, соответственно, активацией поверхности при синтезе.

Было показано, что добавление небольших концентраций железа несколько улучшают удельную емкость и кулоновскую эффективность материала. В дальнейшей работе планируется исследовать влияние других неорганических примесей, содержащихся в биомассе, чтобы полностью охарактеризовать их влияние на электрохимические свойства получаемых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Damien Saurel, Brahim Orayech, Biwei Xiao, Daniel Carriazo, Xiaolin Li, and Teófilo Rojo ‘*From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization*’ // Adv. Energy Mater. **2018**, 8, 1703268
2. Aurora Gomez-Martin, Zoe Schnepp, and Joaquin Ramirez-Rico ‘*Structural Evolution in Iron-Catalyzed Graphitization of Hard Carbons*’ // Chemistry of Materials **2021** 33 (9), 3087-3097

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЁМКОСТЬ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЁНОК, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

Коротицкая-Седловец Д.М.[1], Ульянова В. В.[1, 2]

[1] Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН), г. Черноголовка
[2] Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный,

sedlovets@iptm.ru

В настоящее время миниатюризация портативных и автономных устройств является актуальной задачей для современной электроники. Плёнки на основе графена – идеальные материалы для электродов суперконденсаторов, в то время как кремний является основной платформой для интеграции компонент микроэлектроники. В работе предложено использовать газофазный химический синтез легированных азотом графеноподобных пленок (N-ГПП) непосредственно на кремнии для получения высокопроизводительных электродов микроконденсаторов.

Синтез N-ГПП осуществляли высокотемпературным (800–1000 °C) пиролизом паров ацетонитрила при пониженном давлении (~100 Па) в потоке газа-носителя (99,999% Ar). Емкость и электрохимическую стабильность пленок оценивали с помощью циклической вольтамперометрии.

При сравнении электрохимических свойств N-ГПП и ГПП, осажденных из паров этанола, доказано, что легирование азотом значительно улучшает емкостные характеристики плёнок (см. Рис. 1а). Обнаружено, что варьирование условий синтеза влияет на структуру и свойства N-ГПП. Существует три основных типа конфигураций связи гетероатомов азота в решетке углерода: sp^3 пиррольные и sp^2 пиридиновые краевые состояния, а также графитовый тип, соответствующий атомам N, замещающим углерод в бензольном кольце. Показано, что для эффективного использования N-ГПП в качестве электродов микроконденсаторов не требуется высокого содержания пиридиновых и пиррольных связей, однако практически полное их отсутствие может вызвать снижение емкости.

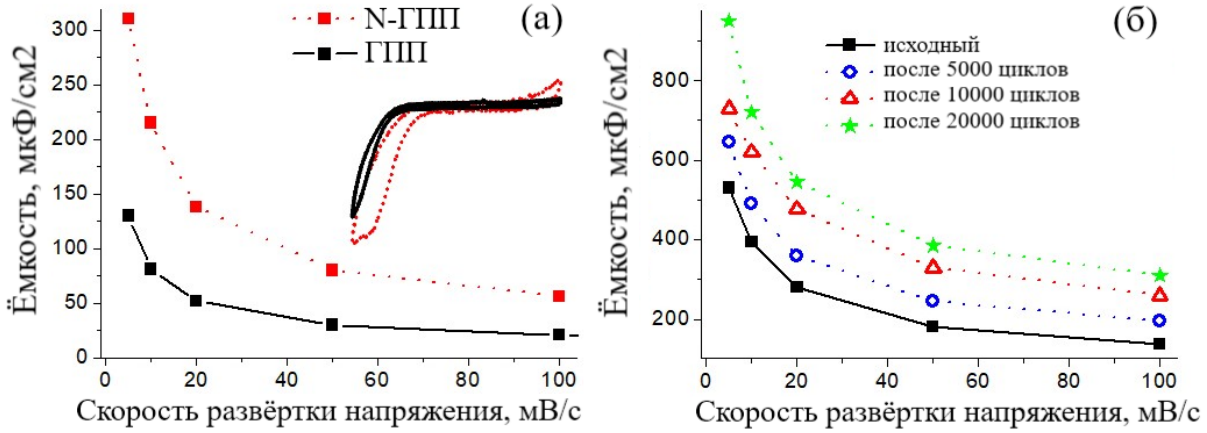


Рис. 1. Зависимость значений емкости от скорости сканирования для N-ГПП и ГПП, синтезированных при 1000 °C из паров ацетонитрила и этанола соответственно. На вставке изображены соответствующие ЦВА-кривые, записанные при 100 мВ/с (а);
Циклическая стабильность N-ГПП, синтезированных при 900 °C в течение 35 часов: зависимость значений емкости от скорости сканирования после многократного повторения циклов заряда-разряда (б)

Испытания устойчивости к многократным циклам заряда-разряда показали высокую циклическую стабильность материала (см. Рис. 2б).

Результат, достигнутый нами путём оптимизации условий получения N-ГПП (0,96 мФ/см^2), является одним из лучших для тонкоплёночных графеновых микроконденсаторов.

Таблица

Сравнение полученных результатов с литературными данными

Материал	Метод получения	Электролит	С, мФ/см^2	Толщина	Ссылка
графен	печать	органич.	0.268	300 нм	[1]
S-графен	плазменное травление	H_2SO_4	0.582	10 нм	[2]
N-ГПП	*прямой CVD*	*0.5 Na_2SO_4*	*0.96*	*50 нм*	*[3]*
графен + ОУНТ	печать	H_3PO_4	1.324	27 мкм	[4]
ВГ	CVD	органич.	2	1-2 мкм	[5]
ВОГ	лазерное нанесение	H_2SO_4	2.32	≈ 8 мкм	[6]
N-ВОГ	распыление	1M H_2SO_4	9.5	700 нм	[7]
графен + полипиррол	-	H_2SO_4	22	20 мкм	[8]

Как видно из таблицы, значения ёмкости графеновых материалов, в основном, составляют величины порядка сотен **мк**Ф/см^2 и единиц **м**Ф/см^2. При этом все результаты, превосходящие наши достижения (выделено курсивом), получены для пленок толщиной в несколько единиц или даже десятков мкм. Такая толщина активных материалов делает их малопригодными для интеграции микроустройств на кристалле кремния.

Дальнейшая работа по увеличению ёмкости N-ГПП включала в себя мягкое электрохимическое окисление образцов, а также низкотемпературный отжиг на воздухе. Были достигнуты значительные результаты (ок. 1,5 мФ/см^2), однако необходимо определить механизм увеличения ёмкости для дальнейшего воспроизводимого получения повышенных значений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 24-29-00545.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hyun W. J., Secor E. B., Kim C. H., Hersam M. C., Francis L. F., Frisbie C. D. Scalable, self-aligned printing of flexible graphene micro-supercapacitors // Advanced Energy Materials. – 2017. – Т. 7, № 17. – С. 1700285.
2. Wu Z.-S., Tan Y.-Z., Zheng S., Wang S., Parvez K., Qin J., Shi X., Sun C., Bao X., Feng X. Bottom-up fabrication of sulfur-doped graphene films derived from sulfur-annulated nanographene for ultrahigh volumetric capacitance micro-supercapacitors // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – Т. 139, № 12. – С. 4506-4512.
3. Sedlovets D. M. N-Doped Graphene-like Film/Silicon Structures as Micro-Capacitor Electrodes // Materials. – 2023. – Т. 16, № 11. – С. 4007.
4. Bellani S., Petroni E., Del Rio Castillo A. E., Curreli N., Martín-García B., Oropesa-Nuñez R., Prato M., Bonaccorso F. Scalable production of graphene inks via wet-jet milling exfoliation for screen-printed micro-supercapacitors // Advanced Functional Materials. – 2019. – Т. 29, № 14. – С. 1807659.
5. Aradilla D., Delaunay M., Sadki S., Gérard J.-M., Bidan G. Vertically aligned graphene nanosheets on silicon using an ionic liquid electrolyte: towards high performance on-chip micro-supercapacitors // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Т. 3, № 38. – С. 19254-19262.
6. El-Kady M. F., Kaner R. B. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage // Nature communications. – 2013. – Т. 4, № 1. – С. 1-9.
7. Nolan H., Mendoza-Sanchez B., Ashok Kumar N., McEvoy N., O'Brien S., Nicolosi V., Duesberg G. S. Nitrogen-doped reduced graphene oxide electrodes for electrochemical supercapacitors // Phys Chem Chem Phys. – 2014. – Т. 16, № 6. – С. 2280-4.
8. Gao C., Gao J., Shao C., Xiao Y., Zhao Y., Qu L. Versatile origami micro-supercapacitors array as a wind energy harvester // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – Т. 6, № 40. – С. 19750-19756.

ОПТИМИЗАЦИЯ АЭРОЗОЛЬНОГО СИНТЕЗА ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Красников Д.В.[1], Хабушев Э.М.[1], Агафонова Е.Е.[1], Кондрашов В.А.[1], Яковлев В.Я.[1], Насибулин А. Г.[1]

[1] Сколковский институт науки и технологии, Москва

d.krasnikov@skoltech.ru

Данная работа посвящена стратегии оптимального развития многопараметрического процесса синтеза однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Помимо общей обоснованности методов машинного обучения [1] и достижимости ускоренной оптимизации процесса для заданных приложений [2], в работе обсуждаются внедрение технологий машинного обучения, особенности оптимального размера набора данных их условной плотности для метода химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора [3]. Мы используем набор данных из 369 точек, включающий как входные параметры синтеза (количество катализатора, температура, скорость подачи источника углерода), так и соответствующие характеристики углеродных нанотрубок (выход, качество, структура, оптоэлектронные характеристики). В работе сравнивается эффективность использования шести методов машинного обучения (Рисунок 1). Показано, что искусственная нейронная сеть является наиболее подходящим подходом для прогнозирования результатов синтеза. Мы показываем, что даже набора данных из 250 точек с неоднородным распределением входных параметров достаточно для достижения приемлемой производительности искусственной нейронной сети, где ошибка, скорее всего, возникает из-за экспериментальной неточности и скрытых неконтролируемых переменных. Также в работе обсуждается возможность разработки автономной системы синтеза однослойных углеродных нанотрубок для произвольных задач (SMART реактор).

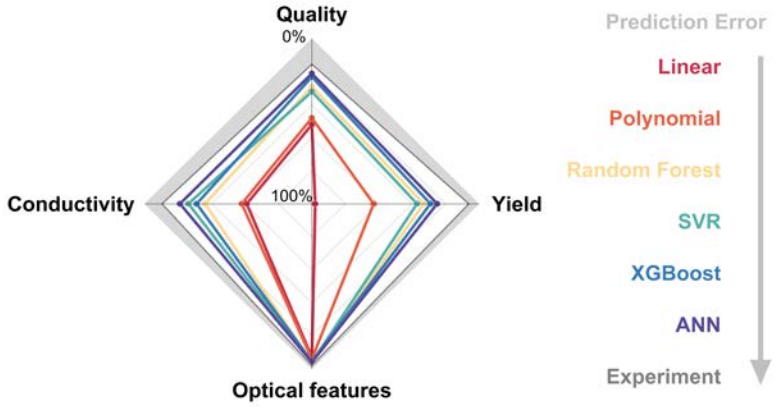


Рис. 1. Сравнение относительной погрешности предсказания параметров синтеза углеродных нанотрубок различных методов обучения с экспериментальной погрешностью (серая зона).

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-10256.

ЛИТЕРАТУРА

1. Iakovlev V.Ya., Krasnikov D.V., Khabushev E.M., et al. Artificial neural network for controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes by aerosol CVD method // Carbon (2019), V. 153, 100-103.
2. Khabushev E.M., Krasnikov D.V., Zaremba O.T., et al. Machine learning for tailoring optoelectronic properties of single-walled carbon nanotube films // the Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10, 6962−6966.
3. Krasnikov D.V., Khabushev E.M., Gaev A. et al. Machine Learning Methods for Aerosol Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes // Carbon, 202 (2023), 76.

СОПОСТАВЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ГАЗОФАЗНОГО РОСТА И ТРАВЛЕНИЯ АЛМАЗА В СМЕСИ ВОДОРОДА, КИСЛОРОДА И МЕТАНА

Крылов Ю.М.[1], Совык Д.Н.[1], Осянин Д.Н.[1], Юров В.Ю.[1], Большаков А.П.[1], Ральченко В.Г.[1]

[1] Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва

payday780400@yandex.ru

Понимание процессов плазмохимического синтеза алмаза сохраняет свою актуальность для решения разнообразных научных задач. Методом низкокогерентной интерферометрии [1] нами было обнаружено, что при возрастании концентрации кислорода от 0% до 3% в газовой смеси метана и водорода скорость роста алмаза V_{gr} начинает резко падать, а скорость травления алмаза V_{etch} так же быстро возрастает. При дальнейшем добавлении относительно небольшого количества кислорода в газовую смесь CH_4-H_2-O_2 скорости травления и роста сравниваются, а затем $V_{gr} < V_{etch}$. Кроме того, повышение температуры алмазной подложки также меняет равновесие в сторону травления алмаза. Ранее были опубликованы подробные результаты моделирования концентрации в СВЧ плазме различных молекул и радикалов, участвующих в 500 прямых, обратных и побочных реакциях газофазного синтеза алмаза на основе данных о кинетике химических реакций [2]. Однако рассмотрение этого процесса со стороны кинетики химических реакций оказался довольно сложным для интерпретации экспериментальных результатов для тройной смеси CH_4-H_2-O_2. В этой работе мы предлагаем детально рассмотреть процесс с точки зрения такого наглядного фундаментального метода как химическая термодинамика [3]. Были рассчитаны изменения химических потенциалов ΔG для основных химических реакций, отвечающих за рост и травление алмаза в смеси H_2-CH_4-O_2. В расчёт берутся реакции с участием молекул, радикалов, катионов и анионов, которые присутствуют в плазме или на границе раздела твёрдой фазы и плазмы. Расчет проводился методом Чейза [4] при температурах алмазной подложки от 973К до 1473К. Упомянутые термодинамические расчёты позволяют объяснить экспериментальные наблюдения по влиянию кислорода на травление алмаза в кислород-водородной плазме. Изменения энергии Гиббса ΔG реакций травления кислородом (алмаз → оксид углерода (II) → оксид углерода (IV)) в системе CH_4-H_2-O_2 отрицательны по знаку в большинстве случаев и существенно больше по абсолютной величине, чем реакций роста алмаза (метан → алмаз) на всех стадиях. В докладе, кроме того, приводится температурная зависимость для констант равновесия упомянутых реакций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-42-00120.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yurov V.Yu. et al. Hydrogen microwave plasma etching of silicon dioxide at high temperatures with in situ low-coherence interferometry control // Vacuum. – 2022. – Vol. 199. – №. 11. – P. 1700177.
2. Ashfold M. N. R., Mankelevich Y. A. Two-dimensional modeling of diamond growth by microwave plasma activated chemical vapor deposition: Effects of pressure, absorbed power and the beneficial role of nitrogen on diamond growth //Diamond and Related Materials. – 2023. – Vol. 137. – P. 110097.
3. Крылов Ю.М. , Совык Д.М. , Ральченко В.Г. Влияние температуры на термодинамику ключевых реакций травления диоксида кремния в кислород-водородной плазме / X Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛАПЛАЗ 2024», С. 200.

ГАЗОФАЗНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК

Куватов М.М.[1], Логинов А.Б.[1], Исмагилов Р.Р.[1], Клещ В.И.[1], Образцов А.Н.[1]

[1]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

munir-2001@mail.ru

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам квазидвумерные (2D) кристаллы привлекают в настоящее время значительный интерес в качестве объекта фундаментальных научных исследований и для разнообразных практических применений. В частности, к таким материалам, проявляющие 2D свойства, относятся дихалькогениды переходных металлов (включая дисульфид молибдена и дисульфид вольфрама), графен и их производные. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования газофазного химического осаждения дисульфида молибдена на поверхности различных наноуглеродных пленок.

Наноуглеродные пленки были получены методом плазмохимического осаждения из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока. Подробное описание и схема установки по газофазному химическому осаждению, использовавшейся в данной работе для получения углеродных образцов, можно найти в работах [1], [2]. Фотография реакционной зоны плазмохимической установки по осаждению наноуглеродных материалов представлена на Рис.1а. Особое внимание уделялось двум типам нанографитных пленок, отличающиеся своей морфологией: планарные пленки тонкого графита, содержащие несколько графеновых слоев и осажденные на поверхности гладкого никеля (Рис. 1б); пленки, состоящие из вертикально ориентированного мезопористого графита нанометровой толщины (Рис.1в). Эти нанографитные пленки использовались в качестве подложек для последующего осаждения дисульфида молибдена.

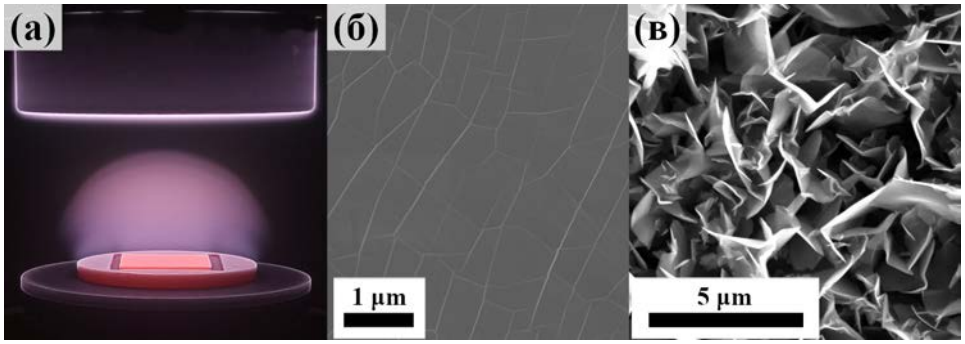


Рис. 1. Фотография реакционной зоны плазмохимической установки по осаждению наноуглеродных материалов (а); РЭМ изображение планарных листов нанографита на поверхности Ni с характерными складками (б); РЭМ изображение вертикально ориентированных наностенок графита на поверхности Si (в).

Для получения наноструктурированного дисульфида молибдена в качестве прекурсоров использовались термически распыляемый молибден и газообразный сероводород (см. Рис. 2а, б), в результате реакции которых на поверхности наноуглеродной подложки формировалась пленка, состоящая из пластинчатых кристаллитов нанометровой толщины, образованных параллельно расположенными атомными слоями, имеющими преимущественную ориентацию вдоль локальной нормали к поверхности подложки [3]. В результате исследований были получены различные зависимости, включая зависимость морфологии пленок от длительности процесса осаждения, типа и температуры подложки, концентрации прекурсоров в газообразной фазе.

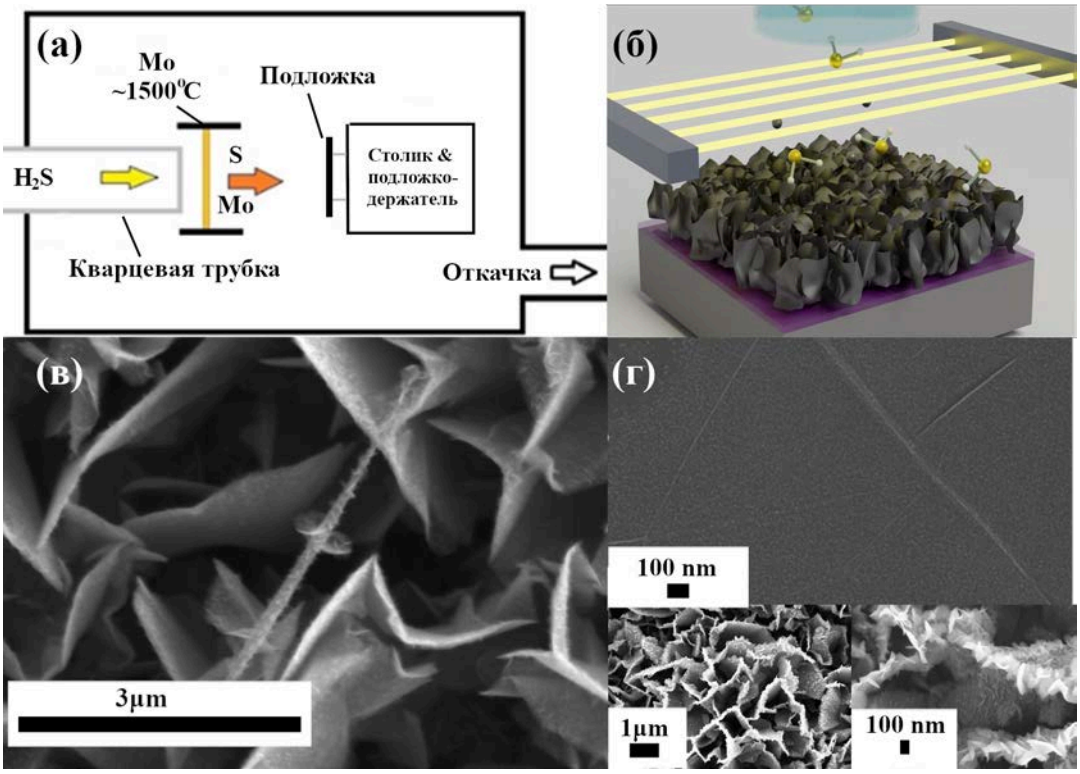


Рис. 2. Схема установки газофазного химического осаждения дисульфида молибдена (а-б); РЭМ изображения MoS_2 на нанографитных пленках различной морфологии (в-г).

Изучение структурно-морфологических свойств и состава получаемых пленок с помощью методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и комбинационного рассеяния света (КРС) выявило особенности формирования сульфида молибдена, а также наличие монослойного и бислойного MoS_2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-22-00132).

ЛИТЕРАТУРА

[1] R. R. Ismagilov, A. A. Zolotukhin, P. V. Shvets, A. N. Obraztsov, “Spatially Resolved In - Situ Diagnostics for Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Carbon Film Growth,” // *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, vol. 7, no. 1, pp. 90–94, 2012, 10.1166/jno.2012.1224.

[2] R. R. Ismagilov, A. B. Loginov, S. A. Malykhin, V. I. Kleshch, A. N. Obraztsov, “Analysis of low-temperature plasma by optical emission spectroscopy with spatial scanning,” // *Instrum. Exp. Tech.*, vol. 64, no. 5, pp. 700–704, 2021, 10.1134/S0020441221040175.

[3] А. Б. Логинов, Исмагилов Р.Р., Федотов П.В., Сапков И.В., Куватов М.М., Логинов Б.А., Образцова Е.Д., Образцов А.Н., “Изменение свойств пленок дихалькогенидов переходных металлов на различных стадиях формирования в процессе химического газофазного осаждения,” *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*, 165, 3, 2024, 10.31857/S0044451024030052.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА И ПВХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Кузнецова Д.А.[1], Зайцева В.А.[1], Яшин Н.В.[1], Авдеев В.В.[1]

[1] МГУ имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва

ku.znetsova.daria@yandex.ru

Терморасширяющиеся покрытия обеспечивают защиту конструкций от разрушения во время пожара за счет образования пенококсового слоя низкой теплопроводности. Окисленный графит (ОГ) – эффективный антипирен, обладающий стойкостью к химическим и климатическим воздействиям, что позволяет получать на его основе атмосферостойкие покрытия с широкой областью применения [1, 2].

Целью работы было исследование влияния различных модификации ОГ на теплофизические свойства получаемого покрытия и создание терморасширяющейся хлорвиниловой композиции с высокими огнезащитными показателями.

В качестве связующего для исследуемого терморасширяющегося состава использовалась перхлорвиниловая смола с 63,5 %-ым содержанием хлора (Hangzhou Miyue Chemical Co., Ltd.). В работе использовался коммерчески-доступный окисленный бисульфатный графит ($ОГ_Б$) марки EG-250-80 (Qingdao Freyr Graphite Co Ltd., содержание углерода 96,1 %), а также лабораторные образцы нитратного окисленного графита III+II ступени ($ОГ_Н$) и окисленных бисульфатного и нитратного графитов, модифицированных пентаоксидом фосфора ($ОГ_Х+P_2O_5$) по разработанной нами методике. У исследуемых графитов оценивались насыпная плотность $d_{ПГ}$, степень расширения $h_{ПГ}$ и выход пенографита ВПГ (табл. 1). Поверхность частиц ОГ после модификации P_2O_5 оценивалась с помощью методов СЭМ и EDX.

Огнезащитную эффективность (ОЭ) терморасширяющихся покрытий, изготовленных на основе полученных ОГ, определяли на установке для огневых испытаний малогабаритных фрагментов строительных конструкций в режиме целлюлозного горения (ГОСТ 30247.0-94). Также для покрытий оценивалась степень расширения $h_{ОЗП}$ и проводился ТГА.

Таблица 1

Характеристика используемых графитов и результаты испытаний покрытий на их основе

ОГ	$h_{ПГ}$, мл/г	$d_{ПГ}$, г/л	ВПГ, %	$h_{ОЗП}$, %	ОЭ, мин
$ОГ_Н$	160	5,26	84	1560	22
$ОГ_Н+P_2O_5$	260	3,35	87	1650	26
$ОГ_Б$	255	2,13	55	3550	29
$ОГ_Б+P_2O_5$	350	1,92	67	3300	36

Установлено, что плотность пенографита прямо коррелирует со степенью расширения терморасширяющихся покрытий и их огнезащитными свойствами. При термолизе покрытий на основе бисульфатного ОГ с высокими коэффициентами расширения образуется пенококс меньшей теплопроводностью, но меньшей сплошности по сравнению с покрытиями на основе нитратного ОГ. Сравнение огнезащитных свойств покрытий с данными интумесцентными наполнителями показало, что большей ОЭ обладают огнезащитные материалы на основе бисульфатного ОГ.

Предварительная обработка нитратного и бисульфатного ОГ пентаоксидом фосфора повышает термостабильность образующегося пенококса, снижая скорость его выгорания и увеличивая ОЭ покрытия.

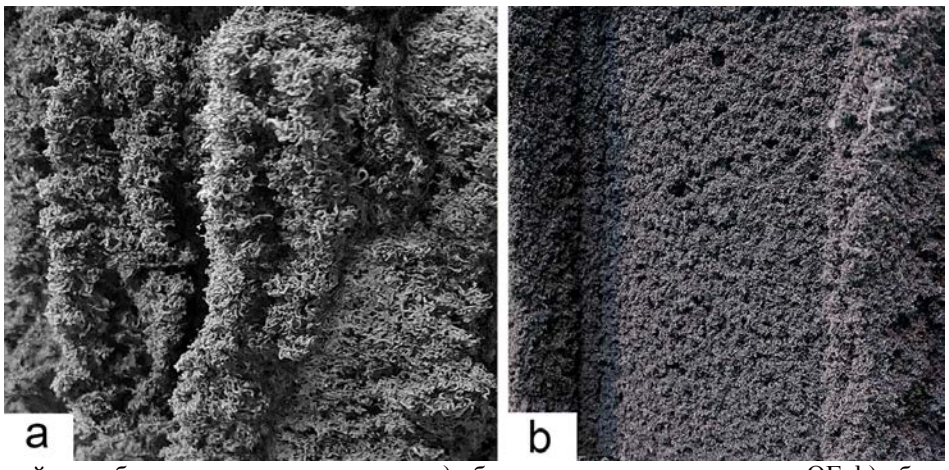


Рис. 1. Внешний вид образовавшегося пенококса: a) образец на основе нитратного ОГ; b) образец на основе бисульфатного ОГ

Исследование выполнено проектов: № 123030200019-5 (№ дог. 202/23 от 01.02.23) и № АААА-А21-121011590086-0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Han Z. et al. A comparative study on the synergistic effect of expandable graphite with APP and IFR in polyethylene //Journal of fire sciences. 2007. Т. 25 (1). P. 79–91.
2. Lorenzetti A. et al. Expandable graphite in polyurethane foams: The effect of expansion volume and intercalants on flame retardancy //Journal of Applied Polymer Science. 2017. Т. 134 (31). P. 45173.

ОГНЕЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ, ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА И МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Кукушкин В.А., Субботин В.Е., Щепетова А.Ю., Яшин Н.В., Авдеев В.В.

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

kukushkinva97@yandex.ru

Одним из основных факторов техногенного риска являются пожары. Снижение ущерба, связанного с их последствиями, является актуальной задачей. Повышение температуры в ходе пожара может привести к потере механической прочности металлическими конструкционными элементами и обрушению всей конструкции. Решение этой проблемы включает комплекс мер, среди которых можно выделить нанесение специальных покрытий, способных защитить элемент от термического воздействия в течение требуемого времени. К таким материалам относятся огнезащитные вспучивающиеся материалы (ОВМ), которые в процессе термического воздействия резко увеличиваются в объеме, образуя объемный пористый слой с низкой теплопроводностью – пенококс [1].

Широкое распространение получили материалы на основе эпоксидных смол, поскольку использование эпоксидной матрицы расширяет интервал условий применения. Такие ОВМ могут быть более стойкими к воздействию влаги, агрессивным средам, перепадам температур и другим факторам, по сравнению с аналогичными системами на основе других полимеров [2].

Известно, что окисленный графит (ОГ) может применяться в ОВМ в качестве самостоятельного вспучивающегося компонента как аналог системы пентаэритрит–меламин–полифосфат аммония [1]. В результате термического воздействия ОГ, входящий в состав ОВМ, образует низкоплотный терморасширенный графит, что позволяет разрабатывать огнезащитные покрытия с высокими степенями расширения, образующими пенококс с высокими теплоизоляционными и огнезащитными показателями [3]. Вместе с этим, для материалов с использованием ОГ характерна лёгкость и умеренная прочность вспученного слоя вследствие малого веса образующегося терморасширенного графита. Этот слой может отслоиться от защищаемой поверхности после выгорания связующего или под действием конвекционных потоков. Среди вариантов решения данной проблемы можно выделить использование минеральных волокнистых наполнителей, которые выступают в качестве армирующего компонента для терморасширенного графита и увеличивают прочность покрытий на его основе [4]. Целью настоящей работы являлось изучение влияние формы, размера и содержания минерального наполнителя на огнезащитную эффективность ОВМ, содержащего ОГ.

Для этого был подготовлен ряд двухкомпонентных композиций, на основе эпоксидных смол, ОГ и аминного отвердителя с варьированием наполнителя по форме, размеру и содержанию с массовой долей наполнителя от 3,9% до 7,5%. В качестве отвердителя использовалось алкилдиамин замещенное фенольное производное, которое способно обеспечить достаточно высокую огнезащитную эффективность (ОЭ) и хорошую атмосферостойкость исследуемых покрытий.

Для определения огнезащитной эффективности покрытия использовали методику ГОСТ Р 53295–2009 для контрольного испытания на стальных грунтованных пластинах 240×240×5 мм. Материал наносили на пластины в виде покрытия в 2 слоя. Испытания проводили на специальном стенде для испытания малогабаритных металлоконструкций. Согласно методике испытания, огнезащитную эффективность материала определяли как время достижения пластиной с покрытием критической температуры в 500 °С на необогреваемой поверхности образца. Полученные результаты, приведенные к толщине сухого огнезащитного покрытия 6,5 мм приведены в таблице.

Таблица

Варьирование наполнителя огнезащитной композиции и результаты испытаний

Образец	Минеральный наполнитель	ОЭ, мин
1	Без наполнителя	67
2	Порошок TiO_2 1x	67
3	Порошок TiO_2 2x	61
4	**Волластонитное волокно (20–50 мкм)**	**71**
5	Алюмосиликатное рубленное волокно (100–200 мкм)	69
6	Муллитокремнеземистая вата (до 1 мм)	68

Примечание: для образцов 2 и 3 обозначения 1x и 2x означают одинарную и удвоенную массу наполнителя TiO_2 в композиции

Было показано, что для образцов, содержащих неволокнистый наполнитель – диоксид титана (образцы 2 и 3) – увеличение вдвое его массового содержания заметно снижает огнезащитную эффективность покрытия.

Для изученных образцов наилучшая огнезащитная эффективность была достигнута в случае использования микроволластонита (рис. 1) в качестве волокнистого наполнителя (образец 4).

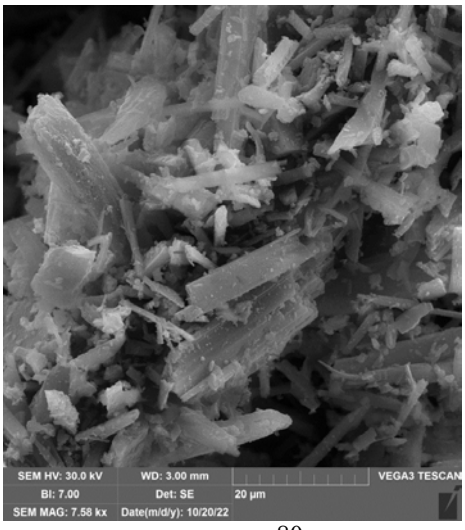


Рис. 1. СЭМ изображение микроволластонита в видимом поле 80 мкм, полученное с детектора вторичных электронов

Работа выполнена в рамках проектов: № 123030200019-5 (№ дог. 202/23 от 01.02.23) и № АААА-А21-121011590086-0. Работа выполнена при использовании стенда для определения огнезащитной эффективности АО «ИНУМиТ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Zybina, O., Gravit, M. Intumescent Coatings for Fire Protection of Building Structures and Materials. Springer Series on Polymer and Composite Materials. 2020. P. 224.
2. Павлович А.В., Дринберг А.С., Машляковский Л.Н. Огнезащитные вспучивающиеся лакокрасочные покрытия. М.: ООО «Издательство «ЛКМ–пресс». 2018. 488 с.
3. Ullah S., Ahmad F. et al. Effects of expandable graphite on char morphology and pyrolysis of epoxy based intumescent fire–retardant coating. Journal of Applied Polymer Science. 2021. 138(41). P. 1–17.
4. Ullah, S., Ahmad, F. Effects of zirconium silicate reinforcement on expandable graphite based intumescent fire–retardant coating. Polymer Degradation and Stability. 2014. 103. P. 49–62.

МЕЖПЛОСКОСТНЫЕ РАССТОЯНИЯ В ДЕФОРМИРОВАННОМ АЛМАЗЕ

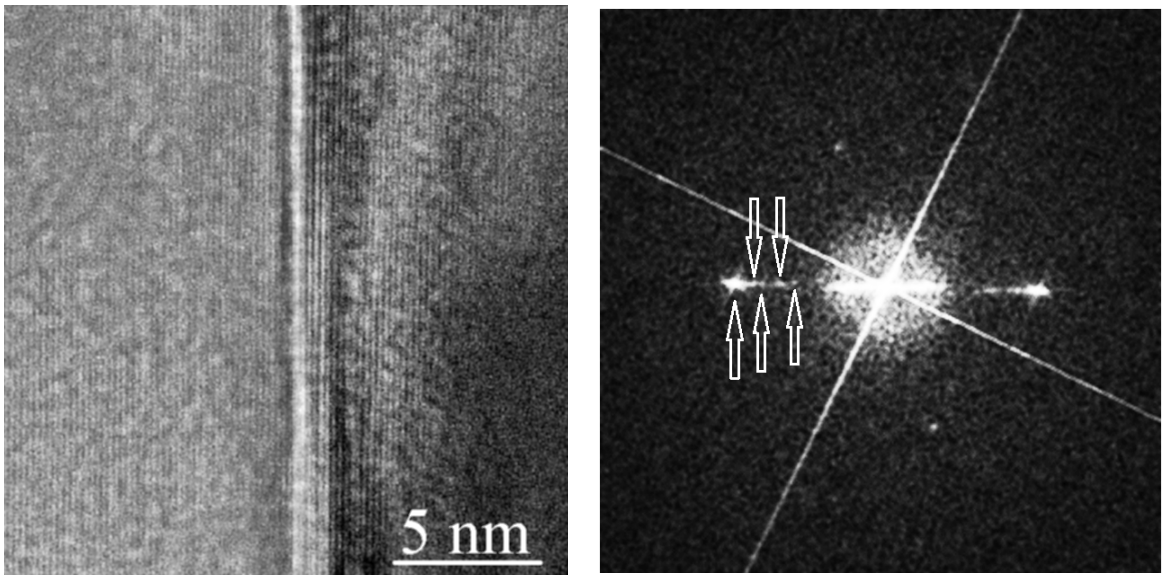
Кульницкий Б.А.[1,2], Гордеева Т.А[1,2], Бланк В.Д[1,2]

[1] ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» г. Москва, г. о. Троицк, Российская Федерация
[2] Московский физико-технический институт (НИУ), Московская область, г. Долгопрудный, Российская Федерация

boris@tisnum.ru, gordeeva.ta@phystech.edu, blankvlad@gmail.com

Особенности структуры алмазных частиц, полученных в результате дробления, представляют значительный интерес, поскольку они позволяют исследовать механизмы пластической деформации и определять условия обработки алмаза. В настоящей работе для разрушения алмазной пластины использовали копер с падающим грузом с энергией удара 20 Дж, разработанный в ФГБНУ ТИСНУМ. Электронно-микроскопические исследования проводились на высокоразрешающем приборе JEM-2010. Подготовка образцов для электронно-микроскопических исследований осуществлялась путем осаждения алмазного порошка на медную сетку, покрытую углеродной пленкой.

На рисунке 1 показан фрагмент частицы алмаза. Граница между левой и правой частями на рис.1a представляет собой набор плоскостей {111} алмаза с измененными межплоскостными расстояниями. На рис.1b приведено обратное Фурье преобразование, полученное с a). Кроме основного рефлекса с межплоскостным расстоянием d_{111}, равным 0.206 нм, отчетливо видны дополнительные рефлексы, показанные стрелками, межплоскостные расстояния для которых изменяются в диапазоне от 0.206 до.0.280 нм.

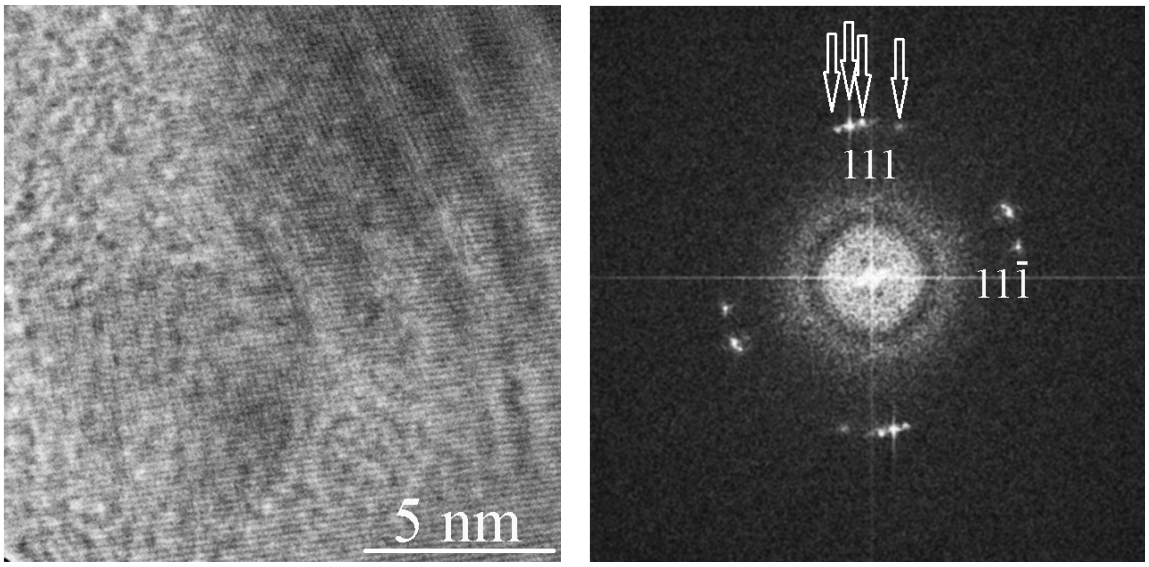


а б

Рис.1. Фрагмент деформированной частицы алмаза: a) граница между левой и правой частями представляет собой набор плоскостей {111} алмаза с измененными межплоскостными расстояниями;
b) Обратное Фурье преобразование, полученное с a).

Это свидетельствует о том, что в процессе превращения алмаза в графит по традиционному пути, когда плоскости (111) алмаза с d_{111}, равным 0.206 нм, превращаются в плоскости (002) графита с d_{002}, равным 0.335 нм, существует набор дополнительных межплоскостных расстояний.

Подобные результаты: появление рефлексов с тяжами и астеризм на дифрактограммах, полученных методом Дебая-Шерера были обнаружены после проведения ударных экспериментов с различными минералами. Эти особенности были интерпретированы как вызванные деформационной мозаичностью неидеальной кристаллической решетки, которая возникает из-за неоднородной деформации [1]. В алмазном порошке, обработанном в планетарной мельнице, также были обнаружены дополнительные рефлексы с межплоскостными расстояниями, равными 0,23918 nm, 0,22317 nm и 0,22067 nm [2].



а б

Рис.2. Искаженная структура в алмазе: а) разориентированные фрагменты; б) обратное Фурье преобразование от а).

На рисунке 2 показана искаженная структура алмаза. На рис.2а видны разориентированные участки алмаза. На рис.2б показано соответствующее обратное Фурье преобразование. Стрелками показаны четыре рефлекса {111}, свидетельствующие о четырех по-разному ориентированных фрагментах.

ВЫВОДЫ

В процессе разрушения алмаза происходит частичное превращения алмаза в графит по традиционному пути, когда плоскости (111) алмаза с d_{111}, равным 0.206 нм, превращаются в плоскости (002) графита с d_{002}, равным 0.335 нм. Установлено, что при этом существует набор дополнительных межплоскостных расстояний от 0.206 до.0.280 нм. Обнаружено, что монокристаллическая частица алмаза в результате разрушения может содержать разориентированные фрагменты.

ЛИТЕРАТУРА

[1] F.Horz, W.L.Quaide, 1973, Debye-Sherrer investigations of experimentally shocked silicates, The Moon, 6, 45-82.

[2] B.A. Kulnitskiy, T.A. Gordeeva, D.A. Ovsyannikov, M.Yu. Popov, V.D. Blank, Increase in interplanar distances and formation of amorphous shear bands in deformed diamond, Diamond & Related Materials 146 (2024) 111157. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111157.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОГО ДИАПАЗОНА С МАТЕРИАЛАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Куржумбаев Д.Ж.[1], Урванов С.А.[1], Пархоменко М.П.[2], Каленов Д.С.[2], Митберг Э.Б.[1], Казеннов Н.В.[1], Караева А.Р.[1], Мордкович В.З.[1]

[1] Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Москва
[2] Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова, Фрязинский филиал, Фрязино

kurzhumbaev.dzh@phystech.edu

Ввиду ряда структурных и физических особенностей углеродные нанотрубки (УНТ) стали одним из наиболее широко изучаемых наноматериалов в области применений, подразумевающих взаимодействие с электромагнитным (ЭМ) излучением. Особое внимание УНТ получили, как перспективный наполнитель в материалах, предназначенных для контроля за отражением и поглощением микроволнового излучения. В первую очередь, это связано с крайне высоким аспектным соотношением, низкой плотностью и высокой удельной электропроводностью нанотрубок. Сочетание указанных параметров позволяет обеспечить высокую отражающую или поглощающую способность даже при добавлении малого количества УНТ и, следовательно, без значительного утяжеления конечного материала. При этом поглощение в композиционных материалах, содержащих УНТ, главным образом определяется диэлектрическими потерями и потерями, обусловленными электропроводностью.

Несмотря на многообещающие возможности УНТ применительно к созданию новых поглощающих материалов [1], в литературе имеется ряд исследований, которые продемонстрировали ограничения, возникающие при использовании УНТ в исходном виде [2]. Одна из наиболее существенных проблем заключается в трудности обеспечения равномерного распределения нанотрубок в полимерной матрице — склонность отдельных УНТ к агломерированию снижает разветвленность сетки из проводящих частиц и, соответственно, снижает эффективность поглощения. Другое затруднение состоит в специфике синтеза, препятствующей выводу общих закономерностей ЭМ параметров УНТ, — разные структурные типы УНТ, как правило, обладают разными физическими свойствами. Кроме того, именно при взаимодействии с микроволнами решающее значение имеет размерный фактор УНТ, который в большой степени определяется особенностями синтеза.

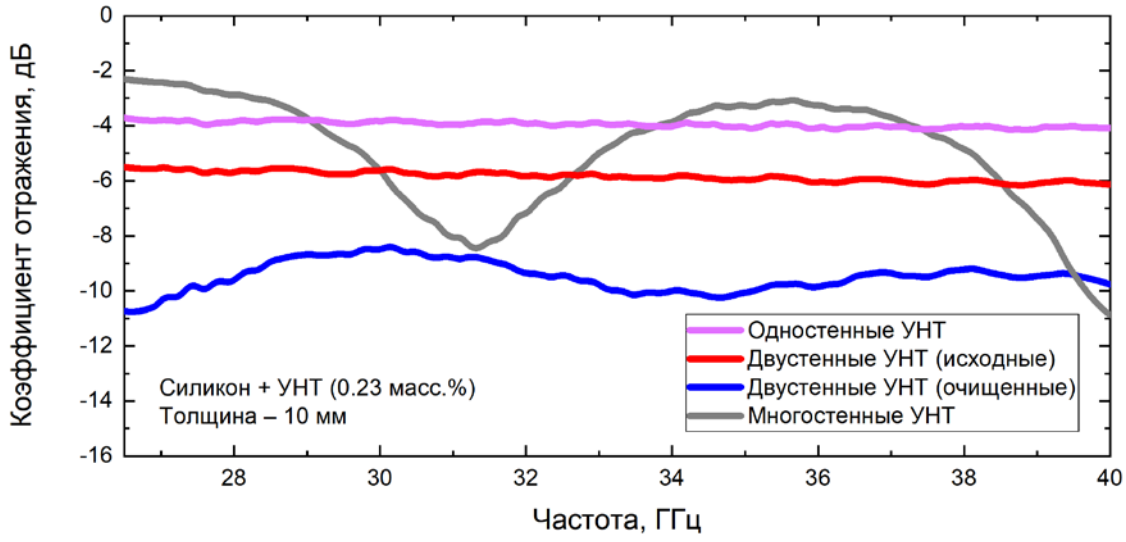


Рис. 1. Коэффициент отражения для композиционных материалов, содержащих УНТ с различной структурой

В данной работе представлено исследование зависимости ЭМ параметров материалов от структурных параметров углеродных наполнителей и способа их организации в составе полимерной композиционной матрицы. В частности, продемонстрирована разница во влиянии структурных параметров УНТ на коэффициент отражения в микроволновом диапазоне частот (рис. 1). Также выявлены условия, необходимые для обеспечения изотропности и однородности ЭМ параметров в диапазонах 8 – 12 и 26.5 – 40 ГГц для материалов, содержащих УНТ с высоким аспектным соотношением [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuzhir P., Celzard A., Chen X. Microwave absorption by carbon-based materials and structures // J. Appl. Phys. V. 131. 2022. P. 200401.
2. Saeed M., Haq R.S.U., Ahmed S. et al. Recent advances in carbon nanotubes, graphene and carbon fibers-based microwave absorbers // J. Alloys Compd. V. 970. 2024. P. 172625.
3. Mordkovich V.Z., Kazennov N.V., Ermolaev V.S. et al. Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools // Diam. Relat. Mater. V. 83. 2018. P. 15-20.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ПЛЁНОК ОКСИДА ГРАФЕНА

Курилова А.В.[1], Мирущенко М.Д.[1], Малеева К.А.[1]

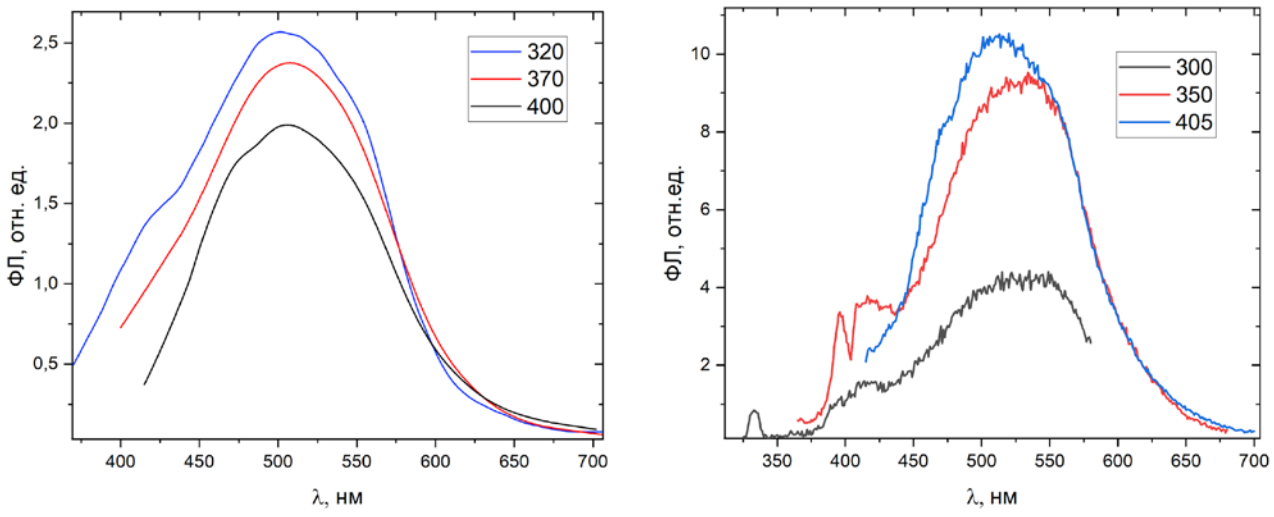
[1] Университет ИТМО, Санкт-Петербург

ankurilova@niuitmo.ru

Первые статьи о люминесценции оксида графена появились более 10 лет назад [1, 2]. С тех пор учёным удалось синтезировать «графеновые квантовые точки» с излучательными переходами во всём видимом диапазоне, но их квантовый выход всё ещё остаётся сравнительно низким [3]. Однако это не помешало графену, оксиду графена (GO) и восстановленному оксиду графена (rGO) найти широкое применение как в виде части люминисцирующих композитов [4], так и как самостоятельному светоизлучающему агенту [5]. Как и в углеродных точках, есть несколько теорий, описывающих механизм возбуждения люминесценции частиц на основе графена, GO и rGO, при этом ни одна из них в настоящее время не является доминирующей. Одна из них утверждает, что в основе излучательных процессов лежат $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы в sp^2 кластерах GO и что положение пиков излучения определяется размерами этих кластеров. Также во многочисленных исследованиях было замечено, что флуоресценция оксид-графеновых структур в основном состоит из двух полос: одна находится в диапазоне 380-500 нм, в то время как другая - около 500-650 нм [6].

Для проверки описанной выше теории было подготовлено три образца, основанных на одном и том же водном растворе оксида графена, но с разным количеством дефектов и с разными поверхностными функциональными группами. На данном этапе мы можем только предполагать образование квантовых точек или наноразмерных кристаллов после химической обработки по модифицированному методу Хаммера, предложенному в [7], поэтому далее будем придерживаться обозначения «плёнки». К выводам об отсутствии или низком содержании наночастиц удалось прийти, сравнив спектры одного из образцов до и после фильтрации через микропористую мембрану на 0.22 мкм.

Заметим, что спектры комбинационного рассеяния света подтвердили, что исследуемые образцы сохранили пики на 1358 и 1610 $см^{-1}$, D и G полосы оксида графена соответственно [8]. Также, было проведено сравнение оптических свойств точек [7] и наших образцов (см. Рис. 1):



а б

Рис. 1 – Спектры люминесценции (а) образца, обработанного кислотой в течение 2 часов, при возбуждении на длине волны 320 (синие кривые), 370 (красные) и 400 (чёрные) нм и (б) образца, обработанного кислотой в течение 1 часа

нет резкого разрыва между интенсивностью ФЛ при возбуждении на 320 нм и 400 нм, как и ярко выраженного сдвига в синюю или красную область при увеличении энергии возбуждения, максимумы пиков находятся примерно в одной точке.

Данное обстоятельство может указывать на то, что структура углеродсодержащего прекурсора, используемого в начале синтеза, значительно повлияла на люминесцентные свойства готовых образцов. Однако выполнение правила Коши для исследуемых плёнок хоть и согласуется с данными [8], вызывает вопросы об отсутствии смещении максимумов ФЛ, вызванных сольватацией и протонированием. В нашем случае на положение максимума эмиссии также оказало влияние время воздействия кислот на исходные плёнки, что также видно из Рис.1.

Благодарности: сотрудникам университета ИТМО Черевкому С.А. и Дорогину Л.М.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eda G. et al. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide //arXiv preprint arXiv:0909.2456. – 2009.
2. Bonaccorso F. et al. Graphene photonics and optoelectronics //Nature photonics. – 2010. – Т. 4. – №. 9. – С. 611-622.
3. Mei Q. et al. Graphene oxide: from tunable structures to diverse luminescence behaviors //Advanced science. – 2019. – Т. 6. – №. 14. – С. 1900855.
4. Zhang H. et al. Effect of graphene film thickness on photoluminescence properties of ZnO/graphene composite films //Ceramics International. – 2023. – Т. 49. – №. 18. – С. 30864-30874.
5. Kharangarh P. R. et al. Synthesis of luminescent graphene quantum dots from biomass waste materials for energy-related applications—an Overview //Energy Storage. – 2023. – Т. 5. – №. 3. – С. e390.
6. Xiao X. et al. Photoluminescence and fluorescence quenching of graphene oxide: A review //Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – №. 14. – С. 2444.
7. Fan T. et al. Controllable size-selective method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide //Nanoscale research letters. – 2015. – Т. 10. – С. 1-8.
8. Liu F. et al. Facile synthetic method for pristine graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots: origin of blue and green luminescence //Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.). – 2013. – Т. 25. – №. 27. – С. 3657-3662.

ОСОБЕННОСТИ ВОЛНОВОГО ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ TI-SI-C С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

Ларионова Н.С.[1], Никонова Р.М.[1], Ладьянов В.И.[1]

[1] Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск

larionova_n@udman.ru

Тройной карбид Ti_3SiC_2 относится к соединениям семейства МАХ-фаз (фазы $M_{n+1}AX_n$, где n = 1, 2, 3, …; M – переходный d-металл; A – p-элемент; X – углерод), которые характеризуются уникальным сочетанием свойств металлов и керамики. Актуальным направлением исследований является улучшение свойств материалов на основе Ti_3SiC_2 путем введения различных добавок (Al_2O_3, ZrO_2, TiB_2, Al) или использования с этой целью сформировавшихся вторичных фаз (например, TiC, SiC). В качестве армирующей фазы рассматриваются также короткие углеродные волокна и наноструктурные формы углерода. Согласно [1-2], композиты на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2, полученные с использованием углеродных нанотрубок, характеризуются высокими механическими и трибологическими свойствами. С другой стороны, использование углеродных наноматериалов (наноалмазов, фуллеренов, нанотрубок, графена) позволяет синтезировать наноразмерные частицы карбида титана, которые выгодно отличаются по упрочняющим свойствам от таковых микронного размера [3]. Эффективным методом получения МАХ-фаз является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

В настоящей работе исследованы особенности волнового горения системы 3Ti-1.24Si-2C при использовании различных форм углерода. Для приготовления исходных шихтовых заготовок использовали смесь порошков титана марки ПТМ-1 (99%), кремния марки Кр-00 (99%) и углерода. В качестве последнего использовали сажу (П803), графеновые нанопластины (RG-S1), многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) (производитель УНМ “Таунит”, ТГТУ, г. Тамбов) и фуллерит $C_{60/70}$ (получен в НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН методом электродугового испарения графитовых стержней). Избыток кремния по отношению к стехиометрии МАХ-фазы Ti_3SiC_2 добавляли для компенсации его потерь в связи с возможным испарением. Реакцию СВС проводили в кварцевой колбе в условиях проточного аргона. Волну послойного горения реакционной смеси инициировали раскаленной вольфрамовой спиралью.

Методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии проведены сравнительные исследования фазового состава и морфологии образцов. Полученные материалы представляют собой композит: Ti_3SiC_2/TiC – при использовании сажи, графеновых нанопластин и фуллерита $C_{60/70}$; Ti_3SiC_2/TiC_x/Ti_5Si3C_x/C – при использовании МУНТ. Количественное содержание МАХ-фазы Ti_3SiC_2 определяется структурой используемых углеродных материалов и их температурной стабильностью (рис.1).

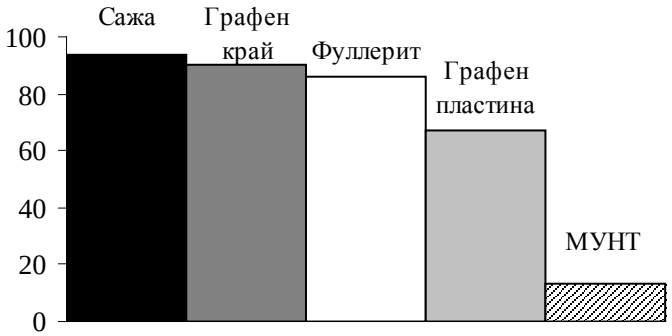


Рис. 1. Количественное содержание Ti_3SiC_2 в образцах в зависимости от используемой формы углерода

Установлены различия в характере протекания реакций СВС в образцах 3Ti-1.24Si-2C в зависимости от используемой формы углерода. Температура горения образцов, полученных с использованием фуллерита $C_{60/70}$ и графеновых нанопластин, выше таковой образца, полученного с использованием сажи (рис.2).

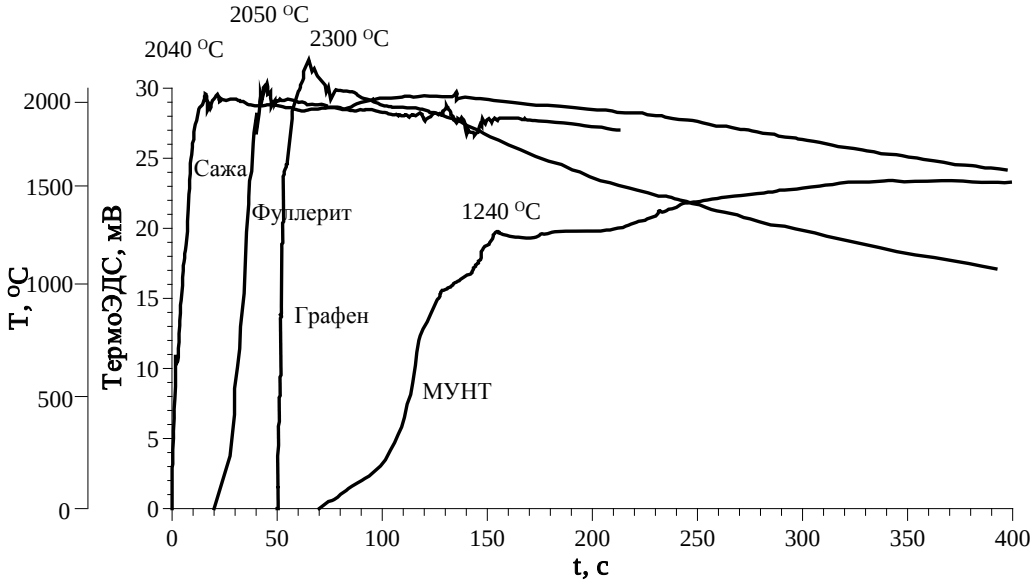


Рис. 2. Термограммы горения образцов 3Ti-1.24Si-2C, полученных с использованием различных форм углерода

Схожий вид термограмм этих трех образцов свидетельствует об одинаковом механизме реакции синтеза горением. Согласно [4], он заключается в образовании карбида TiC, который затем вступает в реакцию с расплавом Ti-Si с формированием Ti_3SiC_2. Температура горения образца с МУНТ существенно ниже, при этом синтез протекает значительно медленней и в несколько стадий. Превалирует диффузионный твердофазный механизм формирования фаз.

Исследование выполнено в рамках госзадания (№ 1022040701106-8-2.5.1;2.5.3;2.5.4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Shi X., Zhu Zh., Wang M., Zhai W., Xu Z., Yao J., Song S., Zhang Q. Effect of TiC coated MWCNT content on friction and wear behavior of MWCNT–Ti_3SiC_2 composites // Materials Research Bulletin. 48. 2013. P. 315–323. http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.10.028.
2. Bendjemil B., Messadi D., Bougdira J., Zhang F., Burkel E. Nano-ceramics bicarbide Ti_3SiC_2 MAX phase reinforced single walled carbon nanotubes by spark plasma sintering // Chemical and materials engineering. 3. 2015. P. 57-72. https://doi.org/10.13189/CME.2015.030401.
3. Амосов А.П., Луц А.Р., Рыбаков А.Д., Латухин Е.И. Применение различных порошковых форм углерода для армирования алюмоматричных композиционных материалов углеродом и карбидом титана. Обзор // Известия вузов. Цветная металлургия. 4. 2020. С. 44-64. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-44-64.
4. Meng F., Liang B., Wang M. Investigation of formation mechanism of Ti_3SiC_2 by self-propagating high-temperature synthesis // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 41. 2013. P. 152–161. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.005.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ДИОКИСДА МАРГАНЦА (IV) НА ПОВЕРХНОСТЬ УГЛЕРОДНОГО ВОЙЛОКА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТЕ ЭЛЕКТРОДА В РАСТИТЕЛЬНОМ МИКРОБНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Лепикаш Р.В.[1], Алферов С.В.[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования Тульский государственный университет, г. Тула

mr.romalep@yandex.ru

В настоящее время отмечается устойчивый интерес к возобновляемым источникам энергии. В качестве альтернативы традиционным источникам энергии рассматривают топливные элементы, созданные на основе биологических объектов, которые могут преобразовывать энергию химических связей субстрата или энергию солнца в электричество. Наибольший интерес среди подобных систем представляет растительный микробный топливный элемент, к достоинствам которого относят автономность работы и низкую стоимость эксплуатации. Данные системы используются для очистки сточных вод, в качестве биосенсора и для питания маломощных датчиков [1]. Тем не менее, применение систем РМТЭ ограничено низкой генерируемой мощностью.

Как правило для разработки биоэлектрохимических систем используют углеродные материалы из-за их низкой стоимости, устойчивости в биогенных средах, развитой площади поверхности, низкой токсичности. Существует ряд подходов для модификации подобных материалов, которые включают в себя химическое окисление, нанесение проводящих полимеров, обработку плазмой. Однако с точки зрения масштабируемости электрохимические методы модификации (электрохимическое окисление или осаждение) является наиболее перспективными за счёт простоты и низкой стоимости. В данной работе был использован метод электрохимического осаждения MnO_2 на поверхность углеродного войлока для повышения мощности в системе РМТЭ.

Углеродный войлок смачивали в спирте для улучшения гидрофильных свойств, промывали в деионизированной воде и использовали в качестве рабочего электрода для анодного электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме при потенциале 1 В в течение 4 часов [2]. Процесс проводили в потенциостатическом режиме в течение 4 часов при потенциале 1,0 В относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода. Графитовый стержень использовали в качестве вспомогательного электрода, рабочим электродом выступал углеродный войлок, на котором происходило осаждение диоксида марганца. Полученная модификация материала далее обозначалась ЭОс-MnO_2.

Изменение электрохимических характеристик углеродного войлока оценивали с помощью циклической вольтамперомтерии (ЦВА) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в растворе 0,1 М KCl и 2,5 мМ $K_3[Fe(CN)_6]$. Электрохимически активную площадь поверхности (ЭАПП) ($S_{эапп}$) определяли по уравнению Рэндлса-Шевчика. Характеристики полученных используемых материалов представлены в таблице №1.

Таблица 1

Результаты исследований

Образец	**Электрохимически активная площадь поверхности $S_{ЭАПП}$, $м^2/г$**	**Сопротивление переносу заряда R_{ct}, Ом**	**Разница между анодным и катодным пиком ΔE, мВ**
УВ исходный	0,05±0,01	6±1	140±20
ЭОк-УВ	0,08±0,02	6±2	220±20

Из полученных данных следует, что разница между анодным и катодным пиком (ΔE), косвенно указывающая на ухудшение процесса переноса электронов. При этом сопротивление

переносу заряда не изменяется. После электроосаждения отмечается увеличение ЭАПП, что связано с псевдоемкостным поведением MnO_2 на поверхности углеродного материала.

Модифицированный диоксидом марганца (MnO_2) углеродный войлок был использован в качестве анода и катода в системах РМТЭ-анод-MnO_2 и РМТЭ-катод-MnO_2 на основе растения *Lemna minor* и бактерий *Pseudomonas chlororaphis* ВКМ В-2188D. В контрольной системе РМТЭ в качестве анода и катода использовали исходный образец углеродного войлока. Результаты представлены в таблице №2.

Таблица 2

Результаты исследований

Исследуемые системы	**Потенциал $E_{ОСР}$, В**	**Сила тока $I_{кз}$, мА**	**Сопротивление R, Ом**	**Мощность $P_{уд}$, мВт/м^2**
РМТЭ-Контроль	0,45 ± 0,04	1,06 ± 0,09	450 ± 30	15 ± 3
РМТЭ-катод- MnO_2	0,62 ± 0,04	3,6 ± 0,4	240 ± 20	33 ± 3
РМТЭ-анод-MnO_2	0,17 ± 0,02	0,39 ± 0,08	430 ± 30	2 ± 1

Увеличение мощности РМТЭ-катод-MnO_2 обусловлено более эффективным восстановлением кислорода на катоде, процесс которого является в биоэлектрохимических системах является лимитирующим [3]. Снижение характеристик системы РМТЭ-анод-MnO_2 связано со способностью бактерий *Pseudomonas* sp. использовать в качестве конечного акцептора электронов MnO_2 [4], при этом не происходит передачи электронов на анод.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания №FEWG-2024-0003 «Биокаталитические системы на основе клеток микроорганизмов, субклеточных структур и ферментов в сочетании с наноматериалами»

ЛИТЕРАТУРА

1. Abdelkareem M.A., Elsaid K., Wilberforce T. et al. Environmental aspects of fuel cells: A review // Science of The Total Environment. 2021. V. 752. P. 141803.
2. Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н. и др. Функциональные материалы на основе диоксида марганца, нанесенного на углеродное волокно // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. №. 1. С. 3-10.
3. Olias L. G., Oter A. R., Cameron P. J. et al. A soil microbial fuel cell-based biosensor for dissolved oxygen monitoring in water // Electrochimica Acta. 2020. V. 362. P. 137108.
4. Mavrodi D.V., Blankenfeldt W., Thomashow L.S. Phenazine Compounds in Fluorescent *Pseudomonas* spp. Biosynthesis and Regulation // Annu. Rev. Phytopathol. 2006. V. 44, No 1. P. 417–445.

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АЛМАЗНОМ РЕЖУЩЕМ ИНСТРУМЕНТЕ

Логинов П.А.[1], Зайцев А.А.[1], Федотов А.Д.[1], Березин М.А.[1], Левашов Е.А[1]

[1] Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва

pavel.loginov.misis@list.ru

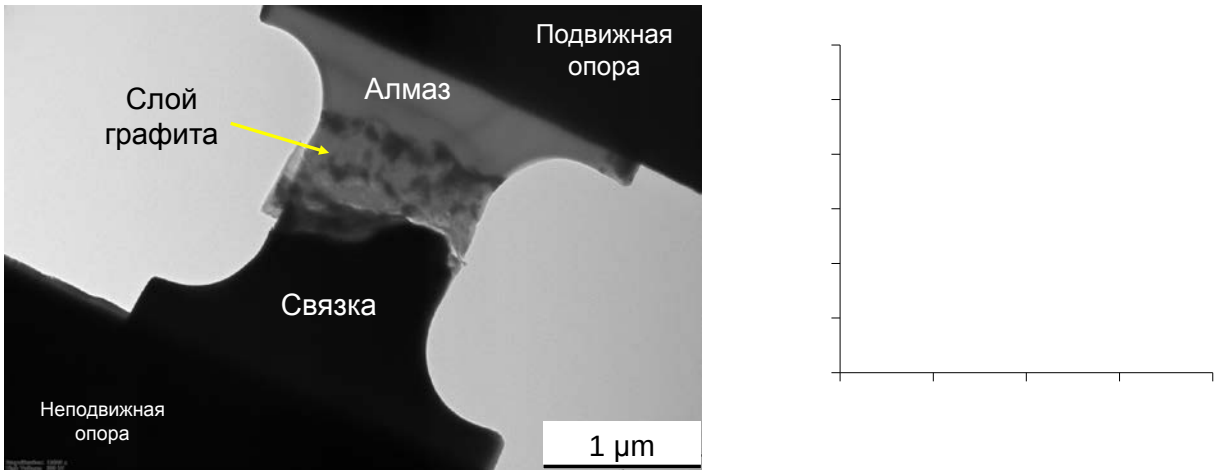
Алмазный режущий инструмент играет важную роль при выполнении ряда операций при строительстве и демонтаже конструкций, а также при добыче и обработке полезных ископаемых. Высокая потребность в алмазном инструменте связана с ростом темпов строительства недвижимости, реконструкцией инфраструктурных объектов, разработкой новых месторождений. В условиях постоянно растущего спроса ужесточаются и требования к инструменту – служебным характеристикам и возможности его эксплуатации в нестационарных условиях. Усовершенствование инструмента возможно за счет использования новых составов металлических связок, которые будут обеспечивать высокую производительность инструмента, срок службы и работу в режиме самозатачивания при обработке широкого спектра материалов. Данное направление исследований является актуальным и по причине сохраняющейся зависимости российских предприятий, занимающихся выпуском алмазного инструмента, от порошковых связок иностранного производства, например, компаний Umicore (Бельгия) и Dr. Fritsch (Австрия).

Данная работа посвящена разработке новых составов многокомпонентных металлических связок для алмазного инструмента, предназначенного для обработки бетона и железобетона с различной степенью армирования. Основой технологии изготовления связок является высокоэнергетическая обработка порошковой шихты в планетарных центробежных мельницах. Данный метод позволяет получать гомогенные по микроструктуре композиции, равномерно распределять добавки наноразмерных упрочняющих фаз, а также легко адаптировать процесс к изменениям химического состава или технологических свойств используемых порошков.

С целью создания аналогов известных связок серий Next, Keen и Cobalite компании Umicore были разработаны металлические связки в системах Fe-Co-Ni, Fe-Co-Ni-Cr, Fe-Co-Ni-Ti и высокоэнтропийные связки CoCrCuFeNi, CoCrFeNiTi.

Исследованы различные подходы для увеличения адгезионной прочности связок по отношению к алмазному монокристаллу: введение наночастиц карбида вольфрама, плакирование алмазного монокристалла покрытиями на основе карбида вольфрама и использование в качестве связок твердых растворов сильных карбидообразующих элементов (хрома и титана) в железе или меди. Для оценки адгезионной прочности связок наряду с традиционными качественными методами (фрактографическое исследование поверхности алмаза) использовался и количественный метод, основанный на механических испытаниях микрообразцов методом in situ просвечивающей электронной микроскопии [1,2]. Для испытаний использовали держатель Hysitron PI 95 TEM Picoindenter и устройства «Push-to-pull», представляющие собой кремниевую платформу с пружинами определенной жесткости. Объектом исследований являлись ламели толщиной 280-330 нм и длиной около 2,5 мкм, с геометрией, аналогичной плоским образцам для традиционных испытаний на растяжение (Рис. 1 а). Ламели были изготовлены методом фокусированного ионного пучка из границы раздела «металл-алмаз» алмазосодержащего композита. По результатам испытаний ламелей было установлено, что минимальным значением адгезионной прочности к алмазному монокристаллу характеризуются связки, не имеющие в составе сильных карбидообразующих элементов. В этом случае прочность на растяжение ламелей составляла 90-110 МПа (Рис. 1 б). Плакирование алмаза покрытиями на основе карбида вольфрама позволяет увеличить адгезионную прочность до 200 МПа за счет формирования градиентных

слоев $WC/W_2C/W$ на границе раздела «металл-алмаз». Применение высокоэнтропийных сплавов и равномерное распределение в связках хрома или титана показало себя наиболее эффективным подходом для повышения адгезии. При in situ испытаниях ламелей CoCrCuFeNi-алмаз и CoCrFeNiTi-алмаз адгезионная прочность составляла 400-470 МПа. Увеличение данной характеристики было связано с наличием на границе раздела плотных промежуточных слоев на основе карбидов $Cr_{23}C_6$ и/или TiC_x.



а б

Рис. 1. Внешний вид ламели со структурой «металл-алмаз», предназначенной для in situ испытаний на растяжение в ПЭМ (а); пример графика зависимости напряжения от перемещения платформы устройства Push-to-pull (б). Взято из работы [1]

Связки на основе сплавов Fe-Co-Ni, Fe-Co-Ni-Cr, Fe-Co-Ni-Ti, CoCrCuFeNi и CoCrFeNiTi были использованы для изготовления алмазного инструмента: отрезных сегментных дисков и кольцевых сверл. Данные инструменты прошли успешные испытания по обработке бетона и железобетона с различной степенью армирования. По производительности и способности к алмазоудержанию разработанные связки превосходили иностранные аналоги.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-79-10144.

ЛИТЕРАТУРА

1. Loginov P.A., Sidorenko D.A., Orekhov A.S. et al. A novel method for in situ TEM measurements of adhesion at the diamond–metal interface // Scientific Reports. 2021. Vol. 11. № 10659.
2. Loginov P.A., Zaitsev A.A., Sidorenko D.A. et al. Effect of self-assembling WC film upon diamond on adhesion strength with Fe-Co-Ni binder: In situ TEM tensile tests // Scripta Materialia. 2022. Vol. 208. № 114331.

АТОМИСТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И АНОМАЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ: ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ С ПОТЕНЦИАЛОМ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Логунов М.А.[1,2], **Орехов Н.Д.**[1,2]

[1] Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет), Долгопрудный
[2] Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

feodora79@gmail.com

Жидкий углерод остается источником ряда нерешенных вопросов, связанных с его структурой и областью термодинамической стабильности. Эксперименты показывают резкое уменьшение плотности жидкого углерода вдоль линии плавления графита в диапазоне давлений P=1 – 3 ГПа, и природа этого явления неясна. Недавнее экспериментальное исследование [1] выявило еще одну особенность жидкого углерода, которая пока не объяснена — его избыточную теплоемкость. Используя классическую молекулярную динамику с потенциалом машинного обучения GAP-20 [2], мы изучаем структурные свойства жидкого углерода и показываем, что при P < 1 – 2 ГПа он больше напоминает сетку sp-гибридизованных цепей, чем типичную ковалентную жидкость, при этом наноразмерная пористость этой фазы ответственна за уменьшение плотности. Мы также показываем, что избыточная теплоемкость может быть прямым проявлением плавного перехода из высокоплотной sp^2-гибридизованной фазы в низкоплотную sp-гибридизованную.

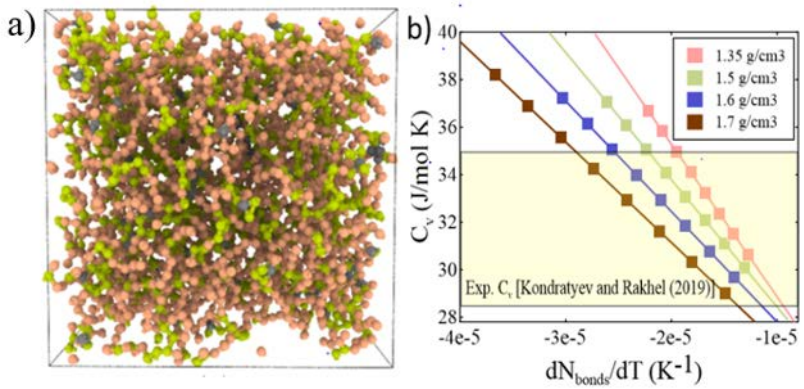


Рис. 1. (a) sp-гибридизованные атомы в ячейке (серый – sp^3, зеленый – sp^2, оранжевый – sp) (б) Зависимость между изохорной теплоемкостью $C_V(T)$ и $dN_{bonds}(T)/dT$ (заштрихованная область соответствует диапазону экспериментально измеренных $C_{liq\ carbon}$=3,8±0,4 R [1]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kondratyev A. M., Rakhel A. D. Melting line of graphite //Phys. Rev. Lett. – 2019. – Т. 122. – №. 17. – С. 175702.
2. Rowe P., Deringer V. L., Gasparotto P., Csányi G., Michaelides A. An accurate and transferable machine learning potential for carbon //J. Chem. Phys. – 2020. – Т. 153. – №. 3. – С. 034702.
3. Orekhov N., Logunov M. Atomistic structure and anomalous heat capacity of low-density liquid carbon: Molecular dynamics study with machine learning potential //Carbon. – 2022. – Т. 192. – С. 179-186.

ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ДИОКСИДА АЗОТА

Лозбень А.Д., Баннов А.Г.

Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

arina_lozben@mail.ru

В современном мире газовые сенсоры играют немаловажную роль. Они находят свое применение, как и в области безопасности, позволяя вовремя детектировать утечку опасных газов, например, таких как NO_2, NO, CH_3 и др., так и в области здравоохранения и медицины в качестве биомаркеров.

В данной работе были проведены исследования газочувствительных свойств сенсоров на основе одностенных углеродных нанотрубок и их преимущества перед остальными наноматериалами, а также получены зависимости этих свойств от таких параметров, как влажность и концентрация. В качестве активного материала для создания газовых сенсоров были использованы одностенные углеродные нанотрубки (далее ОУНТ) от компании OCSIAL. Исходные ОУНТ предварительно обрабатывались азотной кислотой ("хч" 65% ГОСТ 4461-77) в течение 2 ч для получения более однородной суспензии в последующем. Следующим этапом было диспергирование функционализированного материала в в ванне УЗВ-3/200 (РЭЛТЭК, Россия) с мощностью облучения 85 Вт и частотой 22 кГц в этаноле (97%). Время диспергирования для нанотрубок составляло 60 мин. Нанесение ОУНТ осуществлялось методом «drop casting» на разогретую текстолитовую подложку с медными контактами. Было получено 3 образца на базе суспензии с разной концентрацией ОУНТ в спирте: 3, 1,5 и 0,75 г/л.

Полученные сенсоры помещались в динамическую установку двухточечного типа, в которую подавался анализируемый газ – NO_2 в концентрациях от 1,5 до 25 ppm. В результате были получены графики характеризующие зависимость относительного сопротивления от концентрации газа-аналита, а также от относительной влажности (RH) равной 2 – 75 % (рис.1).

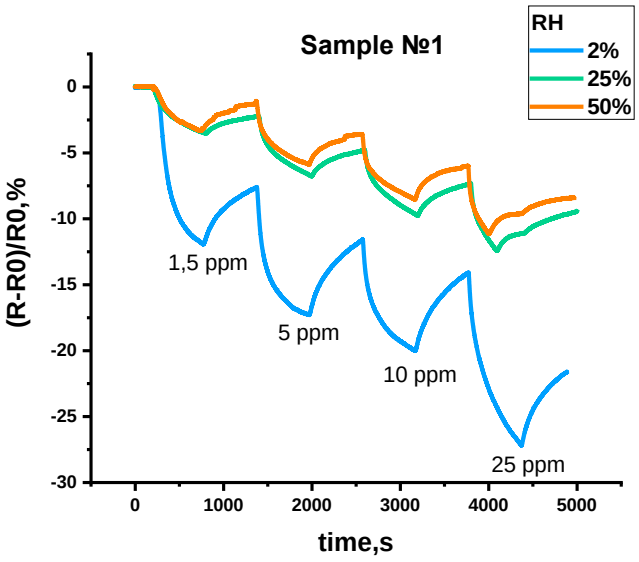


Рис. 1. Сводный график относительных откликов сенсоров на базе ОУНТ от влажности воздуха при комнатной температуре

Из рисунка 1 видно, что с ростом концентрации отклик сенсора увеличивается, а с ростом влажности – снижается. Данную зависимость можно наблюдать для каждого образца.

Помимо влияния влажности была исследована зависимость чувствительности, времени отклика и степени восстановления от массы навески (рис. 2).

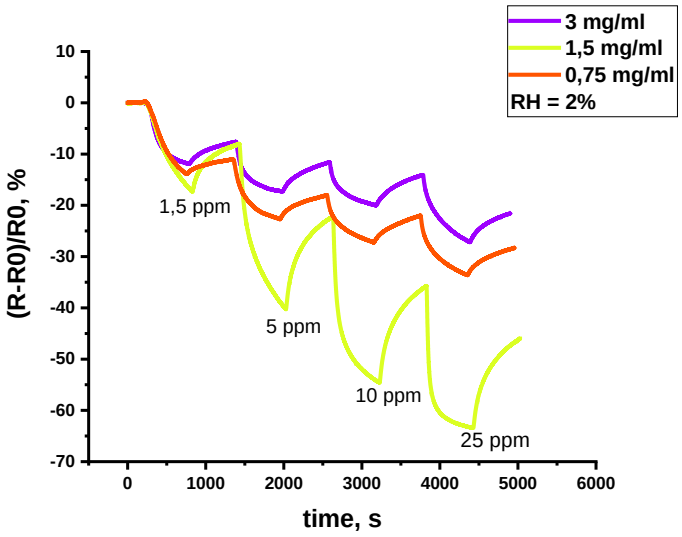


Рис. 2. Сводный график относительных откликов сенсоров на базе ОУНТ от массы навески при комнатной температуре

Газовые сенсоры, изготовленные на основе суспензии с концентрацией 1,5 мг/мл показали наилучшие хеморезистивные характеристики по сравнению с другими образцами.

Таким образом, полученные сенсоры показали хорошие результаты, что говорит о возможности использования ОУНТ в качестве активного материала в газовой сенсорике. Выявлена оптимальная масса навески, равная 1,5 мг/мл и получены выводы о влиянии влажности и концентрации анализируемого газа на работу сенсоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gas Sensors Based on Single-Wall Carbon Nanotubes / Shu-Yu Guo, Peng-Xiang Hou, Feng Zhang, Chang Liu, Hui-Ming Cheng // Molecules © – 2022. – Vol.27, iss.17 – doi:10.3390/mi12020186.

2. Recent advances in ammonia gas sensors based on carbon nanomaterials / A. G. Bannov, M. V. Popov, A. E. Brester, P. B. Kurmashov. – DOI 10.3390/mi12020186. – Text : electronic // Micromachines. - 2021. – Vol. 12, iss. 2. – Art. 186 (30 p.).

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И АНТРАЦИТА

Лозинский Н.С.[1], Кравченко В.В.[1], Лозинский Е.Н.[1,2]

[1] ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк
[2] ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет», г. Донецк

plozav@mail.ru

Азотсодержащие углеродные наноматериалы (N-УНМ) и модифицированные азотом антрациты, которые применяют для производства сорбентов различного назначения, носителей катализаторов, изготовления электродной продукции, жидкого топлива и синтетических углеродных наноматериалов, получают несколькими способами: прямым легированием во время синтеза N-УНМ, обработкой предварительно полученного наноматериала азотсодержащим реагентом или непосредственным разложением различных азотсодержащих органических соединений. Очевидно, такие методы имеют свои преимущества и недостатки, поэтому выбор способа синтеза предопределяется необходимыми свойствами готового продукта [1–3]. Для легирования антрацитов азотом используются методы физической или химической активации, поскольку данные природные материалы характеризуются низкой реакционной способностью к этому взаимодействию (рис. 1).

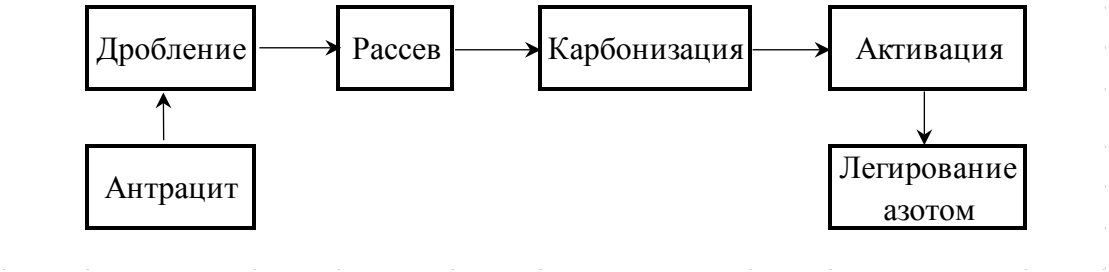


Рис. 1. Схема получения легированного азотом активированного угля из антрацита

В работе [4] предложен ряд способов активации антрацитов, например, обработка смесью серной и азотной кислот. Такая процедура обеспечивает полное растворение антрацитов. Новая углеродная фаза образуется при осаждении из кислотного раствора, а ее термообработка при 900°С приводит к образованию пористого углеродного материала (ПУМ). Кроме того, авторы осуществили активацию антрацитов гидроксидами лития, калия и натрия, установив, что самым эффективным для получения углеродного материала с наиболее развитой удельной поверхностью, является гидроксид калия.

В работе [5] химическую модификацию антрацита осуществляли разбавленными растворами HCl и NH_4OH с последующей его либо термообработкой при T = 500°C, либо активацией паровоздушной смесью при температуре 850°C. Активацию проводили во вращающемся реакторе из нержавеющей стали, помещенном в электрическую печь с наклоном реактора 15°.

Два различных подхода получения ПУМ описано в [6]: высокоскоростной нагрев измельченного антрацита в псевдоожиженном слое катализатора и термическая обработка химически модифицированного антрацита в неподвижном слое в условиях теплового удара. Катализаторами для псевдоожиженного слоя выбраны алюмомеднохромовый катализатор окисления ИК-12-70 или мартеновский вторичный шлак. Во втором варианте измельченную пробу сначала подвергают деминерализации (последовательная обработка растворами соляной и плавиковой кислот), а затем – химической модификации (смесь концентрированных азотной и серной кислот). Эффект теплового удара достигали внесением пробы химически модифицированного антрацита в разогретый до 900°C реактор из нержавеющей стали [6].

Классическая схема получения промышленных ПУМ предполагает проведение двух стадий: первая – высокотемпературная карбонизация предварительно дробленого, классифицированного и высушенного сырья и вторая – парогазовая активация полученного карбонизата [7]. Процессы осуществляют в индивидуальных реакторах. Существует, однако, и одностадийная схема обработки антрацита при повышенных температурах, когда материал претерпевает нагрев (стадия карбонизации) и изотермическую выдержку (активацию) в одном реакторе. Активирующим агентом процесса является смесь азота или диоксида углерода с водяным паром. Активацию осуществляют при температурах 870–900°С и постоянном расходе активирующих агентов [8–10].

Авторы работы [8] предлагают вводить азот в структуру ПУМ с помощью механической обработки в планетарной мельнице. В качестве источника азота выбрана мочевина.

В данной работе представлены результаты легирования азотом антрацитов ГП «Торезантрацит» шахт «Шахтерская-Глубокая» (г. Шахтерск, пласт h8, класс П) и «Прогресс» (г. Торез, 3-я лава СП №3, пласт h8, класс П), осуществленного на ранее сконструированной лабораторной установке для их активации [10], которая была дополнена блоком дозирования аммиака. Установлено влияние на данные процессы температуры активации, скорости подъема температуры нагревания и расхода активирующей смеси в реакторе.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Pod’’yacheva O.Yu. et al. Synthesis of nitrogen-containing carbon materials for solid polymer fuel cell cathodes// Kinetics and Catalysis. 2007. V. 48. N 4. P. 581–588. https://doi.org/10.1134/S0023158407040179

2. Нартова А.В., Ананьина А.А., Семиколенов С.В. [и др.]. Модификация углеродного носителя катализаторов азотом путем обработки в NO// Кинетика и катализ 2023. Т. 64. № 4. С. 466–473. https://doi.org/10.31857/S0453881123040093

3. Fujigaya T., Uchinoumi T., Kaneko K. et al. Design and synthesis of nitrogen-containing calcined polymer/carbon nanotube hybrids that act as a platinum-free oxygen reduction fuel cell catalyst// Chem. Commun. 2011. V. 47. P 6843–6845. https://doi.org/10.1039/c1cc11303h

4. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П. [и др.]. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы // Химия: журнал Сибирского федерального университета. 2014. № 7. С. 42-53.

5. Хоанг К.Б., Ондаганова З.К., Пестов С.М. [и др.]. Особенности технологии получения активированных углей на основе антрацита// Химия твердого топлива. 2021. № 5. С. 3–14. https://doi.org/10.31857/S0023117721050029

6. Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Чесноков Н.В. [и др.]. Получение пористых углеродных материалов высокоскоростным нагревом и предварительной химической модификацией антрацитов // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. 13. № 4. С. 521–529.

7. Передерий М.А., Кураков Ю.И., Коновалов Н.П. [и др.]. Сорбенты и фильтранты из антрацита// Химия твердого топлива. 2019. № 6. С. 19–28. https://doi.org/10.1134/S0023117719060082

8. Козлов А.П., Барнаков Ч.Н. Синтез азотсодержащего микропористого углеродного материала с помощью механоактивации// Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2007. №3 (61). С. 94-96.

9. Мухин В.М., Учанов П.В. Получение активного угля на основе антрацита. Исследование его пористости и адсорбционных свойств // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. №9. С. 35–40.

10. Кравченко В.В., Алемасова Н.В., Савоськин М.В. [и др.]. Углеродные сорбенты из антрацита Донецкого региона// Вестник Тверского государственного университета Серия «Химия». 2022. № 3 (49). С. 106-119 https://doi.org/10.26456/vtchem2022.3.13

УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В МЕДНОЙ МАТРИЦЕ ИЗ ФУЛЛЕРИТОВ C_{60}

Лукина И.Н.[1], Дроздова Е.И.[1]. Черногорова О.П.[1], Екимов Е.А.[2], Султанова Г.Х.[3], Русаков А.А.[3]

[1] Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
[2] Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Троицк
[3] НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, Москва, Троицк

lukina.i.n@yandex.ru

Армирование частицами сверхупругого твердого углерода существенно улучшает трибологические свойства металлических композиционных материалов (КМ) по сравнению со свойствами матричного металла. Однако электропроводность КМ, синтезированных из смеси порошков «медь-фуллерен», значительно снижается из-за наличия пространственной сетки углеродсодержащих границ в медной матрице [1]. С целью улучшения трибологических свойств за счет углеродных включений при сохранении высокой электропроводности монолитной медной основы образцы КМ на основе меди изготовлены из медных цилиндров с просверленными отверстиями диаметром 0,3 и 0,5 мм (КМ I и КМ II, соответственно) и глубиной 1 мм, которые заполнялись фуллеритами C_{60}. При нагреве до 850 °С под давлением 8 ГПа фуллериты C_{60} превратились в массивы твердого сверхупругого углерода в отверстиях, диаметры которых после обработки давлением уменьшились до ~0,21 и ~0,35 мм, соответственно. Спектры КРС поверхностей углеродных фаз в КМ I и КМ II имеют схожие профили. Они представляют собой широкую полосу в интервале волновых чисел 1000-1600 $см^{-1}$, при этом профиль обычно интерпретируется как сумма двух пиков, известных как D- и G-компоненты с максимумом около 1580 $см^{-1}$. Структуры углеродных фаз, описываемые неразделенными D- и G-пиками, относятся к аморфным или нанокристаллическим фазам. Спектр углеродных фаз в КМ I демонстрирует более четко выраженный G пик, что, по-видимому, связано с более мелкими нанокристаллами графита (<1 нм), а в КМ II размер нанокристаллов графита возрастает в 2 раза (~2 нм) [2]. При уменьшении диаметра отверстия повышаются твердость (от 14 до 22 ГПа) и модуль индентирования (от 80 до 120 ГПа) при сохранении высокой степени упругого восстановления (>80%).

Для оценки механических свойств изготовлены шлифы, у которых углеродные цилиндры на 9-10 мкм выступали относительно поверхности медной матрицы. Для испытаний на сжатие и определения упругих свойств аморфного углерода и медной матрицы был вырезан плоский штамп из алмаза диаметром 400 мкм. По диаграммам нагружения, записанным с помощью твердомера «НаноСкан-4D» при максимальной нагрузке 1,5 Н, значения жесткости контакта *S* определены 4659 кН/м для КМ I и 3888 кН/м для КМ II. Упругие свойства КМ II характеризовали с помощью твердомера «НаноСкан-HV» путем вдавливания штампа с нагрузками от 10 до 100 Н и определения высоты столбцов до и после нагружения методом оптической конфокальной профилометрии. После нагрузки 100 Н цилиндр погрузился в медную матрицу, при 73 Н столбик частично вдавился необратимо в медь, а после нагрузки 50 Н, которая соответствует давлению на поверхность цилиндра порядка 500 МПа, наблюдается полностью упругая деформация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлов В.В. Ушакова И.Н. Дроздова Е.И. и др. Электрофрикционные свойства композиционного материала с медной матрицей, армированной сверхупругим твердым углеродом // Трение и износ. 2016. Т. 37, № 3. С. 328-334.
2. Ferrari A.C. A Model to Interpret the Raman Spectra of Disordered, Amorphous and Nanostructured Carbons // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. 675. P. 1151. https://doi.org/10.1557/PROC-675-W11.5.1

ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ 2D УГЛЕРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ И ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

Малкин Н.А.[1]

[1] МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва

maalkinn@mail.ru

Поиск альтернативных возобновляемых и экологически чистых источников энергии формирует одно из приоритетных направлений современной науки. Каталитическая реакция восстановления молекулярного кислорода (РВК) (катодный процесс) является одним из ключевых процессов при конструировании устройств преобразования энергии химических реакций в электрическую (топливных элементов) [1]. В настоящее время наибольшие показатели эффективности и износостойкости демонстрируют катализаторы на основе дорогостоящих металлов платиновой группы, запас которых ограничен. В связи с этим, поиск новых безметальных катализаторов восстановления кислорода, эффективность которых сравнима с Pt-содержащими материалами, является весьма актуальной задачей.

К настоящему времени большинство исследованных безметальных материалов для катодов с электрокаталитической активностью в реакциях восстановления кислорода представляют собой различные варианты углеродных материалов: графена, углеродных нанотрубок, графита, легированных гетероатомами (N, B, P, S) [2].

Основной идеей данной работы стало применение производных фуллеренов, хорошо зарекомендовавших себя в качестве безметальных катализаторов РВК [3], а также создание наноструктурированных композитных фото- и электрокатализаторов на основе производных фуллеренов и 2D углеродных материалов с большой удельной площадью поверхности (восстановленный оксид графена) [4], что открывает перспективы замены дорогостоящих катализаторов на основе металлов платиновой группы.

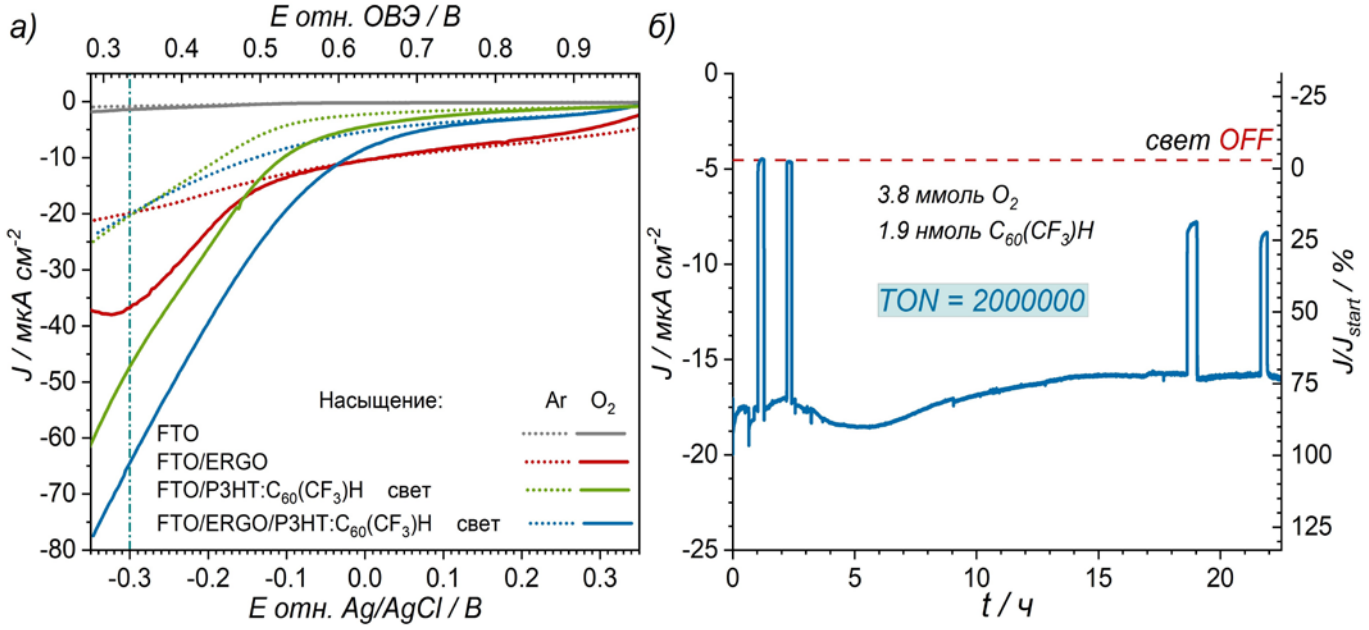


Рис. 1. Ветви ЦВА исследуемых каталитических систем (натрий-фосфатный буфер, pH = 7.4, 10 мВ $с^{-1}$, облучение дневным светом 100 мВт $см^{-2}$) при насыщении кислородом и аргоном (а); тестирование стабильности работы каталитической системы ERGO/P3HT:$C_{60}(CF_3)H$ хроноамперометрическим методом (натрий-фосфатный буфер, pH = 7.4, –300 мВ), при непрерывной продувке кислородом и облучении дневным светом (100 мВт $см^{-2}$) (б)

Электрохимически-восстановленный оксид графена, нанесенный на токопроводящее стекло со слоем FTO был получен по литературной методике [4]. Производные фуллеренов были синтезированы по литературным методикам [3,5]. Были собраны устройства, позволяющие оценить активность фото- и электрокатализаторов в реакции восстановления молекулярного кислорода методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Протестированы каталитические системы на основе ряда производных фуллерена (PCBM, $C_{60}(CF_3)H$, non-IPR-$C_{60}Cl_8$, non-IPR-$C_{60}Cl_{20}$) а также 2D углеродных структур в РВК.

Установлено, что нанесение фотоактивного слоя на основе донорного полупроводникового полимера поли-3-гексилтиофена (P3HT) и акцепторого производного фуллерена $C_{60}(CF_3)H$ на электрохимически восстановленный оксид графена (ERGO) приводит к увеличению каталитической активности в РВК на 40 и 75% в сравнении с системами несодержащими 2D углеродную структуру (ERGO) и несодержащими фотоактивный слой с объемным гетеропереходом «фуллерен/дырочный полупроводниковый полимер» соответственно. Кроме того, была исследована временная стабильность работы композитной системы на основе ERGO/P3HT:$C_{60}(CF_3)H$ в течение 22 часов в РВК.

Таким образом, удалось добиться синергетического эффекта: увеличить каталитическую активность до 65 мкА $см^{-2}$, что превосходит имеющиеся на сегодняшний день литературные металл-несодержащие органические аналоги [6]; достичь стабильной работы катализатора не менее 22 часов (TON>2000000); а также дает возможность использования энергии солнечного излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-73-10042.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kulkarni A. et al. Understanding Catalytic Activity Trends in the Oxygen Reduction Reaction // Chem. Rev. 2018. Vol. 118, № 5. P. 2302–2312.
2. Wang S. et al. BCN Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction // Angewandte Chemie International Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. Vol. 51, № 17. P. 4209–4212
3. Malkin N.A. et al. Metal-free oxygen reduction photoelectrocatalyst based on C60(CF3)H // Electrochimica Acta. 2024. Vol. 477. P. 143720.
4. Bikkarolla S.K. et al. Oxygen reduction reaction by electrochemically reduced graphene oxide // Faraday Discuss. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 173, № 0. P. 415–428.
5. Brotsman V.A. et al. Fused-Pentagon Carbon Cages in Chloro and Trifluoromethyl Derivatives of C_{60}: Non-IPR $^{1809}C_{60}Cl_8$, $^{1806}C_{60}(CF_3)_{14}$, and Nonclassical $C_{60}(NC)Cl_{14}$ // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61, № 46. P. 18346–18349.
6. María Girón R. et al. Synthesis of modified fullerenes for oxygen reduction reactions // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4, № 37. P. 14284–14290.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КРЕМНИЯ С РАЗНЫМИ СТРУКТУРАМИ ГРАФИТОВОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Маркова И.Ю., Шитарева М.С., Бубненков И.А.

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

ovchmaria@mail.ru

С развитием новых отраслей техники значение искусственного графита сильно возросло [1]. Он является одним из наиболее употребляемых огнеупорных материалов [2–7]. Выгодное сочетание свойств таких как высокая температура сублимации, малый коэффициент термического расширения, низкий модуль упругости, высокая теплопроводность, высокая температура испарения, а также химическая инертность в нейтральной и восстановительной атмосферах делает искусственный графит одним из наиболее перспективных новых конструкционных материалов для работы при высоких температурах [8]. Тем не менее применение искусственного графита ограничивается его низкой стойкостью к окислению, которое начинается при температуре 400 °С [9]. Увеличение окислительной стойкости возможно при нанесении покрытия, не окисляющегося при высоких температурах. В ходе анализа тугоплавких материалов было выявлено, что практически все тугоплавкие металлы интенсивно окисляются при температурах выше 600 °С. Также в качестве защитного покрытия для графитового материала важно рассмотреть класс карбидов. При сравнении свойств карбидов необходимо выделить карбид кремния, который имеет самую высокую теплопроводность, малую плотность, низкий коэффициент термического расширения, близкий по значению к искусственному графиту, а кроме того, высокие значения твердости и прочностные характеристики. Также карбид кремния обладает максимальной температурой начала активного окисления в сравнении с другими карбидами, боридами и нитридами. В данную работу вошло исследование температуры начала экзотермической реакции после плавления кремния при взаимодействии кремния с разными структурами графитового материала методом дериватографического анализа (ДТА). В ходе экспериментов проводилось сравнение углеродных материалов при взаимодействии с кремнием. На всех линиях ДТА присутствует тепловой эффект плавления кремния, однако температуры взаимодействия, и энтальпии различны (рисунок 1).

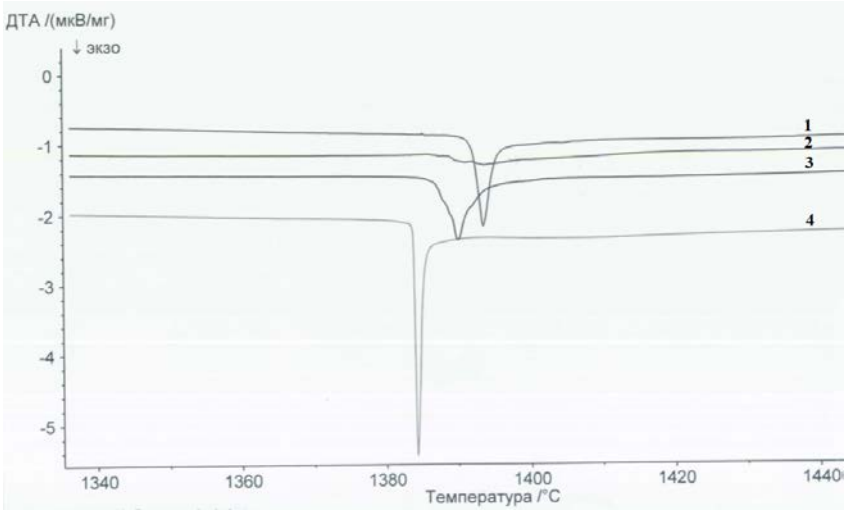


Рис. 1. Линии ДТА взаимодействия кремния с материалами: (1) ФК-15 РБМК; (2) Стеклоуглерод СУ-2000; (3) ФК-53 ПРОГ-2400; (4) Природный графит

Наибольшая разница ДТА заметна на материалах стеклоуглерод СУ 2000 и природный графит. При взаимодействии кремния и стеклоуглерода СУ-2000 при температурах,

соответствующих плавлению кремния, присутствует эндотермический эффект, температура начала которого равна 1388 ℃; температура экстремума линии ДТА равна 1393 ℃; температура конца эффекта равна 1413 ℃; площадь пика равна -19,45 мкВс/мг. При взаимодействии кремния с природным графитом при температурах, соответствующим плавлению кремния, присутствует эндотермический эффект, температура начала которого равна 1383 ℃; температура экстремума линии ДТА равна 1384 ℃; температура конца эффекта равна 1385 ℃; площадь пика равна -30,49 мкВс/мг. Сводные результаты приведены в таблице 1.

Таблица

Температурные значения точек перегиба на линиях ДТА при взаимодействии углеродного материала с кремнием

Материал	Тн, ℃	Тэ, ℃	Тк, ℃	ΔН мкВ/мг
СУ-2000	1388	1393	1414	-1,31
ФК-15 РБМК	1391	1393	1396	-2,18
ФК-15 ПРОГ2400	1386	1390	1395	-2,37
Природный графит	1383	1384	1385	-5,45

Таким образом, в ходе экспериментов удалось сравнить взаимодействие с кремнием разных по структуре углеродных материалов. На всех линиях ДТА присутствует тепловой эффект плавления кремния, однако температуры взаимодействия, и энтальпии различны. Наибольшая разница заметна на материалах стеклоуглерод СУ 2000 и природный графит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Братков И.В. Разработка способа получения, электрохимические свойства и применение окислительных природных и модифицированных графитов. Диссертация. – И.: – 2015. – С. 184.
2. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC // Труды ВИАМ. – 2013. – №2. – С. 6.
3. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ. – 2013. – № 2. – С. 5.
4. Сорокин О.Ю. Керамические материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов // труды ВИАМ. – 2014. – №6. – С. 8.
5. Кошелев Ю.И., Бубненков И.А. Роль капиллярных процессов при жидкофазном силицировании углеродных материалов. Сборник статей. Научные технологии. – М.: – 2015. – С. 121.
6. Графит в науке и ядерной технике / Жмуриков Е.И., Бубненков, В.В. Дремов и др.// – Н.: – 2013. – С. 188.
7. Шипков Н.Н., Непоршин Е.И., Костиков В.И. Стойкость углеродных материалов в контакте с расплавами химически активных металлов и сплавов // Сб. «Конструкционные материалы на основе углерода». – 1980. – С. 34.
8. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. – М.: Энергия. – 1979. – С. 320.
9. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспент пресс. 1997. – С. 718.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ АДСОРБЦИИ GD3+ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЭКТ

Суслова Е.В.[1], Мартынова Н.А.[1], Шашурин Д.А.[2], Шелков Г.А.[3]

[1] МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва
[2] МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной медицины, Москва
[3] Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

natalia.nn21@gmail.com

Энергочувствительная компьютерная томография (эКТ) является уникальным неразрушающим методом анализа материалов, позволяющим изучать состав и строение живых и неживых объектов. Например, в биомедицине с помощью эКТ ученые исследуют общую рентгеновскую плотность исследуемых тканей и органов, идентифицируют до 6 различных соединений, отличающихся по спектральным линиям входящих в их состав элементов. В рамках развития метода эКТ в данной работе впервые предложена и апробирована методика визуализации эффективности адсорбции ионов Gd^{3+} разными адсорбентами на основе углеродных наноструктур.

Целью данной работы является синтез и характеризация морфологии, химического состава, пористых характеристик адсорбентов на основе малослойных графитовых фрагментов (МГФ), окисленных МГФ, угля (С), полученного из золы рисовой шелухи, а также SiO_2, и изучение адсорбции ионов Gd^{3+} из водных растворов нитрата гадолиния. Образцы МГФ получали пиролитическим разложением гексана при 900 ºС в присутствии темплата MgO. Окисление проводили раствором кипящей азотной кислоты. Полученные адсорбенты помещали в водные растворы $Gd(NO_3)_3*6H_2O$ с различным содержанием Gd. Содержание Gd в растворах до и после адсорбции определяли методами термогравиметрии, атомно-абсорбционной спектроскопии и эКТ. Содержание Gd в образцах адсорбентов после адсорбции определяли методом эКТ.

Поскольку адсорбционные характеристики материалов зависят от их текстурных характеристик, важной задачей является измерение текстурных характеристик адсорбентов, которое проводили методом низкотемпературной адсорбции азота. Распределение пор по размерам определяли по изотерме десорбции по методу Баррета-Джойнера-Халенда (BJH). Методом низкотемпературной сорбции азота определены текстурные характеристики поверхностей адсорбентов, представленные в Таблице 1.

Таблица 1.

Текстурные характеристики адсорбентов

Адсорбент	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$S_{микропор}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, $см^3/г$	Средний диаметр пор, нм
SiO_2	189	65	0,5	0,04	2
МГФ	389	111	1,22	0,08	5.9
С	592	117	0,6	0,06	3.8

Все полученные образцы адсорбентов характеризуются высокой удельной площадью поверхности ($S_{БЭТ}$). Величина удельной площади поверхности определяется пористостью сорбента. Все адсорбенты характеризуются большим объемом пор. Как видно из сравнения текстурных характеристик образцов, наибольшей удельной площадью поверхности обладает уголь, полученных из золы рисовой шелухи, а наименьшей – SiO_2. Анализ распределения пор по размерам показал, что в основном поверхность образцов представлена порами диаметром от 2 до 8 нм. Это позволяет прогнозировать высокую эффективность предложенных адсорбентов при адсорбции ионов Gd^{3+} из водных растворов.

Определение состава поверхности полученных адсорбентов, а также исследование содержания и типа поверхностных функциональных групп на полученных образцах проводили с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На поверхности полученных углеродных структур обнаруживалось около 6.2 ат. % кислорода, представленного различными функциональными группами: карбоксильными и гидроксильными.

Исследование адсорбции Gd^{3+} на трех различных адсорбентах методом эКТ позволило реконструировать и визуализировать зоны распределения Gd^{3+} во всех адсорбентах. Была показана адсорбция Gd^{3+} на поверхности МГФ и угля, и в меньшей степени на SiO_2, что коррелирует с текстурными характеристиками адсорбентов. Данные методов термогравиметрии и атомно-абсорбционной спектроскопии рабочих растворов подтверждают адсорбцию Gd^{3+} на предложенных адсорбентах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-15-00072.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРОПЛАСТОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

Вилачева Ю.Ю., Марценюк В.В., Лысенко А.А., Асташкина О.В.

СПбГУПТД, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18

e-mail: vadim.martsenyuk8@gmaul.com

Водородная энергетика в условиях поиска альтернативных источников энергии и частичного отказа от традиционного топлива является перспективным направлением развития мировой промышленности [1-3]. Превращение химической энергии водорода непосредственно в электрическую происходит в результате электрохимической реакции, протекающей в топливном элементе (ТЭ).

Одной из структурных единиц ТЭ является газодиффузионный слой (ГДС), ответственный за равномерное распределение реагентов у каталитического слоя, обеспечение электронной проводимости и эффективное отведение воды как побочного продукта реакции. ГДС должны обладать высокой электропроводностью (удельное электрическое сопротивление менее 80 мОм/см^2), определенными значениями поверхностной плотности (100-120 г/м^2), общей пористостью в интервале 50-90 %) и гидрофобностью (краевой угол смачивания не менее 110°) [4].

В настоящем исследовании были получены ГДС в виде композитов на основе углеродных графитированных волокнистых материалов и гидрофобизирующего фторопластового связующего. Поскольку фторопласт – диэлектрик, в его раствор были введены электропроводящие наполнители: технический углерод (ТУ), углеродные нанотрубки (УНТ) и высокодисперсные проводящие графены. Для определения их влияния на удельное электрическое сопротивление полученных композитов было выбрано одинаковое содержание наполнителей: 5 масс. % относительно фторопластовой матрицы. В свою очередь, содержание фторопластовой матрицы в композитах составило 5-15 масс. % от массы графитированного волокнистого материала.

Удельное электрическое сопротивление ГДС без дисперсных электропроводящих наполнителей возрастает с 15 до 80 мОм/см^2 с увеличением содержания фторопластовой матрицы от 5 до 15 масс. %. С увеличением содержания всех видов дисперсных наполнителей электрическое сопротивление композитов снижается при выбранном содержании матрицы. При этом, наиболее эффективными электропроводящими дисперсными наполнителями являются УНТ и графены. Так, при введении 5 масс. % ТУ относительно фторопласта сопротивление композитов изменяется
с 8 до 75 мОм/см^2 соответственно в исследуемом диапазоне содержания матрицы от 5 до 15 масс. %. В том же диапазоне содержаний матрицы (от 5 до 15 масс. %) сопротивление композитов с УНТ увеличивается с 6 до 38 мОм/см^2. Аналогичные значения получены и при введении графенов в состав компаундов, что делает их наряду с УНТ эффективными наполнителями, снижающими электрическое сопротивление ГДС.

В ранее проведенных экспериментах показано, что УНТ и дисперсные проводящие графены более эффективны в качестве электропроводящих добавок, чем ТУ. Введение 5 % УНТ / графенов снижает электрическое сопротивление в 2 раза относительно исходных композитов. При этом, в совокупности остальных показателей оптимальным является содержание матрицы 7-12 масс. % [5].

На основании полученных данных, был выбран ГДС с содержанием фторопластовой матрицы 10 масс. %, модифицированной дисперсными электропроводящими графенами в количестве
5 масс. % для исследований выходной мощности и плотности тока, возникающих в процессе эксплуатации ТЭ. Результаты исследований представлены на рисунке 1.

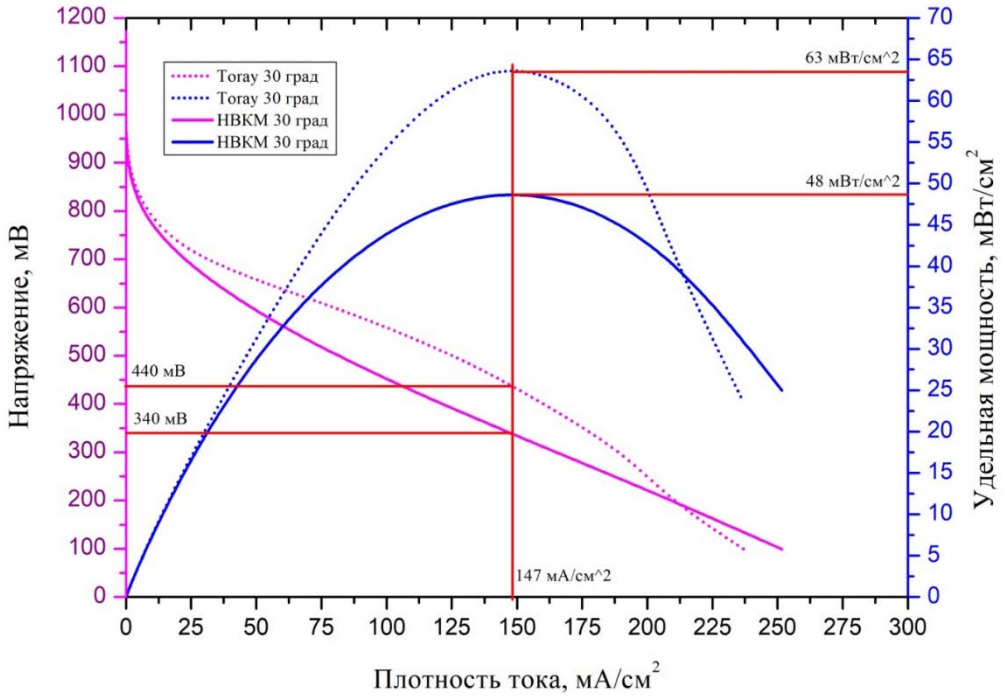


Рисунок 1. Испытания разработанных ГДС и импортного аналога Toray (TGR-H-60)

Испытания в топливной ячейке показали, что плотность тока 147 мА/см^2, обеспечивает наибольшую мощность 48 мВт/см^2 для ГДС-НВКМ и 63 мВт/см^2 для ГДС-Toray (на 23 % ниже) и выходное напряжение 340 мВ для ГДС-НВКМ и 440 мВ для ГДС-Toray (на 22 % ниже). Таким образом, разработанные ГДС по электрическим характеристикам незначительно уступают импортному промышленному аналогу, поэтому в настоящее время планируется дальнейшая доработка технологической схемы получения ГДС в виде углерод-фторопластовых композитов.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Козлов, С.И. Топливные элементы – перспективные химические источники электрической энергии / С.И. Козлов, В.Н. Фатеев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2014. - № 2 (38). – С. 7-22.

[2] Statistical Review of World Energy 2024. 73rd edition / Energy Institute, 2024. – 76 p.

[3] Wang Y. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review / Yun Wang, Daniela Fernanda Ruiz Diaz, Ken S. Chen, Zhe Wang Xavier Cordobes Adroher // Materials Today. – 2019. – Vol. 32. P. 178-203.

[4] Bagotsky, V.S. Fuel Cells: Problems and Solutions. Wiley, Hoboken, The Electrochemical Society Series, 2009. – 320 p.

[5] Вилачева, Ю.Ю. Получение углеродных бумаг с фторопластовыми связующими / Ю.Ю. Вилачева, В.В. Марценюк // Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы: материалы всероссийской научной конференции и молодежного конкурса научных докладов / Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. – Санкт-Петербург: ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2022. – С. 18-19

ТЕРМОДИНАМИКА МАСШТАБИРОВАННЫХ СИСТЕМ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ С УЧЕТОМ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ И АДСОРБЦИОННОЙ НЕИНЕРТНОСТИ

Меньщиков И.Е.[1], Шелякин И.Д.[1], Чугаев С.С[1]., Школин А.В.[1], Фомкин А.А.[1]

[1] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

e-mail: i.menshchikov@phyche.ac.ru

Адсорбционное аккумулирование энергетически важных газов, таких как метан и водород является перспективным и интенсивно-развивающимся мировым научным направлением. Особенность систем подобного класса, в отличие от классических адсорбционных процессов (очистка, осушка газов и паров), заключается в высоких давлениях, сверхкритических параметрах адсорбтива, значительных газодинамических и тепловых нагрузках, что предъявляет особые требования к адсорбенту. Особенно важным для дальнейшего развития технологии является исследование влияния вышеуказанных факторов на работу масштабированных (полноразмерных) систем аккумулирования, для последующего моделирования эксплуатационных характерстик опытных образцов в условиях, близких к реальным.

На сегодняшний день среди адсорбентов для аккумулирования природного газа (АПГ) наиболее перспективны углеродные нанопористые структуры, которые отвечают большинству требований для успешного применения – высокая емкость, циклическая стабильность, механические свойства [1]. В связи с этим, целью настоящей работы является комплексное исследование термодинамических характерстик масштабированных АПГ систем (65 и 150 л), снаряженных промышленным нанопористым углеродным адсорбентом.

Перечень задач включал: выбор углеродного адсорбента; изучение его текстурных, адсорбционных, механических (деформационных) и термодинамических свойств; математическое моделирование процессов циклической работы системы при варьировании расходов заправки-выдачи газа (5-5000 л/мин) и режимов терморегулирования – естественная конвекция и принудительное жидкостное охлаждение/нагрев.

Расчет термодинамических функций системы, в частности дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана q_{st}, проводили по уравнению Бакаева [2] с учетом неидеальности газовой фазы, крутизны наклона изотерм $(\partial P/\partial a)_T$ и изостер $[\partial \ln P/\partial(1/T)]_a$, температурной изостерической деформации $(\partial V_a/\partial T)_a$, а также адсорбционной деформации $(\partial V_a/\partial a)_T$ по формуле:

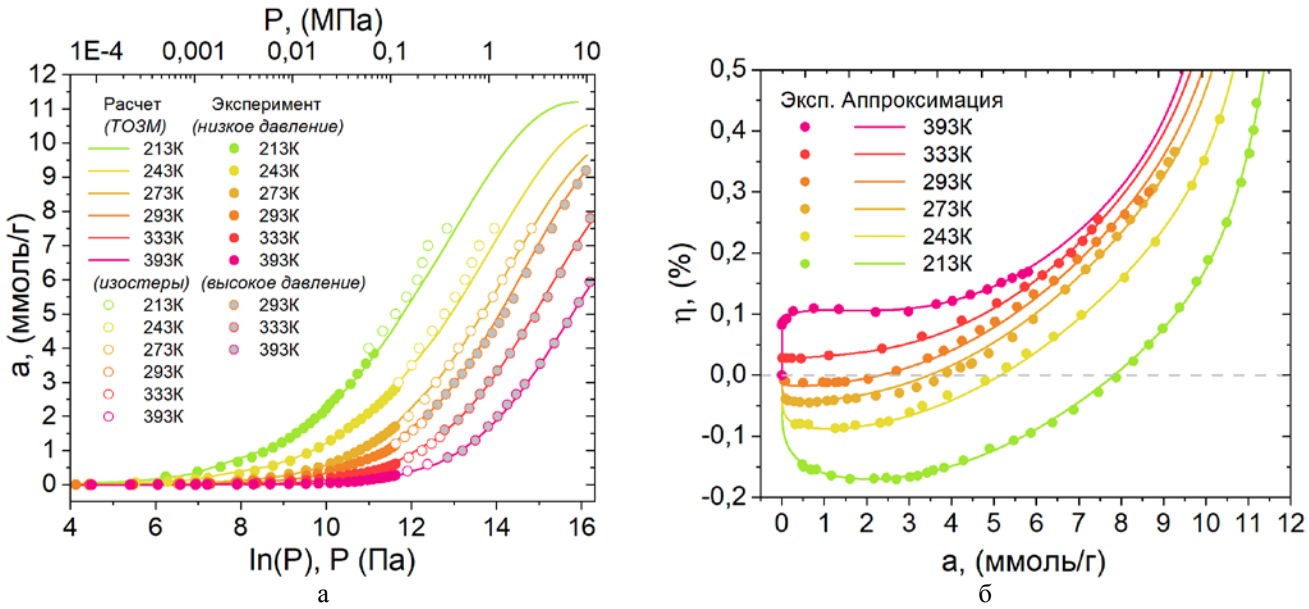
$$q_{st} = -R \cdot Z \cdot \left[\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)}\right]_a \cdot \left[1 - \left(\frac{\partial V_a}{\partial a}\right)_T / v_g\right] - \left(\frac{\partial P}{\partial a}\right)_T \cdot \left[V_a - T \cdot \left(\frac{\partial V_a}{\partial T}\right)_a\right]. \quad (1)$$

В (1) Z – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P, Па и температуре T, К; v_g – удельный объем газовой фазы, м^3/кг; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); $V_a=V_0/m_0$ – удельный приведенный объем адсорбционной системы «адсорбент-адсорбат».

Для исследования циклических характерстик масштабированных АПГ систем использовали модель с сосредоточенными параметрами, разработанную ранее [3] и позволяющую описывать усредненные параметры системы, оперируя массовыми и энергетическими балансами, содержащими интегральные величины, характерные для объекта в целом (масса системы, ее энергия, общий теплообмен через поверхность и т.д.).

Углеродный экструдированный адсорбент РАС-3 на основе торфа имел следующие параметры, рассчитанные по данным адсорбции N_2 при 77 К: удельный объем микропор W_0=0,47 см^3/г; средний радиус микропор x_0=0,62 нм; поверхность по БЭТ $S_{БЭТ}$=1170 м^2/г; насыпную плотность d=507 кг/м^3. По данным рис. 1а максимальная адсорбционная активность сорбента составила от 6 до 11,5 ммоль/г при давлениях до 20 МПа и температурах 393 и 213 К.

Результаты дилатометрического измерения адсорбционно-стимулированной деформации адсорбента при сорбции метана (рис. 1б) показали, что при 213К максимальная амплитуда линейной деформации $\eta(a)$ в интервале «сжатие-расширение» составляет 0,62%, которая приводит к изменению объема адсорбента в пределах 1,87%.



а б

Рис. 1. Изотермы адсорбции метана на углеродном адсорбенте РАС-3 в интервале 213-393К (а); изотермы адсорбционно-термической деформации адсорбента РАС-3 в интервале 213-393К (б).

Таким образом, в области предельных заполнений, что характерно для АПГ систем, деформация может оказывать значительное влияние на эффективность работы полноразмерных адсорбционных аккумуляторов. Так, в системе объемом 100 литров объем адсорбента может циклически меняться в пределах 2 литров в процессе циклической работы, что необходимо учитывать при проектировании, так как данный эффект может привести к механическому разрушению адсорбента и снижению эксплуатационных параметров АПГ.

Кроме того, было показано, что учет неинертности адсорбента, неидеальности газовой фазы и крутизны наклона изотерм адсорбции при расчете q_{st} приводит существенному расхождению при моделировании термических показателей АПГ систем. Так, расчётная температура слоя адсорбента в процессе заправки/выдачи газа может отличаться на величину до 10К, если теплота адсорбции рассчитана без учета этих параметров, что также важно при проектировании реальных систем.

По результатам комплексного моделирования термодинамических характерстик масштабированных АПГ систем разработаны оптимизированные подходы для энергоэффективной заправки и циклической работы в условиях переменных расходов и режимов терморегулирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 24-79-00135.

ЛИТЕРАТУРА

1. Men’shchikov, I.E., Fomkin, A.A., Tsivadze, A.Y. et al. Adsorption accumulation of natural gas based on microporous carbon adsorbents of different origin // Adsorption. 2017. P. 327–339.
2. Fomkin, A.A. Adsorption of Gases, Vapors and Liquids by Microporous Adsorbents // Adsorption. 2005. V. 11. P. 425–436.
3. Men’shchikov I.E., Shkolin A.V., Strizhenov E.M. et al. Thermodynamic behaviors of adsorbed methane storage systems based on nanoporous carbon adsorbents prepared from coconut shells // Nanomaterials. 2020. 10. P. 1–26.

КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА МОЛИБДЕНА НА ПРОВОДЯЩИХ ПОДЛОЖКАХ, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Митина А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук ИПТМ РАН, Черноголовка

alena@iptm.ru

Создание надёжных электрохимических накопителей энергии является первостепенной задачей для хранения, преобразования и дальнейшего использования возобновляемой (чистой) энергии. Суперконденсаторы (СК) – это электрохимические источники энергии, отличающиеся высокой мощностью, длительным сроком службы, устойчивостью к многочисленным циклам заряда/разряда, безопасностью и экологичностью [1]. Производительность суперконденсаторов непосредственно зависит от активного материала электрода. Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются перспективным материалом для СК благодаря их низкому сопротивлению, высокой пористости, большой удельной площади поверхности, устойчивости к многочисленным циклам заряда/разряда, экологичности и химической стабильности [2]. Синтез МУНТ непосредственно на поверхности проводящей подложки, которая будет служить токосъёмником, может привести к уменьшению сопротивления электрода и улучшению электрохимических свойств. Поиски способов увеличения удельной ёмкости материалов электродов СК всё чаще приводят к использованию МУНТ в качестве основы для композитов с псевдоёмкостными материалами. Оксиды переходных металлов являются наиболее широко используемыми псевдоёмкостными материалами для электрохимического накопления энергии. Такие композитные материалы проявляют синергетический эффект электрических и механических преимуществ МУНТ с большой псевдоёмкостью оксидов переходных металлов, за счёт чего обеспечивается высокая удельная ёмкость электродов и долговечность их службы при многочисленных циклах заряда/разряда [3].

Формирование композитного материала α-MoO_3/МУНТ/Al проводили методом нанесения на поверхность МУНТ водного раствора гептамолибдата аммония (массовое содержание 10 мг/л). Образцы высушивали на воздухе в течение суток, а затем отжигали в атмосфере аргона при температуре 380°С. На рисунке 1 представлены спектры комбинационного рассеяния для образцов α-MoO_3/МУНТ/Al.

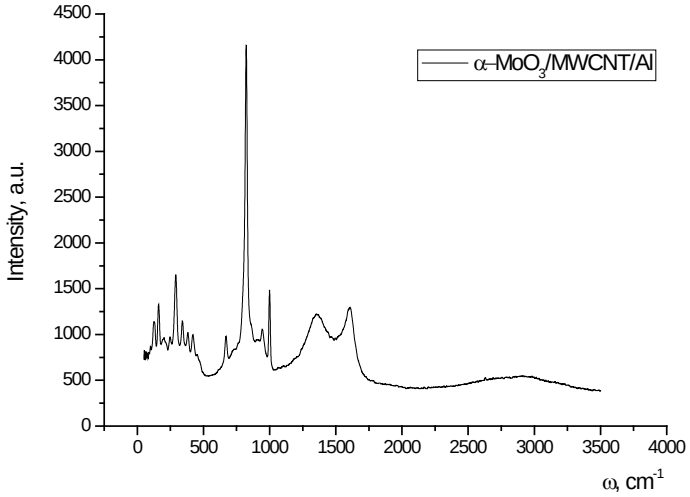


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния композитного материала α-MoO_3/МУНТ/Al.

Полосы 1350 и 1606 см$^{-1}$ принадлежат МУНТ (пики D и G соответственно) [4]. А полосы около 160, 290, 660, 820 и 990 см$^{-1}$ соответствуют колебаниям связи Mo-O [5].

Для изучения ёмкостных характеристик полученного материала проводились электрохимические измерения (см. Рис.2).

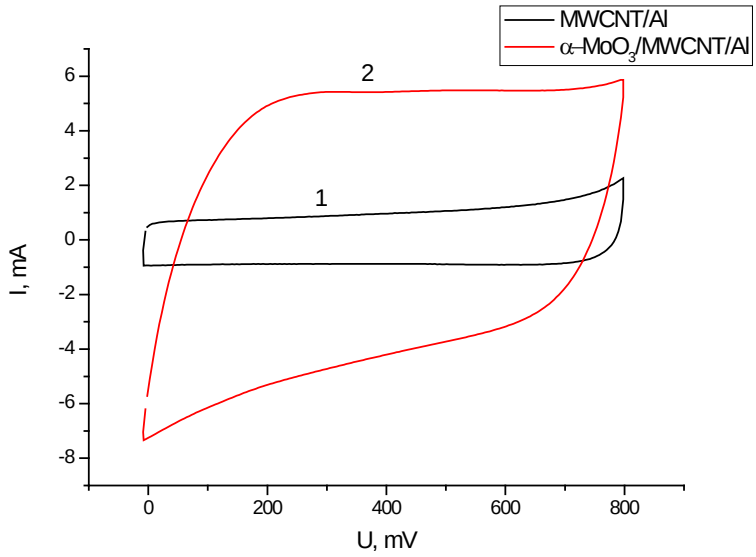


Рис. 2. ЦВА: 1- МУНТ/Al; 2- α-MoO_3/МУНТ/Al.

Метод циклической вольтамперометрии показал значительное увеличение ёмкости образцов МУНТ/Al после формирования композитного материала α-MoO_3/МУНТ/Al. Удельная ёмкость композитного материала достигает значения 14 мФ/см^2, при скорости сканирования 100 мВ/с, что превышает ёмкость МУНТ примерно в 4.5 раза (3 мФ/см^2).

Таким образом, в работе изучена возможность создания композитных материалов на основе МУНТ и оксида молибдена на гибких алюминиевых подложках. Разработанный метод позволяет получать готовые электроды суперконденсаторов без применения связующих веществ. Предложенные подходы к созданию композитных электродов на основе МУНТ/Al и оксида молибдена обеспечивают увеличение удельной ёмкости материала в 4.5 раза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 24-22-00240.

ЛИТЕРАТУРА

1. Poonam, Sharma K., Arora A., Tripathi S. Review of supercapacitors: Materials and devices // J. Energy Storage. 2019. P. 801–825.
2. Wang Y., Zhang L., Hou H., Xu W., Duan G., He S., Liu K., Jiang S. Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a review // J. Mater Sci. 2021. P. 173–200.
3. Gao X. T. et al. High-performance Mo_2C/MWCNT electrocatalyst for MOR: Comparison with MoO_2/MWCNT and MoO_3/MWCNT //International Journal of Hydrogen Energy. 2023. P. 32408-32419.
4. Roy D. et al. Analysis of carbon-based nanomaterials using Raman spectroscopy: principles and case studies //Bulletin of Materials Science. 2021. P. 31.
5. Vargas-Consuelos C. I. et al. Phase and Morphology Control of Hexagonal MoO_3 Crystals via Na^+ Interactions: A Raman Spectroscopy Study //The Journal of Physical Chemistry C. 2023. P. 13136-13148.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ УГЛЕРОДА И ГАЗОВОЙ СРЕДЫ – ПУТЬ К НОВЫМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Мордкович В.З.

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

mordkovich@tisnum.ru

В докладе раскрывается, как процессы на границе углерода и газовой фазы могут определять свойства функциональных материалов. Описаны процессы роста углеродных наноструктур из газовой фазы и плазмы, соотношение спонтанных и организованных путей протекания реакции. Рассмотрен на различных примерах вклад, который вносят углеродные компоненты в свойства функциональных гибридных материалов, в том числе за счет поверхностной химической активности, электрической проводимости и переноса тепла. На примере гибридных многофункциональных катализаторов получения синтетического топлива (синтез Фишера–Тропша) показана положительная обратная связь, реализующаяся в технологическом процессе благодаря введению углеродного пространственного скелета. Продемонстрирована работа первой в мире опытно-промышленной установки сверхдлинных нанотрубок в виде непрерывной нити длиною до 16 км.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) ЧАСТИЦАМИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Москова А.В., Ильясова Р.Р., Массалимов И.А., Мустафин А.Г.

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

moskova_alesya@mail.ru

Ускоренное развитие в области науки и техники позволяет занимать российским промышленным компаниям лидирующие позиции в мире. Однако деятельность промышленных предприятий сопровождается выделением большого количества отходов, в частности, сточных вод, содержащих следы неорганических и органических соединений. Наряду с этим, учеными и технологами активно исследуются методы получения ценного металлического сырья, в частности, меди, из промышленных жидких отходов.

Медь - один из промышленных металлов, особо востребованных в высокотехнологичных отраслях. На сегодняшний день перспективным является получение меди из промышленных сточных вод, поскольку ее получение традиционными методами из полиметаллических руд является нерентабельным, вследствие малого содержания ценного металла в составе руд. При этом одним из эффективных методов извлечения меди из жидких отходов является сорбция с применением различных сорбентов, не обладающих достаточной эффективностью, что приводит к необходимости разработки новых сорбционных материалов, в частности, высокодисперсных.

Кроме того, введение санкций со стороны западных компаний по отношению к российским предприятиям привело к недостатку эффективных сорбентов.

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это состоящие из атомов углерода цилиндрические кристаллы, которые представляют собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость. Размеры частиц определяются в нанометрах и длиной от 1 мкм до нескольких сантиметров.

Кроме проблемы разработки новых сорбционных материалов также существует проблема оптимизации исследований и поиска подходящих веществ под определенные физико-химические задачи, выполнение которых требует больших затрат энергии, финансов, времени. Поэтому широко исследуются возможности математического моделирования для данных процессов. Как известно, на российском рынке информационных технологий отечественные решения для модельного представления протекающих процессов отсутствуют. В связи с этим, интерес представляет усовершенствование известных математических моделей под поставленные задачи для дальнейшей разработки отечественного программного обеспечения для моделирования физико-химических процессов, в частности, сорбционных.

Целью данной работы явилось разработка эффективного сорбента на основе углеродных нанотрубок по отношению к ионам меди (II) с использованием разработанной математической модели, реализованной во фреймворке Qt на языке программирования C++.

В работе использован углеродные нанотрубки, полученные учеными Уфимского государственного нефтяного технического университета. Размер частиц составил 10 - 100 нм с максимумом в 30 нм. Размер частиц измерен лазерным анализатором размера частиц SALD-7101 (Shimadzu).

Сорбция ионов меди (II) частицами УНТ проведена в статическом режиме по известной методике [1]. Количественный анализ ионов меди (II) после сорбции определен методом фотометрии по градировочному графику [2].

Определены оптимальные условия сорбции меди (II) частицами УНТ: температура 20 °C; pH сорбции 7,4; время контакта фаз 10 минут; соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли 1 г на 10 мл. При этом степень извлечения ионов меди (II) при концентрации 10^{-3} моль/л составила 94 %, что свидетельствует о высокой сорбционной эффективности УНТ по отношению к ионам меди (II).

Проведение экспериментальных исследований проводилось совместно с разработкой математической модели для анализируемой системы.

Математическую модель составляет уравнение конвективной диффузии с учетом скорости движения ионов меди (II) к поверхности частиц УНТ с начальным условием равенства исходной и равновесной концентраций и граничными условиями равенства потока нулю, а также уравнение изотермы Лэнгмюра и уравнение Шишковского [3].

Метод решения математической модели основан на обезразмеривании системы уравнений, дискретизации уравнения конвективной диффузии и прилагаемых к нему граничных условий методом контрольного объема, расчете равновесной концентрации с помощью применения алгоритма TDMA к полученному дискретному аналогу, а также в вычислении величины адсорбции и поверхностного натяжения на основе рассчитанной равновесной концентрации.

Алгоритм математического моделирования поставленной задачи реализован на языке программирования C++ в среде разработки Qt в виде приложения с возможностью варьирования параметров посредством нажатия кнопок в форме, выведенной посредством компиляции программного кода.

Установлена динамика изменения концентрации, скорости ионов меди (II) у границы раздела двух фаз в системе «жидкость – твердое тело», величины адсорбции исследуемого металла частицами УНТ и поверхностного натяжения на межфазной границе указанной системы.

Разработанная математическая модель адаптирована согласна результатам экспериментальных исследований. Показана работоспособность технологии математического описания, точность составила 99 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попкова В.А, Бабкова А.В. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. М.: Высшая школа. 2001. 200 с.
2. Копылова В.Д. Физико-химические методы анализа. М.: Наука. 2012. 185 с.
3. Steven C. Chapra, Raymond P. Canale. Numerical Methods for Engineers, Seventh Edition. NY.: McGraw-Hill Education. 2015. 988 p.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Мохаммад Хуссом[1], А. А. Степашкин[1]

Университет науки и технологий МИСИС. г. Москва

Hussam.mhd22@gmail.com, a.stepashkin@misis.ru

Благодаря привлекательному сочетанию коррозионной стойкости, физико-механических характеристик, малого веса, возможности получения необходимых дополнительных функциональных свойств доля композиционных материалов в современных конструкциях возрастает. Эти материалы широко используются в аэрокосмической, автомобильной, строительной отраслях, в энергетическом секторе, строительстве [1]. Новая область, в которой использование композиционных материалов позволяет добиться технологического прорыва, — это создание сложных устройств хранения и накопления энергии [2]. По сравнению с обычными аккумуляторами новые накопители энергии к примеру редокс-батареи обеспечивают преимущества с точки зрения получения высокой удельной мощности, возможности накопления и хранения энергии и большей энергоэффективности. Исследователи рассматривают возможность использования полимерных композиционных материалов для повышения производительности современных накопителей энергии [3].

В качестве Для получения образцов и изделий нами предложено использовать растворную технологию, при которой наполнитель сначала пропитывают раствором полимера, затем высушивают и удаляют растворитель методом термического прессования. Такая стратегия создания высоконаполненных композиций позволяет получать материалы с высоким содержанием наполнителя до 70–80 масс. %,

В данной работе матричным материалом служил полисульфон (ПСФ) Ultrason S 2010 (BASF), обладающий чрезвычайно высокой термостойкостью. Многочисленные полезные свойства полисульфона позволяют превращать его в высококачественные технические детали и высоконагруженные изделия массового производства.

Для изготовления тепло электропроводных композитов используются порошки природного графита (ПГ) (с размером частиц около 200 мкм (ГЛ-1 ГОСТ 5279-74 - Тайгинский ГОК, г. Кыштым, Россия), искусственного графита (ИГ) марки ГМЗ. со средним размером частиц около 50 микрон и терморасширенный графит. И технический углерод (ТУ) П-234 с размером частиц от 1 до 5 мкм.

Сканирующая электронная микроскопия (SEM, TESCAN VEGA, Брно, Чехия) использовалась для изучения поверхности излома композита и оценки дисперсии частиц графита. Теплопроводность полученных образцов оценивали с помощью измерений температуропроводности, выполненных с помощью устройства Netzsch LFA447 nanoflash с использованием метода лазерной вспышки (согласно ASTM E1461). Объемное сопротивление измеряли при 23 °C четырехзондовым методом и потенциостатом-гальваностатом марки П-20Х.

Высокий уровень наполнения позволил нам получить теплопроводность 17,5 Вт/м. К и электропроводность 52,9 См/см при использовании 70 масс. % природного графита. Используя ТУ с ПГ, мы получили измерения электропроводности около 55,5 См/см.

Использование ТУ в качестве наполнителя не увеличило проводимость материала, как при использовании наполнителя графитового типа, поскольку мы достигли 0,09 См/см и 0,28 Вт/м. К для электропроводности и теплопроводности при использовании 8 вес. % ТУ. Но механические свойства снижались по мере увеличения содержания ТУ от 2 мас. % до 8 масс. %. Поэтому мы решили использовать 2 и 4 мас. % ТУ в качестве второго наполнителя с графитом

Используя ТУ в качестве второго наполнителя с наполнителями графитового типа, мы обнаружили, что механические свойства улучшаются при использовании ТУ с ИГ и снижаются при использовании ТУ с ПГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dhandapani, S. Thangarasu, S. Ramesh, K. Ramesh, R. Vasudevan, and N. Duraisamy, “Recent development and prospective of carbonaceous material, conducting polymer and their composite electrode materials for supercapacitor—A review,” J Energy Storage, vol. 52, p. 104937, 2022.
2. R. Dweiri and J. Sahari, “Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC),” J Power Sources, vol. 171, no. 2, pp. 424–432, 2007.
3. Edward N. Peters, “1 - Engineering Thermoplastics—Materials, Properties, Trends,” in Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition), William Andrew Publishing, 2017, pp. 3–26

СПОСОБ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ЖЕЛЕЗО- И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИМИ ФАЗАМИ

Муравьев А.Д.[1], Мухамедьянов И.А.[1], Иванов А.В.[1], Муханов В.А.[1], Авдеев В.В.[1]

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

alex.mur97@mail.ru

Композиционный материал, представляющий собой частицы металлсодержащей фазы (Fe, Co, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$), нанесенные на поверхность терморасширенного графита, может найти применение в качестве магнитного сорбента нефти и нефтепродуктов [1], основы для создания экранов, поглощающих электромагнитное излучение [2, 3].

Терморасширенный графит (ТРГ) получают путем термообработки окисленного графита, продукта гидролиза интеркалированных соединений графита. Существуют два принципиально разных подхода к получению таких материалов. В первом из них прекурсор для образования той или иной металлсодержащей фазы наносится на терморасширенный графит, после чего он подвергается нагреву в инертной или восстановительной атмосфере, в результате которого на поверхности ТРГ образуется фаза требуемого состава [4]. Таким образом, подобрав исходные вещества и условия проведения процесса, можно добиться получения частиц металлсодержащей фазы определенной формы, размеров, равномерно распределенных по поверхности ТРГ. Однако данная методика не позволяет выйти за рамки лабораторного эксперимента, т.к. небольшая масса расширенного графита занимает большой объем, и любая его постобработка всегда будет низко производительным процессом. В альтернативном подходе образование металлсодержащей фазы на ТРГ происходит одновременно с его получением. Для этого, как правило, окисленный графит (ОГ) пропитывают водным раствором солей Fe^{3+}, Co^{2+}, после чего высушивают. При терморасширении на воздухе такого модифицированного ОГ на поверхности ТРГ образуются частицы оксидов металлов, образующиеся при разложении солей [5]. Данный способ хорош тем, что он по своей сути не отличается от способа получения обычного ТРГ, который был успешно масштабирован, но при этом он не позволяет получать терморасширенный графит, допированный самими металлами, т.к. для этого требуется дополнительная стадия восстановления ТРГ с оксидами в водороде или метане.

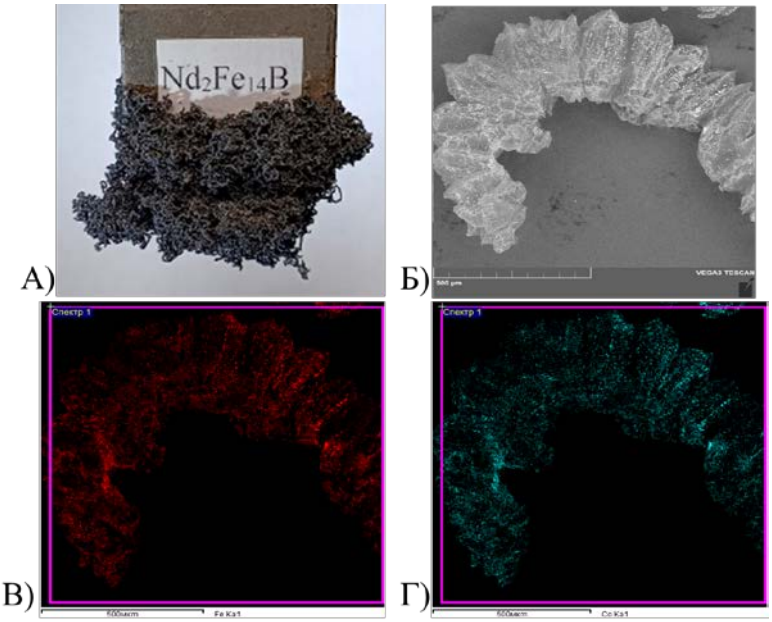


Рис. 1. А) – Терморасширенный графит с частицами сплава FeCo, притянутый к постоянному магниту, Б) – Изображение СЭМ частицы ТРГ со сплавом FeCo, В) и Г) – результаты EDX-анализа для железа и кобальта соответственно.

Таким образом, целью данной работы стало получение терморасширенного графита, модифицированного частицами железа, кобальта и их сплава в инертной атмосфере.

В данной работе мы изучили особенности разложения нитратов железа и кобальта в присутствии карбамида (в качестве восстанавливающего агента) при получении терморасширенного графита. Для получения модифицированного ТРГ приготавливалась смесь окисленного графита, $Fe(NO_3)_3/Co(NO_3)_2$ и карбамида, после чего данная смесь подвергалась нагреву в режиме термоудара в атмосфере азота. При этом происходило одновременное терморасширение ОГ, разложение нитратов до соответствующих оксидов и их восстановление аммиаком, который образуется при терморазложении карбамида. С помощью различных методов РФА, СЭМ, EDX было показано, что терморасширение смеси окисленного графита, нитрата $Fe(NO_3)_3/Co(NO_3)_2$ и карбамида в инертной атмосфере приводит к образованию на ТРГ частиц металла или сплава (в случае, когда в смеси присутствуют одновременно две соли) с размерами порядка нескольких микрон, которые равномерно распределены по поверхности графита (Рисунок 1). Полученный материал обладает высоким значением намагниченности насыщения до 63,5 эме/г и может быть использован в качестве магнитного сорбента для нефти с водной поверхности (Рисунок 2). Благодаря макропористости ТРГ сорбция нефти происходит в течение нескольких минут, при этом частицы металлсодержащей фазы позволяют легко удалить сорбент с сорбированной нефтью с водной поверхности.

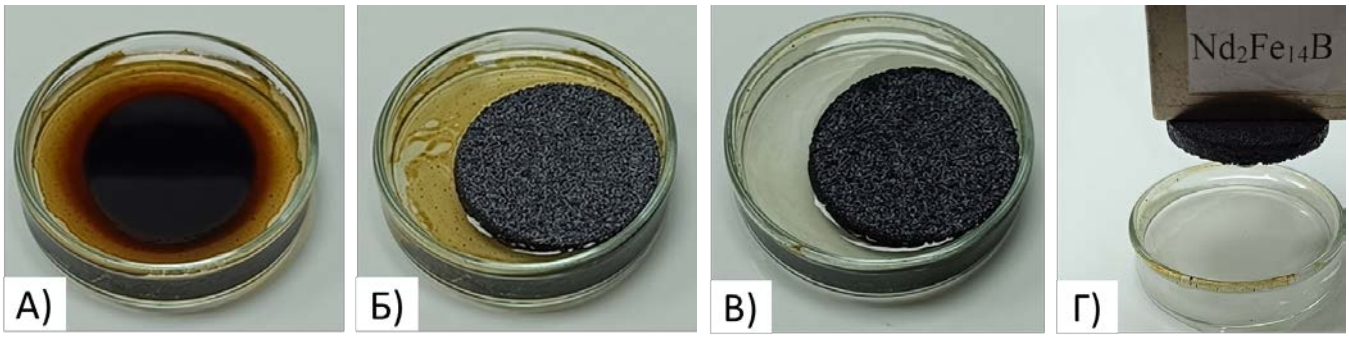


Рис. 2. А) – Нефтяное пятно на поверхности воды, Б) – Подпрессованный ТРГ в виде таблетки после одной минуты нахождения в воде, В) – Таблетка ТРГ после пяти минут нахождения в воде и Г) – удаление ТРГ с адсорбированной нефтью с поверхности воды при помощи магнита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pavlova J. A. et al. Two-stage preparation of magnetic sorbent based on exfoliated graphite with ferrite phases for sorption of oil and liquid hydrocarbons from the water surface // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2018. Vol. 116. P. 299-305.

2. Huang Y. et al. Dispersion of magnetic metals on expanded graphite for the shielding of electromagnetic radiations // Applied physics letters. 2007. Vol. 90. №. 13.

3. Zhao Y. et al. Distinctly enhanced permeability and excellent microwave absorption of expanded graphite/Fe_3O_4 nanoring composites // RSC advances. 2017. Vol. 7. №. 19. P. 11561-11567.

4. Wang G., Sun Q., Zhang Y., Fan J., Ma L. Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent. // Desalination. 2010. Vol. 263. P. 183–188.

5. Ivanov A. V. et al. Exfoliated graphite with γ-Fe2O3 for the removal of oil and organic pollutants from the water surface: Synthesis, Mossbauer study, sorption and magnetic properties // Journal of Alloys and Compounds. 2023. Vol. 960. P. 170619.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СФЕРОЛИЗОВАННЫХ ГРАФИТОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ РАЗНЫХ ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Муханов В.А.[1], Литвиненко А.Ю.[1], Кулова Т.Л.[2], Грачёва А.В.[1], Чеботарев С.Н.[1], Авдеев В.В.[1]

[1]МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

v.mukhanov1@gmail.com

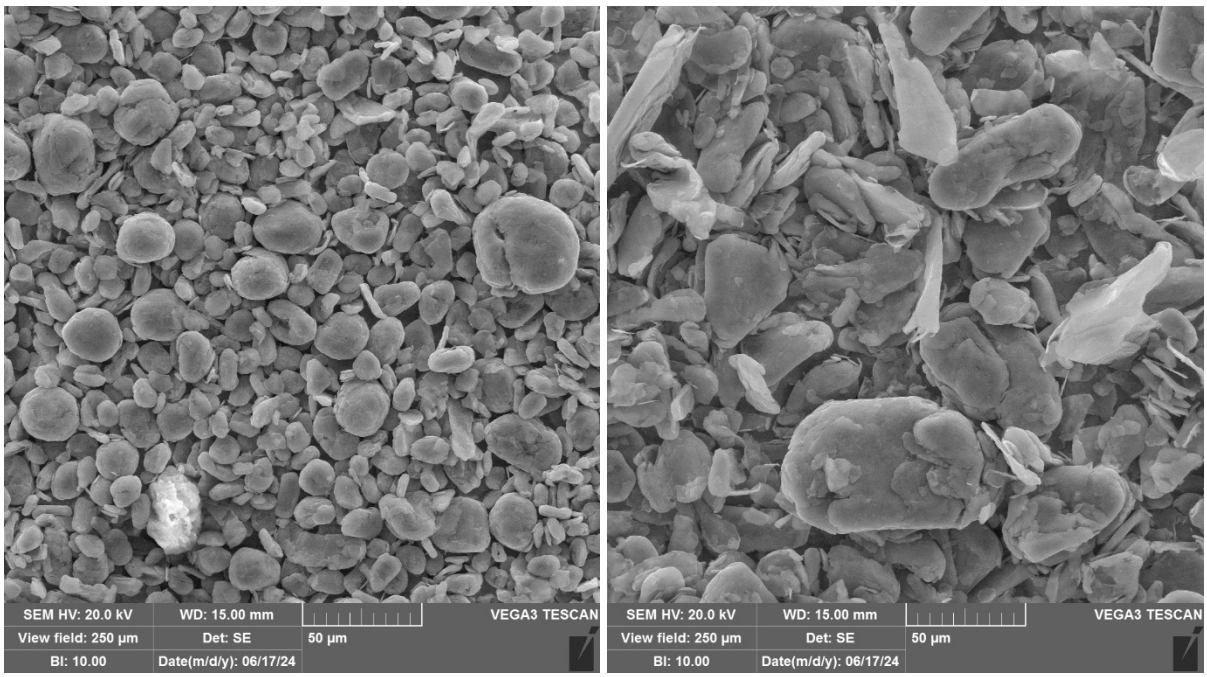
Целью настоящей работы было сравнение сферолизованных графитов (СГ), полученных из природных графитов и из графитовой фольги по их электрохимическим характеристикам, а также влияние на эти характеристики пироуглеродных покрытий, полученных термическим разложением поливинилового спирта при температурах до 900 °С в инертной атмосфере.

Использовали мадагаскарский и кыштымский природный графит с зольностью 0,1 вес.% и 0,06 вес.% соответственно с размером частиц 315/160 мкм, также использовали графитовый материал с размером частиц менее 315 мкм, полученный из графитовой фольги, изготовленной из терморасширенного кыштымского графита зольностью 0,06 вес.%, плотностью 1,2 г/см^3 и толщиной 220 мкм. Эта фольга нарезалась ножницами на кусочки размером менее 5 мм, которые измельчалась в кофемолке в течение 4-5 минут по 5 г с последующим отсевом на сите 350 мкм, и дальнейшим измельчением остатка с новой добавкой кусочков фольги.

Вышеперечисленные графитовые материалы были обработаны на установке сфероидизации графитов оригинальной ударно-отражательной мельнице с внутренней сепарацией частиц в Ивановском химико-технологическом университете. Эта установка описана в [1]. Графитовые образцы пропускались через сфероидизатор 12 раз при линейной скорости ударных элементов ротора мельницы 45-50 м/с. При этом получались из природного графита сферолизованные образцы графита со средним размером 15-20 мкм (разброс по размерам от 10 до 30 мкм в основном) округлой формы с выходом 40-44%. Порошки (выход 40%), полученные из графитовой фольги, были гораздо менее сферолизованы, с большим разбросом по размерам и форме (смотри рис.1), по-видимому, их надо было пропускать через сфероидизатор 15-20 раз.

Насыпная плотность сферолизованных графитов, полученных из мадагаскарского, кыштымского и из графитовой фольги составляла 0,8, 0,76 и 0,45 г/см^3. Удельная поверхность по БЭТ этих материалов составляла 7,5, 7,8 и 11,5 м^2/г соответственно. После покрытия слоем пироуглерода (2,5-2,75 вес.%) площадь поверхности по БЭТ падает до 4,0, 4,2 и 6,4 м^2/г соответственно.

Для нанесения пироуглеродного покрытия смешивали СГ с поливиниловым спиртом, содержащем до 17% ацетатных вместо гидроксильных групп, в весовом соотношении(ПВС) графит : ПВС=1:(0,4-0,5), смесь спрессовывали в рыхлую таблетку при давлении прессования 15 атмосфер, таблетки помещали в алундовый тигель и прокаливали в инертной атмосфере при 900 °С в течение15 минут, но нагревали постепенно от комнатной температуры до 900 °С в течение 100 минут. В этих условиях ПВС дает на поверхности графита слой пироуглерода с выходом 5-5,5 %, то есть привес составляет 2,5-2,75%. Расчетная толщина слоя пироуглерода составляла 140 нм (предполагая средний размер частиц графита 17,5 мкм, у более крупного и рыхлого СГ из графитовой фольги, наверное, вдвое меньше).



а) б)

Рис. 1. Образцы сферолизованного и покрытого пироуглеродом графита, полученные из кыштымского графита (а) и из графитовой фольги (б).

Определение удельной емкости полученных материалов при внедрении-экстракции лития проводили с трехэлектродных герметичных ячейках, содержащих рабочий электрод (исследуемый графит), литиевый вспомогательный и литиевый электрод сравнения. В качестве электролита использовали 1 М $LiPF_6$ в смеси этиленкарбонат-диэтилкарбонат (1:1). Все операции по сборке ячеек и их заливке электролитом проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона. Содержание кислорода и влаги в боксе не превышало 1 ppm. Для изготовления рабочих электродов порошки исследуемых графитов смешивали с сажей (Timcal), тщательно перетирали в агатовой ступке и добавляли в полученную смесь раствор поливинилиденфторида в безводном N-метилпирролидоне. Соотношение графита, сажи и поливинилиденфторида составляло 85:5:10 по массе. Полученную анодную массу гомогенизировали в течение 15 секунд с помощью ультразвукового гомогенизатора и далее наносили тонким слоем на токоподвод из нержавеющей стали. Изготовленные электроды сушили на воздухе 2 часа при температуре 100 °С, затем прессовали давлением 100 МПа и повторно сушивали под вакуумом при 120 °С в течение 8 часов для удаления следов воды. Количество активного материала на электроде составляло 7–10 мг/см^2. Видимая площадь поверхности электрода составляла 2.25 см^2. Гальваностатическое циклирование проводили при плотности тока 25 мА/г в диапазоне потенциалов 10 – 1500 мВ.

Из полученных данных можно сделать вывод, что покрытие пироуглеродом с помощью ПВС сферолизованных графитов существенно увеличивает их удельную ёмкость и уменьшает скорость деградации, причем сферолизованный графит из графитовой фольги без пироуглеродного покрытия имеет характеристики даже несколько выше, чем у образца из кыштымского графита(образцы 3 и 1 на рис.2), несмотря на более низкую насыпную плотность, большой разброс частиц по размерам и далекую от сферической формы, что может быть связано с другим внутренним строением частиц.

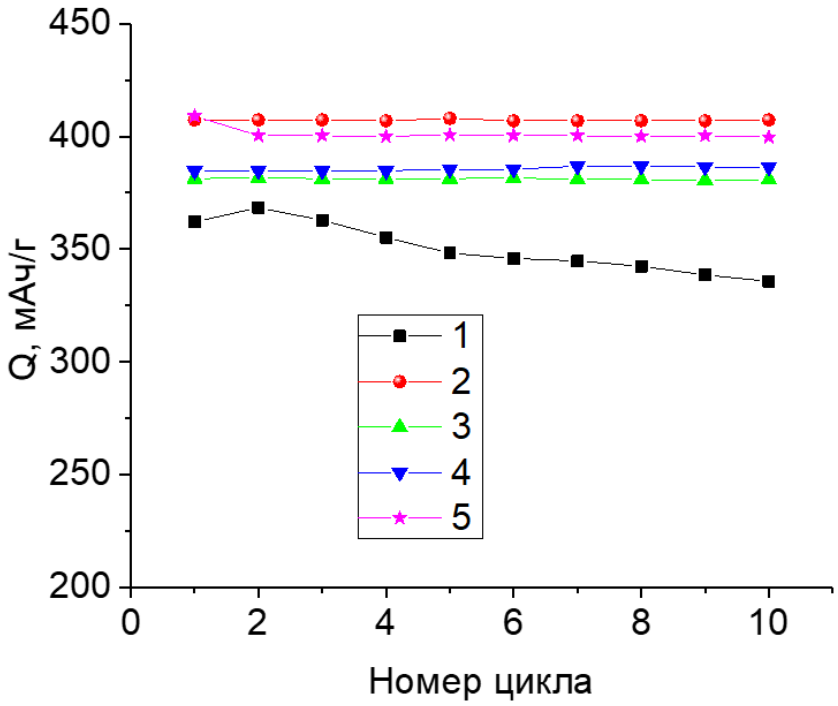


Рис. 2. Изменение разрядной емкости различных образцов графита: 1 – СГ, полученный из кыштымского графита; 2 – СГ, полученный из кыштымского графита, покрытый пироуглеродом, 3 – СГ, полученный из графитовой фольги, 4 – СГ, полученный из графитовой фольги, покрытый пироуглеродом, 5 – СГ, полученный из мадагаскарского графита, покрытый пироуглеродом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юдина Т.Ф., Блинничев В.Н., Братков И.В. и др. Исследование процессов сфероидизации природных графитов//Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2018. Т.61. Вып. 9-10. С. 48-52.

Авторы выражают благодарность Браткову И.В. за проведение сфероидизации образцов графита и Казениной А.Д. за проведение определений удельных площадей поверхности.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ И ГРАФИТОВЫЕ НАГРЕВАТЕЛИ-ЭЛЕКТРОВВОДЫ ДЛЯ ЯЧЕЕК СВЕРХВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Муханов В.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

v.mukhanov1@gmail.com

Для проведения корректных экспериментов при сверхвысоких давлениях (СВД) необходимо выравнивать температуру в центральном реакционном объёме.

Для этого во ВНИИ синтеза минерального сырья (г. Александров) были использованы композиционные торцевые нагреватели-электровводы (КТНЭ) в виде спрессованных таблеток из смеси графита (доля природного графита 15-30 масс.%) и муллита толщиной от 1,5 до 4 мм с диаметром равным реакционному объёму (от 11 до 40 мм).

Эти КТНЭ выравнивали температуру в центральном реакционном объёме ячейки высокого давления при проведении процессов перекристаллизации графита в алмаз благодаря перераспределению мощности нагрева по объёму: от 70 до 90 % мощности выделяется в композиционных электровводах из-за их повышенного электросопротивления, в то же время из-за их пониженной теплопроводности потери тепла снижаются в 1,5-2 раза по сравнению с электровводами из графита марки ГМЗОСЧ даже при увеличении полезного реакционного объёма до 1,5 раз, то есть в 1,5-2 раза снижается необходимая для синтеза алмаза мощность нагрева.

За счет постепенного при высоком давлении и температуре фазового превращения муллита в дистен и корунд с уменьшением объёма: $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ (муллит) = $2Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ (дистен) + Al_2O_3 (корунд) немного снижается давление в ячейке. Симбатно со снижением давления снижается и температура за счет некоторого повышения теплопроводности торцевых нагревателей, чем обеспечиваются оптимальные условия для перекристаллизации графита в алмаз.

Для повышения прочности нагревателей они стали изготавливаться из графито-глиняной массы (19-30 масс.% природного графита ГК-3) с обжигом напрессованных таблеток в инертной атмосфере при 900-960 °С. При этом в составе электровводов изолятором является аморфный метакаолинит $Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, претерпевающий фазовое превращение при высоком давлении и температуре в более плотные фазы дистен и коэсит, следует отметить, что 30-40 % объёма электровводов не переходит в плотные фазы из-за недостаточно высокой температуры их торцевых частей.

Благодаря использованию торцевых электровводов удалось увеличить выход алмаза с одного пресс-спекания в 1,5-3 раза, при этом прочность алмазов выросла на 30-60 % для разных зернистостей в разных техпроцессах.

Эти торцевые нагреватели использовали при синтезе кубического нитрида бора (КНБ) в твердофазовой ячейке с косвенным нагревом, при этом удалось повысить выход КНБ в 1,5-2 раза и на 15-30% прочность кристаллов КНБ.

При использовании таких электровводов в ячейке СВД с самоуплотняющимися медными ампулами аммонийтермальным методом (в аммиачном флюиде) удалось снизить температуру начала спонтанного перехода графитоподобного нитрида бора(ГНБ) в КНБ до 24 кбар, поднять степень перехода ГНБ в КНБ до 100 %. Быстрое сжатие сконденсированного аммиака проводили в охлажденной сухим льдом или жидким азотом ячейке.

Благодаря использованию КТНЭ удалось сделать ячейку СВД для обработки разных материалов во флюиде сверхсжатого кислорода в самоуплотняющихся алюминиевых или дюралевых ампулах до давлений 8 ГПа и температур 1300 °С, то есть до температуры плавления алюминия при используемом давлении. Проводили быстрое сжатие жидкого кислорода в ячейке, охлажденной жидким азотом.

Различные аспекты использования КТНЭ описаны в моих статьях в книге [1] и в [2].

Однако для изучения фазовых переходов (ФП) при СВД необходимы электровводы, не претерпевающие ФП во максимально возможном диапазоне температур. Такими электровводами оказались спрессованные под давлением 2 килобара из природного графита таблетки толщиной 1,0 мм для лучшей выплощенности графитовых чешуек. Использовали завальевский графит с размером частиц менее 315 мкм (90 масс.% 315/100 мкм). Такие электровводы имеют высокое электросопротивление и низкую теплопроводность в направлении их прессования и могут применяться до температур 3100 °С при 8 ГПа в фианитовом окружении и даже выше (до 3700 °С при 8 ГПа) в ячейке с использованием двуокиси тория. К сожалению, двуокись тория слабо радиоактивна, является альфа-излучателем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез минералов и методы их исследования. Геология месторождений пьезооптического и камнесамоцветного сырья. Труды ВНИИСИМС. 1997. Александров. Т.14. 536 с.
2. Муханов В.А., Соложенко В.Л. Аммонийтермальное получение кубического нитрида. Разведка и охрана недр. 1996. №1. С.18-19

ЯЧЕЙКА СВЕРХВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 8 ГПа И ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 3100 °С

Муханов В.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

v.mukhanov1@gmail.com

Для изучения фазовых переходов при сверхвысоком давлении была создана высокотемпературная ячейка с малым перепадом температур в центральной части реакционного объема. Эта ячейка кратко была описана в [1].

Ячейка представляет собой контейнер из литографского камня диаметром 20 мм и внутренним диаметром 12 мм с прессованным кольцом из литографского камня с внешним диаметром 34 мм – получается небольшой тороид. Высота контейнера 12 мм, в середину центрального отверстия вставлена втулка из спрессованного на 10%-ном растворе поливинилового спирта (ПВС) порошка фианита (60 масс.% 200/100 мкм, 40 масс.% менее 100 мкм, доля ПВС с сухом образце 0,5 масс.%) высотой 6 мм с внешним диаметром 12 мм и с внутренним диаметром 6 мм. В эту втулку вставлен графитовый стаканчик, который является внутренним нагревателем, высотой 6 мм с внешним диаметром 6 мм и с внутренним диаметром 4,5 мм, толщина дна стаканчика 1 мм. В стаканчике размещается исследуемый образец диаметром 4,5 мм и высотой 4 мм, если образец не реагирует с графитом при высоких температурах. Сверху образец закрывается графитовой крышкой диаметром 4,5 мм и толщиной 1 мм. Стаканчик и крышка вытачиваются из стержней высокочистого графита для спектральных исследований диаметром 6 мм. Если исследуемый образец может реагировать с графитом, то его помещают в стаканчик, выточенный из спеченного гексагонального нитрида бора высотой 4 мм, с внешним диаметром 4,5мм и внутренним диаметром 3 мм, толщина дна стаканчика 0,5 мм. Стаканчик закрывается крышкой из нитрида бора диаметром 4,5 мм и толщиной 0,5 мм и помещается внутрь графитового стаканчика. Исследуемый образец в этом случае имеет диаметр 3 мм и высоту 3 мм. На торцы сжимаемого объема ставятся кольца из спрессованного фианита толщиной 1,5 мм с внешним диаметром 12 мм и с внутренним диаметром 4,5 мм и кольца из выточенного пирофиллита такого же размера. Плотность фианитовых втулок и колец примерно 64% от плотности кристаллов фианита. Внутри этих прокладок располагаются три диска диаметром из спрессованного под давлением 2 килобара завальевского графита (в основном фракция 315/100 мкм) диаметром 4,5 мм и толщиной 1 мм. Вес одного графитового диска 0,43 г. Ячейка сверхвысокого давления представлена на Рис.1 (а).

Нагрев проводили с использованием постоянного напряжения U до 4 В от специальной установки.

Калибровку ячейки по температуре в зависимости от мощности нагрева проводили при давлении 2,55 ГПа (первый переход в висмуте) по плавлению кремния и платины, при давлении 5,2 ГПа (переход в PbTe) по плавлению NaCl, CsCl, Rh, Al_2O_3, при давлении 7,7 ГПа (последний переход в висмуте) по алмазообразованию в системе Ni-Mn-C, по плавлению CsCl, Rh, Al_2O_3. Определение точки плавления проводили по изменению электросопротивления ячейки в точке плавления при контакте вещества с графитовым нагревателем. Например, при плавлении кремния электросопротивление ячейки уменьшается, плавление остальных веществ приводит к некоторому росту электросопротивления. Полученные значения перепроверялись с использованием стаканчиков из нитрида бора методом закалки. Была хорошая сходимость результатов. Результаты калибровок показаны на рис.1 (б). Зависимость температуры от используемой мощности практически линейная с коэффициентами 1,615 К/Вт для 7,7 ГПа, 1,74 К/Вт для 5,2 ГПа , 2,02 К/Вт для 2,55 ГПа и примерно 2,15 для 2,0 ГПа, что связано с повышенной теплопередачей при более высоком давлении. Коэффициенты для промежуточных давлений находили линейной интерполяцией.

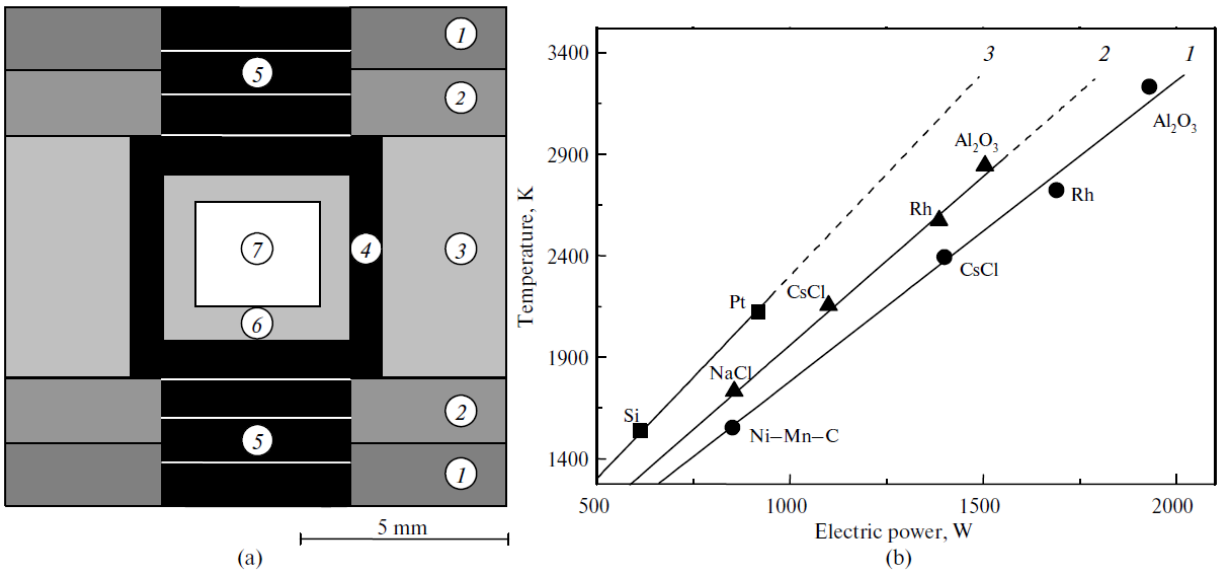


Рис.1

(а) Высокотемпературная ячейка, размещенная в аппарате высокого давления типа тороид: (1) пирофиллитовое кольцо; (2) кольцо из прессованного фианита;(3) втулка из спрессованного фианита;(4) цилиндрический нагреватель из спектрального графита;(5) диски из спрессованного графита;(6) капсула из нитрида бора (часто не используется); (7) образец.

(б) температура в центре ячейки высокого давления в зависимости от мощности нагрева при разных давлениях 7,7 ГПа (1), 5,2 ГПа (2) и 2,55 ГПа (3).

При обычном давлении фианит плавится при 2710 °С, при давлении 7,7 ГПа температура плавления фианита 3100 °С, то есть зависимость температуры плавления от давления можно описать как $T_{пл}$(°С) =2710+50,65P(ГПа). В области температур и давлений выше этой линии фианитовая втулка начинает подплавляться, расплавленный фианит начинает пропитывать графитовые элементы ячейки, из-за чего происходит рост электросопротивления ячейки и корректно определить фазовый переход по измерению электросопротивления не представляется возможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mukhanov V.A., Sokolov P.S., Solozhenko V.L. On Melting of B_4C Boron Carbide under Pressure. J. of Superhard Materials. 2012. V.34. N3. P.211-213.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ВЕЩЕСТВАХ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 8 ГПа И ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 3100 °С

Муханов В.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

v.mukhanov1@gmail.com

Фазовые переходы (ФП) (в основном зависимость температуры плавления веществ от давления) в диапазоне давлений до 8 ГПа и температур до 3100 °С исследовались с применением ячейки сверхвысокого давления (ЯСВД), описанной в [1].

Исследования проводили методом закалки, если использовались капсулы из нитрида бора: изменения объёма при фазовом переходе были слишком небольшими, чтобы сказаться на электрических свойствах ЯСВД. О плавлении судили по характерному виду скола спека, о прошедшем ФП по данным РФА, плотности и прочее. Метод закалки очень трудоемок – надо сделать много пресс-спеканий, чтобы построить кривую зависимости температуры ФП от давления в диапазоне давлений 2,5- 8 ГПа.

Для снижения трудоемкости определения значения температуры плавления или ФП при данном давлении вещества, относящиеся индифферентно к графиту или взаимодействующие очень слабо с графитом в условиях опыта, помещали непосредственно в графитовый нагреватель. Тогда в ходе нагрева вещество претерпевает фазовый переход или плавление с увеличением объёма и при этом остается диэлектриком или широк озонным проводником (то есть при плавлении не происходит металлизация расплава), то графитовый нагреватель, как правило, немного повреждается и пропитывается непроводящим расплавом, и его электросопротивление (R) немного возрастает, соответственно электросопротивление ЯСВД тоже немного возрастает, обычно на 0,1-1%, редко до 3-5%. Фиксируется мощность нагрева, когда происходит скачок электросопротивления, и по калибровочной прямой определяется температура плавления вещества, перегрев бывает обычно 1-2% от мощности при скачке, на обратном ходу, как правило, тоже наблюдается скачок в обратную сторону с небольшим гистерезисом, но гораздо меньший, потом проводится закалка и рассматривается скол спека вещества, наблюдается характерная картина произошедшего плавления и подтверждается факт плавления. Если твердофазный переход идет с большим увеличением объёма, то также наблюдается некоторое увеличение электросопротивления ЯСВД. Это первый тип веществ.

С другой стороны, при резком уменьшении объёма вещества при ФП или плавлении без заметного изменения собственной электропроводности вещества может наблюдаться иногда некоторое уменьшение электросопротивления ЯСВД, но если происходит пропитка графитового нагревателя веществом, то может происходить и некоторый рост R ЯСВД. Всё индивидуально, всегда надо замечать, какие-то мелкие скачки электросопротивления и пытаться связывать их с возможными ФП, отсекая всякие случайности.

Если происходит плавление или ФП вещества с умеренным уменьшением объёма, но без заметного изменения электросопротивления R, то пока мы не увидим никакого скачка R, или увидим его при повышении температуры на 150-200 °С выше точки ФП как следствие пропитки графитового нагревателя плохо проводящим веществом из-за последующего увеличения объёма расплавленного вещества за счет термического расширения. В этом случае нужно проводить исследования методом закалки. Это второй тип веществ

Многие вещества при плавлении резко снижают своё удельное электросопротивление, например, кремний и германий примерно в 10-12 раз. При плавлении таких веществ в ЯСВД электросопротивление ячейки падает на несколько процентов, происходит металлизация расплава. Как правило, R ячейки уменьшается ещё немного при увеличении температуры расплава на 150-200 °С выше $T_{пл}$ – происходит возрастание концентрации электронов в расплаве. Это характерно для многих веществ плавящихся с уменьшением объёма, и некоторых веществ, плавящихся с

увеличением объёма. Это третий тип веществ. По скачку R легко определить температуру плавления такого вещества при высоком давлении.
Некоторые вещества (SnO_2, GeO_2) могут реагировать при $T_{пл}$ с графитовым нагревателем с уменьшением R ЯСВД.

Особая группа — это металлы и сплавы, которые в большинстве своем плавятся с увеличением объёма и R, лишь некоторые вещества (Bi, Sb, чугун и некоторые сплавы) плавятся с уменьшением объёмы и R.

Работа проводилась в 2008-2020 годах в лаборатории LSPM CNRS на территории 13-ого университета Сорбонны Paris Nord в городе Вильтанёз около Парижа под руководством Соложенко В.Л. В работе принимали участие: Муханов В.А. (почти во всех работах по исследованию плавления тугоплавких веществ), Соколов П.С. (плавление ZnO, легированных ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, B_4C, SiC, BP, B_6P, BeO), Баранов А.Н. (ZnO), Бражкин В.В. (B_6Si), Туркевич В.З. (ZnO, P, системы B- B_6P, B_6P- BP, BP-B, B_6O, система B-N-O).

Методика была проверена и сделана калибровка зависимости температуры в центре ячейки от мощности нагрева на следующих веществах, фазовая диаграмма которых была известна: GaP, GaAs, InP, InAs, Si, Ge, P, Li_3N (это вещества третьего типа), NaCl, CsCl, LiF, B_2O_3, SiO_2, MgO, Al_2O_3, фианит (ZrO_2+15%Y_2O_3) (это вещества первого типа), металлы Pt, Rh, Cu, Al, Mo, система Ni-Mn-C (образование алмазов).

Многие фазовые диаграммы были проверены на установках высокого давления с использованием синхротронного излучения. Результаты хорошо совпали.

Некоторые вещества в изучаемом диапазоне давлений сначала являются веществами одного типа, а потом другого типа, например, оксид цинка ZnO имеет $T_{пл}$ = 1975 °C под давлением кислорода более 0,4 МПа, но под сверхвысоким давлением $T_{пл}$ падает практически линейно до 1240(30) °C при 5,2 ГПа (ведет себя как вещество второго типа), а потом начинается рост $T_{пл}$ и при 7,7 ГПа $T_{пл}$ достигает 1600(30) °C (ведет себя как вещество первого типа).

Были определены зависимости $T_{пл}$ от давления в диапазоне 2,55 – 7,7 ГПа для следующих веществ: ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, BeO, AlN, AlP, AlAs, Al_4C_3, GaN, Si_3N_4, SiC, B_4C, BP, B_6P, $B_{13}N_2$, B_6Si, BPO_4, $AlPO_4$, Y_2O_3, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3, Yb_2O_3, TiO, TiO_2, MoO_3, MoS_2, WO_3, MoO_2, Ta_2O_5, NbO_2 и некоторых других веществ.

Обсуждаются особенности металлизации широкозонных полупроводников при плавлении под высоким давлением и взаимосвязь её с шириной запрещенной зоны и теплотой, необходимой для нагрева моля вещества до его полного расплавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mukhanov V.A., Sokolov P.S., Solozhenko V.L. On Melting of B_4C Boron Carbide under Pressure. J. of Superhard Materials. 2012. V.34. N3. P.211-213.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: ОТ СИНТЕЗА К ПРИМЕНЕНИЯМ

Насибулин А.Г.

Сколковский институт науки и технологий, Москва

a.nasibulin@skol.tech

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) представляют собой уникальное семейство материалов, обладающих замечательными химическими и физическими свойствами. Данная работа посвящена краткому обзору синтеза ОУНТ аэрозольным методом (метод летучего катализатора) химического осаждения из газовой фазы. ОУНТ, полученные этим методом являются одними из наиболее перспективных наноматериалов на сегодняшний день, вызывающих интерес как со стороны академических кругов, так и со стороны промышленного сектора. Такие ОУНТ обладают исключительной электропроводностью, оптическими свойствами и механической прочностью благодаря длине трубок, структуре пленки без связующих и низкому содержанию дефектов. Тонкие свободностоящие пленки ОУНТ продемонстрировали массу интересных и замечательных свойств.

В этом докладе рассматриваются сложные взаимосвязи между условиями синтеза в реакторе и результирующими свойствами ОУНТ. Кроме того, мы исследуем взаимосвязь между структурными свойствами УНТ, такими как длина и диаметр, и свойствами пленок УНТ, включая электропроводность и механические характеристики, чтобы получить полную картину для настройки свойств тонких пленок УНТ с помощью синтеза. В докладе показана возможность применения тонких пленок в прозрачной, гибкой и эластичной электронике. Этот материал уже находит свое широкое применение в продуктах на высокотехнологическом рынке микроэлектроники. В конце обзора рассматриваются текущие проблемы и перспективы в этой области.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00436).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ВНУТРИ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ГРАФИТОВОГО НАГРЕВАТЕЛЯ ПЕЧИ ТАММАНА

Находнова А.В.[1], Северов А.Н.[1], Диесперов С.Н.[1], Сапожников В.И.[1], Круглова А.С.[1]

[1] АО «НИИграфит», г. Москва

AVNakhodnova@rosatom.ru

В технологии углеродных материалов часто возникает задача определения температурного поля нагревателя, например, при необходимости проведения нескольких серий высокотемпературных термообработок с максимальной воспроизводимостью результатов.

В данной работе, эксперименты проводили на модернизированной лабораторной печи Таммана с графитовым нагревателем. Нагреватель имел форму трубы, разрезанную вдоль оси, при этом один конец нагревателя охлаждался через систему водяного охлаждения. При высоких температурах (2200-2800 °С) материал нагревателя подвергается эрозии, может меняться его электросопротивление и даже нарушаться конфигурация. Первоначально замеренное температурное поле в пределах нагревателя может измениться при последующих термообработках, даже если контролировать пирометром температуру в фиксированной точке нагревателя.

Для постоянного контроля температурного поля такой печи был изготовлен специальный образец, представляющий собой жгут углеродного волокна (УВ) на основе полиакрилонитрила (ПАН), с длиной, соответствующей длине нагревателя (134 мм). Такой жгут фиксировали внутри нагревателя, и проводили процесс термообработки при 2600 °С. После окончания процесса жгут образца - свидетеля целиком извлекали из печи и по всей его длине измеряли значения параметра I_D/I_G методом рамановской спектроскопии на рамановском микроспектрометре Renishaw InVia Raman Microscope.

Рассчитанные показатели I_D/I_G и эффективная температура термообработки ($T_{эфф.}$) исследованного образца-свидетеля приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рассчитанные показатели I_D/I_G и $T_{эфф.}$ исследованного образца-свидетеля

Длина, см	I_D/I_G, отн. ед.	$T_{эфф.}$, °С	Длина, см	I_D/I_G, отн. ед.	$T_{эфф.}$, °С	Длина, см	I_D/I_G, отн. ед.	$T_{эфф.}$, °С
1	2,441	1434	41	0,473	2620	93	0,909	2036
3	2,444	1433	45	0,473	2620	97	1,121	1863
5	2,412	1441	49	0,561	2471	101	1,123	1862
7	2,389	1446	53	0,677	2301	105	1,388	1714
9	2,446	1433	57	0,748	2211	109	1,408	1705
11	1,509	1665	61	0,757	2199	111	1,807	1575
13	0,961	1988	65	0,746	2213	113	2,182	1491
17	0,797	2153	69	0,762	2194	117	2,333	1458
21	0,612	2393	73	0,763	2192	121	2,310	1463
25	0,472	2620	77	0,772	2181	125	2,383	1447
29	0,480	2607	81	0,799	2151	129	2,345	1456
33	0,512	2552	85	0,823	2124	133	2,172	1493
37	0,460	2642	89	0,822	2125	-	-	-

На основе данных табл. 1, был построен график температурного поля нагревателя (рис.1)

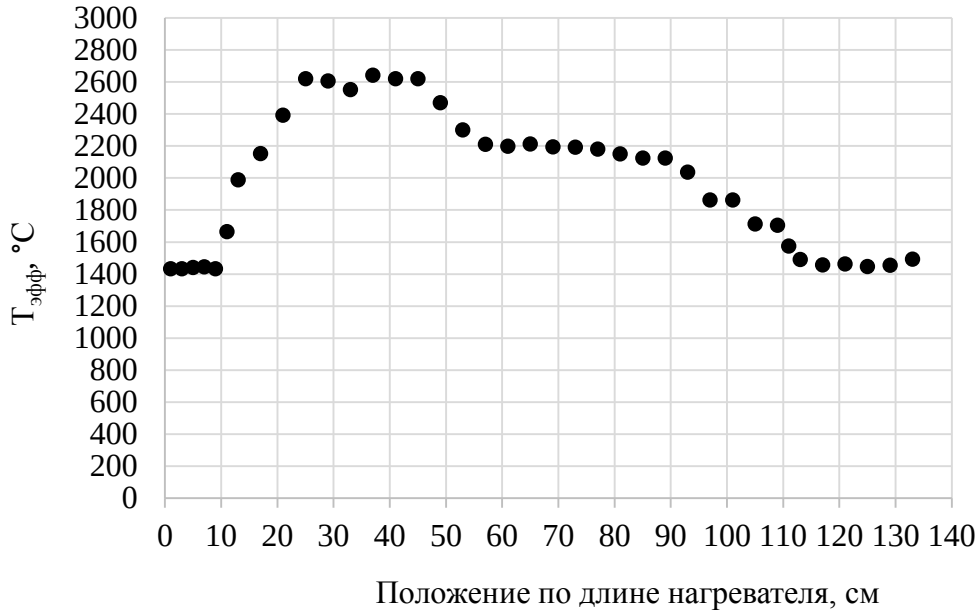


Рис. 1. График температурного поля нагревателя

При анализе приведенного на рис. 1 графика можно сделать вывод о том, что при термообработке образцов/материалов/изделий достичь их прогрева до температуры 2600 °С возможно при их расположении по длине нагревателя в диапазоне от 25 до 45 см. Если образцы/материалы/изделия будут расположены по длине нагревателя в диапазоне от 55 до 90 см, то они прогреются до 2200 °С. При расположении образцов/материалов/изделий в начале (0-10 см) и в конце (115-135 см) нагревателя они не прогреются в принципе из-за конструктивной особенности применяемого оборудования.

Дополнительно можно сделать вывод о том, что исследуемая модернизированная печь Таммана с используемым трубчатым графитовым нагревателем не предназначена для термообработки длинных образцов/изделий, т.к в процессе термообработки они прогреются не равномерно, что приведет к вариации их физико-химических и физико-механических свойств по длине.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИСХОДНОГО ПАН-ПРЕКУРСОРА НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ НЕГО УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Находнова А.В.[1], Горина В.А.[1], Сапожников В.И.[1], Юдина Т.В.[1], Малинина Ю.А.[1]

[1] АО «НИИграфит», г. Москва

AVNakhodnova@rosatom.ru

В данной работе исследовалось 5 образцов углеродных волокон (УВ) на основе полиакрилонитрила (ПАН), их перечень приведен в таблице 1.

Таблица 1

Перечень образцов

№ п/п	Наименование образца	Дата изготовления	ПАН-прекурсор
1	Образец УВ № 1	2021 г.	Рецептура 1952 г.
2	Образец УВ № 2	2022 г.	Рецептура 1952 г.
3	Образец УВ № 3	2023 г.	Рецептура 1952 г.
4	Образец УВ № 4	2023 г.	Рецептура 1952 г.
5	Образец УВ № 5	2023 г.	Рецептура 2023 г.

Исследования проводились следующими методами:

- определение рентгеноструктурных характеристик – по МИ 00200851-343-2011;
- определение удельной поверхности – по МИ 00200851-353-2014
- определение эффективной температуры термообработки – по МИ 00200851-714-2017
- определение геометрической формы поперечного сечения филаментов в нитях – методом сканирующей электронной микроскопии
- оценка величины энергии активации – по МИ 00200851-330-2010.

Результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты исследований

Наименование образца	Удельная поверхность, $м^2/г$	d_{002}, нм	Lc, нм	I_D/I_G, отн. ед.	$Т_{эфф.}$, °С	Энергия активации, Ккал/моль	Форма поперечного сечения филаментов
Образец УВ № 1	0,35	0,3583	1,3	2,032	1523	10,01	круглая
Образец УВ № 2	0,81	0,3585	1,4	2,264	1474	11,79	круглая
Образец УВ № 3	0,36	0,3574	1,5	2,026	1525	12,20	круглая
Образец УВ № 4	0,35	0,3566	1,4	2,051	1519	12,37	круглая
Образец УВ № 5	0,26	0,3617	1,2	3,079	1256	7,86	бобовидная

При анализе данных, приведенных в таблице 2 видно, что УВ, полученное из нового ПАН-прекурсора (рецептура 2023 г.) имеет ряд существенных отличий от УВ, полученного из старого ПАН-прекурсора (рецептура 1952 г.), а именно:

- расстояние между графитовыми плоскостями d_{002} УВ, полученного из нового ПАН-прекурсора, значительно больше, чем у волокон на старом прекурсоре, а размер кристаллитов меньше;
- удельная поверхность УВ, полученного из нового ПАН-прекурсора, меньше, чем у волокон на старом прекурсоре;

- эффективная температура обработки УВ, полученного из нового ПАН-прекурсора меньше, чем у волокон на старом прекурсоре более чем на 200 °С;
- форма поперечного сечения филаментов УВ, полученного из нового ПАН-прекурсора – бобовидная, в то время как форма поперечного сечения филаментов волокна на старом прекурсоре – круглая;
- энергия активации УВ, полученного из нового ПАН-прекурсора в 1,5 раза меньше, чем у волокон на старом прекурсоре.

Указанные существенные отличия могут негативно сказаться на качестве продукции при применении УВ, полученного из ПАН-прекурсора рецептуры 2023 года в качестве сырья для производства.

ПИРОУГЛЕРОД, КАК МОДИФИКАТОР МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ВОЛОКНО-МАТРИЦА В УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Нащокин А.В.[1], Малахо А.П.[1], Авдеев В.В.[1]

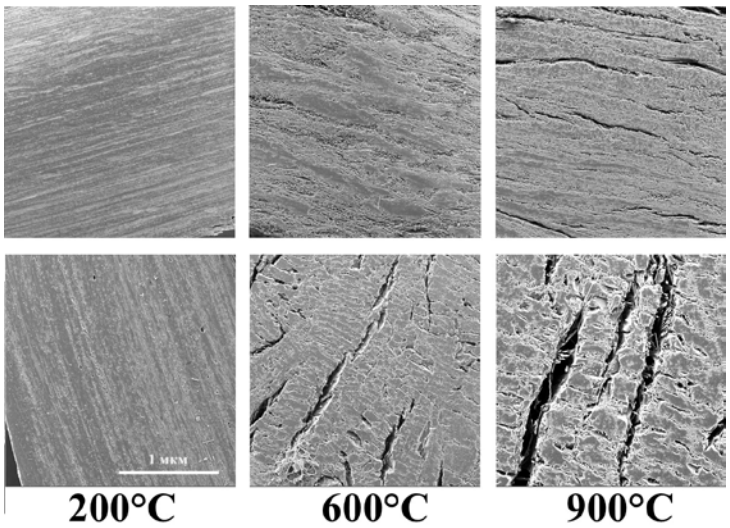
[1] МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

nashchokin@tech.chem.msu.ru

Результаты исследований

В ходе работы было исследовано влияние слоя пироуглерода, нанесенного на поверхность углеродных волокон, использованных для армирования заготовок углерод-углеродных композиционных материалов на основе фенол-формальдегидной смолы новолачного типа. Заготовки термообрабатывались при различных температурах, была проанализирована эволюция физико-механических свойств заготовок на различных этапах карбонизации. Проведен сравнительный анализ свойств заготовок, армированных волокнами, покрытыми слоем пироуглерада, с заготовками, армированными исходным и графитированным волокнами.

Известно, что карбонизация заготовок углерод-углеродных материалов сопровождается возникновением большого количества трещин и увеличением пористости, что вызвано усадками и напряжениями, возникающими при пиролизе полимерной матрицы [1]. Продемонстрировано, что слой пироуглерода на поверхности волокна выступает в роли амортизирующего при карбонизации заготовок, позволяя нивелировать негативные эффекты, возникающие при карбонизации. Данный результат согласуется с литературными данными, согласно которым чрезмерная адгезия волокна к связующему в заготовках углерод-углеродных материалов нежелательна [2]. Заготовки, армированные такими волокнами, существенно меньше растрескиваются на всех этапах карбонизации и позволяют получить материал с более высокими механическими характеристиками, чем материал, получаемый на основе исходных необработанных углеродных волокон и графитированных волокон (рис. 1). Этот эффект достигается за счет гладкости и химической инертности слоя пироуглерода, что позволяет волокнам проскальзывать в матрице во время наиболее активной фазы пиролиза полимерного связующего, на более поздних стадиях волокно оказывается зажатым в матрицу за счет её усадки и его прочностные характеристики полностью реализуются.



Композит, армированный волокном, покрытым слоем пироуглерода

Композит, армированный исходным волокном

Рис. 1. Структура поверхности заготовок, обработанных при различных температурах

Детально проанализированы механические характеристики композитов, армированных различными волокнами. Продемонстрировано, что использование волокон, покрытых слоем

пироуглерода, позволяет сохранить упругий характер разрушения заготовок даже при их обработке при 900°С, в то время как характер разрушения заготовок, армированных исходным и графитированным волокнами, меняется на пластичный (рис. 2).

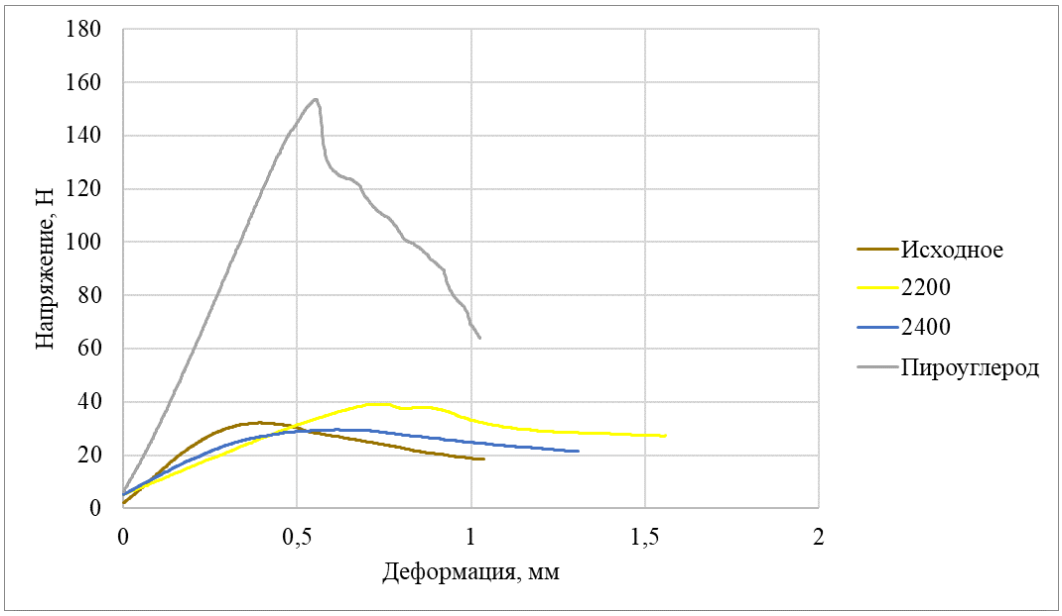


Рис. 2. Деформационные кривые заготовок углерод-углеродных композитов, армированных различными типами волокон

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке и инновациям Тульской области в рамках договора № 10 от 09.07.2022 «Разработка высокоэффективной импортозамещающей технологии производства высокотехнологичного полиэфиркетонкетона с длительным сроком службы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tzeng, Shinn-Shyong & Chr, Ya-Ga. (2002). Evolution of Microstructure and Properties of Phenolic Resin-Based Carbon/Carbon Composites During Pyrolysis. Materials Chemistry and Physics. 73. 162–169.
2. Vignoles, G. The Control of Interphases in Carbon and Ceramic Matrix Composites / G. Vignoles, R. Pailler, F. Teyssandier. – 2012. – P. 11-23.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И НАНОУГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Недорезова П.М.[1], Палазник О.М.[1], Шевченко В.Г.[2], Крашенинников В.Г.[1], Клямкина А.Н.[1], Монахова Т.В.[3]

[1] Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

[2] Федеральное государственное учреждение Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва Место работы, город

[3] Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

polned@mail.ru

Углеродные наночастицы, такие как нанотрубки и графеновые нанопластины активно используются для получения композиционных материалов. Благодаря армирующим, проводящим свойствам, высокой удельной поверхности даже малые добавки наполнителя могут существенно повлиять на прочностные, электро- и теплофизические характеристики композитов.

С использованием металлокомплексных каталитических систем в среде жидкого пропилена синтезированы композиты на основе полипропилена (ПП) с наноуглеродными наполнителями различного типа: термически или химически восстановленным оксидом графена (ТРОГ или ГНП), многостенными (МУНТ) и одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) [1-3]. В качестве наполнителя использованы также бинарные смеси графеновых нанопластин и углеродных нанотрубок [4].

Изучены механические, тепло- и электрофизические характеристики, а также устойчивость к термоокислительному разложению полученных композиционных материалов. Проведено сравнение свойств полученных композитов для оценки эффективности углеродных нанонаполнителей различного типа. Показано, что структура и концентрация нанонаполнителей, также как структура ПП (изо-, синдио, стереоблочная) оказывают значительное влияние на характеристики композитов.

На основании ПЭМ- и СЭМ-анализа сделан вывод, что в большинстве случаях наблюдается достаточно однородное распределение наполнителей в полимерной матрице.

Исследование механических свойств полученных материалов показало, что для композитов достигается достаточно заметное увеличение модуля упругости (на 25-35%) по сравнению с исходным матричным полимером уже при небольших степенях наполнения.

Установлено, что введение всех углеродных нанонаполнителей в полипропиленовую матрицу приводит к заметному увеличению термо- и термоокислительной стабильности материала. Даже небольшие добавки (1-2%мас.) наноуглеродов в матрицу ПП приводит к увеличению температуры максимальной скорости потери массы на 30-60°С по сравнению с исходным значением. Увеличение термостабильности ПП при добавлении нанонаполнителей может быть связано с замедлением термоокислительного разложения полимера вследствие уменьшения скорости диффузии кислорода в присутствии наполнителя и с гибелью радикалов на его поверхности. Увеличение термической и термоокислительной стабильности ПП при введении наноуглеродных наполнителей позволяет расширить температурный диапазон эксплуатации изделий из композиционных материалов на основе ПП.

Проведено исследование влияния углеродных нанонаполнителей различного типа на термоокислительную деструкцию ПП в композитах кинетическим методом (130°С, 300 мм O_2). Показано, что более эффективно замедляют процесс окисления полимера композиты с ОУНТ или с бинарным наполнителем ТРОГ+ОУНТ.

На рис. 1 приведены данные о зависимости проводимости для полученных композитов от частоты в диапазоне 10^{-2} - 10^{7} Гц при различных концентрациях и сочетаниях наполнителей.

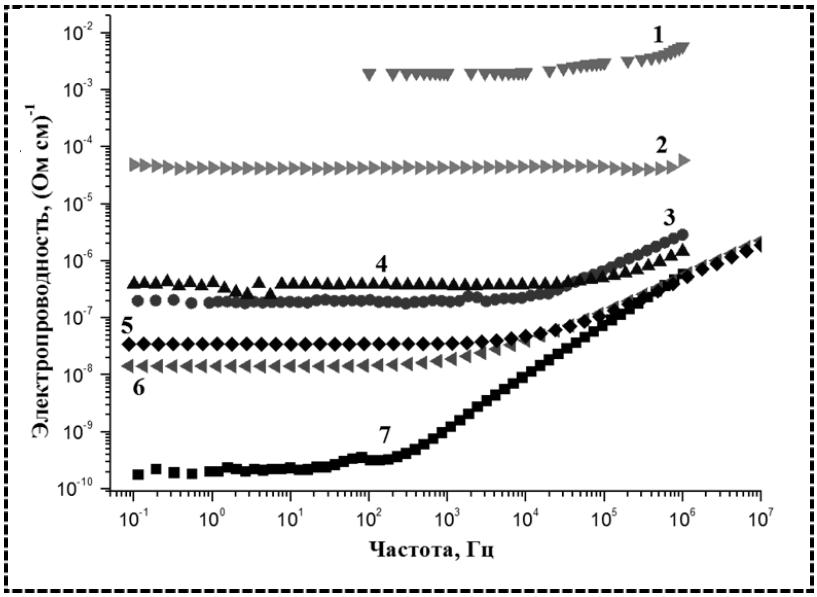


Рис. 1. Зависимости электропроводности от частоты для композитов ИПП/ТРОГ (2 – 10%мас.; 4 – 3,3%мас.), ИПП/ОУНТ (1 – 8%мас., 3 – 2,56%мас.; 7 – 1,2%мас.), ИПП/МУНТ (5 – 2,1%мас., 6 – 3,5%мас.).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что композиции с ОУНТ обладают наиболее низким значением порога протекания, который составил 1-2 %мас, для композитов с ТРОГ пороговое значение около 3 %мас., а с МУНТ - 2-3 % мас. Показано, что при близких содержаниях наполнителей ТРОГ и ОУНТ в композитах (8-10 %) композиции ИПП с ОУНТ характеризуются более высокими значениями проводимости.

Использование углеродных нанонаполнителей, обладающих высокой электрической проводимостью, придает получаемым полимерным композитам способность поглощать высокочастотное электромагнитное излучение**.** Полученные данные показывают, что композиты обладают хорошими электродинамическими свойствами**.** Введение небольших количеств ОУНТ в ТРОГ заметно уменьшает коэффициент отражения.

Полученные результаты в сочетании с соответствующими значениями диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь дают возможность полагать, что синтезированные материалы могут использоваться в качестве экранов и фильтров электромагнитного излучения соответствующего диапазона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koval’chuk A.A., Shchegolikhin A.N. V.G. Shevchenko, A.N. Shegolikhin, P.M. Nedorezova, A.N. Klyamkina, A.M. Aladyshev // *Macromolecules*, 2008, 41, 3149.

2. S. Polschikov, P. Nedorezova, O. Palaznik, A. Klyamkina, D. Shashkin, A. Gorenberg, V. Krasheninnikov, V.Shevchenko, A, Arbuzov // *Polymer Engineering & Science,* 2018, 58, 1461.

3. О. М. Палазник, П. М. Недорезова, В. Г. Шевченко, В. Г. Крашенинников, Т. В. Монахова, А. А. Арбузов *// Высокомолекулярные соединения Б,* 2021, 63, 2, 161.

4. Palaznik O. M., Nedorezova P. M., Shevchenko V. G., Krasheninnikov V. G., Klyamkina A. N., Monakhova T. V., Gulin A. A., and Arbuzov A. A. // *Polymer Science. Series B*. 2023. V. 65. P. 935

5. Stoica A., Bursikova V., Novotny T. et al. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Diamond-like Carbon Coatings on Polymer Substrates // WDS’09 Proceedings of Contributed Papers. Part III. Praga: MATFYZPRESS. 2009. P. 169–174.

РЕГРЕССИОННОЕ И НЕЙРОСЕТЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ СТЕРЖНЕЙ «УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО-ПОЛИСУЛЬФОН»

Стапашкин А.А.[1], Никитин Н.Ю.[1,2]

[1]Институт новых материалов и нанотехнологий. Национальный исследовательский и технологический университет (МИСиС), Ленинский проспект, 4, 119049, Москва, Россия.
[2]Научно-исследовательская лаборатория искрового плазменного спекания, Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Вадковский пер. 1, Москва, 127055, Россия.

a.stepashkin@misis.ru (А.А.С.); nikitin5@yandex.ru (Н.Н. Ю.)

Композитные материалы на основе углеродного волокна широко используются в аэрокосмической и автомобильной промышленности. В качестве связующих материалов активно используются различные термопластичные связующие, одним из самых популярных является полисульфон (PSU). Композиционные материалы на основе полисульфона наполненного углеродными волокнами обладают высокими механическими свойствами. Однако, из-за особенностей технологии производства присутствует неоднородность структуры композиционного материала, что в конечном счете оказывает существенное влияние на механические свойства композиционного материала полисульфон-углеродное волокно. Присутствующая в реальном материале неоднородность далеко не всегда позволяет прогнозировать механические свойства создаваемого изделия по средствам метода конечных элементов или методом перединамики [1]. Соответственно, актуальной задачей является разработка и проверка достоверной математической модели, позволяющей прогнозировать механические свойства композиционных материалов на основе полисульфона армированного углеродными волокнами на основе экспериментальных данных.

В представленной работе для прогнозирования предела прочности и деформации соответствующей пределу прочности композиционного материала углеродное волокно-полисульфон нами была разработана модель сверточной нейронной сети. Архитектура разработанной сверточной нейронной сети представлена на рисунке 1. В качестве функции активации нейрона применялась функция гиперболического тангенса.

Для разработки модели использовался набор данных, содержащий результаты испытаний на растяжение 215 образцов однонаправленных образцов, состоящих из углеродного волокна пропитанного полисульфоном. В наборе данных использовалась концентрация полисульфона в исходном растворе, а не на образце. При построении модели набор данных был разделен в пропорции 75% (обучающий набор) и 25% (тестовый набор). Валидация модели проводилась методом Монте-Карло. Из общего набора данных псевдослучайным образом выделялось 25% данных и подавалось на вход нейронной сети, после чего проводилось сравнение RMSE, MAE и значение коэффициента корреляции Спирмана, результаты валидации модели нейронной сети представлены на рисунке 2 [2].

Анализ чувствительности модели сверточной нейронной сети показал, что наибольшее влияние на значение деформации соответствующей пределу прочности и на предел прочности образцов композиционного материала оказывает концентрация полисульфона в исходном растворе. Модуль Юнга вносит наименьший вклад в объяснение предела прочности и деформации соответствующей пределу прочности [2].

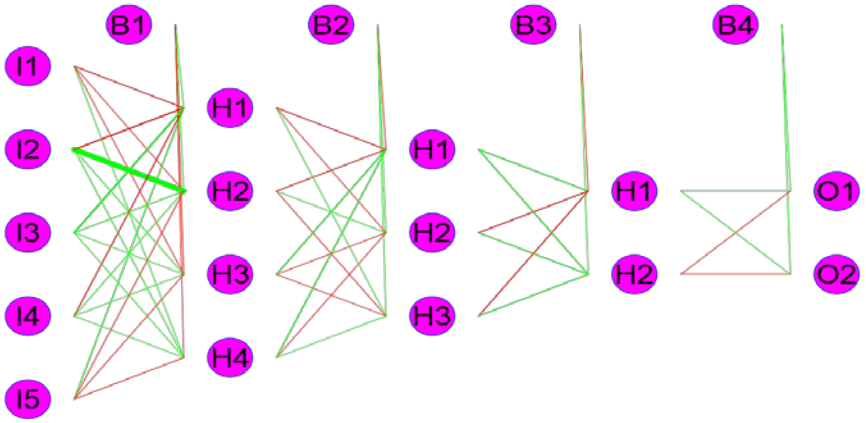
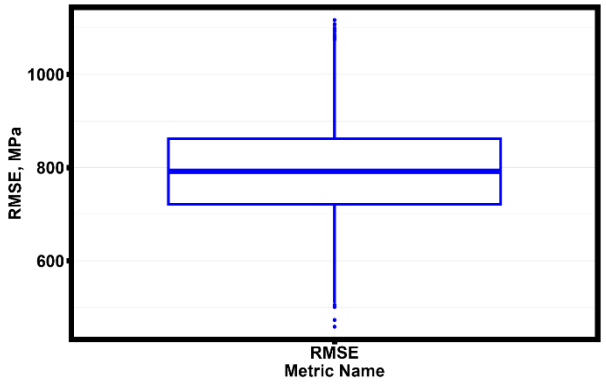
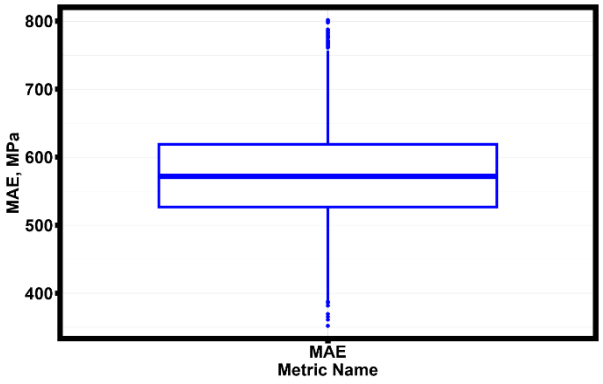


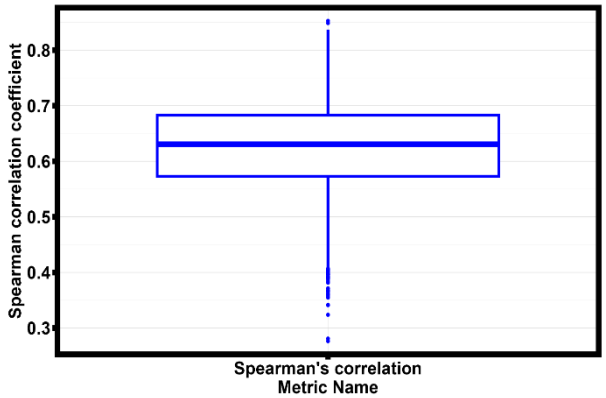
Рисунок 1 – Архитектура сверточной нейронной сети, разработанной для предсказания предела прочности и деформации соответствующей пределу прочности композиционного материала на основе полисульфона армированного углеродным волокном. I1 - Концентрация углеродного волокна в композите; I2 - Концентрации полисульфона в исходном растворе; I3 - Вес образца; I4 - Длина образца; I5 – Модуль Юнга; O1 – Предел прочности композиционного материала; O2 – Деформация соответствующая пределу прочности.



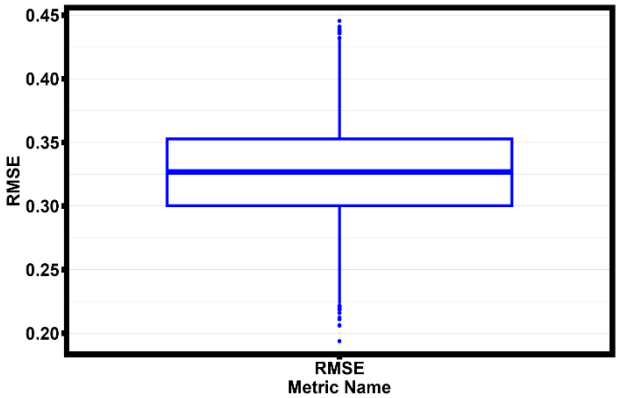
а)



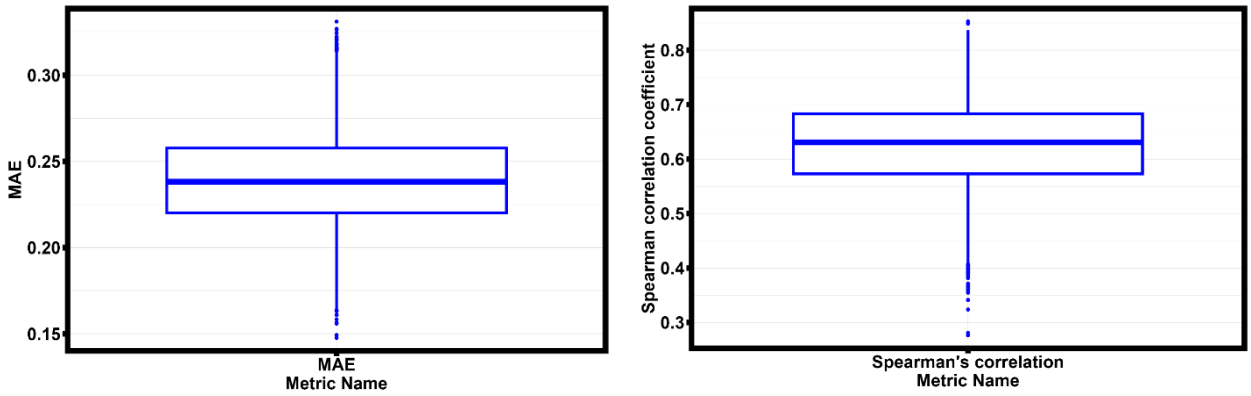
б)



в)



г)



д) е)

Рисунок 2 – Основные метрики качества модели сверточной нейронной сети прогнозирующей предел прочности и деформацию, соответствующую пределу прочности, полученные по результатам валидации методом Монте-Карло. а)-в) RMSE, MAE и коэффициент корреляции Спирмана предела прочности; г)-е) RMSE, MAE и коэффициент корреляции Спирмана деформации соответствующей пределу прочности.

Работа выполняется при поддержке гранта Российского научного фонда 22-43-02081

Список литературы:

1. Stepashkin, A. A., and N. Yu Nikitin. "Statistical analysis, regression, and neural network modeling of the tensile strength of thermoplastic unidirectional carbon fiber-polysulfone composites." Carbon Trends 15 (2024): 100368.
2. Stepashkin, Andrey A., et al. "Statistical Analysis and Prediction of Mechanical Properties of Composite Materials Based on Thermoplastic Polymers Reinforced with Continuous Carbon Fibers Based on Convolutional Neural Network." *Available at SSRN 4853839*.

ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ХИМИЧЕСКОЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Новосадов Н.И.[1*], Гудков М.В.[1], Рабчинский М.К.[2], Кириленко Д.А.[2], Рыжков С.А.[2], Червякова П.Д.[2], Мельников В.П.[1]

1 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва
2 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

E-mail: nicknovosadov@yandex.ru

Окисление одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) – одно из решений по дезагрегации пучков ОУНТ, образующихся в результате их синтеза. Разработанный метод окисления позволяет получить ОУНТ с различным количеством кислородсодержащих групп, причем не только карбоксильных, но и гидроксильных, а также карбонильных. Также, данный метод позволяет получить ОУНТ с высокой степенью окисления (соотношение C/O в диапазоне 2-3,5). В то же время при достаточно высокой степени окисления трубка не теряет свою морфологию вне зависимости от типа и количества окислителя, что подтверждается снимками просвечивающей электронной микроскопии.

Процесс восстановления окисленных ОУНТ интересен с точки зрения практических применений. Проведенный анализ литературы показал, что восстановление окисленных ОУНТ приводит к росту проводимости за счет удаления кислородсодежращих групп с поверхности ОУНТ. Однако, стоит отметить, что количество литературных данных по химическому и термическому восстановлению окисленных ОУНТ мало. Это связано с ограниченными возможностями методов окисления. При использовании сильных окислителей происходит расслоение ОУНТ в наноленты, а при использовании классических окислителей (смесь азотной и серной кислот) образуется малое количество кислородсодержащих групп, причем в основном карбоксильных. Поэтому, разработанный метод глубокого окисления без изменения морфологии ОУНТ позволит получить совершенно новые результаты, связанные с процессом восстановления (химического и термического) ОУНТ и механизмами данного процесса. В рамках проделанной работы получены данные о химическом составе окисленных и восстановленных образцов ОУНТ, проведен анализ зависимости химического состава от количества и типа окислителя, получены зависимости удельной поверхности химически и термически восстановленных образцов от состава функциональных групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН (рег.№ 122040400099-5).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ ГРАФИТОВЫХ АНОДОВ В ХЛОРНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

Носарев Д.С.[1,2], Федюшкина А.Г.[1], Сидорова Е.В.[1], Строгонов Д.А.[1,3]

[1] АО «НИИграфит», Москва
[2] ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва
[3] ФГБУН ИФВД РАН, Троицк

dsnosarev@rosatom.ru

Электролиз расплава хлоридов является одним из основных способов получения металлического кальция. Электролизер представляет собой ванну с графитовыми анодами, на которые подается электрический ток, и жидкометаллическим катодом, в качестве которого используется сплав кальция с медью, заполненную расплавом, состоящего из 75-85 % хлорида кальция и 15-25 % хлорида калия. В результате электролиза при температурах 640-680 °С на катоде выделяется металлический кальций:

$Ca^{2+} + 2e = Ca^0$

По достижении предельной концентрации насыщенный кальцием сплав откачивают из электролизёра с помощью вакуум-ковша и направляют на вакуумную дистилляцию для отделения кальция. Полученный после передела дистилляции «обеднённый» медно-кальциевый сплав загружают через шлюз обратно в электролизёр [1]. Побочным продуктом электролиза также является газообразный хлор, выделяющийся на анодах.

Аноды кальциевых электролизеров изготавливаются из склеиваемых друг с другом блоков искусственного графита. К анодам предъявляются требования по устойчивости к воздействию газообразного хлора и кислорода воздуха, высоким показателям механической прочности и электропроводности, инертностью относительно электролита.

Изменение формы анода в ходе эксплуатации за счет механического износа и окисления поверхности в значительной степени влияет на выход по току и целесообразность дальнейшего проведения процесса [2]. Основными причинами уменьшения профиля поверхности анода могут являться: окисление при температурах от 500 до 700 и выкрашивание графитового материала, причем эффект выкрашивания наблюдается локально, вблизи точки соприкосновения материала анода с атмосферой. Для минимизации расхода анода необходимо, в первую очередь, определение ключевых причин износа.

Данная работа направлена на исследовании графитовых анодов после эксплуатации в кальциевом электролизере с целью установления основных причин возникновения коррозии.

Плотность исследованного материала составляет 1,81 г/см^3, открытая пористость – 9,80 %, при этом значение данного показателя ниже по сравнению с среднезернистым и мелкозернистым графитами, что говорит о дополнительной пропитке материала перед эксплуатацией. На фотографиях микроструктуры образца, представленных на рисунке 1, можно отметить, что материал обладает обширными протяженными порами порядка 150-200 мкм и выше, что, потенциально, может негативно сказаться на коррозионной стойкости материала вследствие проникновения расплава солей в объем материала.



Рисунок 1 – Фотографии микроструктуры шлифа графитового материала поперечного (слева) и продольного (справа) разрезов

По результатам энергодисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе в различных локальных областях можно наблюдать наличие углерода, кальция, калия и хлора. В меньших количествах проявляется хром, кислород, азот, фосфор, железо и титан, что может свидетельствовать о наличии примесей в расплаве или самом графитовом материале. При визуальном же осмотре образцов наибольшее выкрашивание приходится на границу «расплав-воздух» (рис. 2). Исходя из вышеизложенного основной причиной коррозии графитовых анодов является распределение температур на границе «расплав-воздух», что связано с регулированием температуры расплава в ванне электролизера путем изменения расстояния между электродами и кристаллизацией расплава хлоридов в объеме пор материала. Кроме того, выделяющийся в данной области газообразный хлор и содержащийся в воздухе кислород лишь способствуют скорейшему разрушению анодного материала

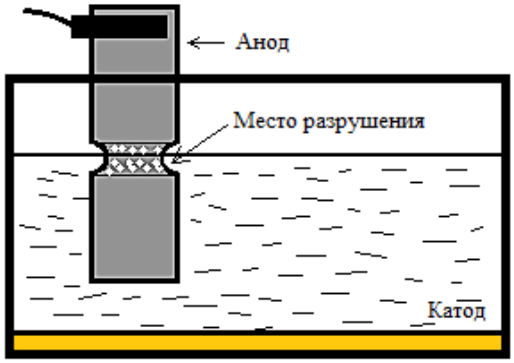


Рисунок 2 – Схема электролизера

Основными способами коррозионной защиты графитовых анодов являются пропитка и/или нанесение поверхностного покрытия. В качестве наиболее применяемых компонентов выступают: фосфатные, боратные соединения, растворы ортофосфорной кислоты или расплавы метафосфатов калия или натрия [2], жидкие стекла, полисилоксаны, полиметилосилоксаны, содержащие Al и Ti [4], также высокую эффективность демонстрирует пропитка антипиренами [3]. Нанесение защитных слоев на графитовый анод методами пропитки и/или нанесением поверхностного покрытия позволяет значительно увеличить сроки эксплуатации, что в свою очередь сказывается на себестоимости выпускаемой продукции.

Разработка графитовых анодов с повышенной коррозионной стойкостью является перспективным направлением работ, что связано с необходимостью повышения эффективности электролиза и снижения интервала между капитальными ремонтами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология электролитического получения медно-кальциевого сплава: дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.16.03 / Зобнин Евгений Владимирович. – Екатеринбург, 1998. – 131 с.
2. Еремин Р.Н., Матыльский Б.Э. Графитовые аноды в электролизе магния // Международный научно-исследовательский журнал. 2021. № 7-1 (109). С. 73-78.
3. Щеголев В.И. Электролитическое получения магния. М.: Изд. дом «Руда и металлы». 2002. 366 с.
4. Повышение устойчивости графитированных анодов магниевых электролизеров к высокотемпературному окислению: дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.16.02 / Еремин Роман Николаевич. – СПб., 2021. – 187 с.

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ЕГО ПРОНИЦАЕМОСТЬ ДЛЯ ВОДЫ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Орехов Н.Д.[1], Зеленина А.И.[1]

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

nikita.orekhov@phystech.edu

Благодаря высокой проницаемости для воды [1] оксид графена (ОГ) является перспективным мембранным материалом. Однако точные физические механизмы, управляющие этим процессом на молекулярном уровне, остаются плохо изученными. С помощью классической молекулярной динамики с реакционным потенциалом ReaxFF мы исследовали подвижность молекул воды, интеркалированных в ОГ, и проанализировали влияния его структуры на процессы диффузии.

Результаты показывают, что при гетерогенном распределении оксидных групп [2] в ОГ транспорт воды особенно активен вдоль границы между окисленными и не окисленными областями. В ходе диффузии молекулы воды совершают «прыжки» длиной 1-2 нм вдоль этой границы, демонстрируя элементы баллистического диффузионного режима. Примечательно, что диффузия вдоль этих границ практически не зависит от уровня окисления или межслоевого расстояния, но требует определенной степени гетерогенности в распределении кислородных групп.

В то время как предыдущие вычислительные исследования в основном фокусировались на диффузии отдельно в окисленных и не окисленных областях, наши результаты подчеркивают критическую роль границы между ними. Диффузия вдоль таких границ представляет собой ранее не описанный механизм, который может дать правдоподобное объяснение высокой подвижности воды, наблюдаемой в мембранах из ОГ.

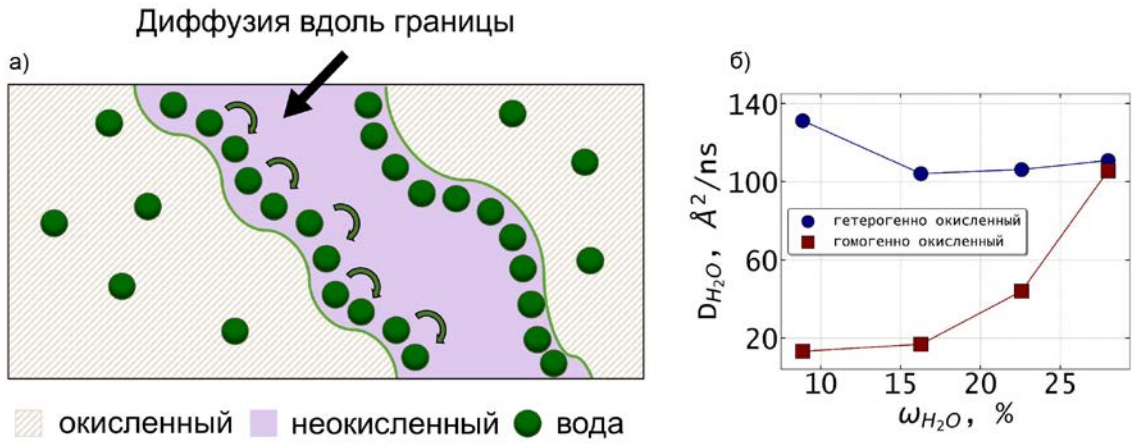


Рис. 1. а) Схема диффузии воды на границе между окисленными и не окисленными областями. б) Коэффициент диффузии воды в зависимости от ее общей массовой доли для: гетерогенно окисленного ОГ (синяя кривая) и гомогенно окисленного ОГ (красная кривая).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-23-00442.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang H. et al. Ultrafast Viscous Water Flow through Nanostrand-Channelled Graphene Oxide Membranes // Nature communications. 2013. V. 4. №. 1. P. 2979.
2. Bondareva J. V. et al. Tracking the Quality of Graphene Oxide Suspension During Long-Term Storage // Surfaces and Interfaces. 2024. V. 52. P. 104842.

ОДНОСТАДИЙНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ГРАФИТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Оськин П.В.[1], Алферов С.В.[1] Алферов В.А.[2]

[1] НИЦ «БиоХимТех» лаб.ЭиМБ ТулГУ, Тула
[2] ФГБОУ ВО ТулГУ, Тула

pavelfraj@yandex.ru

Оксид графена (ОГ) широко используется при создания электрохимических сенсоров для повышения их чувствительности [1]. Введение дополнительных функциональных групп в структуру ОГ позволяет также увеличить селективность метода. Перспективным является одностадийное получение функционализированного ОГ методом анодной электрохимической эксфолиации графита в присутствии органических соединений в растворе электролита. Данный процесс протекает при высоком анодном потенциале (~7,5 В), при этом происходит окисление аминогруппы до соответствующего катион-радикала, который пришивается к атомам углерода в структуре графеновых листов. Использование п-аминобензойной кислоты в качестве модификатора обогатит ОГ карбоксильными группами, что позволит более эффективно определять катионы d-элементов.

Электрохимическую эксфолиацию проводили в двухэлектродной ячейке на потенциостате Corrtest 1350 при потенциале 7,5 В в 0,5 М растворе Na_2SO_4 в присутствии (ОГ+ПАБК) и отсутствии (ОГ) 30 мМ п-аминобензойной кислоты (ПАБК). Электродами служили графитовые стержни из цинк-марганцевых гальванических элементов. ИК-спектры снимали на спектрометре Инфралюм ФТ-08 в интервале от 400 до 4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$. Электронные спектры получали на спектрофотометре СФ 200 в интервале 180-800 нм с разрешением 1 нм. Электрохимические измерения проводили на потенциостате Corrtest 1350 в трехэлектродной ячейке (рабочий электрод – стеклоуглеродный, модифицированный ОГ (d=2 мм), вспомогательный – платиновый, сравнения - хлоридсеребряный). Определение концентрации ионов меди проводили методом амперометрии в 0,01 М ацетатном буферном растворе (pH 5) с добавкой 0,02 М 2,2-бипиридила Потенциал амперометрических измерений выбирали по положению катодного пика на циклической вольтамперограмме.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения суспензий ОГ и ОГ+ПАБК в средней ИК и УФ-видимой областях.

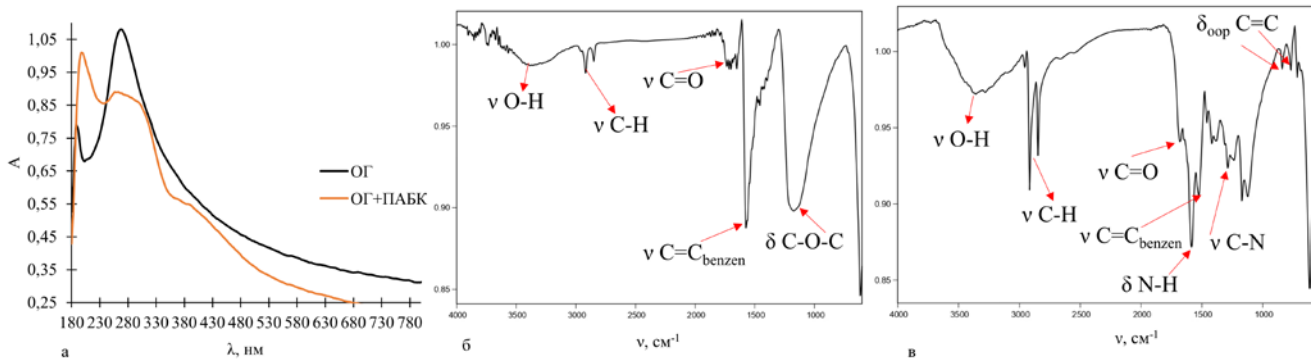


Рис. 1. Электронные спектры суспензий ОГ и ОГ+ПАБК (а); ИК-спектр ОГ (б); ИК-спектр ОГ+ПАБК (в)

В электронном спектре ОГ+ПАБК помимо полос поглощения ОГ наблюдаются две дополнительные полосы поглощения при 330 и 430 нм, которые можно соотнести с π- π переходом в бензоидной части и π -n переходом в хинонах соответственно в поли-(п-аминобензойной

кислоты) [2]. ИК-спектры ОГ имеют полосы поглощения, характерные для данного наноматериала. В спектре функционализированного ОГ присутствуют полосы валентных колебаний связи C-N и деформационных колебаний связей N-H. Таким образом, можно сделать вывод о том, что функционализация ОГ успешно произошла. В таблице 1 представлены характеристики электрохимического сенсора на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного функционализированным оксидом графена.

Таблица 1

Сравнение характеристик сформированных электрохимических сенсоров с аналогами

Метод	Линейный диапазон, мкМ	k, μА/мМ	LOD, μМ	LOQ, μМ	Лит.
КВВА	-	7.7±0.5	10	33.3	[3]
ДИВА	570-2310	3	8.81	29.4	[4]
Амперометрия (ОГ)	1-300	79.6±0.8	0.3	1	Эта работа
Амперометрия (ОГ+ПАБК)	0.1-50	175±7	0.03	0.1	Эта работа

Примечания: КВВА – квадратно-волновая вольтамперометрия, ДИВА – дифференциально-импульсная вольтамперометрия, k – коэффициент чувствительности, LOD – предел обнаружения, LOQ – минимальная определяемая концентрация

Полученный электрохимический сенсор обладает большей чувствительностью, по сравнению с аналогами, b имеет более узкий линейный диапазон. ПДК ионов меди в природных и сточных водах составляет 0,15 ммоль/дм^3. Таким образом, в отличие от аналогов, полученный сенсор может быть использован для определения содержания меди в природных и сточных водах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benjamin S.R., Miranda Ribeiro Júnior E.J. Graphene-Based electrochemical sensors for detection of environmental pollutants // Current Opinion in Environmental Science and Health. Elsevier B.V., 2022. Vol. 29
2. Mustafin A.G., Latypova, L. R., Andriianova, A. N. et al. Polymerization of new aniline derivatives: synthesis, characterization and application as sensors // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 11, № 34. P. 21006–21016.
3. Tran H. V., Huynh, C. D., Le, T. D. et al. Hydroxyapatite Nano-Rods/Chitosan Modified Glassy Carbon Electrode for Cu(II) Ions Determination // Electronic Materials Letters. Korean Institute of Metals and Materials, 2020. Vol. 16, № 4. P. 396–403.
4. Kuyumcu Savan E. Kazıcı, D., Özcan, İ. et al. Preparation of pyridoxine-based polyurethane modified sensors and their use in simultaneous determination of Cu(II) – Co(II) ions // Talanta. Elsevier B.V., 2024. Vol. 278.

СИНТЕЗ ОПАЛОПОДОБНОГО ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА ИЗ МОНОСЛОЯ ТОНКОСТЕННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Осянин Д.Н.[1,2], Совык Д.Н.[1], Мартьянов А.К.[1], Савин С.С.[3], Рунина К.И.[2], Масалов В.М.[4], Ральченко В.Г.[1]

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

Danilka0580@mail.ru

Фотонные кристаллы (ФК) – среды с периодически модулированным показателем преломления света, позволяют управлять световыми потоками, усиливая, ослабляя или разделяя их.

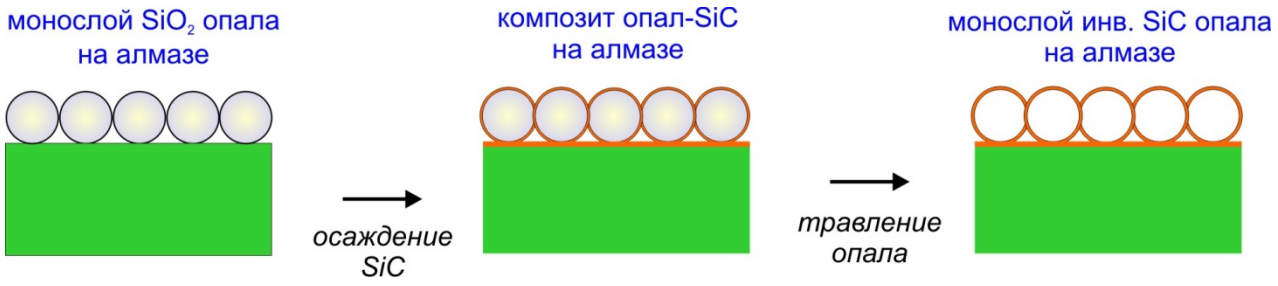


Рис. 1. Схема получения монослоя тонкостенных сфер карбида кремния на алмазе.

Опалоподобные слои из карбида кремния могут найти своё применение в антиотражающих структурах, в том числе для усиления широкополосного оптического поглощения в сверхтонких солнечных элементах [1], а также в безмаркерных биосенсорах, в порах или на поверхности которых регистрируются сверхмалые количества биомолекул [2]. В данном докладе мы сообщаем о результатах темплатного синтеза опалоподобного монослоя SiC на алмазе методом химического осаждения из газовой фазы.

Монослой опала на поверхность подложки – монокристалла синтетического алмаза – наносили методом вертикального осаждения при акустическом воздействии [4], вытягивая подложку из суспензии монодисперсных сферических частиц SiO_2 со средним диаметром около 240 нм, получив таким образом опаловый темплат. Затем в смеси $CH_4/H_2/SiH_4$ с расходом газов 20/400/80 $см^3$/мин при температуре 715°C провели плазмохимическое осаждение SiC на поверхность темплата. После этого исходную опаловую матрицу стравили в плавиковой кислоте. Монослой тонкостенных сферических частиц SiC на алмазе диаметром нм и толщиной стенок нм исследован методами РЭМ, рентгенофлуоресцентного анализа, спектроскопии КР и фотолюминесценции. Толщина стенок Δl монослоя тонкостенных сфер SiC оказалась Δl=25 нм при внешнем диаметре 290 нм. Были измерены спектры оптического отражения исходного темплата опал на алмазе и его реплики – SiC на алмазе. Длина волны Брэгговского максимума для монослоя тонкостенных сфер SiC на алмазе составила $\lambda_{max(111)}$=520 нм, при этом $\lambda_{max(111)}$=522 нм может быть теоретически при условии Δl= 8 нм, что свидетельствует о пористой структуре нанокристаллических стенок SiC.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-12-00403.

ЛИТЕРАТУРА

1. Becker C. et al. 5× 5 cm^2 silicon photonic crystal slabs on glass and plastic foil exhibiting broadband absorption and high-intensity near-fields //Scientific reports. – 2014. – Vol. 4. – № 1. – P. 5886.
2. Fan X. et al. Sensitive optical biosensors for unlabeled targets: A review //Analytica Chimica Acta. – 2008. – Vol. 620. – № 1-2. – P. 8-26.
3. Sovyk D. et al. Acoustic-assisted deposition of ordered self-assembled silica opal layers on hydrophilic single crystal diamond substrates //Surfaces and Interfaces. – 2024. – Vol. 51. – P. 104764.
4. B. Dai, G. Shu, V. Ralchenko et al. 2D inverse periodic opal structures in single crystal diamond with incorporated silicon-vacancy color centers // Diamond and Related Materials. 2017. Vol. 73, P. 204–209.

СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ РН ТОРФА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОУГЛЯ ИЗ СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА

Первушина А.Н.[1], Пономарев К.О.[1], Дрягина А.А[1]

[1] ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»

a.n.pervushina@utmn.ru

В последние десятилетия проблема регулирования кислотности субстратов становится все более актуальной в условиях интенсификации сельского хозяйства и изменения климата. Кислотность субстратов (почвы, торфа, кокосовой койры и др.) (pH) является ключевым фактором, определяющим доступность питательных веществ для растений, а также влияющим на активность микрофлоры и устойчивость агроэкосистем [1]. Особое внимание уделяется разработке новых, экологически безопасных методов коррекции pH торфа, включая использование различных органических материалов, таких как биоуголь. Биоуголь, получаемый из различных видов органического сырья, привлекает внимание ученых благодаря своей способности изменять физико-химические свойства субстратов (преимущественно почвы), улучшать их структуру и повышать содержание органического углерода [2]. В данном исследовании изучается возможность использования биоугля, полученного из скорлупы кедрового ореха разными методами, в разном виде и вносимых концентрациях, в качестве средства для регулирования pH торфа.

Для оценки влияния биоугля на pH торфа был проведен вегетационный эксперимент, в ходе которого выращивалась руккола *(Eruca sativa)* в приготовленных субстратах (смесях торфа и биоугля). Биоуголь из скорлупы кедрового ореха готовился путем пиролиза при температуре 600°C. В исследовании использовались как активированный (акт), так и не активированный биоуголь. Для получения субстратов биоуголь (Б) добавлялся к торфу (Т) в различных концентрациях (10% и 20%) и в двух формах: измельченной (изм) и не измельченной (не изм). Измерение pH водной вытяжки проводилось по ГОСТ 11623-89. Навеска, отобранная по объему, смешивалась с дистиллированной водой в соотношении 1:2,5, смесь тщательно перемешивали, накрывали и оставляли на 4 часа для полного смачивания, после чего измеряли pH с помощью pH-метра STARTER 3100 (OHAUS, США). Измерение pH солевой вытяжки проводилось аналогично, но в качестве растворителя использовался 1M раствор KCl.

Результаты исследования показали (таблицы 1 и 2), что добавление биоугля в торф приводит к значительным изменениям pH субстрата. В частности, добавление не активированного измельченного биоугля в концентрации 20% позволило повысить pH водной вытяжки с 5,96 до 6,99, что свидетельствует о переходе среды со слабокислой на нейтральную. Подобные изменения наблюдаются и при определении солевой вытяжки, где pH увеличился с 5,36 до 6,17. Измельчение биоугля оказывает положительное влияние на эффективность его взаимодействия с торфом, увеличивая площадь соприкосновения и способствуя высвобождению щелочных ионов [4].

Таблица 1

Показатели pH биомассы и биоуглей

Вариант	pH (вод.)	абсолют. погреш.	pH (KCl)	абсолют. погреш.
Скорлупа (биомасса)	4,86	0,202	4,18	0,02
Б скорлупа (изм)	9,04	0,029	7,78	0,14
Б скорлупа (не изм)	7,11	0,112	6,62	0,73
Б скорлупа акт (изм)	10,16	0	9,79	0,03
Б скорлупа акт (не изм)	10,03	0,029	9,99	0,08

Таблица 2

Показатели pH субстратов из торфа с добавлением биоугля

Вариант	pH (вод.)	абсолют. погреш.	pH (KCl)	абсолют. погреш.
Торф	5,96	0,39	5,36	0,36
Т+Б 10% (изм)	6,50	0,04	5,62	0,14
Т+Б 10% (не изм)	6,30	0,15	5,43	0,27
Т+Б 20% (изм)	6,99	0,23	6,17	0,34
Т+Б 20% (не изм)	6,48	0,17	5,78	0,04
Т+Б акт 10% (изм)	5,64	0,29	5,27	0,11
Т+Б акт 10% (не изм)	5,64	0,07	5,08	0,04
Т+Б акт 20% (изм)	6,43	0,09	5,92	0,06
Т+Б акт 20% (не изм)	5,89	0,23	5,38	0,12

Установлено, что при увеличении концентрации и измельчении биоугля его нейтрализующие свойства и способность высвобождать щелочные катионы (K^+, Ca_2^+, Mg_2^+) усиливаются, что повышает pH субстрата, особенно при концентрации 20% [5]. Активированный биоуголь обладает высокой катионообменной емкостью и способностью адсорбировать как кислые катионы (H^+), так и кислотные анионы (например, $H_2PO_4^-$, NO_3^-). В данном исследовании этот биоуголь, вероятно, адсорбировал большее количество кислотных анионов, оставляя свободные H^+ ионы в субстрате, что привело к снижению pH по сравнению с контролем, за исключением варианта с измельченным биоуглем высокой концентрации.

Таким образом, применение биоугля из скорлупы кедрового ореха представляет собой эффективный метод регулирования pH торфа, что может быть полезно для улучшения условий выращивания растений в городских или тепличных условиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-76-01011.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou X., Rahman M., Liu J., Wu F. Soil acidification mediates changes in soil bacterial community assembly processes in response to agricultural intensification // Environmental Microbiology. 2021. Vol. 23. N 8. P. 4741-4755.

2. Fidel R.B., Laird D.A., Thompson M.L., Lawrinenko M. Characterization and quantification of biochar alkalinity // Chemosphere. 2017. Vol. 167. P. 367-373.

3. Zamljen T., Slatnar A., Zupanc V. Evaluation of soil physical properties of peat substrate // Acta Agriculturae Slovenica. 2020. N 116. P. 357-367.

4. Duarte S., Glaser B., Cerri C. Effect of biochar particle size on physical, hydrological and chemical properties of loamy and sandy tropical soils // Agronomy. 2019. N 4. P. 165

5. Ameur D., Zehetner F., Johnen S., Jöchlinger L., Pardeller G., Wimmer B., Rosner F., Faber F., Dersch G., Zechmeister-Boltenstern S., Mentler A., Soja G., Keiblinger K. Activated biochar alters activities of carbon and nitrogen acquiring soil enzymes // Pedobiologia. 2018. Vol. 69. P. 1-10.

ОСОБЕННОСТИ РЕЗОНАНСНОГО КРС В УЛЬТРАТВЕРДОМ АМОРФНОМ УГЛЕРОДЕ

Попов М.Ю.[1,2], Хоробрых Ф.С.[1,3], Климин С.А.[4], Овсянников Д.А.[2], Квашнин А.Г.[5]

[1]НИЦ «Курчатовский институт» - ТИСНУМ, Москва, г. Троицк
[2]ИОФ РАН, Москва
[3]НТЦ УП РАН, Москва
[4] ФГБУН ИСАН, Москва, г. Троицк
[5]Сколковский институт науки и технологий, Москва

mikhail.yu.popov@mail.ru

В работе исследованы резонансные явления комбинационного рассеянии света (КРС) в углеродных нанокластерах, образованных sp^3 связями. Нанокластеры были синтезированы при высоких давлениях из фуллерена C_{60} и одностенных нанотрубок, а также был исследован очищенный наноалмаз 2-5 нм, не содержащий sp^2 связей.

Хорошо известно, что сечение КРС для углеродных материалов, образованных sp^2 связями (например, графен) в 50 раз выше, чем для sp^3 связей (например, алмаз) при возбуждении в видимом диапазоне длин волн и сечения равны при возбуждении на ~257 нм (~ 5 эв). Другой тип резонансных явлений наблюдается в сверхтвердых и ультратвердых аморфных углеродных материалах, которые состоят из кластеров, образованых атомами углерода с 3 и 4 ковалентными sp^3 связями [1, 2]. В данном случае под sp^3 связью подразумевается отсутствие π электронов, несмотря на наличие атомов углерода, связанных только с тремя соседями. Для подобных кластеров характерно появление высокочастотных (выше 1332 $см^{-1}$ в алмазе, до 1640 $см^{-1}$) мод КРС, которые соответствуют фрагментам структуры с тремя sp^3 связями и обусловлены более высокими, чем в алмазе, силовыми константами. Соответственно, такие кластеры характеризуются более высоким, чем у алмаза, модулем объемного сжатия до ~600 ГПа и выше [1, 2].

В углеродых кластерах, образованных sp^3 связями, наблюдается два типа резонанса КРС. Первый тип связан с хорошо известным резонансным усилением спектров КРС вблизи края поглощения и наблюдается для различных типов кластеров при возбуждении от ~1 эВ (1064 нм), до ~2,5 эВ (488 нм). В этом случае в спектре КРС проявляются все высокочастотные моды кластера от 1380 до 1640 $см^{-1}$. Второй тип резонанса проявляется в активации одной из мод в диапазоне 1380 - 1640 $см^{-1}$ в зависимости от длины волны возбуждающего излучения (кроме длины волны, когда наблюдается резонанс первого типа). Частота активной моды линейно зависит от длины волны возбуждающего излучения. Линия КРС 1640 $см^{-1}$ наблюдается при возбуждении на 257 нм. Методами пьезоспектроскопии при давлениях до 90 ГПа показано, что при более коротковолновом возбуждении в процессах КРС участвуют кластеры с большим модулем объемного сжатия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 20-12-00097

ЛИТЕРАТУРА

1. Khorobrykh F, Klimin S, Kulnitskiy B, Jalolov F N, Kvashnin A, Eliseev A, Kirichenko A, Prenas V, Denisov V, Mel'nik N, Sorokin P and Popov M Cluster structure of ultrahard fullerite revealed by Raman spectroscopy. *Carbon* **214** (2023) 118314
2. M. Popov, F. Khorobrykh, S. Klimin, V. Churkin, D. Ovsyannikov, A. Kvashnin, Surface Tamm States of 2-5 nm Nanodiamond via Raman Spectroscopy. *Nanomaterials*, 13 (2023) 696.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ДИФРАКЦИЕЙ НА СИ

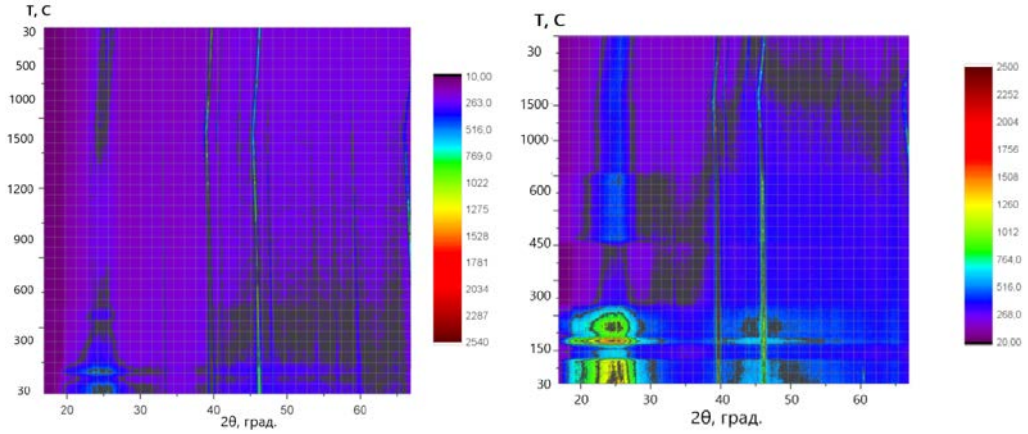
Попова А.Н.[1], Созинов С.А.[1], Шмаков А.Н.[2], Никитин А.П.[1]

[1] ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово
[2] Центр коллективного пользования «Сибирский Кольцевой Источник Фотонов», Новосибирск

h991@yandex.ru

Неизменно высокий интерес к изучению физико-химических свойств каменноугольного пека связан с его применением в качестве исходного материала для производства широкого спектра различных функциональных углеродных материалов [1-3]. Физико-химические свойства, получаемых из пека углеродных материалов зависят от формирующейся в процессе его карбонизации структуры углеродного каркаса, совершенство которой определяется мезофазными процессами. На формирование мезофазы и дальнейший ее рост при карбонизации пека влияет его групповой химический состав, а также условия, при которых проводится карбонизация.

В работе методом дифракции на источнике синхротронного излучения ВЭПП-3 (ЦСТИ ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск) проведено исследование in situ изменения структуры при превращениях мезофаза – «сырой» кокс в результате нагрева до температуры 1500 ºС. На рис. 1(а) показан цикл типичных дифрактограмм образца промышленного пека в виде 2D-поверхности, показывающей изменения при нагревании до 1500 ºС с последующим охлаждением до 30 ºС. Нагревание проводилось со скоростью 20 ºС/мин., охлаждение – со скоростью 50 ºС/мин. Согласно полученным данным при повышении температуры наблюдается снижение интенсивности основного рефлекса (002) в диапазоне углов 19-35 град, характерного для углеродных образцов со структурой подобной графиту, что вероятно связано с уменьшением количества компонентов исследуемого образца в твёрдом кристаллическом состоянии при температурах свыше 150 ºС. Полученные данные находятся в полном соответствии с данными серии термического анализа (ДТА и ДСК), согласно результатам которой при температурах свыше 200 ºС был обнаружен эндоэффект, что является результатом перехода части вещества исследуемого образца в расплавленное состояние.



а б

Рис. 1. Цикл дифрактограмм исследуемого пека: нагревание до 1500 °С, охлаждение до 30 °С (скорость нагревания 20 °С/мин, скорость охлаждения 50 °С/мин) (а); нагревание до 1500 С и охлаждение до 30 С (скорость нагревания 5 °С/мин, скорость охлаждения 50 °С/мин) (б)

При проведении нагревания со скоростью 20 °С/мин. было установлено, что при выбранной скорости процессы структурирования не протекают в полной мере. В связи с этим исходный образец пека был нагрет до 1500 °С со скоростью нагревания 5 °С/мин. На рис. 1 (б) показан цикл дифрактограмм исследуемого образца пека, показывающая изменения при нагревании до 1500 °С и охлаждении до 30 °С, охлаждение проводилось со скоростью 50 °С/мин.

Оценка трансформации рефлекса (002) в процессе нагревания показывает, что нНа начальных этапах до температуры 240 °С происходит уменьшение интенсивности с одновременным уменьшением ширины рефлекса, которое наблюдается до температуры 450 °С, что обусловлено переходом части вещества исследуемого пека в жидкофазное состояние. Последующее повышение температуры приводит к росту интенсивности и увеличению ширины рефлекса (002), в основном, со стороны малых углов, что может быть связано с формированием фазы с турбостратной стуктурой из аморфной фазы углерода. При температурах свыше 900 °С происходит больший рост интенсивности и резкое уменьшение ширины рефлекса (002) в результате трансформации турбостратной структуры в более упорядоченную графитоподобную. Дополнительным подтверждением увеличения фазы с турбостратной структурой при нагревании является уменьшение гало под рефлексом (002) на дифрактограммах, обусловленного наличием аморфной фазы в исследуемых образцах. Для оценки динамики структурных параметров при нагревании был проведён рентгеноструктурный анализ. Показано, что на полученных рентгенограммах исследуемых образцов регистрируется асимметричная форма профилей дифракционных пиков отражения от плоскостей (*002)*, наблюдаемая для всех образов, что является следствием присутствия одновременно нескольких фаз мезофазного углерода с различными расстояниями между ламелями (d_{002}) различной дисперсности. Также по данных рентгенофазового анализа выполнена количественная оценка средних размеров ламелей и формируемых пакетов. Для оценки структурных характеристик исследуемых образцов проводилось разложение профилей рефлексов на составляющие компоненты. Величина среднего расстояние между ламелями (d_{002}) во всех исследуемых образцах значительно выше межслоевое расстояние для графита (3,35 Å), что говорит о малоупорядоченной структуре и полидисперсности образцов после карбонизации. Среднее число ламелей (N), образующих один пакет, и практически не изменяется, что говорит об усовершенствовании формирующихся пакетов

На основании полученных данных процесс превращения мезофаза – «сырой» кокс в результате нагрева в образцах пека можно описать следующим образом. Двумерные структуры углеродной мезофазы в результате потери боковых связей становятся более подвижными и начинают упорядочиваться в трехмерные пакеты (кристаллиты). Формирование кристаллической структуры обнаруживается на рентгеновских дифрактограммах в виде уширенных рефлексов. Возможно, структура мезофазы подобна структуре пространственного полимера, состоящего из упорядоченных в двумерной плоскости конденсированных ароматических колец. Кольца связаны в полимере боковыми углеродными цепочками, составляющими неупорядоченную часть. Избыток свободой энергии обуславливает самопроизвольный переход в более устойчивое состояние двумерной и трехмерной упорядоченности. Процесс карбонизации ускоряет процессы упорядочивания. Продукты деструкции боковых цепей отводятся в виде летучих веществ. Двумерные плоскости самоупорядочиваются в пачки параллельных слоев и образуют микрочастицы – кристаллиты.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 22-13-00042 https://rscf.ru/project/23-13-00042 с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cheng, X., Zha, Q., Li, X., & Yang, X. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene // Fuel Processing Technology. 2008. No 89(12). P. 1436-1441.
2. Yuan G., Li X., Xiong X., Dong Z., Westwood A., Li B., Ye C., Ma G., Cui Z., Cong Y., Zhang J., Li Y. A comprehensive study on the oxidative stabilization of mesophasepitch-based tape-shaped thick fibers with oxygen // Carbon. 2017. No. 115. P. 59-76.
3. Rong J., Yu X., Fan Z., Feng Z., Wang X., Zhan Z. Nanostructure of mesophase pitch-based graphite in the matrix of C/C composite // Mater. Lett. 2019. No. 234. P. 364-367.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАТРИЦ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРЬЯ, НАПОЛНЕННЫЕ НАНОБИМЕТАЛЛАМИ

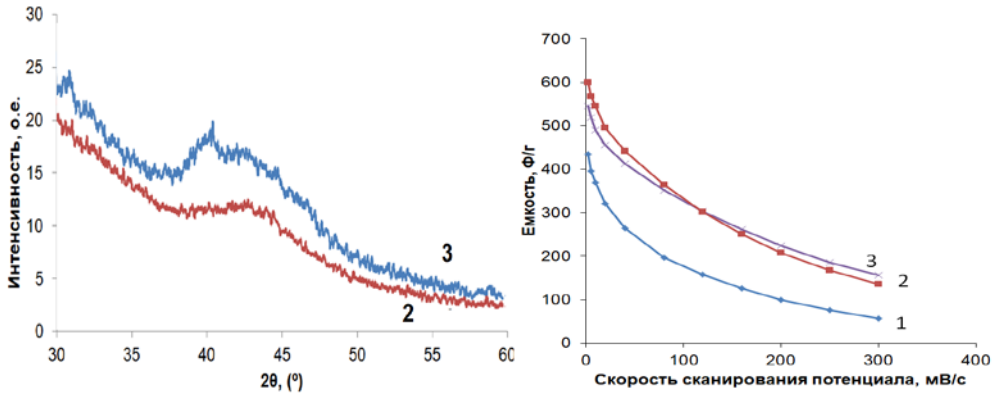
Попова А.Н., Сименюк Г.Ю., Захаров Н.С., Пугачев В.М.
Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия

h991@yandex.ru

Нанобиметаллы Fe-Pt, Co-Pt и наноструктурированные композиты (НСК) на их основе весьма перспективны в качестве магнитных материалов, катализаторов различных химических процессов, в том числе электрокатализаторов топливных ячеек и генераторов водорода [1]. Нанесение биметаллов на высокопористые носители позволяет увеличить дисперсность и эффективную поверхность наполнителя, что, как правило, приводит к заметному улучшению практически значимых характеристик. Ранее, нами показана эффективность НСК Fe-Pt/C, Co-Pt/C на основе многостенных углеродных нанотрубок в качестве электродных материалов суперконденсаторов (СК) [2]. Представляет интерес использование в качестве матриц для НСК более дешевого и доступного сырья – высокопористых углеродных материалов, получаемых высокотемпературной щелочной активацией ископаемых углей [3]. Варьируя типы угольного сырья, условия предварительной подготовки (дробление, обеззоливание и др.), режимы его высокотемпературной активации (температура, активатор, атмосфера, время и скорость нагрева, и последующей функционализации поверхности, можно в широких пределах регклировать удельную поверхность, объемы пор и распределение их по размерам, количество и состав поверхностных функциональных групп. Оптимизация условий получения матриц позволит улучшить электроемкостные характеристики как самих матриц, так и НСК на их основе.

В данной работе рассмотрен ряд матриц из угольного сырья Кузнецкого бассейна (угли марок длиннопламенный, тощий, антрацит) и Богхед Ленского бассейна (Якутия) для создания НСК. НСК получали предварительной пропиткой матриц растворами прекурсоров (H_2PtCl_6, $CoCl_2$ и $FeSO_4$) с последующим их восстановлением щелочным раствором N_2H_4 (85-95ºC, pH ~13). Мольное соотношение Pt/M (M=Fe или Co) варьировали от 1:1 до 9:1. Восстановитель брали в многократном избытке, так как формирующиеся наночастицы M-Pt катализируют его разложение. Матрицы и НСК на их основе исследованы комплексом физико-химических методов. Фазовый состав и размеры ОКР НСК оценивали с помощью РФА (дифрактометр Bruker D8 Advance), регистрируя дифрактограммы с накоплением в области основных сигналов, характерных для интерметаллидов различного состава и твердых растворов. Распределения неоднородностей по размерам в матрицах и НСК оценивали с помощью метода МУРР. Удельную поверхность и параметры пористой структуры оценивали по изотермам адсорбции-десорбции N_2 (ASAP 2020 Micrometrics). Форму и размеры частиц оценивали методами СЭМ (с элементным картированием), ПЭМ (с электронограммами). Исследование электроемкостных характеристик образцов методами ЦВА и ЭИС (потенциостат SmartStat PS-10-1) проводили в двухэлектродной тестовой электрохимической ячейке. Обнаружено, что наиболее перспективной является матрица на основе Богхеда, обладающая большей мезопористостью по сравнению с остальными. Наименьшая емкость – для микропористогро образца на основе антрацита. На примере НСК 2% Co-Pt/Богхед, продемонстрировано влияние соотношения компонентов Pt/M на фазовый состав и электроемкостные характеристики НСК. Для других НСК наблюдается схожая картина, но с некоторыми характерными для каждого типа матриц и наполнителей особенностями. Установлено, что при мольном соотношении металлов 1:1, при низких содержаниях наполнителя 1-2% на дифрактограммах (см. рис. 1, а) наблюдается рентгеноаморфная картина или весьма широкие пики низкой интенсивности, при этом они, как правило, расположены на левом плече рефлекса матрицы, что заметно осложняет их интерпретацию. При мольном соотношении 9:1 отчетливо проявляются пики твердых растворов биметаллов с ГЦК кристаллической решетки, который смещен вправо по отношению к соответствующим пикам платины, что обусловлено встраиванием железа и/или кобальта в ГЦК структуру Pt. С увеличением доли Fe или Co в

биметаллической фазе рефлексы смещаются правее. При высоких содержаниях металлической фазы 10-20% даже при мольном соотношении Pt/M (M=Fe или Co), равном 1:1, наблюдались отчетливые рефлексы биметаллической фазы.



а б

Рис. 1. Дифрактограммы (а) НСК Co-Pt/C. Зависимости (б) емкости электродных материалов на основе матрицы (1) и НСК 2% Co-Pt/C при соотношении Co/Pt, равным 1:1 (кривая 2) и 1:9 (кривая 3), от скорости развертки потенциала.

На рис. 1, б представлены зависимости удельной электрической емкости электродных материалов от скорости сканирования потенциала. Видно, что композитные электроды по емкости в 1,5-2 раза превосходят емкость электродов на основе исходной С-матрицы, при этом в области низких скоростей сканирования потенциала более высокие значения емкости наблюдаются при использовании в качестве рабочего электрода НСК с мольным соотношением Co/Pt, равным 1:1, при скоростях сканирования более 120 мВ/с более высокие значения емкости при использовании НСК с соотношением компонентов 1:9. Наблюдаемые эффекты обусловлены снижением внутреннего сопротивления ячеек, дополнительной псевдоемкостью за счет окисленных форм железа и электрокаталитическими свойствами систем Pt-M.

Таким образом, в работе получены НСК M-Pt/C (M=Co, Fe) на основе ряда матриц угольного сырья с различным соотношением компонентов. Проанализировано влияние текстурных характеристик матриц и условий синтеза на фазовый состав, морфологию и электроемкостные характеристики НСК. Установлено, что на равномерность распределения биметаллической фазы по поверхности матриц и электроемкостные характеристики оказывает особое влияние наличие развитой мезопористой структуры, доступной для ионов электролита и функционализация матриц, способствующая лучшей адсорбции ионов металлов растворов. Оптимизированные по составу и свойствам НСК, полученные в работе перспективны для создания на их основе электродных материалов СК с улучшенными электроемкостными характеристиками, а также электрокатализаторов в топливных ячейках.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 22-13-00356 https://rscf.ru/project/23-13-00356/ (соглашение от 15.05.2023) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xiao F., Wang Q., Xu G.-L. et al. Atomically dispersed Pt and Fe sites and Pt–Fe nanoparticles for durable proton exchange membrane fuel cells. //Nat. Catal. 2022. Vol. 5. P. 503–512.
2. Захаров Ю.А., Сименюк Г.Ю., Додонов В.Г. и др. Морфология и электроемкостные свойства наноструктурированных композитов PtM/МУНТ (M = Fe, Co) на основе углеродных нанотрубок // Хим. уст. разв. 2020. Т. 28. № 5. С. 457-466.
3. Захаров Ю.А., Сименюк Г.Ю., Пугачев В.М. и др. Наноструктурированные композиты на основе высокопористых углеродных матриц, наполненных золотом // Росс. нанотех. 2015. Т. 10. № 5-6. С. 51-61.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОФАЗНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КАМЕННОУГОЛЬНОМ ПЕКЕ

Попова А.Н., Созинов С.А., Гаврилюк О.М., Малышева В.Ю.

ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово

h991@yandex.ru

В работе проведены исследования мезофазных превращений при нагреве промышленного образца среднетемпературного каменноугольного пека. Исследования проводились методами термического анализа, электронного парамагнитного резонанса, рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии.

Показано, что исходный пек представляет собой двухфазную систему, состоящую из изотропной матрицы и диспергированных в ней хинолин-нерастворимых компонентов в виде сферических частиц с размерами менее 1 мкм, которые при нагреве пека практически не взаимодействуют между собой и с матрицей. После карбонизации такого пека при температуре 900°C кокс имеет губчатую микроструктуру, которая представляет собой двухфазную систему, состоящую из микросфер, диспергированных в углеродной матрице.

После удаления из пека хинолин-нерастворимых компонентов было показано, что при нагреве до температуры 420°C в нем формируются мезофазные сферы, которые коалесцируют между собой и формируют волокнистую микроструктуру пека. При нагреве такого пека до 600°C наблюдали формирование характерной для игольчатых коксов микроструктуры.

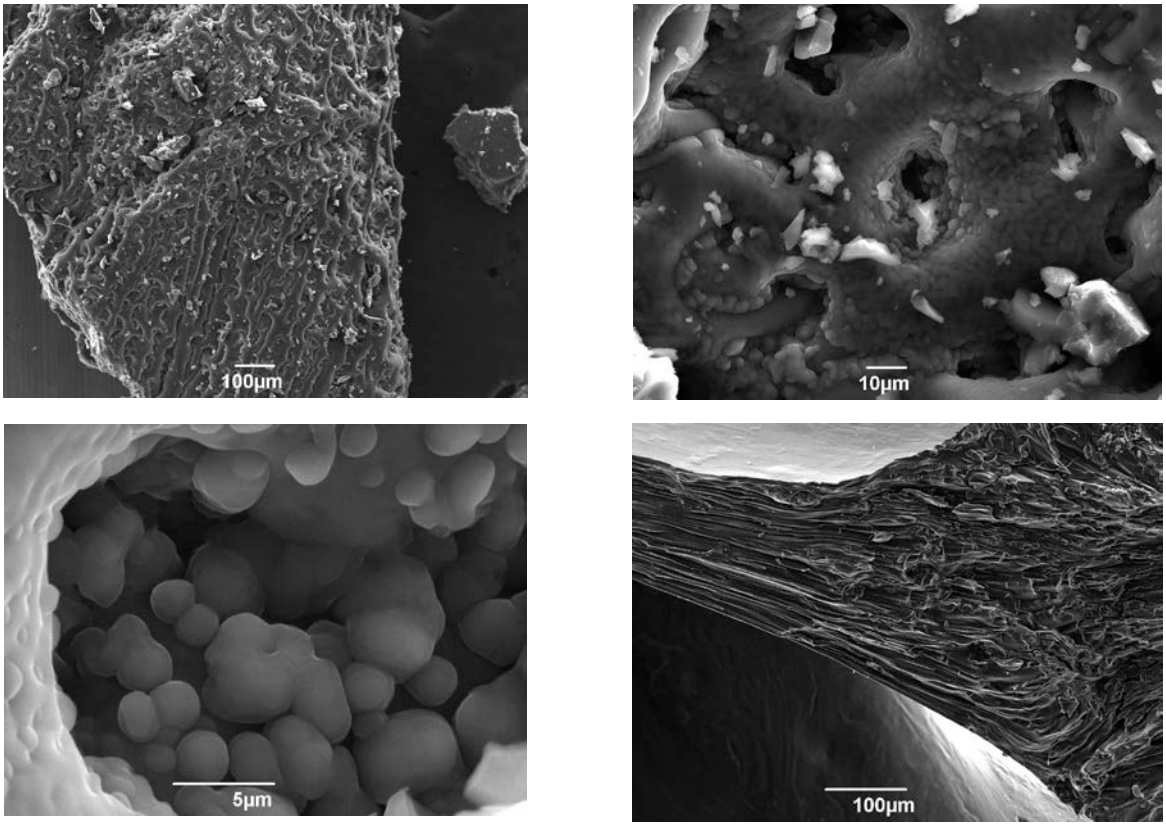


Рис. 1. Различные стадии трансформации мезофазных сфер при нагреве до 600 оС очищенного от хинолин-нерастворимых компонентов пека

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 22-13-00042 https://rscf.ru/project/23-13-00042 с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ МЕНЕЕ 1 ppb В НЕЛЕГИРОВАННОМ CVD АЛМАЗЕ

Приходько Д.Д.[1,2], Тимошенко В.О.[1,2], Тарелкин С.А.[1], Корнилов Н.В.[1], Лупарев Н.В.[1], Голованов А.В.[1,2], Дроздова Т.Е.[1], Бланк В.Д.[1,2]

[1]НИЦ «Курчатовский институт» - ТИСНУМ, Троицк, Москва
[2]Московский физико-технический институт (НИУ), Долгопрудный

dmitrii.prikhodko@phystech.edu

Сегодня для получения монокристаллического алмаза максимальной химической чистоты используется метод синтеза из газовой фазы – CVD. Один из крупнейших мировых поставщиков сверхчистых алмазов – компания Element Six. В их материале гарантируется концентрация бора не выше 1 ppb, а концентрация азота не выше 5 ppb [1]. Данный уровень определяется в первую очередь пределом чувствительности оптических методов, а именно спектроскопии поглощения [2]. В данной работе нам удалось измерить концентрации бора и азота ниже 0,1 ppb при помощи электрофизических измерений.

Мы исследовали монокристаллы алмаза, выращенные методом CVD в ФГБНУ ТИСНУМ. Процесс синтеза предполагал наименьшее содержание каких-либо примесей в растущем кристалле, т.е. не производилось никакого намеренного легирования. Для синтеза использовался метан марки 6.0, а в линии подачи водорода установлен очиститель водорода до чистоты 10^{-9}. Исследование полученного материала оптическими методами (спектроскопия КРС, люминесценции, поглощения в ИК, УФ и видимом диапазонах) показало отсутствие каких-либо примесей. Несмотря на это, материал обладал заметной проводимостью порядка нескольких кОм·см.

Исследование эффекта Холла в зависимости от температуры в диапазоне 77 – 700 К показало, что обнаруженная проводимость обеспечивается акцепторными центрами бора. Аппроксимация температурных зависимостей концентрации свободных носителей заряда позволила определить концентрацию бора, которая составила $(1\text{-}2)\cdot10^{13}$ см$^{-3}$ (~0,1 ppb), а также его степень компенсации, т.е. концентрацию донорных центров. Наиболее вероятно, что донорными центрами являются С-центры, т.е. атомы азота в позиции замещения. В таком случае, концентрация азота составила $(3\text{-}7)\cdot10^{12}$ см$^{-3}$ (~0,02 – 0,05 ppb). Мы предполагаем, что попадание бора в плазму могло произойти в результате травления металлических частей камеры. Металлы зачастую содержат достаточно большое количество бора в качестве примеси. Таким образом фоновая концентрация бора в алмазе может существенно зависеть от конкретной установки.

Было проведено облучение такого материала небольшими дозами 3 МэВ электронами. Облучение привело к существенному снижению проводимости материала и приблизило токи утечки соответствующих детекторов до уровня < 1 нА при 600 В.

В результате данного исследования было показано, что, во-первых, эффект Холла является одним из наиболее чувствительных методов определения концентрации электрически активных центров при наличии проводимости материала. Во-вторых, показано, что стандартные технологии CVD синтеза алмаза позволяют добиваться чистоты по азоту лучше, чем 10^{13} см$^{-3}$. В-третьих, можно сделать вывод о том, что текущий уровень чистоты алмаза требует рассматривать данный материал как компенсированный полупроводник, в котором отсутствие проводимости может достигаться путем компенсации мелких акцепторных центров глубокими донорными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Element Six, “CVD diamond handbook”, (2021). https://e6cvd.com/us/diamond-book-download.

2. T. Luo, L. Lindner, R. Blinder, M. Capelli, J. Langer, V. Cimalla, F.A. Hahl, X. Vidal, and J. Jeske, “Rapid determination of single substitutional nitrogen Ns0 concentration in diamond from UV-Vis spectroscopy,” Appl. Phys. Lett. **121**(6), 064002 (2022).

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАНИЛИНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Садыков Т.Т., Мустафин А.Г.

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа

gttima@mail.ru

В последние десятилетия активно проводятся исследования, направленные на улучшение физико-химических свойств полианилина (ПАНИ) путём его модификации. Существует несколько основных подходов, среди которых наиболее распространены использование допирующих агентов, введение функциональных заместителей, синтез сополимеров и создание композитов на основе ПАНИ [1].

Введение функциональных групп, в полимерную цепь ПАНИ позволяет изменять основные физико-химические свойства [2]. Композиты на основе ПАНИ и его производных представляют собой значительный интерес в области материаловедения. Использование различных добавок позволяет улучшить механические, термические, адсорбционные и другие свойства материалов [3].

В данной работе было исследованы адсорбционные свойства композита метокси-производного полианилина, полианизидина (ПА), и углеродных нанотрубок (С), в отношении удаления из водного раствора красителя метилового оранжевого (МО). В дальнейшем данный композит будет обозначаться как ПА-С.

Был приготовлен раствор МО с концентрацией 20 мг/л, в который добавляли 5 мг ПА-С. Раствор непрерывно перемешивался в течение 60 минут, при этом через определённые промежутки времени осуществлялся отбор проб, которые затем анализировались на спектрофотометре (λ_{max} МО 462 нм). Адсорбционная ёмкость и значение эффективности адсорбции рассчитывались по следующим формулам:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \quad (1) \qquad Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M} \quad (2) \qquad R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (3)$$

где C_0, C_t C_e, — начальная концентрация, концентрация в момент времени t и равновесная концентрация соответственно (мг/л), V — объем раствора (л), M — масса адсорбента (г).

Кинетические кривые представленные на рис.1 показывают значение равновесной адсорбционной ёмкости 203.1 мг/г. Значение эффективности адсорбции составило 100%.

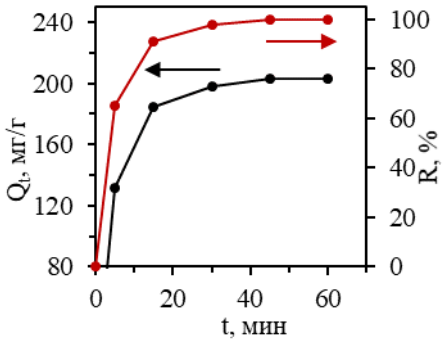
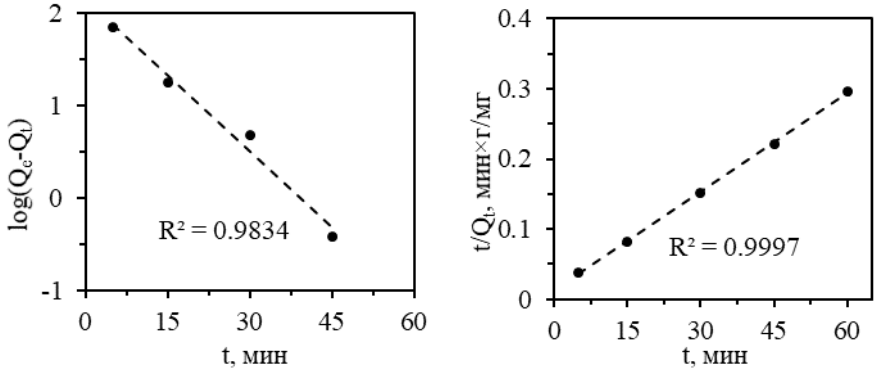


Рис. 1. Зависимость адсорбционной ёмкости и эффективности адсорбции от времени контакта

Для исследования кинетики были применены модели псевдопервого и псевдовторого порядка. Графики, построенные в координатах уравнений кинетических моделей (рис. 2), и высокое значение коэффициента корреляции, равное 0.9997 демонстрируют, что модель псевдовторого порядка наиболее адекватно описывает процесс адсорбции для композита ПА-С.

Рассчитанное в рамках данной модели значение равновесной адсорбционной ёмкости составило 212.8 мг/г, что близко к значению, полученному экспериментально.



а б

Рис. 2. Кинетические модели адсорбции псевдопервого (а) и псевдовторого порядка (б)

Применение модели изотермы адсорбции Ленгмюра позволило определить значения максимальной адсорбционной ёмкости (Q_m). График зависимости C_e/Q_e от C_e построенный в координатах линейной формы данной изотермы представлен на рис. 3.

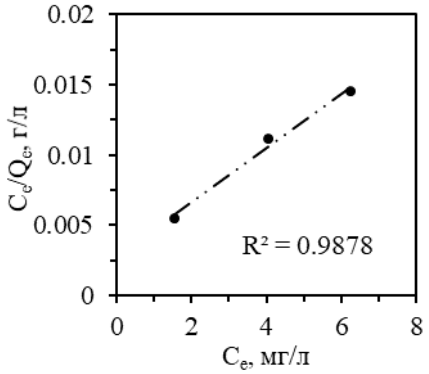


Рис. 3. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Анализ полученных данных показывает, что значение Q_m составило 526.3 мг/г, а значение K_L 0.704.

В результате проведённого исследования установлено, что композит ПА-С демонстрирует высокую эффективность в удалении МО из водного раствора, достигая 100% адсорбции. Модель псевдовторого порядка наиболее адекватно описывает кинетику процесса адсорбции, а изотерма Ленгмюра позволила определить максимальную адсорбционную ёмкость композита, составляющую 526.3 мг/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andriianova A. N., Biglova Y. N., Mustafin A. G. Effect of structural factors on the physicochemical properties of functionalized polyanilines //RSC advances. – 2020. – V. 10, №. 13. – P. 7468-7491.
2. Sadykov T. T., Syakaev R.S., Andriianova A. N., Mustafin A.G. Adsorption of anionic methyl orange dye by polyaniline, poly (o -methyla
Kinetics. – 2024. – V. 56, №. 2. – P. 81-95.
3. Stejskal J., Gilbert R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report) //Pure and applied chemistry. – 2002. – V. 74, №. 5. – P. 857-867.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА И ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Саенко Н.С., Железнов В.В., Опра Д.П., Соколов А.А., Сарин С.А., Завидная А.Г., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Лукиянчук И.В., Гнеденков С.В.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток

saenko@ich.dvo.ru

В работе двухстадийным методом получен композиционный материал на основе волокон твердого углерода, модифицированных нанолистами дисульфида молибдена. Твердый углерод HC, используемый в качестве основы, получен термообработкой вискозы при 810 °C. Осаждение на волокнах наночастиц MoS_2 выполнено гидротермальным способом, в результате этого получен образец MoS_2@HC. Профиль рентгеновской дифракции образца HC содержит лишь три широких малоинтенсивных пика при ~24, 43 и 80°, наблюдающихся на фоне интенсивного вклада от неупорядоченной углеродной фазы, что является характерным для содержащих нанографиты материалов. Структурный анализ осуществляли путем аппроксимации экспериментальной дифрактограммы набором компонент лоренцевой формы и функции представленной полиномом четвертой степени от 1/2θ, которая учитывает вклад фонового рассеяния [1]. Оценка размеров по положению и ширине пика (10) указывает, что углеродные частицы в образце HC имеют средние латеральные размеры ~2,22 нм. Согласно [2], углеродные материалы с размерами структурных блоков до 5 нм являются неграфитизируемыми или труднографитизуемыми, т.е. могут быть отнесены к твердому углероду. На рис. 1а показана дифрактограмма кристаллического графита (литейный графит марки ГЛ-1) для иллюстрации отличий от дифрактограммы HC в относительной интенсивности неупорядоченных и структурированных областей, числе наблюдаемых отражений, их положениях и ширинах. В профиле рентгеновской дифракции образца MoS_2@HC можно отчетливо различить интенсивные отражения (002), (004), (100), (103), (110) от слоистых частиц гексагонального дисульфида молибдена. Как и в случае с образцом HC, на дифрактограмме композита MoS_2@HC отсутствуют узкие полосы, которые могли бы отвечать графитизируемому (мягкому) углероду. Пики гексагонального дисульфида молибдена на дифрактограмме образца MoS2@HC наблюдаются на фоне сильно уширенных и слабо различимых пиков твердого углерода и неупорядоченной углеродной фазы.

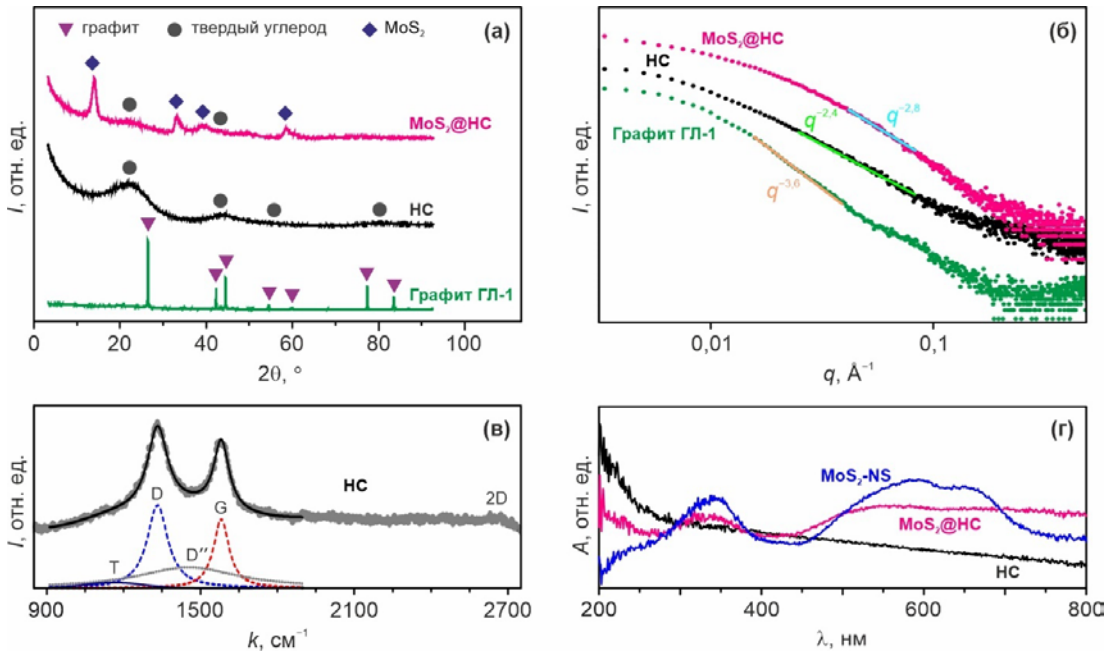


Рис. 1. Профили рентгеновской дифракции (а) и спектры МУРР (б) для HC, MoS_2@HC и кристаллического графита ГЛ-1, спектр КР композита MoS_2@HC (в)

Рис. 1б демонстрирует спектры рассеяния рентгеновского излучения на малых углах (МУРР) для графита ГЛ-1, образцов НС и MoS_2@НС. Согласно [3] степенная зависимость q^{-n} при малых углах рассеяния ($q < 0{,}1$ Å^{-1}) характеризует степень разупорядоченности графитовых слоев. В указанной работе отмечена, что показатель степени n для упорядоченных углеродных структур больше или равен –3,5, тогда как для углеродов с разупорядоченной структурой, к коим относится твердый углерод, показатель степени должен быть меньше –3. Показатель степени n для ГЛ-1, НС и MoS_2@НС по данным МУРР составляет –3,6, –2,4 и –2,8, соответственно. Кроме этого, надо отметить, что для образца НС в диапазоне $q > 0{,}1$ Å^{-1} наблюдается увеличение интенсивности рассеяния рентгеновского излучения. Такое поведение кривой рассеяния связывают с выраженной микропористостью [4].

На рис. 1в показан спектр комбинационного рассеяния (КР) образца НС. Обработка спектра показывает, что в нем содержатся полосы рассеяния при ~1161 см$^{-1}$ (Т-полоса), ~1332 см$^{-1}$ (D-полоса), ~1453 см$^{-1}$ (D″-полоса), ~1581 см$^{-1}$ (G-полоса) и ~2665 см$^{-1}$ (2D-полоса). Наличие Т-полосы в КР-спектре свидетельствует о присутствии в образце углерода в sp^3-гибридизованном состоянии [5]. Полосу D″ в литературе [6] обычно относят к sp^2-гибридизованному углероду, состоящему всего из нескольких шестиатомных колец. Интенсивность полосы D в спектре КР больше интенсивности полосы G. Средний латеральный размер углеродных частиц в данном материале, равный 5,25 нм, был оценен по соотношению интенсивностей полос D и G [7]. Это значение, коррелирует с латеральным размером, определенным из данных рентгеновской дифракции [7]. Все вышесказанное типично для разупорядоченных углеродных материалов, содержащих нанографиты, включая твердый углерод [5-7].

На рис. 1г представлены оптические спектры поглощения изучаемых материалов. В спектре образца MoS_2-NS, который получали тем же способом, что и композиционный материал MoS_2@НС, но без добавления в исходную смесь твердого углерода, отчетливо проявляются три максимума поглощения: при ~330, ~560 и ~650 нм. Этот результат согласуется с литературными данными для дисульфида молибдена [8-9]. Максимальное поглощение для образца НС зарегистрировано в ультрафиолетовой области при ~200 нм. Спектр поглощения материала MoS_2@НС содержит особенности спектров обоих образцов, что подтверждает формирование композиционной структуры.

В докладе также будет сделан обзор свойств и характеристик рассматриваемого композиционного материала полученных с помощью СЭМ-микроскопии, ЭДС-спектроскопии, РФЭС-спектроскопии, измерения удельной поверхности, кроме того будут приведены результаты электрохимических испытаний на пригодность материалов в качестве отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 23-23-00455.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V. et al. // Dig. J. Nanomater. Biostructures. 2016. V. 11. № 2. P. 435.
2. Thrower P.A., Radovic L.R. Chemistry & Physics of Carbon, Marcel Dekker Inc., NY, 1999.
3. Saurel D., Segalini J., Jauregui M., Pendashteh A., Daffos B., Simon P., Casas-Cabanas M. // Energy Storage Mater. 2019. V. 21. P. 162–173.
4. Stevens D.A., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 2001. V.148. P. A803.
5. Ferrari A.C. // Solid State Commun. 2007. V. 143. P. 47–57.
6. Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. // Carbon 1994. V. 32. P. 1523–1532.
7. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 26957–26968.
8. Gao H., Liu Y., Wang L., Zhu J., Gao S., Xia X. // Res. Chem. Intermed. 2019. V. 45. P. 3687–3703.
9. Tian L., Wu R., Liu H. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 9656–9665.

КИНЕТИКА [2+1]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ К C_{60} ГАЛОГЕНМЕТИЛКЕТОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИТЕРПЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Саттарова А.Ф., Алексеева О.Л.

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», Уфа

brux1995@mail.ru

Модификация фуллерена сегодня является важной задачей органической химии, поскольку потенциальное применение новых производных охватывает разнообразные области науки и жизни. Одним из наиболее распространенных методов селективного синтеза новых функциональных производных C_{60} является реакция Бингеля [1]. В данной работе проводилось исследование кинетики реакции Бингеля на примере взаимодействия C_{60} с галогенметилкетонами, содержащими дитерпеновый фрагмент (схема 1), синтез которых проводился по методике, описанной ранее [2].

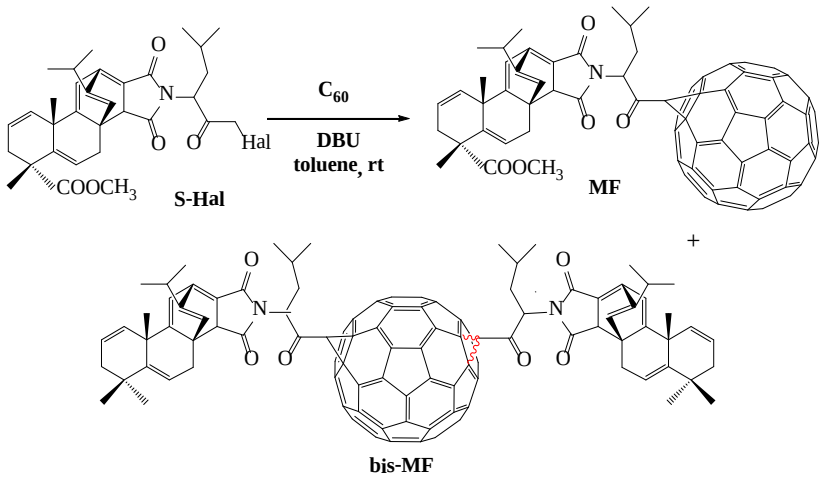


Рис.1. Схема получения продуктов функционализации фуллерена по методике Бингеля: метил 2-(1-(1f, 2f-метанофуллерен-5′-ил)-4-метил -1-оксопентан-2-ил)-12-изопропил-6, 9-диметил-1, 3-диоксогексадекагидро-3, 11-этенонафто [2, 1-e] изоиндол-6-карбоксилат (**MF**) и диметил 2, 2'-[1, 1′-(диметанофуллерен-3, 3′-ил) бис (4-метил-1-оксо-1, 2-пентандиил)] бис [6, 9-диметил-12-(1-метилэтил)-1 ,3-диоксогексадекагидро-3, 11-этенонафто [2, 1-e] изоиндол-6-карбоксилат] (**bis-MF**)

С помощью методологии ВЭЖХ, применяя метод внешнего стандарта, были получены кинетические кривые реакции при варьировании природы галогена функционализирующего субстрата (S-Hal, где Hal = F, Cl, Br или I, рис. 2). Кинетические кривые, изображенные на рисунке 2, указывают на то, что скорость реакции наибольшая при использовании хлорметилкетона и снижается в ряду Cl → Br → I.

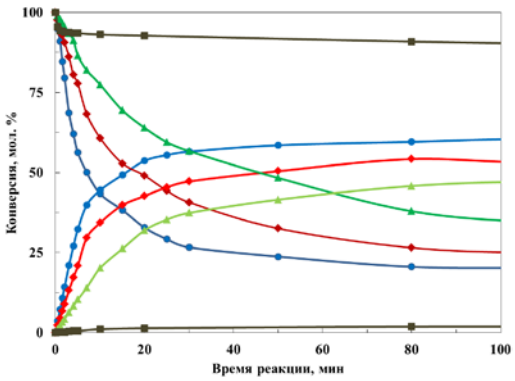


Рис.2. Кинетические кривые взаимодействия C_{60} и S-Hal, где Hal = F (серые кривые), Cl (синие кривые), Br (красные кривые), I (зеленые кривые), при T=298K

Отметим, что при использовании фторсодержащего циклопропанирующего субстрата конверсия **MF** составляет менее 3%, однако при этом происходит расходование C_{60}, что свидетельствует о наличии побочного неустановленного процесса.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались в программном пакете DIPSolver [3], позволяющем решить обратную задачу химической кинетики. Выделены три кинетически значимые и экспериментально наблюдаемые стадии для моделирования процесса, которые включают: образование моноаддукта (1), образование бисаддукта (2) и дальнейшее преобразование аддуктов в сложноразделимую смесь продуктов полиприсоединения (3), которые фиксировались только на качественном уровне. Теоретическая стадия депротонирования субстрата при помощи сильного основания (в нашем случае диазабициклоундецена (DBU)) не учитывалась, поскольку при анализе чувствительности решения системы дифференциальных уравнений показала низкие значения. Полученные результаты были сведены в таблицу.

Таблица

Сопоставление теоретических элементарных актов и кинетически значимых стадий реакции Бингеля и обнаруженные константы скорости процесса, протекающего при комнатной температуре

Теоретические элементарные стадии	Кинетически значимые стадии	k (**Cl**), л×(моль×с)$^{-1}$	k (**Br**), л×(моль×с)$^{-1}$	k (**I**), л×(моль×с)$^{-1}$
(1) **Hal-S** + DBU ↔ **Hal-S**$^-$ + DBU-H$^+$	×	-	-	-
(2) C_{60} + **Hal-S**$^-$ → **mono-MF + Hal**$^-$	(1) **A** + **B** → **D**	2.44	1.32	0.56
(3) **mono-MF** + **Hal-S**$^-$ → **bis-MF + Hal**$^-$	(2) **D** + **B** → **E**	0.73	0.53	0.29
(4) **bis-MF** + **Hal-S**$^-$ → **poly-MF + Hal**$^-$	(3) **E** + **B** → **F**	0.02	0.02	0.01
(5) **Hal**$^-$ + DBU-H$^+$ ↔ DBU + Hal-H	×	-	-	-

Анализ полученных данных позволяет заключить следующее:

1. Экспериментально наблюдаемые стадии [2+1]-циклопропанирования C_{60} по методике Бингеля включают в себя образование: (1) моноаддукта **MF**, (2) бисаддукта **bis-MF**, (3) дальнейшего преобразования аддуктов в сложноразделимую смесь продуктов полиприсоединения. Установленный механизм соответствует трехступенчатому последовательному механизму;
2. Скорость взаимодействия фуллерена с йод- и бромметилкетоном в среднем в 4 и 2 раза ниже, чем при взаимодействии C_{60} с хлорсодержащим аналогом;
3. При взаимодействии C_{60} с фторметилкетоном наблюдается наличие неустановленного на данный момент побочного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bingel C. Cyclopropanierung von Fullerenen // Chemische Berichte. 1993. V. 126. P. 1957 – 1959
2. Sakhautdinov I.M., Malikova R.N., Nugumanov T.R., Biglova Yu.N., Atangulov A.B., Yunusov M.S. Bingel cycloaddition of N-maleopimarimide-substituted amino-acid chloromethylketones to fullerene C_{60} // Chemistry of Natural Compounds. 2018. V. 54. P. 481-486
3. Пат. №2023615775 (РФ).

ОПТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ КВАРЦА И НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ KDP

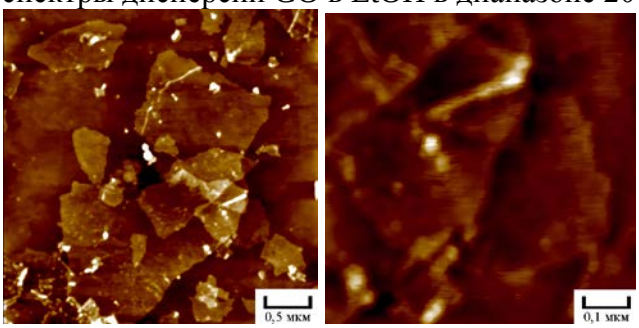
Серебров Е.И.[1], Афанасьев А.В.[1], Арсентьев С.С.[1], Беляев С.Н.[1], Белов Д.В.[1]

[1] Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики имени А.В. Гапонова-Грехова РАН, Нижний Новгород

e.serebrov@ipfran.ru

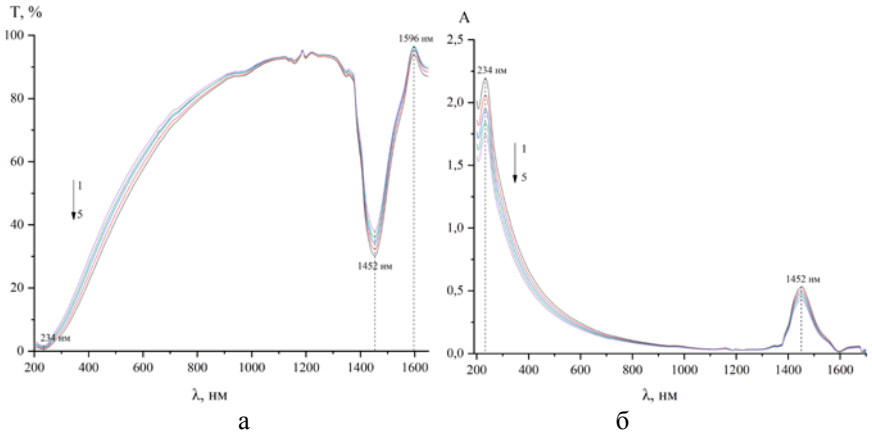
Оксид графена (GO) – это новый материал с уникальной структурой и экстраординарными свойствами. Повышенный интерес к изучению его функциональных свойств обусловлен тем, что данный материал является перспективным для многих отраслей промышленности, одним из основных предшественников материалов на основе графена и сырьем для производства графена, обладающим высоким коммерческим потенциалом. Оксид графена в различных формах может быть использован в биомедицине, фармакологии, образовании комплексов с ионами тяжелых металлов, очистке от радионуклидов, суперконденсаторах, производстве прозрачных проводящих пленок, разработке устройств для накопления и хранения энергии, производстве мембран из композиционных материалов, катализе и т.д.

Оксид графена образует стабильную дисперсию в этиловом спирте. Дисперсия GO – это суспензия нанолистов GO в растворителе. Благодаря своим гидрофильным свойствам GO легко образует стабильные коллоидные дисперсии за счет образования водородных связей между молекулами EtOH и кислородсодержащими группами. АСМ изображение дисперсии на поверхности кварца (рис. 1) указывает на наличие нанолистов с широким диапазоном размеров. Также были записаны УФ-спектры дисперсии GO в EtOH в диапазоне 200–1800 нм (рис. 2).



а б

Рис. 1. АСМ изображение нанолистов оксида графена на кварцевой подложке.



а б

Рис. 2. УФ-спектры дисперсии оксида графена в EtOH: а – спектр пропускания, б – спектр поглощения (цифрами на спектрах указан порядок разбавления дисперсии этанолом).

В ИК-спектре оксида графена (рис. 3) можно наблюдать характерные полосы поглощения, соответствующие колебаниям: гидроксильных ОН-групп, химически и физически связанной воды (3406 $см^{-1}$ и широкий пик ~3000–3500 $см^{-1}$); карбонильных групп C=O (~1730 $см^{-1}$); ароматических связей C=C (~1623 $см^{-1}$); связей C–O–H (1399 $см^{-1}$); связей C–O (~1222 $см^{-1}$ и ~1052 $см^{-1}$); эпокси-групп C–O–C (~845 $см^{-1}$).

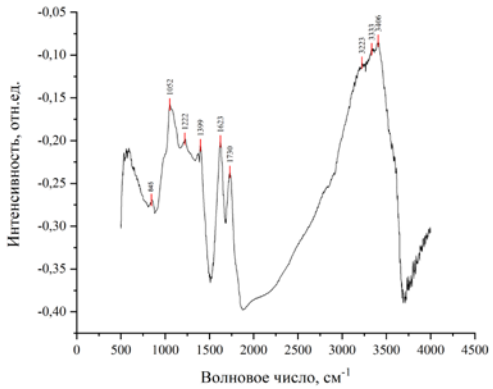


Рис. 3. ИК-спектр оксида графена.

Дигидроортофосфат калия (KDP) является важным нелинейным материалом для ряда технологических областей благодаря своим уникальным оптическим и физическим свойствам, таким как удвоение частоты, высокая эффективность нелинейного преобразования и отличные фотоэлектрические и пьезоэлектрические свойства.

Покрытия GO осаждались на подложки монокристаллов KDP и кварца из дисперсий GO в EtOH. Как показали эксперименты, полученные покрытия GO оптически прозрачны. С увеличением числа слоев оксида графена оптическое пропускание уменьшается (рис. 4). Кроме этого, в УФ-области спектра появляется характерная область поглощения около 230 нм. Характерным является тот факт, что на спектре поглощения дисперсии GO в EtOH имеется характерный максимум при той же длине волны.

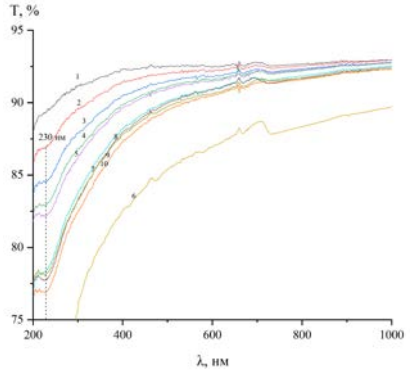


Рис. 4. Спектр пропускания кварцевой подложки в зависимости от количества нанесенных на нее слоев оксида графена (цифрами на спектрах указано количество слоев).

Результаты, полученные в данной работе, послужат основой для создания сенсоров и прозрачных тонкопленочных фотоэлектрических ячеек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ФИЦ «Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук» (проект № FFUF-2024-0038).

ЛИТЕРАТУРА

1. Belov, D.V., Belyaev, S.N. Physicochemical properties of coatings obtained from dispersions of graphene oxide and its reduced form. Russ Chem Bull 73, 814–827 (2024). https://doi.org/10.1007/s11172-024-4195-9.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сивенкова Е.В.[1], Купреенко С.Ю.[1], Савилов С.В.[1]

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

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

Для улучшения характеристик устройств хранения и накопления энергии широко используют углеродные наноструктуры в качестве электродных материалов или проводящих добавок к ним. Поэтому вызывает интерес изучение физико-химических подходов к синтезу новых углеродных материалов [1]. К примеру, в металл-ионных батареях в качестве проводящей добавки хорошо себя зарекомендовала сажа Super C65, производимая в Бельгии [1]. В рамках данной работы предпринята попытка получения электродных материалов и проводящих добавок из отходов производства микро- и нанокристаллической целлюлозы.

Одним из распространённых отходов производства целлюлозных материалов является чёрный щелок. Он получается в результате сульфатной варки (обработки водным раствором NaOH и Na_2S) древесины. Чёрный щёлок представляет собой жидкую смесь лигнина, экстрактивных веществ (натриевых солей смоляных и жирных кислот) и углеводов. Подкислением раствора и последующей фильтрацией щёлока получают лигносульфонат натрия, который, в свою очередь, может послужить сырьём для получения углеродных материалов.

В рамках данной работы получены проводящие угольные частицы из лигносульфоната натрия. Материал предоставлен кафедрой технологии бумаги и картона Санкт-Петербургской Высшей школой технологии и энергетики. Карбонизацию лигносульфоната натрия осуществили в кварцевом реакторе, в горизонтальной печи в токе азота. Отжиг материала проводили при температурах 600°C-900°C с шагом в 100°C (6 часов) и при 1000°C (12 часов) аналогично тому, как это было реализовано в [2]. Угли тщательно отмывали от солей, контролируя проводимость фильтрата кондуктометром, и сушили при температуре 80°C в течение суток.

Все полученные углеродные материалы характеризовали современными инструментальными методами: просвечивающей и сканирующей электронной микроскопией (ПЭМ и СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), низкотемпературной адсорбцией азота (НАА) и синхронным термическим анализом (СТА). Помимо этого измерили удельное электрическое сопротивление материалов с помощью стандартного четырёх-зондового метода [3] и сравнили со значениями для сажи Super C65 и активированного угля YEC-8B (Таблица 1). Показано, что уголь, полученный при отжиге лигносульфоната при 1000°C в течение 12 часов обладает наилучшей проводимостью, превосходящей свойства коммерческой сажи и угля.

Таблица 1

Удельное электрическое сопротивление углеродных материалов

Материал	ρ, Ом*см
Super C65	0,20
YEC-8B	0,26
C_{600}	12
C_{700}	0,6
C_{800}	0,24
C_{900}	0,24
C_{1000}	0,12

Углеродные материалы испытали в качестве электродных материалов и проводящих добавок в трехэлектродной ячейке в водных растворах электролитов KOH 3M, 1M Na_2SO_4 при помощи потенциостата Bio-Logic SAS VSP, и сравнили емкостные характеристики. Показано, что увеличение проводимости электродных материалов не всегда приводит к повышению

эффективности устройств хранения и накопления энергии, и подбор оптимального электролита для конкретных электродных материалов и проводящих добавок является определяющим. Тем не менее, можно сделать вывод, что угли, полученные при температурах 800 и 900°С могут найти применение в качестве электродного материала в суперконденсаторах и металл-ионных батареях благодаря микропористой структуре и высокой проводимости. А уголь, полученный при отжиге при 1000°С, может найти применение как замена саже Super C65, однако необходимо дополнительно изучить его работу с различными электролитами, в том числе и органическими.

Литература

1. Spahr, M. E., Goers, D., Leone, A., Stallone, S., & Grivei, E. (2011). Development of carbon conductive additives for advanced lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 196(7), 3404–3413.
2. Snowdon, Michael R.; Mohanty, Amar K.; Misra, Manjusri . (2014). A Study of Carbonized Lignin as an Alternative to Carbon Black. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2(5), 1257–1263.
3. ГОСТ 4668-75 Материалы углеродные. Метод измерения удельного электрического сопротивления порошка (с Изменениями N 1, 2, 3) / ГОСТ № 4668-75.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СТЕРЖНЕЙ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНА УКН/5000

Сидорова Е.В.[1], Стариченко Н.С.[1], Карпов А.П.[1] Федюшкина А.Г.[1], Бехелева Ю.В.[1], Ельчанинова В.А.[1]

[1] АО «НИИграфит», Москва

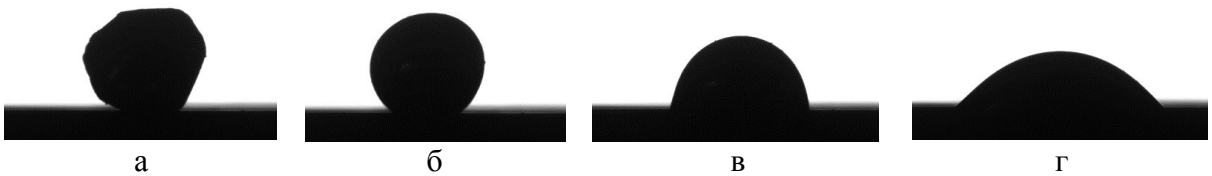
evlsidorova@rosatom.ru

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) находят широкое применение в химической промышленности, авиационной и ракетно-космической технике за счет высоких прочностных, теплофизических и физико-механических свойств. Технология изготовления композита заключается в формировании армирующего каркаса из наполнителя и заполнении его углеродной матрицей, образующейся из связующего в процессе термобработки. В роли связующего могут применяться органические смолы, нефтяные и каменноугольные пеки с различной температурой размягчения. В качестве наполнителя используют углеродные волокна (УВ) на основе вискозных или полиакрилонитрильных (ПАН) волокон. Для максимального наполнения матрицы композита наполнителем из исходного волокна формируют жесткие стержни, из которых изготавливают каркас различной пространственной структуры. Полученные таким образом полуфабрикаты подвергают последовательным процессам пропитки пеком и высокотемпературной обработки до достижения требуемых эксплуатационных свойств. Прочностные характеристики УУКМ закладываются как свойствами сырьевых материалов, так и эффективностью взаимодействия компонентов.

На этапе пропитки каркаса из углеродных стержней важными показателями являются вязкость пека, его смачивающая способность, а также свойства поверхности УВ, что определяет интенсивность адгезионного взаимодействия связующего и поверхности наполнителя. Смачивающая способность пека зависит от температуры и его компонентного состава [1], смачиваемость волокна обусловлена наличием дефектов и функциональных групп на поверхности, что закладывается свойствами сырья, а также технологией изготовления. При изготовлении стержней из УВ применяют олигомеры или водорастворимые полимеры, такие как поливиниловый спирт (ПВС), эпоксидные смолы, выступающие в роли аппрета и вносящие значительный вклад в смачиваемость наполнителя и его совместимость с матрицей [2].

Цель данной работы - исследование зависимости смачиваемости УВ пеком от технологии производства и предварительной обработки аппретом.

Для двух образцов углеродных стержней диаметром 1,7-1,21 мм на основе углеродного волокна УКН/5000 по ГОСТ 28008 (образец 1) и УКН/5000 на основе нового ПАН-прекурсора производства ООО «Алабуга-волокно» (образец 2) проводили измерение краевого угла смачивания (θ) по методу лежащей капли. Оба образца подвергались предварительной обработке аппретом – ПВС. В качестве твердой поверхности выступает стержень, закрепленный на углеродной подложке, жидкая фаза – сферическая частица среднетемпературного пека марки А по ГОСТ 10200. Нагрев подложки проводили в диапазоне температур от 60 до 150 °С в среде аргона для предотвращения окисления пека. В ходе испытаний фиксировали изменение формы частицы пека, определяли температуру начала смачивания ($Т_{нс}$), при которой краевой угол смачивания равен 90 С и минимальный краевой угол смачивания при температуре 150 °С, что соответствует минимальной вязкости пека. Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рисунках 1-2.



а б в г

Рис. 1 – Форма капли при температуре 60 °С (а); 80 °С (б); 90 °С (в); 150 °С (г)

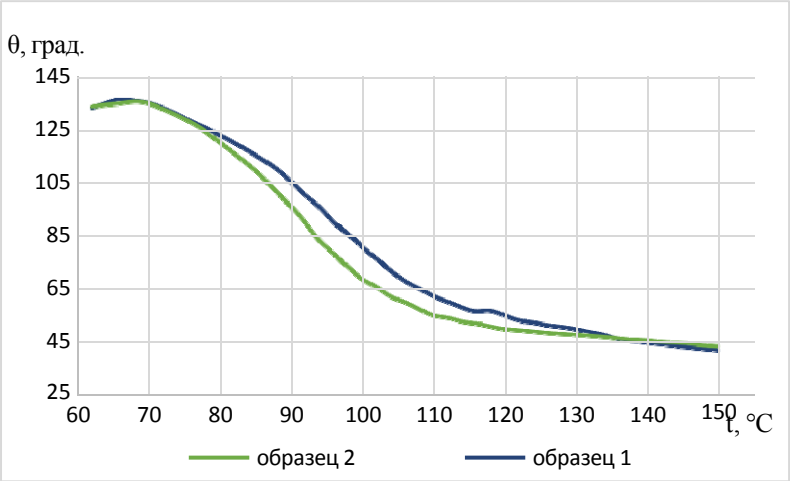


Рис. 2. – Зависимость краевого угла смачивания от температуры

Таблица 1

Результаты исследований

Образец	Температура начала смачивания, С	Минимальный краевой угол смачивания, град.	Эффективная энергия активации, кДж/(моль*К) (начало смачивания)	Эффективная энергия активации, кДж/(моль*К) (минимальная вязкость пека)
1	90,6	40,31	34,3	10,4
2	90,4	41,84	36,0	7,4

Характер политермы смачиваемости (рисунок 2) связан с последовательным изменением твердого, пластического, вязко-текучего и жидкоподвижного состояния пека. В координатах Аррениуса (lnθ – 1/T) для реакции 1-ого порядка политерма смачиваемости преобразуется в ломанную линию с перегибами при температурах близких к 70, 90 и 120 °С. Точки перегибов соответствуют температуре размягчения (70 °С), температуре начала смачивания (90 °С) и температуре порядка 120°С, после которой происходит замедление изменения краевого угла смачивания и начинается пропитка стержня.

Для областей вязко-текучего и жидкоподвижного состояния были рассчитаны эффективные энергии активации ($E_{эф}$), характеризующие интенсивность протекания процесса. В начале смачивания лимитирующая стадия – хемосорбция между пеком и волокном, что обусловлено адсорбцией реагентов на поверхности стержня, их химическим превращение и десорбцией новых соединений. Здесь решающую роль играет наличие функциональных групп как в пеке, так и на твердой поверхности. Поскольку оба образца показывают близкие значения $E_{эф}$, можно предположить, что химия поверхности их также схожа. При минимальной вязкости низкие значения $E_{эф}$ свидетельствуют об интенсификации процесса пропитки стержней, при этом диффузионные процессы превалируют над химическими.

Таким образом, модификация поверхности органическим аппретом нивелирует вклад дефектов поверхности, вносимых на стадии производства волокон и подбор аппрета, совместимого с материалом матрицы является важным фактором, определяющим взаимодействие наполнителя и связующего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Островский В.С., Стариченко Н.С. Каменноугольные пеки как связующее для углеродных материалов // Кокс и химия. 2016. № 4. С. 30-33.

2. Петрова Г.Н., Бейдер Э. Я. Разработка и исследование аппретирующих составов для термопластичных углепластиков // Труды ВИАМ: электрон. Науч.-технич.журн. 2016. №12. Ст. 9 URL: http://viam-works.ru/ru (дата обращения: 28.08.2024)

БЕСКИСЛОРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

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

[1] АО «НИИграфит» имени С.Е. Вяткина, Москва
[2] ФГУП «ВНИИТС», Москва

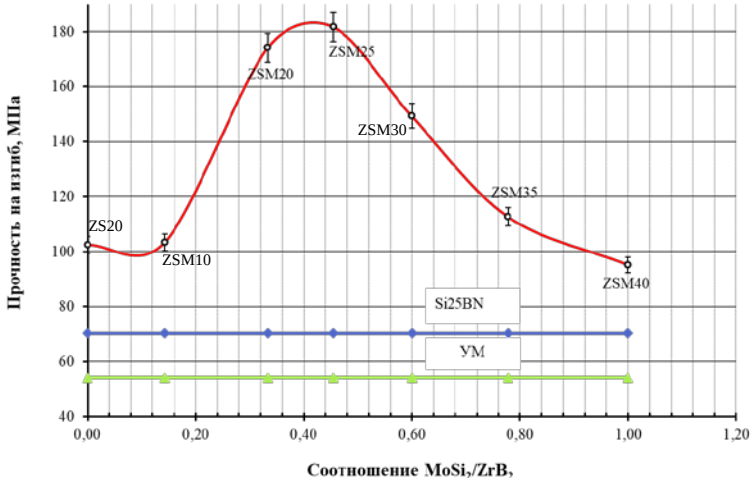
DYSinitsyn@rosatom.ru

В связи с постоянно возрастающими требованиями к элементам конструкций авиационной техники, эксплуатируемых одновременно в условиях механического износа и сверхвысоких температур необходимо применение износостойких антиокислительных покрытий. [1, 2].

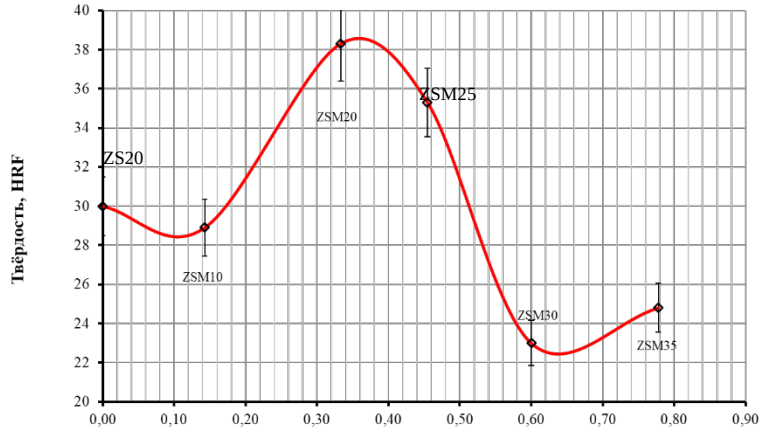
Наиболее перспективны бескислородные покрытия из ультравысокотемпературной керамики (УВТК) на основе ZrB_2 – SiC [3]. Такими покрытиями являются квазитройные системы ZrB_2 – $MoSi_2$ – SiC, где содержание SiC постоянно (20 масс. %), а содержание ZrB_2 и $MoSi_2$ меняется.

В работе исследован диапазон составов с содержанием ZrB_2 (40 – 80) масс. % и $MoSi_2$ (0 – 40) масс. %, нанесенных из суспензии на поверхность углеродного материала (УМ) и далее просилицированных.

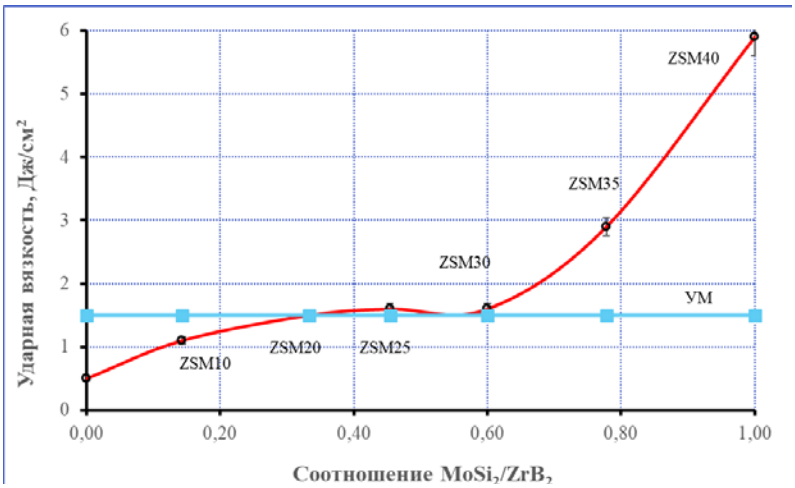
Определены механические (прочность на изгиб, твёрдость, ударная вязкость) и теплофизические (теплопроводность, температуропроводность) характеристики. Установлено, что зависимости указанных выше свойств от соотношения $MoSi_2/ZrB_2$ в покрытии носит экстремальный характер со слабовыраженным максимумом для состава с содержанием $MoSi_2$ 25 масс. %.



а



б



в

Рис. 1 Зависимость прочности на изгиб (а); твердости (б); ударной вязкости (в) от соотношения $MoSi_2/ZrB_2$ в покрытии

По результатам испытаний на плазменном пистолете и в высокотемпературной печи в среде стоячего воздуха при 1100 – 1500 °С выяснено, что наименьшими показателями изменения массы на единицу площади ($\Delta m/S$, мг/мм^2) характеризуются образцы с содержанием 20 и 25 масс. % $MoSi_2$ в покрытии ($MoSi_2/ZrB_2$ = 0,33 – 0,45) ($\Delta m/S$ = 0,0114 мг/мм^2 и 0,0108 мг/мм^2 для составов с 20 и 25 масс. % $MoSi_2$ соответственно). Скорость окисления для образца с 20 масс. % $MoSi_2$ составила 0,0011 (мг/(мм^2·с). Результаты испытаний на жаростойкость коррелируют с рассчитанным на основе экспериментально измеренных физико-механических характеристик коэффициентом термостойкости [4].

По результатам стендовых испытаний в ИПМех имени Ишлинского установлено, что образец выдерживает 270 с при температуре выше 1850 °С, в том числе 20 с при температуре выше 2000 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.Zhang, K. Li,X. Shi et.al. Effect of vacuum thermal cyclic exposures on the carbon/carbon composites // Vacuum. 2015. Vol.122. P.236–242.
2. Zmij V., Rudenkyi S., Shepelev A. et. al. Complex Protective Coatings for Graphite and Carbon-Carbon Composite Materials // Materials Sciences and Applications. 2015. Vol. 6. P. 879–888.
3. Zhang M., Ren X., Zhang M. et.al. Preparation of ZrB_2–$MoSi_2$ high oxygen resistant coating using nonequilibrium state powders by self-propagating high-temperature synthesis // Journal of Advanced Ceramics. 2021. Vol. 10. P. 1011–1024.
4. Kingery W.D. Factors affecting of thermal stress resistance ceramic materials // American Ceramic Soc. 1955. Vol. 38. P. 3–15.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА И ЕГО КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ ДИОКСИДА АЗОТА

Смагулова А.Р., Баннов А.Г.
Научный руководитель - А.Г. Баннов, д.х.н.

Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск,

arina_smagulova@bk.ru

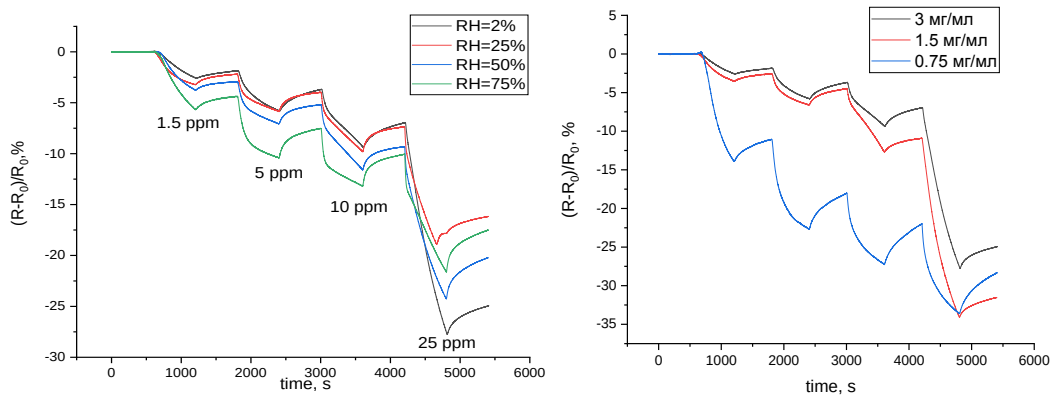
В данной работе исследовано применение нановолокнистого углерода (НВУ), а также композитов на основе НВУ в качестве активного материала газовых сенсоров диоксида азота.

Стремительное развитие промышленности привело к увеличению выбросов одного из самых вредных загрязнителей воздуха – диоксида азота. Даже самые малые концентрации этого газа являются разрушительными как для человека, так и для окружающей среды [1]. Одно из решений данной экологической проблемы заключается в контроле окружающей среды путем создания газовых сенсоров, которые определяют наличие и концентрацию газов в воздухе. С другой стороны, применение подобных материалов в качестве газовых сенсоров является экономически эффективным, поскольку основным вопросом промышленного использования подобных материалов является нахождение высокомаржинальных областей применения. Нановолокнистый углерод, получаемый каталитическим пиролизом метана, является перспективным материалом для подобных приложений.

Были изготовлены хеморезистивные газовые сенсоры, в качестве активного материала которых использовались углеродные нановолокна со структурой вложенных конусов и их композиты, нанесенные на подложку капельным методом (drop casting). Помимо этого, были получены и гибридные материалы, где кроме НВУ использовался восстановленный оксид графита в качестве второго компонента (был синтезированный методом Хаммерса [2] и восстановлен термически). Углеродные нановолокна были получены методом каталитического разложения метана. Суспензию готовили диспергированием в 10 мл раствора этанола в ультразвуковой ванне в течение 50 мин. При нанесении капель на нагретую (80 °C) подложку образовывалась пленка (5 × 5 мм), частично закрывающая медные контакты.

Свойства сенсоров изменялись в зависимости от концентрации УНВ и соотношения УНВ и композитного материала при подаче газа-аналита (диоксида азота) в диапазоне от 1 до 25 ppm с различными значениями относительной влажности воздуха при комнатной температуре (25±1°C).

Улучшение сенсорных характеристик было связано с ростом относительной влажности, который приводил к повышению концентрации носителей заряда [3]. Отклик композитного сенсора оказался максимальным при соотношении УНВ к оксиду графита равном 1:1 при 2% относительной влажности воздуха.



а б

Рис. 1 – Данные тестирования сенсора NO_2 на базе УНВ при различной относительной влажности воздуха (25±1°C) (а); данные тестирования трех сенсоров NO_2 с различной концентрацией УНВ, нанесенных на подложку, при 2% относительной влажности воздуха (25±1°C) (б)

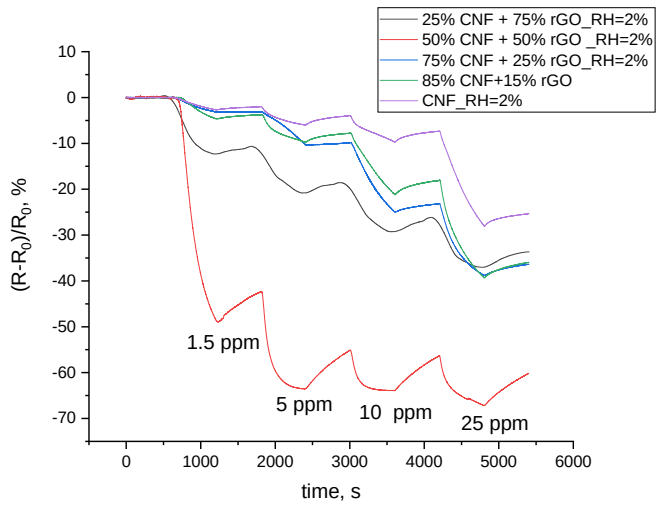


Рис. 2 – Данные тестирования композитного сенсора NO_2 на базе УНВ и восстановленного оксида графита при различной относительной влажности воздуха и сенсора на базе УНВ при 2% относительной влажности воздуха (25±1°C)

В результате исследований установлено, что важным условием для детектирования диоксида азота является влияние относительной влажности воздуха на чувствительность УНВ. Также на отклик сенсоров влияет концентрация активного вещества и содержание компонентов композитного материала. Полученные экспериментально данные сведетельстуют о том, что композит на базе НВУ и восстановленного оксида графита показывает более качественные результаты (относительную чувствительность $\Delta R/R_0$), чем сенсор на основе чистого НВУ.

Работа была выполнена Государственного задания Министерства науки и высшего образования России (FSUN-2023-0008).

Литература

1. Costa, S.; Ferreira, J.; Silveira, C.; Costa, C.; Lopes, D.; Relvas, H.; Borrego, C.; Roebeling, P.; Miranda, A.I.; Paulo Teixeira, J. Integrating health on air quality assessment. Review report on health risks of two major European outdoor air pollutants: PM and NO_2. J. Toxicol. Environ. Health Part B. 2014. P. 307–340.
2. Hirata M., Gotou T., Horiuchi S. Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles // Carbon. 2004. P. 2929-2937.
3. Bannov A.G. et al. Carbon nanofibers synthesized at different pressures for detection of NO_2 at room temperature// Chemosensors. 2023. P. 381.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО И БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНОГО КАУЧУКОВ С ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ ДЛЯ МЕЖОБКЛАДОЧНОГО МАТЕРИАЛА ГИБКИХ ПЕРЕМЕННЫХ ЕМКОСТЕЙ

Смирнов А.В.[1], Терентьев А.А.[1], Баласанян С.А.[2], Егоров Е.Н., Кольцов Н.И., Васильев С.А.

[1] Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, город Чебоксары
[2] НИЯУ МИФИ, город Москва

fizteh12@yandex.ru

Целью данной работы был подбор состава материала, синтез и исследование гибко-упругих материалов на основе искусственных каучуков и технического углерода, которые обладают хорошими диэлектрическими свойствами, пригодных в качестве межобкладочных слоев переменных электрических емкостей

Подложку изготавливали на основе трёх резиновых смесей. Первая резиновая смесь - $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$–$(-CH_2-CH(CN)-)_m$, содержала бутадиен-нитрильный каучук БНКС-28АМН (100,0 мас. ч.), вулканизующий агент – серу (1,5 мас. ч.), ускоритель вулканизации – N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (0,7 мас. ч.), активаторы вулканизации – оксид цинка (3,0 мас. ч.) и стеариновую кислоту (1,0 мас. ч.), активный наполнитель (при введении активного наполнителя в резиновую смесь образуются дополнительные связи «наполнитель–наполнитель» и «каучук–наполнитель») – технический углерод П 324 (40,0 мас. ч.).

Вторая резиновая смесь - $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_s$–$(-CH_2-C(CH_3)-C_6H_5-)_p$, содержала бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30АРК (100,0 мас. ч.), вулканизующий агент – серу (1,75 мас. ч.), ускоритель вулканизации – N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (1,0 мас. ч.), активаторы вулканизации – оксид цинка (3,0 мас. ч.), стеариновую кислоту (1,0 мас. ч.) и активный наполнитель (при введении активного наполнителя в резиновую смесь образуются дополнительные связи «наполнитель–наполнитель» и «каучук–наполнитель») – технический углерод П 324 (50,0 мас. ч.).

Обе резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре поверхности валков 60-70 °С в течение 25 мин. Затем их вулканизовали при температуре 150 °С и давлении 18,2 МПа в течение 20 мин в вулканизационном прессе типа P-V-100-3RT-2-PCD с получением листов резины толщиной от 0,3 до 1,5 мм.

За счет наличия ненасыщенных фенильных C_6H_5-радикалов в боковой цепи бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30АРК и большего количества технического углерода П 324, вторая резина обладает большей проводимостью и меньшим электрическим сопротивлением, чем первая резина.

Если в качестве электродов использовать медь, то в ходе эксплуатации происходит окисление пленок меди на вторую резину. Напыление пленок производилось методом терморезистивного осаждения в вакууме. Катализатором окисления меди в закись и последующую окись, являются Пи-электроны фенильных радикалов, при этом отмечено, что происходит визуально изменение цвета этих электродов через зеленый в черный цвет в ходе эксплуатации. Электроды нанесенные на первую резину, остаются практически неизменными. При этом за счет окисления медных электродов на второй резине, происходит увеличение сопротивления, но незначительное. Хотя и происходит увеличение сопротивление, оно не удовлетворяет требованиям емкостных свойств. Переходим к следующему эксперименту, а именно нанесению диоксида титана. Сам TiO2 является диэлектриком с ε=100, поэтому при нанесении его на поверхность первой и второй резины, соответственно происходит увеличение удельного сопротивления как первой, так и второй резины.

При этом отмечено, что для первой резины как естественно удельное сопротивление будет выше, чем в случае, когда в качестве электродов использовалась медь. Диэлектрическая

проницаемость для второй резины возрастает за счет высокого электрического сопротивления и высокой диэлектрической проницаемости TiO_2.

Стоит отметить, что значения емкостей для наилучших образцов полярного каучука без технического углерода составило ~ 50 пкФ, полярного каучука с техническим углеродом составил ~ 1500 пкФ (с серебряными обкладками и обкладками из композитов Ag/Cu). При этом при нанесении TiO2 на неполярный каучук с техническим углеродом, с первоначально объемно-резистивными свойствами, появляются емкостные свойства (емкость для наилучших образцов составила ~ 4200 пкФ). В то же время чувствительность (то есть отношение емкости при приложенной массе к емкости образца без массы) для полярной резины с нанесением TiO2 значительно выше, чем для образцов неполярной резины с TiO2.

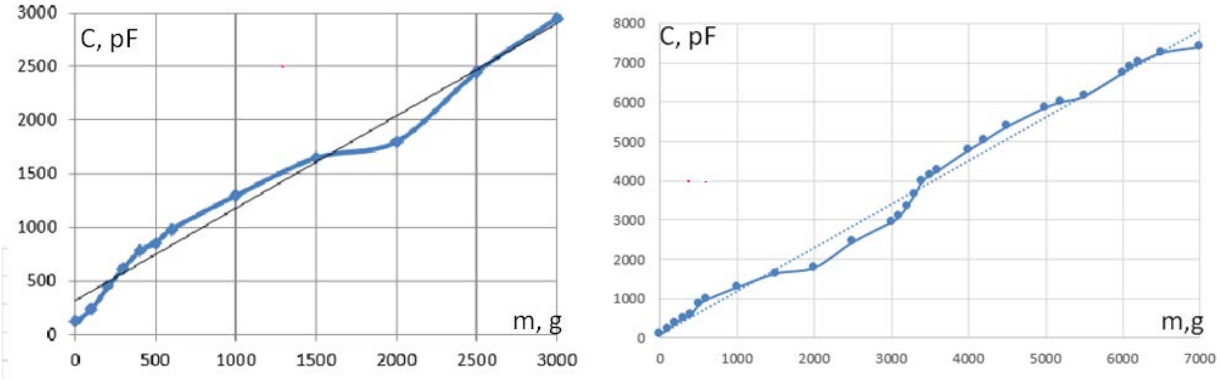


Рис. 1. Зависимость емкости от приложенной массы для резины с механически нанесенным TiO2, неполярной (слева), полярной (справа)

Рассмотрим случай нанотрубок (УНТ), обладающих металлической проводимостью (R~ 1Ом на кв.). При нанесении их в качестве пленочных электродов на первый тип резины, происходит значительное увеличение электрической емкости (на 4 порядка !) и для ряда образцов она достигала значений ~ 120 мкФ (рис.2).



Рис.2. Показания LC-тестера Т7 для образцы полярной углеродистой резины с нанесением электродов из УНТ

Таким образом, бутадиен-нитрильный каучук с наполнением технического углерода с последующим нанесением пленочных проводящих электродов обладает емкостными свойства, и напротив, неполярный каучук, за счет Пи-делокализованных электронов радикала фенильной группы обладает объемно-резистивными свойствами. Причем, электрическая емкость для случая полярной резины с наполнением его техническим углеродом на порядок больше, чем без технического углерода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-29-10211, проект «Разработка системы дистанционного контроля давления в автомобильных шинах».

ГАЗОСЕНСОРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ Cu_xO/ЛЦУ И ИХ НЕЙРОСЕТЕВЫЕ МОДЕЛИ

Смирнов А.В.[1], Абруков В.С.[1], Фирсов Д.А.[1], Баласанян С.А.[2], Ануфриева Д.А.[1], Петрова Д.В.[1], Иваницкий А.Ю.[1]

[1] Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, город Чебоксары
[2] НИЯУ МИФИ, город Москва

fizteh12@yandex.ru

Исследование газосенсорных свойств композитов на основе пленок оксида меди является актуальной научной задачей, направленной на раскрытие потенциала этого материала в области детекции газов.

Современные технологии требуют высокой чувствительности и надежности газовых сенсоров. В промышленности газовые сенсоры используются для контроля процессов производства и обнаружения утечек газов. В медицине газовые сенсоры играют важную роль в диагностике и мониторинге. Они могут использоваться для обнаружения изменений концентрации газов в выдыхаемом воздухе, что может свидетельствовать о различных заболеваниях пациентов, таких как диабет или проблемы с дыханием. Газовые сенсоры применяются в экологических исследованиях для мониторинга качества воздуха.

Пленки оксида меди обладают уникальными электрохимическими, структурными и электронными свойствами, что делает их перспективным материалом для создания высокочувствительных газовых сенсоров. Одним из главных преимуществ оксида меди для использования в газовых сенсорах является его высокая чувствительность и селективность к таким газам, как угарный газ, аммиак и водород [1].

Цель настоящей работы заключалось в разработке технологий синтеза тонких пленок оксида меди методом терморезистивного вакуумного напыления, композитов из них и из пленок линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) в sp1-состоянии, осаждаемых ионно-плазменным методом [2], а также в разработке нейросетевых моделей [3] свойств и характеристик полученных композитов

В экспериментах исследовались газочувствительные свойства на пары спиртов (этанола, метанола), измерялись их температурные зависимости для определения энергии активации, оптические ширины запрещенной зоны, удельные поверхностные сопротивления.

На основе полученных экспериментальных данных с помощью аналитической платформы Deductor (www.basegroup.ru) создавались нейросетевые модели, позволяющие обобщать полученные экспериментальные результаты на принципиально новом уровне, проводить их анализ и моделирование, прогнозировать параметры газочувствительности для различных технологий синтеза композитов. На рис. 1 представлены зависимости газочувствительности полученных композитов от концентрации паров этанола (или метанола). Под газочувствительностью понимается величина: $S=((Rg/Ra)-1)*100\%$, где Rg – электрическое сопротивление в максимуме насыщения (максимальный сигнал) , Ra-начальное электрическое сопротивление пленок.

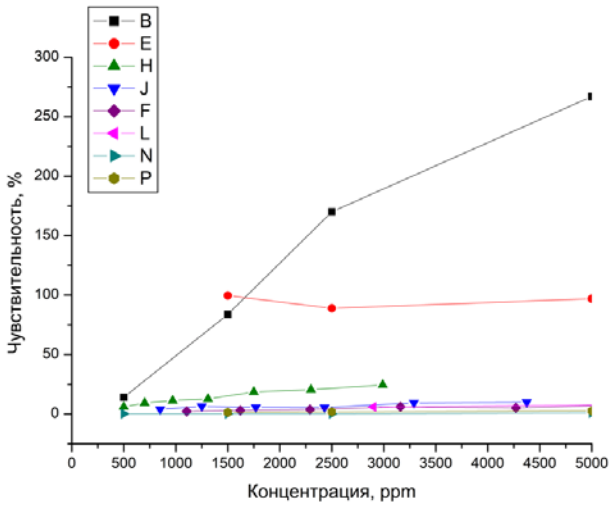


Рисунок 1. Зависимость чувствительности композита от концентрации паров: B - 2-CuO на метанол при 150ºC; E - 2-CuO+ЛЦУ на метанол при 150ºC; H - 2-CuO+ЛЦУ на этанол при 117ºC; J - 2-CuO+ЛЦУ на метанол при 117ºC; F- 3-CuO+ЛЦУ на этанол при 117ºC; L - 4-Cu_2O на метанол при 117ºC; N - 2-CuO на метанол при 20ºC; P-2-CuO+ЛЦУ на метанол при 20^0C.

Цифры перед наименованием пленки показывает: размер первоначальных медных гранул для распыления, 4 на 4 мм (2 серия), 2 на 2 мм (3 серия), 2 на 1 мм (4 серия).

На рис. 2 показан экран нейросетевого калькулятора для прогнозирования чувствительности.

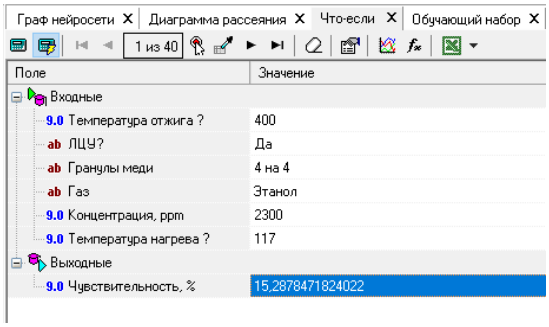


Рисунок 2. Прогнозирование чувствительности еще не исследуемого образца CuO+LCC в парах этанола

Данный нейросетевой калькулятор позволяет мгновенно определять чувствительность, в зависимости от изменения значений любого из входных факторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта «Наука молодых» и гранта на проведение исследований научными школами ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н. Ульянова»

ЛИТЕРАТУРА

1. Rydosz A. The Use of Copper Oxide Thin Films in Gas-Sensing Applications / A. Rydosz // Multidisciplinary Digital Publishing Institute. - 2018. - Vol. 8. - P. 425
2. Application of linear chain carbon films for sensitive elements of humidity sensors / A. V. Smirnov, V. S. Abrukov, P. S. Platonov [et al.] // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. – 2023. – Vol. 16, No. S3.1. – P. 144-150. – DOI 10.18721/JPM.163.126.],
3. Абруков, В. С. Нейросетевые модели фотосенсоров на основе тонких пленок / В. С. Абруков, А. В. Смирнов // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2015. – № 19(183). – С. 61-68. – DOI 10.15518/isjaee.2015.19.008.]

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХОГФ ГРАФЕНА И ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ САЖИ

Смовж Д.В.[1,2], Богомолова А.И.[1,2], Баннов А.Г.[3]

[1] Институт теплофизики им.С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
[2] Новосибирский государственный университет, Новосибирск
[3] Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

smovzh@itp.nsc.ru

Графен и его производные являются перспективными материалами для сенсорных систем [1], их уникальность обусловлена размещением всех атомов решетки на поверхности, что приводит к экстремально высокой чувствительности [2]. Механизмы взаимодействия графитоподобных наноматериалов с газовыми компонентами зависят от их степени кристалличности, гибридизации и функционализации. Идеальный графеновый слой является слабо поглощающим материалом, однако наличие примесей на поверхности и дефектов в структуре может существенно изменять энергию взаимодействия с газовыми молекулами. Хеморезистивные свойства таких систем могут зависеть как от поверхностной модификации, так и от внедрения компонент в межслоевое пространство[3]. В однослойных графеновых структурах, получаемых механическим отщеплением или более мануфактурными методами химического осаждения из газовой фазы, поглощение донорного или акцепторного к электронам газа приводит к инжекции носителей заряда и изменению их подвижности. При этом эффект связанный с изменения плотности носителей заряда является доминирующим [2]. Среди методов функционализации графеновых покрытий можно отметить композиты с полимерами, часто являющимися остаточными примесями в процессах переноса, и покрытие графена ноночастицами металлов и оксидов.

В отличие от графена углеродная сажа являясь хорошим сорбентом, не имеет собственной кристаллической структуры, что осложняет задачу детектирования изменения состояния наночастиц (сажевых глобул) при взаимодействии с различными атмосферами. Тем не менее, различные типы саж, получаемых искровым разрядом, сжиганием в пламени, химическим осаждением были испытаны на резистивную чувствительность к различным атмосферам и температурам. Показано, что резистивный отклик на компоненты атмосферы и температуру, существенно зависит от степени графитизации, соотношения графитового sp^2 и алмазного sp^3 углерода и наличия примесей [4]. Проводимость сажевых композитов зависит от степени графитизации [5] и основана на формировании проводящих каналов в композитах, при превышении порога перколяции [6].

В работе экспериментально исследованы сенсорные свойства композитных материалов на основе графена, синтезированного методом химического осаждения, и углеродной сажи, полученной электродуговым распылением графитовых электродов и электродов с добавками олова, марганца, алюминия. В данном композите графеновая пленка играет роль проводящего подслоя, а нанесенная на его поверхность углеродная сажа – чувствительного слоя. В работе представлен анализ параметров исследуемых структур и обсуждены механизмы взаимодействия компонент в композите.

Синтез графена проводился методом термического осаждения из газовой фазы. В качестве подложек для графеновых чипов использовались монокристаллические пластины кремния толщиной 300 микрон и ориентацией 100, с естественным оксидными слоем 5 нм. Перенос графена, выращенного на медной подложке, производился через жидкость, травление подложки производилось в персульфате аммония ($(NH_4)_2S_2O_8$ с концентрацией 0,044 г/моль). Нанесение контактов на графеновый чип производилось методом магнетронного напыления, с использованием маски, последовательно наносились слои титана 1 нм и меди 200 нм. Электродуговой синтез сажи осуществлялся в среде гелия при давлении 25 торр, при токе разряда

100 А. В качестве распыляемого анода использовался графитовый стержень (чистота 99,99, плотность 1.8 г/см3) диаметром 7 мм. При синтезе композитов в аноде изготавливали отверстие по оси (диаметр 4,2 мм), которое заполнялось металл-графитовым порошком в заданном весовом соотношении. Пленки сажи получали методом аэрозольного напыления электродуговой сажи на графеновый чип. Использовался аэрограф HD-119. Суспензия из 10 мг сажи и 10 мл этилового спирта диспергировалась в ультразвуковой ванне УЗВ3/200 мощностью 85 Вт при частоте 22 кГц в течение 20 минут. Плёнка, частично покрывавшая медные контакты, наносилась на предварительно разогретую до 60 ℃ подложку с использованием маски. Схема установки для детектирования содержания газов в воздухе подробно описана в работе [7].

Исследование сенсорных свойств графен-сажевых композитов проводились на смесях синтетического воздуха с содержанием 10-40 ppm диоксида азота. Использовалась чистая углеродная сажа и композиты, содержащие 6 масс.% наночастиц металла (Mn, Sn, Al). Показано, что сенсорный отклик ΔR для композитов графен-сажа достигает 50% и зависит от типа наночастиц в сажевом композите. Полученные графен-сажевые композиты имеют низкое сопротивление, соответствующее сопротивлению графена и высокий отклик, соответствующий электродуговой саже.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, грант № 24-19-00357 (https://rscf.ru/project/24-19-00357/).

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang S. et al. Machine learning-enabled smart gas sensing platform for identification of industrial gases //Advanced Intelligent Systems. – 2022. – Т. 4. – №. 4. – С. 2200016.
2. Schedin F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene //Nature materials. – 2007. – Т. 6. – №. 9. – С. 652-655.
3. Zhang Y., He Y. Micro-structure of graphite-intercalated tin oxide and its influence on SnO 2-based gas sensors //Frontiers of Materials Science in China. – 2007. – Т. 1. – С. 297-303.
4. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon //Physical review B. – 2000. – Т. 61. – №. 20. – С. 14095.
5. Zaikovskii A. V., Novopashin S. A. Electroconductive and magnetic properties of pure carbon soot produced in arc discharge: Regimes of various buffer gas pressure //physica status solidi (a). – 2017. – Т. 214. – №. 10. – С. 1700142.
6. Kirkpatrick S. Review of modern physics //Percolation and conduction. – 1973. – Т. 45. – С. 574e88.
7. Bannov A. G. et al. Room-temperature NO2 gas sensors based on granulated carbon nanofiber material //Chemosensors. – 2022. – Т. 10. – №. 12. – С. 525.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИНВЕРТИРОВАННОГО АЛМАЗНОГО ОПАЛА

Совык Д.Н.[1], Крылов Ю.М.[1], Савин С.С.[3], Рунина К.И.[2], Мартьянов А.К.[1], Федотов П.В.[1], Масалов В.М.[4], Большаков А.П.[1], Ральченко В.Г.[1]

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

sovyk@nsc.gpi.ru

Опалоподобные фотонные кристаллы (ФК) – среды, в которых показатель преломления света модулируется трёхмерной гранецентрированной кубической структурой из сферических частиц (прямые опалы) или сферических пустот (инвертированные опалы), чей период сопоставим с длиной волны фотонов УФ, видимого или ИК диапазона. ФК способны эффективно разделять световые потоки, в том числе в квантовых компьютерах. Алмаз является интересным материалом для создания ФК видимого диапазона благодаря большому показателю преломления (n=2,4) и чрезвычайно широкому окну оптической прозрачности, обладая также высокой радиационной стойкостью. Также, в алмазе, имеются квантово стабильные при комнатной температуре центры окраски (азот-вакансия, кремний-вакансия и т.д.), что позволяет использовать алмаз для создания квантовых устройств. ФК из нанокристаллического алмаза (НКА) ранее были получены темплатным синтезом при осаждении алмаза из газовой фазы. Темплатом/матрицей выступал тогда синтетический опал, получаемый самосборкой из монодисперсных частиц SiO_2 [1,2] или его обратная реплика – инвертированный Si опал [2]. Сильное Релеевское рассеяние и поглощение света на границах зёрен на практике делает непригодными ФК из НКА. Первый шаг в получении монокристального ФК был сделан нами ранее [3] и был основан на эпитаксиальном прорастании алмаза методом плазмохимического осаждения сквозь поры в лежащем на алмазной подложке монослое опала. Данный доклад посвящён развитию этого подхода – синтезу инвертированного алмазного опала из монокристаллического алмаза (Рис. 1).

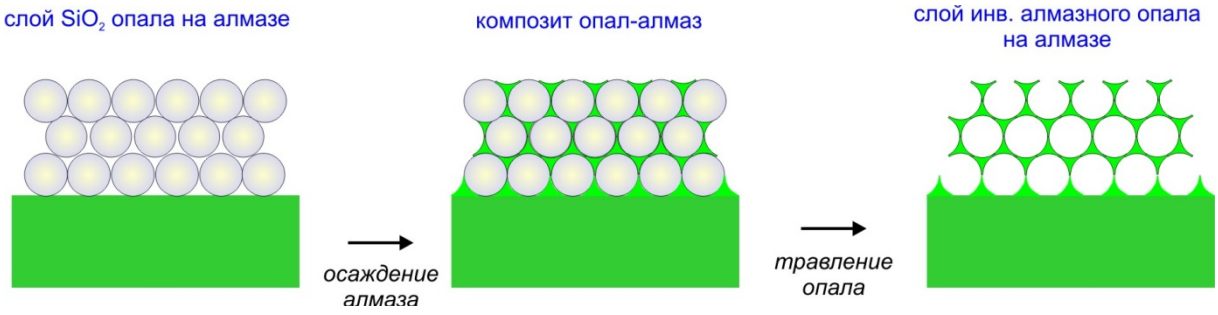


Рис. 1. Схема получения инвертированного алмазного опала путем гомоэпитаксии на монокристалле алмаза сквозь поры в SiO_2 опаловой пленке.

Опаловые пленки толщиной (от 5 до 6 монослоев) наносили из суспензии монодисперсных сферических частиц SiO_2 размерами около 240 нм на подложки монокристаллов HPHT алмаза с ориентацией (100). Эпитаксиальный рост алмаза проводили в СВЧ-плазмохимическом реакторе ARDIS-100 (ООО Оптосистемы) при условиях: мощность СВЧ магнетрона 3,6 кВт, давление 75 Торр, температура подложки около 840°C, концентрация метана 10% и кислорода 2% в смеси с водородом. Структура образцов опаловых слоев, и полученных алмазных структур охарактеризованы сканирующей электронной микроскопией и Рамановской спектроскопией.

Измерены спектры оптического отражения и пропускания при нормальном падении света. Длина волны Брэгговского максимума, измеренная экспериментально по спектрам отражения, сопоставлена с длиной волны $\lambda_{max(111)}$ по формуле Брэгга (1) для ФК:

$$\lambda_{\max(111)} = 2d_{111} \cdot \sqrt{\varepsilon_{eff} - \sin^2 \theta} \qquad (1)$$

где d_{111}=0.816 D – период решётки опала со структурой ГЦК и ориентацией (111), состоящей из шаров диаметром D, ε_{eff} – эффективная диэлектрическая проницаемость ФК, θ – угол падения света (0° при нормальном падении). Экспериментально измеренное значение $\lambda_{max(111)}$ = 510 нм при θ=0° темплата близка к теоретической по формуле (1) $\lambda_{max(111)}$ = 503 нм.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-12-00403.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, et al. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths // Science. 1998. Vol. 282, P. 897-901.
2. В.Г. Ральченко, Д.Н. Совык, А.П. Большаков и др. Получение прямых и обратных опаловых матриц из алмаза методом осаждения из газовой фазы // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, вып. 6, С. 1069-1071.
3. B. Dai, G. Shu, V. Ralchenko et al. 2D inverse periodic opal structures in single crystal diamond with incorporated silicon-vacancy color centers // Diamond and Related Materials. 2017. Vol. 73, P. 204–209.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АКТИВАЦИИ K_2CO_3 РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

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

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

e-mail: o.solovtsova@phyche.ac.ru

Среди различных прекурсоров, используемых для синтеза активных углей, биомасса привлекает значительное внимание благодаря широкой доступности, низкой стоимости и возобновляемости [1].

Для получения активных углей применяются химический и физический методы активации. Для химической активации используются различные вещества, среди которых активатор K_2CO_3 менее вреден для окружающей среды, в сравнении, например, с КОН, а активированный им уголь, имеет высокий выход, характеризуется развитой пористостью, высокой адсорбционной способностью и низким содержанием золы и серы. K_2CO_3 в качестве активатора приводит к образованию поперечных связей, что подавляет усадку, которая, в свою очередь, способствует образованию смолы и таких веществ как уксусная кислота и метанол [2]. Кроме того, активацию K_2CO_3 можно провести в один этап, исключив отдельную стадию карбонизации.

Целью данного исследования было всестороннее изучение характеристик, морфологии, структуры пор, а также сорбционных свойств растительного сырья (жом свеклы и кофейный жмых), активированного K_2CO_3.

Синтез активных углей включает смешение сырья с активатором в сухом виде в массовом соотношении сырье: активатор 1:0,1 и добавление некоторого количество воды для полного смачивания прекурсора и растворения активатора. Далее смесь выдерживается в печи 2 часа при температуре 160 °С и высокой влажности (~ 70 %), а затем 1 час при 300 °С. После чего образцы увлажняют и активируют последовательно сначала при 870 °С, а затем при 750 °С. После каждой высокотемпературной обработки часть образца отделялась, промывалась и анализировалась, а остальная часть значительно увлажнялась и подвергалась последующей высокотемпературной обработке. Для определения объема микропор был использован эксикаторный экспресс метод определения объема микропор по бензолу [3]. Полученные данные приведены в таблице 1. Образец свекольный жом, обработанный при 300 назван, соответственно, BPC-300 (beet peel clean), кофейного жмыха (coffee waste) CW-300.

Таблица 1.

Объем микропор по бензолу синтезированных образцов, определенный эксикаторным методом.

Образец	T_a, К	W_0, $см^3/г$	Образец	Т, К	W_0, $см^3/г$
BPC-1	300	0,03	CW-1	300	0,13
BPC-2	300-870	0,20	CW-2	300-870	0,29
BPC-3	300-870-750	0,21	CW-3	300-870-750	0,32

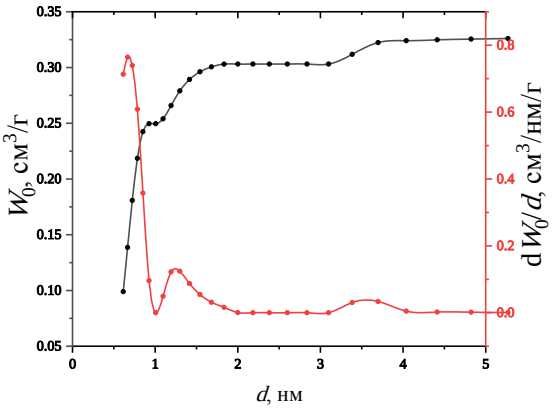
Пропитка водой перед каждой последующей активацией позволяет увеличить объем микропор получаемого активного угля без добавления активатора, поскольку при этом происходит более глубокое проникновение в поры раствора активирующего агента. Температура плавления K_2CO_3 891 °С (в сравнении КОН – 405 °С, NaOH – 323 °С) и без добавления воды пришлось бы значительно повышать температуру активации.

Из синтезированных образцов, CW-3 характеризуется наибольшим объемом микропор, поэтому на нем также исследовали низкотемпературную адсорбцию азота, данные расчетов

структурно-энергетических параметров приведены в таблице 2, а на рисунке 1 приведен график распределения пор по размерам.

Адсорбент	W_0, см^3/г	E_0, кДж/моль	x_0, нм	$S_{БЭТ}$, м^2/г	W_S, см^3/г	W_{ME}, см^3/г
CW-750	0,31	25,2	0,48	740	0,38	0,07

W_0 – объем микропор, W_{ME} – объем мезопор см^3/г; E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции; χ_0 – радиус микропор; $S_{БЭТ}$ –удельная поверхность по БЭТ.



Р и с . 1 Функции распределения пор по размерам синтезированного образца CW-750.

Таким образом, с использованием менее опасного активирующего агента K_2CO_3 из дешевого сырья - кофейного жмыха были получены пористые угли, которые характеризуются узким распределением пор по размерам и объемом микропор 0,32 см^3/г, сравнимым с промышленно производимыми углями. Так, например, объем микропор СКТ-3С ~ 0,35 см^3/г, а СКТ- 407С ~ 0,4 см^3/г при диаметре микропор 0,8 нм.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №122011300053-8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khuong D.A., Trinh K.T., Nakaoka Y. et al. The investigation of activated carbon by K2CO3 activation: Micropores- and macropores-dominated structure // Chemosphere. 2022. 299. 134365.

2. Kim M.-J., Choi S.W., Kim H. Simple synthesis of spent coffee ground-based microporous carbons using K2CO3 as an activation agent and their application to CO2 capture // Chem. Eng. J. 2020. 397. 125404

3. Андриянцева С.А., Бондаренко А.В., Петухова Г.А. Экспресс-метод исследования изотермы адсорбции бензола углеродными гидрофобными материалами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т.12. №1. 114-118.

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ AC И DC ПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ЛЕГИРОВАНИЯ БОРОМ

Соломникова А.В., Зубков В.И., Телицын Н.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург

zubann@yandex.ru

Монокристаллический алмаз обладает рядом уникальных электрофизических, механических и тепловых характеристик, которые потенциально обеспечат существенный прогресс в создании полупроводниковых приборов для различных областей электроники (экстремальная электроника, оптоэлектроника, фотоника). Ключевыми физическими характеристиками любой приборной структуры являются концентрация и подвижность носителей заряда. Для полупроводникового алмаза вследствие крайне малой степени ионизации атомов бора (0.2% при 300 K) принципиально важным оказывается раздельное определение концентрации введенной примеси (бора) и достигнутой при рабочей температуре прибора концентрации свободных носителей заряда (НЗ) *p*, а также корректное определение энергии активации примеси.

В работе изучался набор легированных разной концентрацией бора одно- и многосекторных пластин монокристаллического алмаза толщиной 0.5 мм и размерами от 3x3 до 7x7 мм. Пластины были вырезаны из монокристаллов, выращенных методом высокого давления и высокой температуры (HPHT) в кубическом прессе высокого давления (ООО НПК «Алмаз», г. Сестрорецк), при температуре 1450−1550 °C и давлении 5.5 ГПа, бор добавлялся в источник углерода.

ИК Фурье-спектроскопия (FTIR) использовалась для определения концентрации примесных атомов бора. Важно, что метод FTIR позволяет зарегистрировать оптически активные атомы бора, но не дает информации о вкладе этих атомов в электропроводность структуры. Концентрация свободных носителей заряда оценивалась из вольт-фарадных характеристик. Энергия активации примеси исследовалась методом адмиттансной спектроскопии на переменном токе (AC) и из температурной зависимости сопротивления на постоянном токе (DC). Для исследования электрических характеристик на образцах были сформированы омические контакты по углам образцов, а также массив барьеров Шоттки, который покрывал все сектора пластин. Экспериментальные исследования сопротивления и проводимости в AC и DC условиях в широком диапазоне температур проводились на измерительном комплексе спектроскопии адмиттанса на базе криогенной зондовой станции JANIS CCR10 [1]. Для измерения больших сопротивлений нелегированных образцов в состав комплекса был дополнительно интегрирован прецизионный параметрический анализатор B2901A (Keysight, США), позволяющий регистрировать малые токи вплоть до пА.

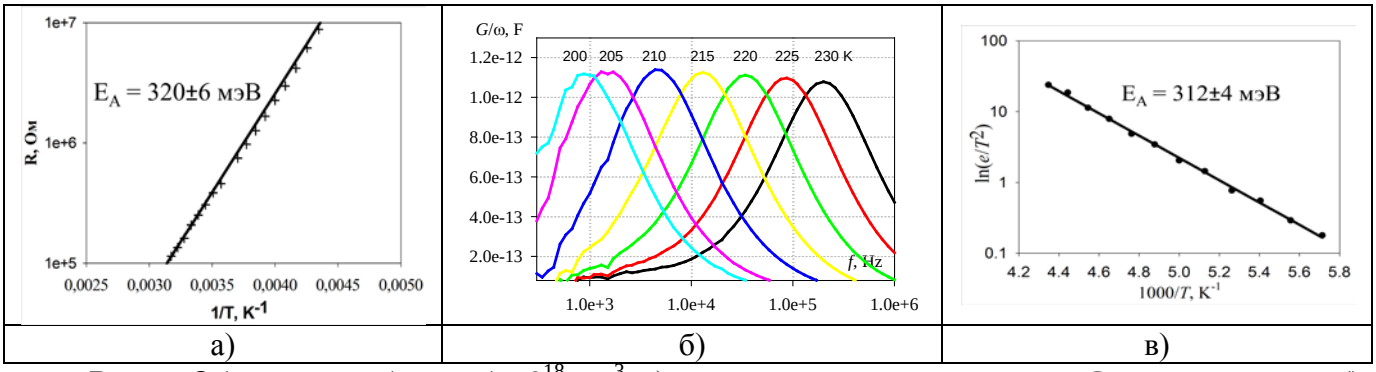
Нами впервые проведен цикл сравнительных измерений полного сопротивления на постоянном и переменном токе на образцах монокристаллического алмаза, имеющих широкий диапазон легирования бором. Для специально нелегированного высокоомного образца наблюдалась экспоненциальная температурная зависимость удельного сопротивления на постоянном токе с определенной энергией активации E_A = 0.37 эВ. Причиной этого является наличие примеси бора в качестве фоновой в источнике углерода и катализаторах, а также малыми размерами атома примеси для внедрения в решётку алмаза. Оцененная из вольт-фарадных характеристик концентрация НЗ составляет $(2–4)\cdot10^{15}$ см$^{-3}$. Подчеркнем, что методом FTIR такая концентрация не регистрируется.

Подробно проанализируем данные измерений на примере другого образца с концентрацией $p = (1.2–1.5)\cdot10^{18}$ см$^{-3}$. Его температурная зависимость DC сопротивления *R–T*, частотные спектры AC проводимости при разных температурах и соответствующий график Аррениуса приведены на рис. 1. Полученные значения сопротивления *R* (DC проводимость) в диапазоне температур от 30 до 460 K уложены на график $R = f(1000/T)$ (рис. 1а) и рассчитана энергия активации, соответствующая DC условиям эксперимента, $E_{A(DC)}$ = 320±6 мэВ. Эти данные хорошо согласуются с из-

вестной зависимостью уменьшения энергии активации примеси бора в алмазе от увеличения степени его легирования, рассмотренной, например, в [2].

Альтернативно проводились измерения данного образца методом спектроскопии полной проводимости (адмиттанса) в диапазоне температур от 30 до 315 К и для частот 1 кГц – 2 МГц. В каждом частотном спектре наблюдается пик, удовлетворяющий условию $e_p = \omega$ (рис. 1б). Положения данных резонансов позволяет построить прямую в координатах Аррениуса (рис. 1в) и рассчитать энергию активации в соответствии с формулой:

$e_p = \sigma_p \langle v_p \rangle N_V \exp\left(-\frac{E_V - E_T}{kT}\right) = AT^2 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$, где σ_p – сечение захвата, $\langle v_p \rangle$ – средняя тепловая скорость, N_V – эффективная плотность состояний *v*-зоны, E_A – энергия активации носителей заряда, A – константа. Рассчитанное для данного образца значение энергии активации в экспериментах на переменном токе составило $E_{A(AC)}$ = 312±4 мэВ.



а) б) в)

Рис. 1. Образец с p = (1.2–1.5)·10^{18} см$^{-3}$: а) температурная зависимость DC сопротивления, б) частотный спектр АС проводимости в диапазоне температур, в) его график Аррениуса

Во всех проведенных нами экспериментах энергия активации из DC измерений всегда превышает E_A из АС измерений. Причиной этого является принципиальное различие в физических основах этих методов. В спектроскопии адмиттанса переменное тестовое напряжение заставляет глубокий уровень периодически перезаряжаться; прибор регистрирует НЗ, успевающие перезарядиться за время действия периода сигнала и создающие *ток смещения* во внешней цепи. Отклик образца на тестовый сигнал при этом происходит в локализованной области полупроводника вблизи пересечения квазиуровня Ферми с глубоким уровнем. В зависимости от соотношения скорости эмиссии e_p и частоты тестового сигнала ω изменяется степень опустошения уровней, результатом этого является разное значение измеренной барьерной емкости. В измерениях сопротивления на DC детектируется непосредственно *ток проводимости* за счет непосредственного дрейфа носителей заряда к омическим контактам в условиях небольшого тянущего поля, и такие измерения наиболее приближены к равновесным. С другой стороны, измерения методом АС адмиттанса наиболее близко соответствуют условиям работы полупроводникового прибора, и именно эти динамические характеристики предсказываются в работе реальных алмазных приборов.

Исследование проводилось в рамках проекта № FSEE-2024-0005 (государственное задание Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-00003-24-00).

ЛИТЕРАТУРА

1. Solomnikova, A., Lukashkin, V., Zubkov, V., Kuznetsov, A. and Solomonov, A. Carrier concentration variety over multisectoral boron-doped HPHT diamond // Semiconductor Science and Technology. 2020, 35 (9), p. 095005.
2. Lagrange J.-P., Deneuville A., Gheeraert E. Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films // Diamond and Related Materials. 1998. 7(9), p. 1390–1393.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Стебелева О.П.[1], Вшивкова О.А.[2], Минаков А.В.[1]

Сибирский федеральный университет, Красноярск[1]
Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск[2]

opstebeleva@mail.ru

Опыт последних лет активного исследования и внедрения в различные наукоемкие производства наноматериалов показал, что успешное развитие наноиндустрии возможно только при создании масштабируемых и экологически чистых технологий.

В настоящее время существует большой интерес к разработке наноматериалов, получаемых на основе дешевого углеродосодержащего сырья.

В работе представлены результаты исследований влияния различных гидродинамических течений: квитанционных, сдвиговых на водных суспензиях с дисперсной частью трех видов: технический углерод Т900 (carbon black), березовая Bétula platyphýlla древесная сажа (black carbon), мелкодисперсный природный графит ГК-1 (г. Челябинск).

В высокоскоростных гидродинамических аппаратах (миксеры) обрабатываемые суспензии подвергаются комплексному воздействию. Основными факторами, активизирующими дисперсную и дисперсионную среду суспензий, являются интенсивная кавитация, развитая турбулентность, механическое воздействие, высокие сдвиговые напряжения, гидравлические удары и т.д. Для гидродинамических воздействий кавитационного типа использовался миксер (М1), в котором в качестве рабочего органа применялась двухлопастная крыльчатка с клиновидным профилем, с регулируемым числом оборотов/ мин от 5000 до10000, работающий в режиме суперкавитации.

Известно, что сажа «black carbon» представляет собой гибридную структуру (ГС) из сажевых глобул и локализованных на их поверхности в неупорядоченном состоянии фуллеренов C_{60}, C_{70} и выше [1].

При кавитационном режиме обработки водной суспензии «black carbon» в миксере М1 происходит окисление поверхности глобул активными формами кислорода, возникающими за счет механолиза воды, деформации фуллереновых структур в результате гидродинамического диспергирования и ударных воздействий при коллапсе кавитационных пузырьков. Эти процессы приводят к активации ГС. В результате получается кавитационно–активированный углеродосодержащий материал (КАУМ), который является мощным наномодификатором. Действительно, добавки КАУМ <0.1% масс. усиливают прочность бетона почти на 60%, микротвердость для образцов цементного камня возрастает в 1.7 раза, микротвердость серобетона по Виккерсу увеличивается на 35%, возрастает его трещиностойкость. Добавление КАУМ в малых концентрациях в индустриальное масло уменьшает почти в два раза износ трущихся стальных поверхностей.

При гидродинамическом диспергировании углерода Т900 в М1 размер частиц составил 80 нм. В режиме суперкавитации в «carbon black» суспензии происходит окисление поверхности глобул активными формами кислорода. За счет энергетического воздействия высокой плотности, возникающего при схлопывании кавитационных пузырьков, в глобулах возникают деформации графеновых слоев [2], реакционная способность Т900 возрастает (активированный Т900*). Установлено, что электромагнитное поглощение СВЧ-диапазона пенополиуреаном, пропитанным Т900*, превышает СВЧ-поглощение в образцах, пропитанных фуллереносодержащей сажей. На основе композитного материала пенополиуретана + Т900* получен материал, поглощающий электромагнитное излучение в СВЧ-диапазоне, по своим характеристикам не хуже, чем материал американской фирмы Cumming microwave (марка С-RAM МТ-22). Добавки Т900* в водоугольную суспензию на основе Канско-Ачинского бурого угля усиливают кинетику горения топлива [3].

С помощью жидкофазной эксфолиации возможно получение графена из графита. Однако, как показывает опыт, применяя миксер М1, работающий в режиме суперкавитации, образуются высокодефектные графеновые частицы. Для получения графена из графита ГК-1 использовался высокоскоростной миксер JRJ300D-1(М2). За счет центробежных сил и касательных напряжений в зоне между статором и движущейся лопастью ротора в миксере М2 формируется сдвиговый характер гидродинамического нагружения на слоистую структуру графита, происходит отслаивание графеновых плоскостей. При обработке суспензии на основе ГК-1 в миксере М2 при угловой скорости вращения ротора 11000 об/мин, в течение 5 мин, получена сидементацонно устойчивая в течение 30 суток водная суспензия малослойного графена По окончанию процесса эксфолиации суспензию центрифугировали, после удаления осадка использовали в качестве воды затворения при приготовлении бетонных образцов, в результате прочность бетона увеличивалась в 2 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goel A., Howard J.B., Vander Sande J.B. Size analysis of single fullerene molecules by electron microscopy //Carbon. 2004. 42(10). P.1907–1915.
2. Кряжев Ю.Г., Коваль Н.Н., Лихолобов В.А. и др. Структурные превращения наноглобулярного углерода под воздействием импульсного электронного пучка с высокой плотностью энергии // Письма «ЖТФ». 2012. т. 38(7). С. 1-6.
3. Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Minakov A.V., Vshivkova O.A. Impact of Hydrodynamic Cavitation on the Properties of Coal-Water Fuel: An Experimental Study // *ACS Omega*. 2022. 7(42). P. 37369-37378.

РАЗВИТИЕ УСТАЛОСТНЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ В ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЙ ПОЛИМЕР – УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Степашкин А.А.[1]

[1] Университет науки и технологий МИСИС, г. Москва

a.stepashkin@misis.ru

Композиционные материалы с термопластичными полимерными матрицами обладают повышенной трещиностойкостью, высокой ударной вязкостью, химической и тепловой стойкостью, что делает их привлекательными для использования в ответственных нагруженных конструкциях. С

Однако способность термопластичной матрицы к значительным пластическим деформациям и возможность течения полимера под нагрузкой обуславливает сложное деформационное поведение таких материалов, в том числе в условиях усталостного нагружения. К настоящему моменту деформационное поведение таких композиционных материалов изучено недостаточно.

Исследование накопления повреждений при усталостном нагружении проводили на образцах в виде нитей высокомодульного углеродного волокна UMT400 пропитанных раствором полисульфона а н-метилпиролидоне с последующим удалением растворителя. Полученные образцы для испытаний имели полную длину 220 мм, длину рабочей части 100 мм, захватные части образцов заклеивали в картонные накладки, содержание полимера в готовых образцах составляло 20±1, 30±1, 40±1 и 50±1 масс.%.

Испытания на усталостное растяжение проводили при знакопостоянном мягком цикле, с коэффициентом асимметрии ($R = \sigma_{min}/ \sigma_{max}$) равным 0,166 – 0,2, при максимальных напряжениях цикла в диапазоне от 500 до 3500 МПа, изменяемых с шагом 250 МПа. Продолжительность одного цикла нагружения составляла 18 - 21 секунда. Испытания проводили в режиме малоцикловой усталости, предел выносливости определяли на базе 10000 циклов. Запись циклических диаграмм нагрузка-деформация осуществлялась в двух режимах, с использованием устанавливаемого на образец датчика MultiXtens и по перемещению активного захвата (точность 0,5 – 1 мкм). На единичном уровне напряжений испытано по 15 образцов.

Характерный вид диаграммы циклического нагружения представлен на рисунке 1 (а).

Характерной особенностью образцов является очень узкая петля гистерезиса, средняя величина энергии рассеянной в образце за 1 цикл нагружения составляет всего 0,01 Дж. Использованная нами схема измерения деформации с использованием контактного датчика с базой 70 мм позволила разделить рассеяние энергии непосредственно в образце и рассеяние энергии с учетом влияния заклейки образца и дополнительных потерь в испытательной системе, которая оказалась на порядок больше 0,1 — 0,12 Дж.

В процессе усталостного нагружения происходит накопление необратимых деформаций в материале что приводит к смещению петли гистерезиса (рисунок 1б, в.). Основное накопление необратимых деформаций происходит в пределах первых 200-500 циклов, после чего скорость накопления деформаций становится постоянной и сохраняется вплоть до разрушения.

Условный предел усталостной прочности по критерию отсутствия разрушений на базе испытаний 10000 циклов составляет для высоко модульных волокон 2 ГПа, при более высоких максимальных напряжений цикла происходит разрушение образцов (рисунок 1г).

Основной причиной накопления повреждений является «разнодлинность» пучков филаментов в нитях. На рисунке 2(а) показан шлиф поперечного сечения образца, в микроструктуре можно выделить области с разной плотностью заполнения полимерной матрицы филаментами. Способность матрицы к пластическому течению приводит к выравниванию

натяжения отдельных пучков в направлении приложения нагрузки, что приводит к возникновению микротрещин внутри пропитанной нити вдоль направления приложения нагрузки.

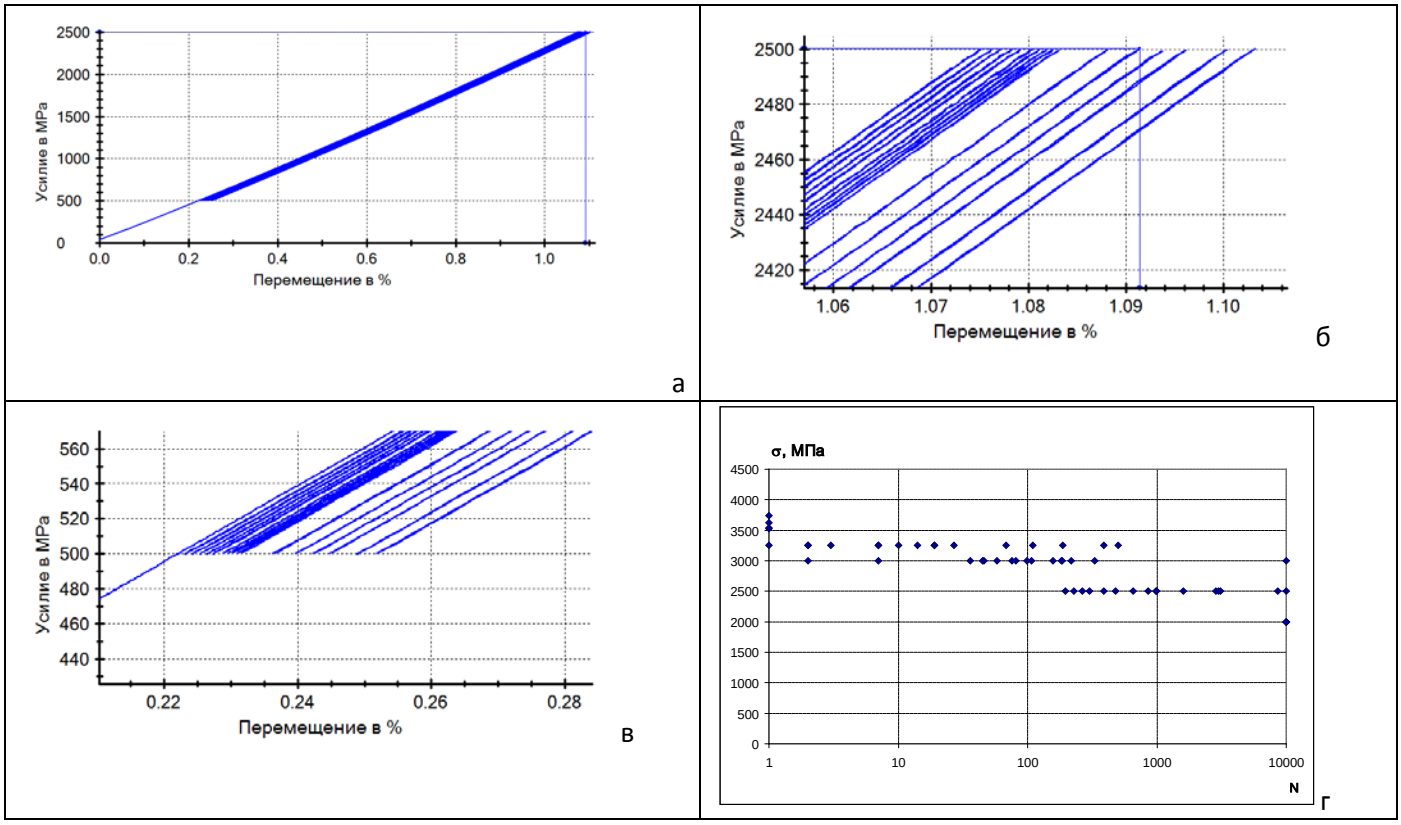


Рис. 1. Характерный вид диаграмм циклического нагружения в процессе испытаний на малоцикловую усталость. (а) Диаграмма циклического нагружения (б) – изменение полной деформации цикла, (в) – необратимая деформация, (г) -Рассеяние усталостной долговечности в процессе испытаний на малоцикловую усталость

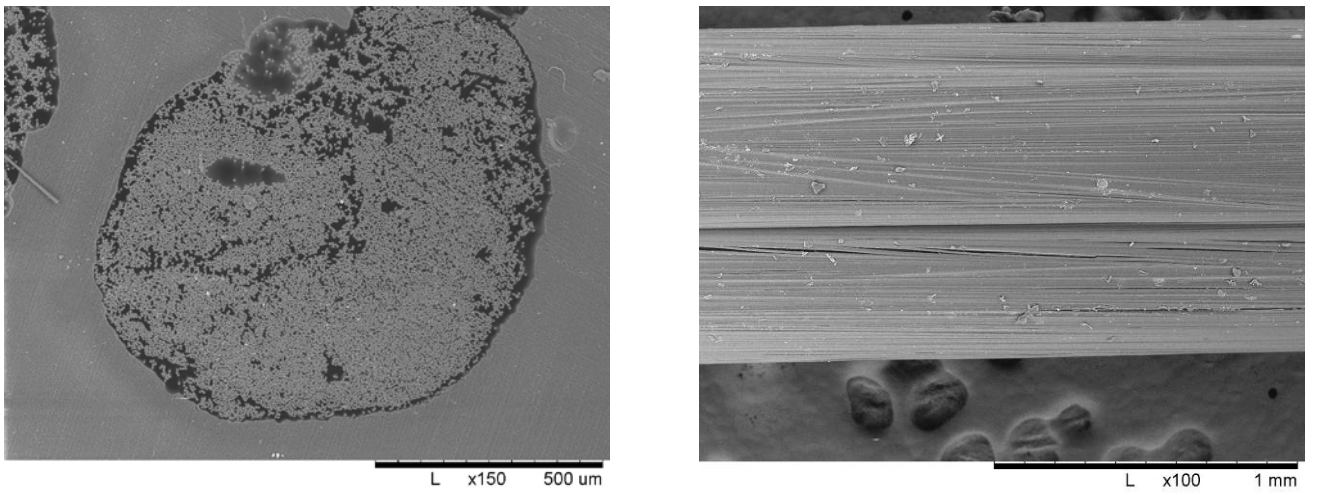


Рис. 2. (а) - Микроструктура пропитанных однонаправленных нитей. (б) - характерные повреждения образцов в процессе усталостного нагружения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-43-02081

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПРЕСС-ПОРОШКА НА СВОЙСТВА ОБОЖЖЕННЫХ ЗАГОТОВОК ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА

Строгонов Д.А.[1,2], Антанович А. А.[2], Сидорова Е.В.[1], Носарев Д.С.,[1] Стариченко Н.С.[1] Федюшкина А.Г.[1]

[1] АО «НИИграфит», Москва
[2] ФГБУН «ИФВД» РАН, Троицк

dima-strogonov@mail.ru

Для большинства мелкозернистых конструкционных искусственных графитов (ИГ), технология получения включает использование пресс-порошков при формовании заготовок. Сначала исходные компоненты в заданных пропорциях смешивают при нагреве для снижения вязкости связующего, получая композицию, содержащую наполнитель и связующее. Затем, путём измельчения охлаждённых композиций получают пресс-порошки. Для технологии получения данного класса ИГ важны не только процессы спекания, протекающие на поверхности наполнителя, но и процессы спекания на границах частиц пресс-порошка [1].

Нами было исследовано влияние гранулометрического состава пресс-порошка на свойства искусственного графита. Изменение гранулометрического состава пресс-порошка приводит к изменению плотности упаковки гранул, что влияет на плотность и пористость заготовок после прессования, а также к изменению удельной поверхности, что оказывает влияние на удельную поверхность зеленых заготовок. Все это влияет на процессы окисления и испарения легких компонентов связующего на начальных этапах обжига.

Для исследования были изготовлены две коксо-пековых смеси (№1 и №2) различающиеся по содержанию летучих веществ.

Коксо-пековая смесь №1 готовилась следующим образом:

- совместный вибропомол прокаленного кокса с высокотемпературным пеком в течение 30 минут;
- пропускание массы через лабораторный экструдер при температуре 240◦°C;
- дробление охлажденного экструдата;
- повторное пропускание пресс-массы через экструдер при температуре 250 °C.

Смесь №2 была получена путем пятикратного пропускания коксо-пековой смеси №1 через лабораторный обогреваемый экструдер (температура экструзий изменялась соответственно: 255, 260, 265, 265, 270 °C).

После остывания обе смеси проходили дробление, удаление фракции «0;250 мкм» (исключение влияния на свойства пресс-порошков мелких частиц, образованных при дроблении и имеющих другую форму), измельчение на лабораторной ножевой мельнице периодического действия и отсев. Отсев проводили с целью получения пресс-порошков различного гранулометрического состава, используя сита 80 и 160 мкм. Гранулометрические составы, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Гранулометрические составы полученных пресс-порошков

№ Смеси	Отсев	Dx10, мкм	Dx50, мкм	Dx90, мкм	№ серии заготовок	Выход летучих веществ, %
1	«-80 мкм»	3,71	21,7	57,2	1	12,08
	«-160 мкм»	3,83	28,1	82,7	2	
2	«-80 мкм»	4,21	24,8	65,9	3	11,25
	«-160 мкм»	3,87	24,8	75,4	4	

Из полученных пресс-порошков были получены четыре серии заготовок в глухую пресс-форму при давлении 60 МПа. Заготовки каждой серии были разделены на две группы для обжига в углеродной пересыпке и обжиге в атмосфере аргона. Плотности утряски, плотности заготовок, объемные и массовые изменения представлены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры заготовок

№ серии заготовок	Плотность утряски, г/см^3	d_k «зеленых» заготовок, г/см^3	Потери массы на обжиге, %	Уменьшение объема на обжиге, %	d_k обожженных заготовок, г/см^3
1	0,82	1,35	9,63 10,79*	20,82 21,63*	1,56 1,54*
2	0,95	1,38	9,67 10,86*	19,25 19,94*	1,54 1,53*
3	0,85	1,36	8,95 10,76*	18,37 21,38*	1,53 1,54*
4	0,97	1,39	9,49 10,79*	19,71 19,90*	1,57 1,54*

Примечания: * – значения, относящиеся к обжигу в атмосфере аргона

Из данных таблиц 1 и 2 видно, что прессование пресс-порошков с лучшей упаковкой приводит к большей плотности «зеленых» заготовок и соответственно меньшей пористости. Что оказывает влияние на преобразование заготовок на обжиге, т.к. пористость говорит о количестве воздуха, содержащегося в заготовке до начала обжига, а также о возможности диффузии кислорода к поверхности материала. В работе [2] указывалось на то, что части заготовок, подверженные большему воздействию кислорода, усаживались в большей степени. Сравнивая заготовки серии 1 и 2, прошедшие обжиг в пересыпке можно заключить, что объемные усадки заготовок серии 1 больше, что вероятнее всего является следствием большего окисления на начальных стадиях обжига заготовок серии 1. Потери массы и усадки при обжиге в атмосфере аргона больше для всех серий заготовок. Наиболее вероятно, что это связано с большим удалением легкокипящих фракций пека на начальных этапах обжига, так как большие усадки имеют образцы с большей пористостью после прессования. Заготовки серий 3 и 4, обожженные в пересыпке, имеют обратный характер зависимостей объемных усадок от плотности прессованных заготовок. Каждая экструзия увеличивает общее время пребывания смеси в нагретом состоянии, а также дробление смеси перед каждой экструзией способствует увеличению термоокисления пека в процессе экструзии, что приводит к снижению скорости окисления пека в связи с увеличением доли ароматических веществ. В таком случае влияние окисления заготовок на начальных этапах обжига имеет меньшее значение на объемные усадки. Стоит отметить, что на потери массы при обжиге также влияет уплотнение заготовок углеродом, образовавшимся при разложении продуктов деструкции пека. Равновесная диссоциация метана становится полной к 1000◦°C [3]. Уплотнение пиролитическим углеродом наибольшим образом будет зависеть от пористости и удельной поверхности, которые имеют заготовки при конечной температуре обжига (900◦°C). Поскольку заготовки серии 4 имели значительное отличие от заготовок серии 3, то это могло сказаться на разнице общих потерь массы за счет уплотнения пиролитическим углеродом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самойлов В. М. Получение тонкодисперсных углеродных наполнителей и разработка технологии производства тонкозернистых графитов на их основе. – 2006.

2. Бубненков И. А. Разработка специальных графитов для синтеза алмазов и непрерывного литья металлов //Дисс. д. т. н. М. – 2005. – С. 503.

3. Водопьянов А. В. и др. Плазмолиз метана при помощи высокочастотного плазмотрона //Письма в ЖТФ. – 2022. – Т. 48. – №. 23.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛОТОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА КОЭФФИЦИЕНТ ВСПУЧИВАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Султангалеева А.Е.[1], Субботин В.Е.[1], Яшин Н.В.[1], Авдеев В.В.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 11

adia.sultangaleeva@mail.ru

Пассивная огнезащита – неотъемлемая часть огнезащиты промышленных объектов, ярким примером которой являются терморасширяющиеся лакокрасочные материалы, одной из перспективных разновидностей которых являются составы с силанмодифицированными полиэфирными связующими. Они обладают уникальными свойствами: быстрое время высыхание, гибкость, большой коэффициент вспучивания при огневом воздействии во время пожара [1].

В работе было проведено исследование влияние углеродного волокна и его размеров на коэффициент вспучивания (КВ) интумесцентного состава на основе диметокси(метил)силилметилкарбаматного полиэфира, использованного в качестве связующего. Соотношение основной триады антипиренов: ПФА–меламин–пентаэритрит – 3:1:1. В качестве наполнителей использовалось углеродное волокно (УВ) с размерами 70, 100, 150 и 3000 мкм. В качестве сравнение были протестированы образцы с дополнительным количеством диоксида титана.

Определение КВ проводилось по ГОСТ Р 12.3.047-98. Оптимальное значения для КВ, согласно проведенным огневым экспериментам должно находится в диапазоне от 8 до 15. При КВ менее 8 пенококс имеет достаточно высокую теплопроводность, увеличение КВ выше 15 приводит к нестабильности пенококсового слоя в условиях пожара.

Таблица

Результаты исследований

Образец	Концентрация	КВ
Стартовая рецептура	–	18,0
УВ1 (70 мкм)	1%	11,8
	2%	7,1
	4%	9,8
УВ2 (100 мкм)	1%	9,8
	2%	9,4
	4%	9,6
УВ3 (150 мкм)	1%	9,7
	2%	10,7
	4%	8,5
УВ4(3000 мкм)	1%	7,7
	2%	9,6
	–	–
TiO_x	2,5%	13,0
	5%	9,6

В результате работы было установлено, что добавление углеродного волокна в огнезащитный материал на основе силан-концевого полиэфира эффективно снижает КВ до оптимальных значений 8–15, при этом для достижение данного результата достаточно 1% волокна вне зависимости от его размеров. Также показано, что углеродное волокно, выступающее в

качестве армирующего наполнителя интумесцентного состава, является более эффективным по сравнению с минеральными добавками неволокнистого строения.

Работа выполнена в рамках проектов: № 123030200029-4 (№ дог. 202/23 от 19.12.2022) и № АААА-А21-121011590086-0.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Zybina O., Gravit M. Intumescent Coatings for Fire Protection of Building Structures and Materials. – Springer. – 2020. – 224 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ НАГРУЖЕНИИ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Султанова Г.Х.[1,2], Вотяков С.А.[1], Лактионов И.В.[1,2]

[1] НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, Троицк, Москва
[2] МФТИ, Долгопрудный

sultanova.gkh@phystech.edu

Двусторонний алмазный индентор-объектив открывает ряд возможностей исследования материалов in-situ. Помимо непосредственного наблюдения поверхности образца на всех этапах локального нагружения [1], комбинирование модуля инструментального индентирования с конфокальным микроскопом рамановской или бриллюэновской спектроскопии позволяет исследовать характер деформации материала при локальном нагружении.

Благодаря концепции фононных мод Грюнайзена [2] возможно количественное определение давлений в области индентирования. В данной работе был исследован образец кремниевого чипа для атомно-силового микроскопа с ориентацией (100). Спектры комбинационного рассеяния были получены при сканировании сквозь индентор одного из секторов. Индентирование осуществлялось с нагрузкой 250 мН и 1500 мН. Через LO-пики рассчитывались давления в каждой точке сканирования (рис. 1).

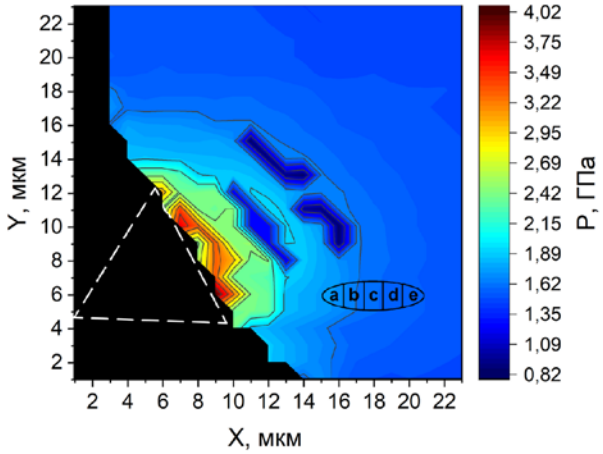


Рис. 1. Распределение давлений под индентором при силе нагрузки 250 мН, преобладает сжимающий тип деформации

Применение спектроскопии Мандельштама-Бриллюэна совместно с методом инструментального индентирования продемонстрировано на примере полимерного образца – полистирола. Частотные сдвиги бриллюэновских спектров качественно отражают характер деформаций [3]. На рис. 2 представлена карта сдвигов пиковых значений спектров, полученная через один из секторов индентора-объектива.

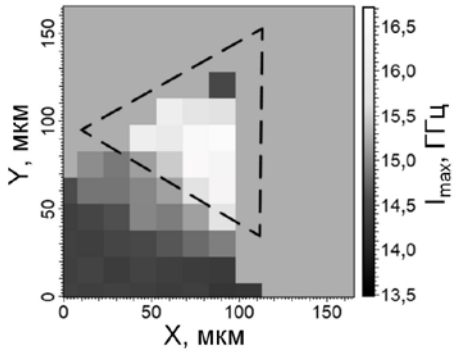


Рис. 2. Сдвиги пиковых значений спектров Мандельштама-Бриллюэна образца полистирола под нагрузкой 1Н

Методика картографирования распределения давлений при комбинировании инструментального индентирования со спектроскопией комбинационного рассеяния эффективна на малых нагрузках индентирования. Спектроскопия Мандельштама-Бриллюэна позволяет исследовать некоторые образцы слабо чувствительные к спектроскопии комбинационного рассеяния света.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maslenikov I.I., Reshetov V.N., Useinov A.S. et al. In situ surface imaging through a transparent diamond tip //Instruments and Experimental Techniques. 2018. Т. 61. P. 719-724.
2. Angel R.J., Murri M., Mihailova B. et al. Stress, strain and Raman shifts //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. 2019. Т. 234. № 2. P. 129-140.
3. Tran H., Clement S., Vialla R. et al. Micro-Brillouin spectroscopy mapping of the residual density field induced by Vickers indentation in a soda-lime silicate glass //Applied Physics Letters. 2012. Т. 100. № 23.

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ УГЛЕЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Сыпко К.С.[1,2], Губин А.С.[2], Суханов П.Т.[2]

[1] ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь
[2] ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж

kssypko@mail.ru

Углеродные сорбенты (УС) – наиболее изученные, эффективные и широко применяемые материалы для извлечения и концентрирования различных химических соединений. Одним из актуальных направлений совершенствования аналитического концентрирования является применение сорбентов, модифицированных железом, Fe_2O_3 или Fe_3O_4 [1].

Цель работы: изучить способы синтеза магнитного активного угля из растительного сырья и оценить применение полученного сорбента для аналитического концентрирования (на примере дихлорфеноксикарбоновых кислот).

Получение магнитного активного угля. Исходное сырье – рисовую шелуху (РШ), шелуху подсолнечника (ШП), стебли лаванды (СЛ) и гречневую шелуху (ГШ) сжигали в муфельной печи в течение 3 часов при 600±20ºС с доступом кислорода воздуха, измельчали в присутствии ПАВ, промывали до нейтральной реакции среды и просеивали через микропрецизионные сита (размер ячеек 5 мкм). Магнитный уголь получали методом соосаждения в реакторе с рубашкой путем последовательного добавления к углю растворов $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $NH_3 \cdot H_2O$ при 80°С. Синтезированные сорбенты РШ-1, ШП-1, ГШ-1, СЛ-1 отделяли из смеси магнитной сепарацией и промывали [2].

Пиролиз магнитного угля. Магнитный уголь, полученный методом соосаждения, переносили в тигель и нагревали 3 часа в среде азота до 650±20 °С. Получали сорбенты РШ-2, ШП-2, ГШ-2, СЛ-2.

Физико-химические характеристики сорбентов. Химический состав сорбентов РШ-1, ШП-1, ГШ-1, СЛ-1, полученных гидротермальным способом и РШ-2, ШП-2, ГШ-2, СЛ-2 после обработки пиролизом отличаются. Содержание углерода для сорбентов, полученных методом соосаждения и пиролиза составило 31,956-40,56% и 36,85-45,82% соответственно. Для сорбентов после пиролиза увеличивается содержание углерода на 5 – 6 %. На ИК-Фурье спектрах наиболее интенсивны полосы около 1600-1610 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям –С=С-групп, и 3250-3300, соответствующих колебаниям ОН-групп. Интенсивность колебаний ОН-групп несколько меньше, чем в исходном сорбенте, который получен гидротермальным способом. В сорбентах РШ-1 и РШ-2 также установлены полосы, характерные для кремнийсодержащих групп при 804, 957 и 1087 $см^{-1}$.

Наличие в структуре РШ-1 и РШ-2 кремния также подтверждается при анализе дифрактограмм: получены широкие пики при 2θ 20–29º, которые характерны для аморфного кремния. Для всех сорбентов на дифрактограммах установлены пики магнетита (2θ 30.38º, 35.58º, 44.14º, 53.48º, 57.08º и 62.66º), соответствующие значениям интенсивностей (211), (311), (400), (422), (511) и (440) [2].

Средний размер частиц сорбента составил: 0,7 мкм (РШ-1); 1,1 мкм (ШП-1); 1,2 мкм (ГШ-1); 1,8 мкм (СЛ-1), 0,6 мкм (РШ-2); 1,0 мкм (ШП-2); 1,1 мкм (ГШ-2); 1,6 мкм (СЛ-2). После пиролиза размеры частиц незначительно уменьшаются (на 0,1 – 0,2 мкм), а также частицы слипаются в более крупные агломераты по сравнению с магнитными углями, полученными гидротермальным способом.

Установлено, что намагниченность насыщения зависит от размера оболочки вокруг магнитного ядра, соответственно, с увеличением размера частиц она снижается. Максимальная намагниченность насыщения (7.2 э.м.е/г) установлена для РШ-1, минимальная (1.8 э.м.е/г) – для СЛ-1.

В ходе нагревания в инертной среде образуется композит, в котором наночастицы магнетита полностью запечатаны в углеродной оболочке. Это существенно улучшает магнитные свойства сорбента: намагниченность насыщения возрастает в 2 – 6 раз. Максимальная намагниченность насыщения (15.7 э.м.е/г) установлена для РШ-2, минимальная (11.3 э.м.е/г) – для СЛ-2.

Удельная площадь поверхности составила: 892 $м^2$/г (РШ-1); 349 $м^2$/г (ШП-1); 228 $м^2$/г (ГШ-1); 109 $м^2$/г (СЛ-1), 694 $м^2$/г (РШ-2); 318 $м^2$/г (ШП-2); 238 $м^2$/г (ГШ-2); 117 $м^2$/г (СЛ-2).

Для определения устойчивости магнитных сорбентов в кислой среде к суспензии магнитного угольного сорбента добавляли раствор концентрированной HCl до pH 0; 1; 2; 3; 4; 5 и 6. Растворение наночастиц магнетита контролировали, измеряя концентрацию общего железа в растворе фотометрическим методом с 1,10-фенантролином перед добавлением кислоты и далее каждый час в течение 12 часов.

Для сорбентов, полученных методом пиролиза, значительной эмиссии железа в виде солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в раствор не установлено. Незначительно возрастают концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в начальный момент времени, что обусловлено растворением наночастиц магнетита оставшихся на поверхности сорбента.

В синтезированном гидротермальным способом сорбенте часть наночастиц магнетита оказывается «запечатанными» полностью в порах сорбента, а часть находится в порах, имеющих связь с окружающей средой, куда могут проникать подкисленные растворы, способные растворять Fe_3O_4. Установлено, что при pH>3, растворение Fe_3O_4 в HCl происходит медленно. Это позволяет многократно применять сорбент практически без потери его магнитных свойств.

Условия синтеза и физико-химические свойства сорбентов на основе РШ, ГШ, ШП и СЛ не оказывают значительное влияние на эффективность извлечения при варьировании массы сорбента и времени проведения процесса. При объеме раствора сорбатов 10 $см^3$ максимальные степени извлечения достигаются при массе сорбента 20 мг и продолжительности сорбции 5 мин.

Сорбция дихлорфеноксикарбоновый кислот существенно зависит от pH. Наиболее эффективна сорбция в кислой среде. При использовании сорбентов РШ-1, ШП-1, ГШ-1 и СЛ-1 максимальная степень извлечения достигается при pH 3 – 4 и составляет для хлорфенолов 97 – 99 %, для дихлорфеноксиуксусных кислот 85 – 91 %. Применение сорбентов ШП-1, ГШ-1 и СЛ-1 обеспечивает степени извлечения на 5 – 8 % ниже, чем РШ-1.

При использовании сорбентов РШ-2, ШП-2, ГШ-2, СЛ-1 область значений pH, обеспечивающих максимальные степени извлечения, представляет широкое плато в диапазоне pH 2 – 5. Степень извлечения составила 79 – 85 % для хлорфенолов и 70 – 78 % для дихлорфеноксиуксусных кислот.

При сравнении физико-химических и сорбционных характеристик сорбентов на основе РШ, ШП, СЛ и ГШ установлено, что при использовании слабокислых растворов наиболее эффективным для извлечения всех изученных аналитов является сорбент РШ-1. В сильнокислых средах (pH < 3) лучше применять любой из сорбентов – РШ-2, ШП-2, ГШ-2 или СЛ-2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Medeiros D.C.C. da S., Chelme-Ayala P., Benally C. et al. Review on carbon-based adsorbents from organic feedstocks for removal of organic contaminants from oil and gas industry process water: Production, adsorption performance and research gaps // J. Environ. Manag. 2022. V. 320. 115739.
2. Сыпко К.С., Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. Применение магнитных углей, полученных из растительного сырья на основе шелухи риса, для извлечения хлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23. №3. С. 395-404.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ С ГИДРОФОБНЫМ ПОКРЫТИЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

Сюнякова С.М.[1], Иванов А.В.[1], Максимова Н.В.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов, Москва

E-mail: safiya2002s@yandex.ru

Терморасширенный графит (ТРГ) является пористым углеродным материалом, который образуется при термической обработке интеркалированных соединений графита (или продуктов их гидролиза) и может быть спрессован в графитовую фольгу (ГФ) различной плотности. В свою очередь, графитовая фольга используется как уплотнительный материал, за счет своей высокой герметизирующей способности по отношению к жидкостям и газам [1]. Сам по себе графит довольно гидрофобен, однако графитовая фольга может проявлять и гидрофильные свойства, что обусловлено наличием в ТРГ остаточных кислородных групп, формирующихся в процессе его получения. Гидрофильность ухудшает герметизацию из-за проникновения жидкости в поры вещества, что негативно сказывается на уплотнительной способности материала по отношению к водным средам [2]. Поэтому важно изучение возможности контролировать гидрофобность поверхности. Одним из таких способов является модификация ГФ на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), который способен конденсироваться и образовывать гидрофобные покрытия [3]. Таким образом, целью работы стало исследование поверхностных и сорбционных свойств графитовой фольги без и с покрытием на основе тетраэтоксисилана.

Терморасширенный графит был получен при температуре 500 °С и 800 °С на основе электрохимического окисленного графита. Изготовлена графитовая фольга с плотностью 0,5 г/см^3 или 1,0 г/см^3 толщиной 0,5 мм, путем прессования и прокатки на валах терморасширенного графита. Гидрофобные покрытия наносились на поверхность графитовой фольги из растворов тетраэтоксисилана. Измерялся динамический угол смачивания полученной графитовой фольги без покрытия и с покрытием на основе тетраэтоксисилана. Измерения были проведены в дистиллированной воде, глицерине, формамиде и октане. По полученным данным были определены угол смачивания для каждой жидкости, на основе которых рассчитаны полярная и дисперсионная составляющие свободной энергии твердой фазы [4]. Была измерена кинетика сорбции октана и воды графитовой фольгой без покрытия и с модификациями на основе тетраэтоксисилана и рассчитана константа сорбции [5].

Рассчитанные значения полярных и дисперсионных составляющих для плотностей 0,5 и 1,0 г/см^3 (при 800 ^{o}С) получились примерно одинаковыми. Таким образом, гидрофильность, характеризуемая полярной составляющей, и олеофильность, характеризуемая дисперсионной, от плотности графитовой фольги практически не зависят. Для графитовой фольги из ТРГ, полученного при 500 ^{o}С значения полярной и дисперсионной составляющей свободной энергии получились близкими к значениям для ГФ из ТРГ, полученного при 800 ^{o}С.

Полярная составляющая для ГФ с модификациями уменьшилась от 20 до 6-4 мН м$^{-1}$, что говорит об увеличении гидрофобности поверхности. Наименьшие значения полярной составляющей получились для ГФ с покрытием на основе ТЭОС с гептаном в качестве растворителя. При этом дисперсионная составляющая либо не изменялась, либо была выше в сравнении с немодифицированной ГФ, то есть олеофильность от модификации тетраэтоксисиланом не зависит.

Константы сорбции как октана, так и воды были практически одинаковые для ГФ с разной плотностью, что говорит о том, что сорбция в порах ГФ зависит больше от свойств поверхности пор, чем непосредственно от объема доступных пор, который уменьшается с ростом плотности от 0,5 до 1,0 г/см^3. Таким образом, показано, что гидрофильность и олеофильность от плотности

графитовой фольги практически не зависит.

Константа сорбции воды была в два раза меньше, чем константа сорбции октана, что вероятно связано с большим углом смачивания воды, чем октана. Октан быстрее, чем вода смачивает поверхность пор и проникает вглубь материала, несмотря на то, что полярная и дисперсионная составляющие ГФ были примерно одинаковые.

Константа сорбции воды для ГФ с модификациями оказалась в 2 раза меньше, чем для немодифицированной ГФ (Таблица 1), что связано с заметным уменьшением полярной составляющей поверхностной энергии ГФ с нанесенным ТЭОС и увеличением угла смачивания водой. При использовании гептана в качестве растворителя для нанесения модификаций значения K_s получились немного меньше, чем для изопропилового спирта. Это также подтверждает уменьшение полярной составляющей, увеличение угла смачивания водой практически до 90° и увеличение гидрофобности поверхности.

При этом константы сорбции октана остаются высокими, то есть олеофильность при модификации ГФ тетраэтоксисиланом не изменяется. Это обосновывается тем, что значения дисперсионной составляющей остается на уровне ГФ без модификаций.

Таблица 1

Значения эквивалентных углов смачивания, полярных и дисперсионных составляющих свободной энергии ГФ и констант сорбции октана и воды для графитовой фольги с модификацией на основе тетраэтоксисилана

Модификация	$\theta_{вода,}$ °	$\theta_{октан,}$ °	σ_S^P, мН м$^{-1}$	σ_S^D, мН м$^{-1}$	K_s(вода), кг/(м^2·с^{0,5})	K_s(октан), кг/(м^2·с^{0,5})
Без модификаций	61,3	0,0	19,8±0,9	19,8±0,9	6,7±1,0	12,5±1,3
$Si(OEt)_4$ в ИПС	84,9	0,0	6,4±0,3	20,7±0,6	3,31±0,16	13±3
$Si(OEt)_4$ в гептане	89,0	0,0	4,6±0,4	19,2±0,9	3,1±0,3	11,7±1,7

ЛИТЕРАТУРА

1. Ivanov A.V., Maksimova N.V., Manylov M.S., Kirichenko A.N., Kalachev I.L., Malakho A.P., Avdeev V.V. Gas permeability of graphite foil prepared from exfoliated graphite with different microstructures // Chemical routes to materials. // Journal of materials science. 2021. V. 56. P. 4197–4211.
2. Kozbial A., Trouba C., Liu H., Li L. Characterization of the Intrinsic Water Wettability of Graphite Using Contact Angle Measurements: Effect of Defects on Static and Dynamic Contact Angles // Langmuir. 2017. V. 33. P. 959−967
3. Yanga X., Zhua L., Chenb Y., Baoc B., Xuc J., Zhou W. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane // Applied Surface Science. 2016. V. 376. P. 1–9.
4. Biolin Scientific. Static and dynamic contact angles and their measurement techniques. Theory Note 1 // Attension instruction. 3 p.
5. Nishi Y., Iwashita N., Sawada Y., Inagaki M. Sorption kinetics of heavy oil into porous carbons // Water Research. 2002. V. 36(20). P. 5029-5036.

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ БРИКЕТЫ ИЗ РЯДОВЫХ ВИДОВ УГЛЯ И БИОМАССЫ: ОТ ПОИСКОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ К СОЗДАНИЮ ПРОТОТИПА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ

Табакаев Р.Б.[1,2], **Шаненков И.И.**[2]

[1] Томский политехнический университет, Томск
[2] Тюменский государственный университет, Тюмень

tabakaevrb@tpu.ru

Энергетическая и металлургическая отрасли считаются одними из основных источников выбросов парниковых газов [1], оказывающих пагубное влияние на изменение климата нашей планеты. Наличие выбросов и обусловлено образующихся при использовании в технологических процессах этих отраслей ископаемых органических ресурсов – энергетических и коксующихся углей. В связи с этим поиск путей, позволяющих частично или полностью заместить использование ископаемых углей на CO2-нейтральные ресурсы биомассы, является актуальным направлением исследований уже на протяжении последних нескольких десятков лет.

В качестве одного из возможных решений данной проблемы предложена технология получения углеродсодержащих брикетов из рядовых видов угля и биомассы [2], которая включает стадию получения био-угольных гранул и их последующую карбонизацию при температурах 650-900 ℃. Подробное описание оптимизации параметров брикетирования ранее представлено в [3]. Показано, что использование в качестве биомассы некондиционных отрубей (от 4 до 20 % мас.) позволяет получить прочные гранулы с высокой механической прочностью: сопротивление разрушению при сбрасывании S_M (ГОСТ 21289-75) превышает 99,4 %, а механическая прочность при истирании DU^r (ГОСТ 34090.1-2017) – свыше 90,0 %. Получаемые таким способом био-угольные гранулы соответствуют техническим требованиям ГОСТ Р 57016-2016, предъявляемым к брикетам для энергетических и коммунально-бытовых нужд. Разработанный способ гранулирования апробирован на прессе-экструдере (Россия) производительностью 1 тонна в час.

С целью использования данного продукта в металлургической отрасли для частичного замещения углеродистого восстановителя (каменногоугольных кокса или полукокса) процесс гранулирования дополнен термическим обогащением. Получаемые после низкотемпературной карбонизации (650 ℃) углеродсодержащие брикеты имеют реакционную способность (CRI) и прочность после реакции (CSR) 16,9 % и 37-42 %, соответственно (ГОСТ Р 54250-2010). На основе программных комплексов ИМЕТ УрО РАН (г. Екатеринбург) осуществлено численное моделирование эффективности использования углеродсодержащих брикетов в доменных процессах выплавки чугуна, по результатам которого помимо экологического и экономического эффектов показано повышение качества чугуна за счет более низкого содержания серы при условии частичной замене доменного кокса (до 20 % мас.).

В настоящее время в г. Белово реализована технологическая линия по производству углеродсодержащих брикетов производительностью 1,5 т/ч (рис. 1), ведутся режимы пуско-наладки и оптимизации технологических решений.



Рис. 1. Технологическая линия по производству углеродсодержащих брикетов производительностью 1,5 т/ч (г. Белово, Кемеровская область): слева – реактор карбонизации био-угольных гранул, справа – пресс-экструдер участка гранулирования

Исследование выполнено с использованием аналитического оборудования, приобретенного в рамках Госзадания № FEWZ-2024-0013 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Global Greenhouse Gas Overview // U.S. Environmental Protection Agency (URL: https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-overview). Дата обращения: 27.08.2024 г.
2. Пат. 2767863Россия. МПК C10B53/04, C10L5/10, C10L5/14, C10L5/28, C10L5/44. Способ получения углеродсодержащих брикетов из неспекающихся видов угля / Р.Б. Табакаев, А.О. Скугаров, Э.В. Алексеенко; заяв. 29.06.2021; опубл. 22.03.2022, Бюл. № 9 – 5 с.
3. Tabakaev R., Kahn V., Dubinin Y. et al. High-strength fuel pellets made of flour milling and coal slack wastes // Energy. 2022. Vol. 243. Article number 123071. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.123071

СОЗДАНИЕ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ КАК СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ СВЧ-ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ

Табакаев Р.Б.[1,2], **Калинич И.К.**[1]

[1] Томский политехнический университет, Томск
[2] Тюменский государственный университет, Тюмень

tabakaevrb@tpu.ru

Современное мировое сообщество стоит перед серьезными экологическими вызовами, связанными с истощением ископаемых энергетических ресурсов и возрастающим загрязнением окружающей среды от их использования [1]. В этом контексте возобновляемые ресурсы биомассы, считающейся во всем мире CO_2-нейтральным топливом, приобретают всё большее значение. В настоящее время биомассу используют как самостоятельное топливо и как добавку к углю с целью снижения удельных выбросов [2]. Учитывая имеющийся интерес к термической переработке топлива, биомассу также рассматривают применительно к пиролизу, как повышающую эффективность процесса добавку [3].

Перспективным и активно развивающимся в последнее время направлением является СВЧ-пиролиз. Этот процесс показывает свою эффективность для топлив, находящихся на разных стадиях метаморфизма [4]. Однако необходимо отметить, что эффективность поглощения СВЧ-излучения перерабатываемым сырьем существенно зависит от его электрофизических характеристик (например, тангенс угла диэлектрических потерь). С целью повышения эффективности поглощения в материал вводят микроволновые поглотители, как правило, оксиды различных металлов. Данный подход позволяет повысить интенсивность протекания процесса, однако при этом возрастает и себестоимость переработки. В этой связи в настоящей работе рассмотрена возможность интенсификации процесса СВЧ-пиролиза за счет добавления биомассы к перерабатываемому углю.

В качестве объекта исследования рассмотрены каменный уголь марки Д (Кузбасс) и отход жизнедеятельности крупнорогатого скота – навоз, смесевые композиции сформированы на основе каменного угля с добавлением 10 и 20 % (мас.) навоза. Эксперименты по СВЧ-пиролизу проведены на лабораторной базе и согласно методике, подробно описанных в [4]. В процессе проведения экспериментов определен состав газов, полученных при СВЧ-пиролизе исходных компонентов и смесей на их основе (рис. 1). Видно, что определенные значения компонентного состава газа отличаются от расчетных менее чем на 11 % отн. Однако стоит отметить, что в составе газа, полученного из биоугольных композиций, отсутствует диоксид углерода (CO_2), который должен присутствовать при использовании расчетной оценки.

На рисунке 2 представлены результаты определения времени инициации и длительность процесса относительно исходного каменного угля. Видно, что с увеличением доли добавки навоза к углю сокращается время инициации процесса СВЧ-пиролиза, однако увеличивается длительность его протекания. Это объясняется тем, что при пиролизе навоза достигались более низкие температуры на поверхности сырья, чем при пиролизе угля. Таким образом, при добавлении навоза к каменному углю температура биоугольной смеси была ниже, чем для исходного каменного угля. Уменьшение температуры привело к снижению скорости выхода летучих продуктов из каменного угля, а также к более низкому температурному напору переработки, что, как следствие, отразилось на длительности процесса.

Подводя итог, можно отметить, что добавление некоторых видов биомассы способствует снижению времени инициации процесса при СВЧ-переработке угля, а также суммарно уменьшает время, необходимое для его полного протекания.

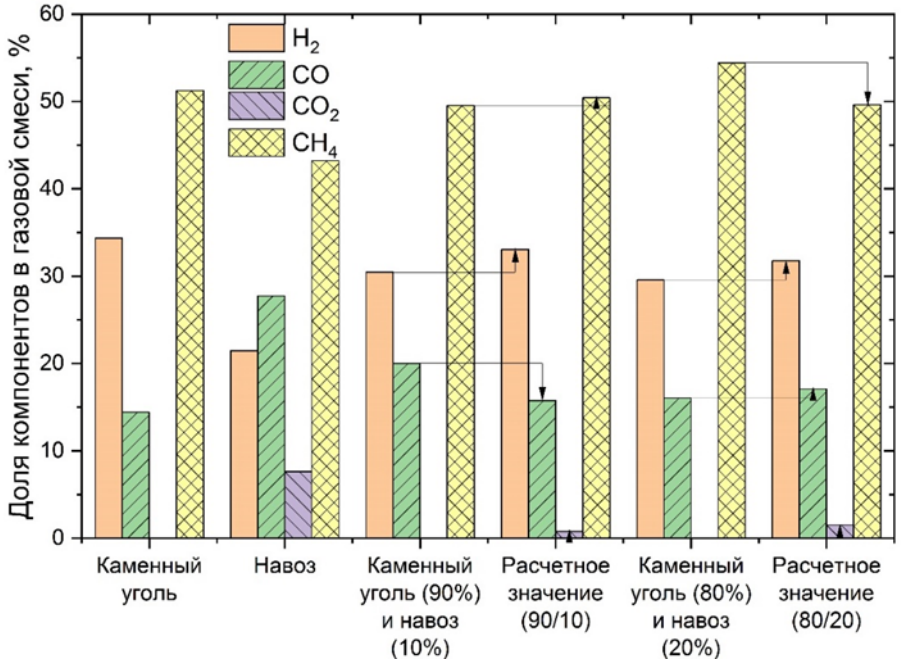


Рис. 1. Экспериментально полученный состав пиролизного газа и его расчетное значение

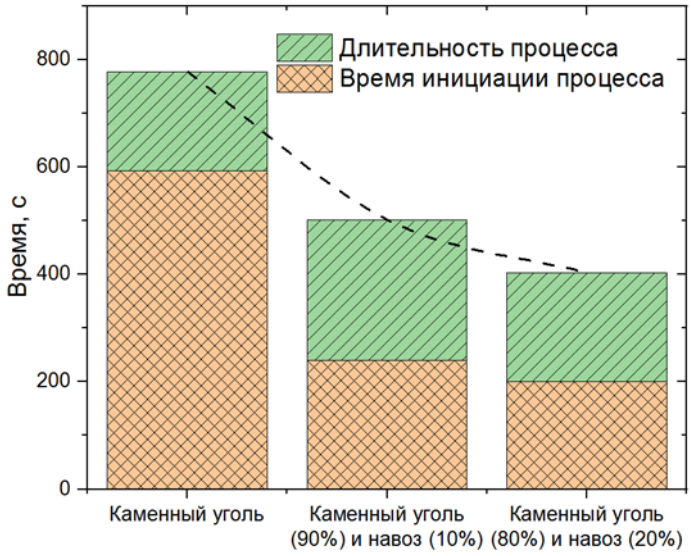


Рис. 2. Время инициации и длительность процесса СВЧ-пиролиза

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 22-19-00410.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang J., Azam W. Natural resource scarcity, fossil fuel energy consumption, and total greenhouse gas emissions in top emitting countries // Geoscience Frontiers. 2024. Т. 15. №. 2. Art.no 101757.
2. Рябов Г.А. Совместное сжигание биомассы и ископаемых топлив – путь к декарбонизации производства тепла и электроэнергии (обзор) // Теплоэнергетика. 2022. № 6. С. 17-32.
3. Янковский С.А., Кузнецов Г.В. Особенности физико-химических превращений смесевых топлив на основе типичных каменных углей и древесины при нагреве // Химия твердого топлива. 2019. № 1. С. 26-33.
4. Ibraeva K., Astafev A., Dimitryuk I. et al. Comparative analysis of conventional and microwave pyrolysis of raw materials with different degree of metamorphism // Energy Conversion and Management. 2024. V. 301. Art.no 118067

ОСОБЕННОСТИ ГОМОЭПИТАКСИАЛЬНОГО СИНТЕЗА ТОНКИХ АЛМАЗНЫХ СЛОЕВ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОДЛОЖКАХ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

Тарелкин С.А.[1], Корнилов Н.В[1], Дроздова Т.Е[1], Жолудев С.И.[1], Мартюшов С.Ю.[1], Кузнецов М.С.[1], Приходько Д.Д.[1], Буга С.Г.[1]

[1] Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Троицк

sergey.tarelkin@gmail.com

Большое количество исследований посвящено использованию униполярных алмазных устройств для силовой электроники (диоды Шоттки и транзисторы) [1,2], показано, что диодные структуры хорошо подходят для прямого преобразования энергии бета-распада изотопов (алмазная батарейка) [3]. Благодаря большой ширине запрещенной зоны и хорошей чистоте материала достигается низкий ток утечки и высокая (близкая к 100%) степень сбора зарядов (вторичных электрон-дырочных пар). Однако общий КПД преобразования оказывается небольшим (до 10%) из-за низкой высоты барьера Шоттки на интерфейсе алмаз-металл. Переход к PIN структурам позволил бы увеличить высоту барьера до 4В, что позволяет говорить о КПД преобразования вплоть до 30% [4]. Алмазные PIN структуры в настоящий момент обычно создают с использованием роста алмаза из газовой фазы с добавлением фосфора для создания материала n-типа. Хорошие результаты по легированию фосфором достигаются только с использованием монокристаллических подложек с ориентацией (111). Однако для создания донорной проводимости также возможно использование алмазных слоев или подложек, легированных азотом [5].

Для изготовления структур PIN структур на основе подложек с азотом следует отработать технологию гомоэпитаксиального синтеза на таких подложках. Данное исследование было направлено на определение влияния кристаллического качества легированной азотом алмазной Ib подложки на качество алмазного гомоэпитаксиального слоя, который растет на такой подложке. Для этого были выращены два типа HPHT алмазных монокристаллов с содержанием азота на уровне 300ppm и 60ppm. Из них были вырезаны пластины-подложки с ориентацией (001). Для анализа исходного кристаллического качества пластин-подложек были проведены исследования их карт УФ-фотолюминесценнции, рентгенотопографии (рис. 1) и спектров комбинационного рассеяния.

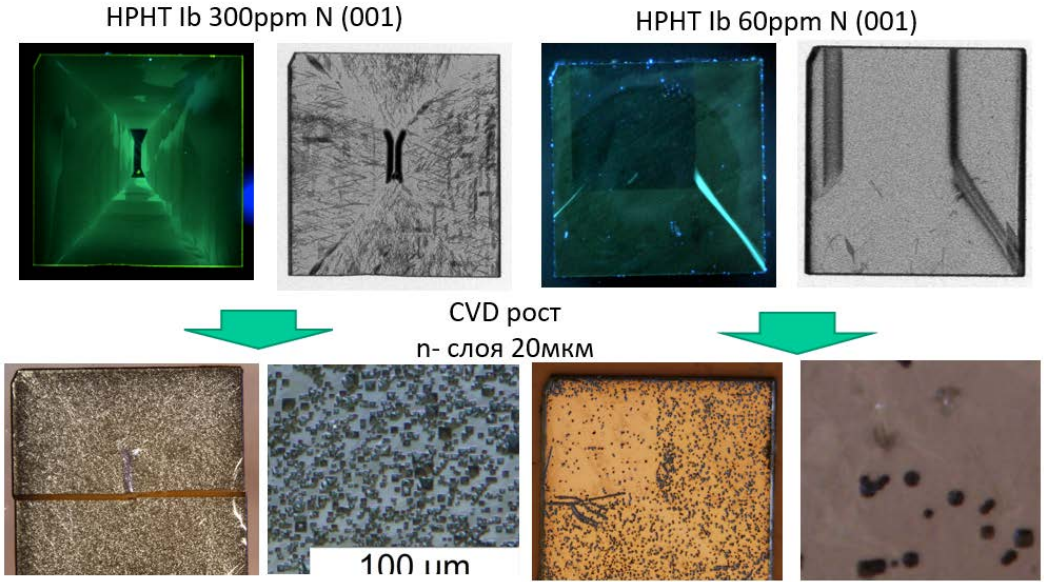


Рис. 1. Верхний ряд: Сравнение алмазных монокристаллических пластин с разным содержанием азота (300ppm слева и 60ppm справа) по их картам фотолюминесценции и рентгенотопографии
Нижний ряд: оптические фотографии поверхности монокристаллических гомоэпитаксиальных слоев (20 мкм), выращенных на этих пластинах.

В работе на подложках с разной концентрацией азота в одном процессе были выращены тонкие гомоэпитаксиальные алмазные слои толщиной порядка 20 мкм. На рис. 1 видно, что невысокое кристаллическое качество пластин с высоким содержанием азота наследуется в выращенных на таких пластинах алмазных слоях. Это подтверждают картины распределения естественных ямок травления, по которым можно судить о плотности дислокаций в монокристалле алмаза. Концентрация дислокаций для пленок на подложках 300 ppm и 60 ppm составила 10^6-10^7 $см^{-2}$ и 10^3-10^5 $см^{-2}$ соответственно.

Проведенные исследования спектров комбинационного рассеяния также подтверждают наличие заметного напряжения в кристаллической решетке по уширению основной алмазной линии первого порядка (1332 $см^{-1}$): 2,3 $см^{-1}$ и 2,0 $см^{-1}$.

В докладе также будут представлены электрические характеристики полученных структур.

С учетом полученных результатов оказывается предпочтительным использовать в качестве подложки n+ типа алмазные пластины со средним содержанием азота до 60ppm (10^{19} $см^{-3}$), т.к. эти пластины не вносят существенного влияния на кристаллическое качество растущих на них гомоэпитаксиальных алмазных пленок. В тоже время, электрическая проводимость таких пластин существенно не отличается [5], а в некоторых случаях даже оказывается лучше [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Blank V.D. et al. Power high-voltage and fast response Schottky barrier diamond diodes // Diamond and Related Materials. 2015. Vol. 57. P. 32–36.
2. Pham T.-T. et al. Deep-Depletion Mode Boron-Doped Monocrystalline Diamond Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor // IEEE Electron Device Lett. 2017. Vol. 38, № 11. P. 1571–1574.
3. Bormashov V. et al. Development of nuclear microbattery prototype based on Schottky barrier diamond diodes // Phys. Status Solidi A. 2015. Vol. 212, № 11. P. 2539.
4. Shimaoka T. et al. Ultrahigh conversion efficiency of betavoltaic cell using diamond pn junction // Appl. Phys. Lett. 2020. Vol. 117, № 10. P. 103902.
5. Buga S.G. et al. Hall measurements on nitrogen-doped Ib-type synthetic single crystal diamonds at temperatures 550–1143 K // Applied Physics Letters. 2024. Vol. 124, № 10. P. 102107.
6. Buga S.G. и др.., Электрические свойства сильнолегированных азотом синтетических монокристаллов алмаза, выращенных при высоком давлении и температуре // ФТП, отправлено в печать.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАНО-ZrO_2 НА ЛИСТАХ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА

Афзал А.М.[1], Теплова А.Ю.[1,2], Трусова Е.А.[1], Сафроненко М.Г.[2]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва
[2] ФГАОУ ВО РУДН им. Патриса Лумумбы, г. Москва

asya.afzal@mail.ru

Одним из путей создания керамических материалов с улучшенными механическими и функциональными свойствами является введение в них наноуглеродных компонентов. Однако каких-либо убедительных результатов в этой области в настоящее время не известно, хотя выявлены основные проблемы, препятствующие успеху: трудности в достижении равномерного распределения углеродного наполнителя в объеме композитов и при их уплотнении, а также деградация материала при механической обработке. Особое значение имеет создание экономичных и экологически приемлемых способов производства с высокой воспроизводимостью по морфологическим параметрам больших количеств высококачественного графена, особенно бескислородного, обладающего уникальными электронными свойствами. Эта проблема не решена по сей день из-за трудностей масштабирования. Для решения существующих проблем в ИМЕТ РАН разработан способ получения композитов на основе ZrO_2 с содержанием бескислородного графена 0,3-2,0 масс.%, предназначенных для разработки мелкозернистой керамики широкого спектра применения.

В синтезе композитов были использованы суспензия бескислородного графена с концентрацией 0,0037 г/мл, полученная в результате 3-х-часовой ультразвуковой эксфолиации графита в смеси изопропанол-вода и свежеприготовленный Zr-содержащий золь, стабилизированный моноэтаноламином (МЭА). В результате термообработки на воздухе при 500°С упаренных смешанных коллоидов получали композиты с равномерным распределением компонентов в объеме материла на наноуровне.

Синтезированные композиты были исследованы с использованием ПЭМ, ПЭМВР, дифракции электронов (SAED), термического анализа, РФА, адсорбции-десорбции азота, ДАС, КРС, EELS и элементного анализа.

На основании данных комплексной характеризации композитов, сделаны обоснованные предположения о механизме кристаллизации ZrO_2 на бескислородных графеновых листах (Рис. 1). При добавлении МЭА к водному раствору цирконилнитрата (А, Б) образуется золь, частицы которого являются результатом взаимодействия постадийно гидролизованных ионов цирконила $[ZrO]^{2+}$ с молекулами МЭА (В, Г). Положительно заряженные частицы со структурами В и Г закрепляются на поверхности графеновых листов в результате кулоновского взаимодействия с его sp^2-электронной системой, при этом новые ковалентные связи не образуются, по-видимому, из-за пространственных трудностей [1]. На следующем этапе на листах графена реализуется золь→гель переход, при котором происходит поликонденсация с образованием олигомерного промежуточного продукта с элементарными звеньями Д и Е. Полученный смешанный гель с включенными в него графеновыми листами (Ж, З) на заключительном этапе подвергали термообработке при 500°С в печи на воздухе, в результате которой удалялись фрагменты МЭА, что было подтверждено масс-спектрометрически. Таким образом, кристаллизация ZrO_2 происходила на графеновых листах в местах фиксации частиц золя, в результате чего формировался композит с равномерным распределением компонентов на наноуровне (И).

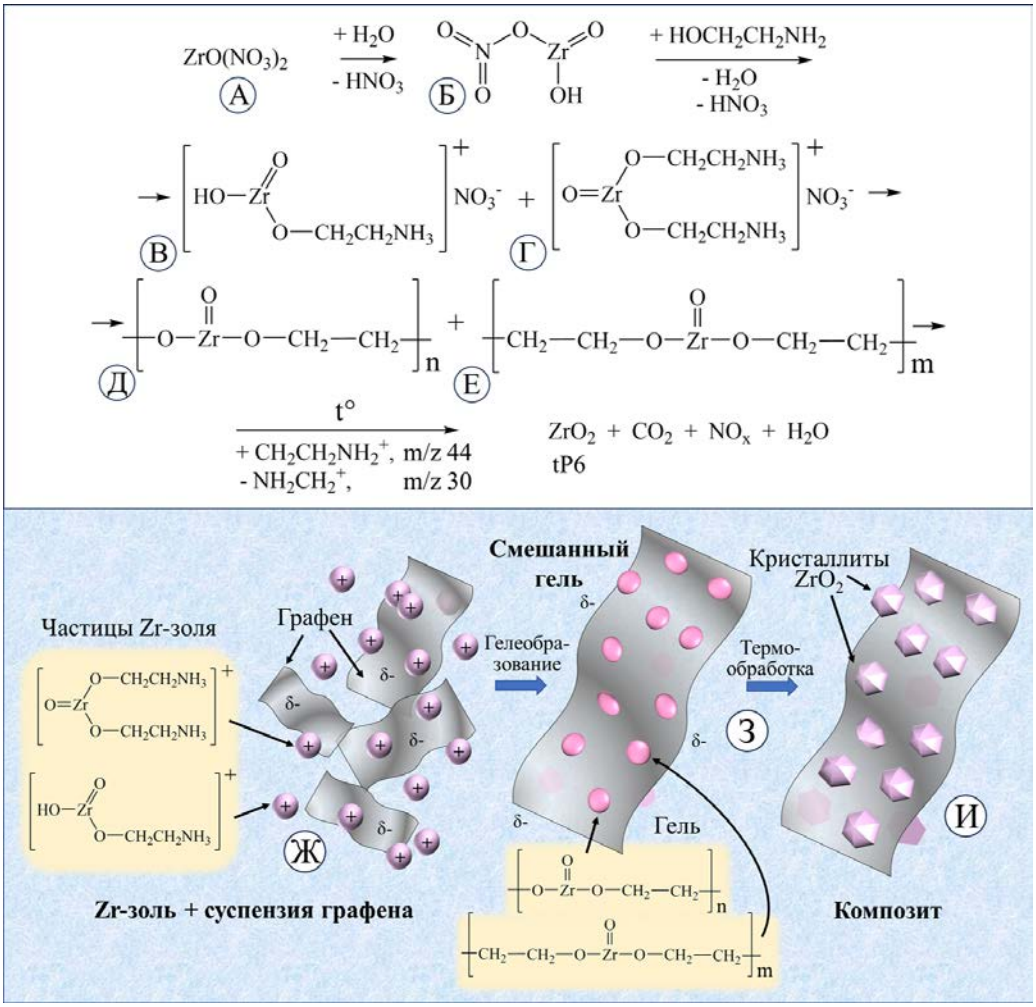


Рис. 1. Механизм формирования нанокристаллов ZrO_2 на листах бескислородного графена.

Таким образом, разработанный способ синтеза композитов на основе бескислородного графена и нанокристаллического ZrO_2 позволяет внедрять нанометровые листы бескислородного графена в структуру ZrO_2, сохраняя при этом его sp^2-электронную систему и, следовательно, его уникальные электронные свойства. Разработанные композиты с содержанием графена 0,3-2,0 масс.% являются перспективными исходными материалами для создания на их основе функциональных керамических 3D-материалов или покрытий для широкого спектра применений благодаря входящему в их состав бескислородному графену.

Исследование выполнено в ИМЕТ РАН по государственному заданию № 075-00320-24-00 при поддержке Фонда содействия инновациям по программе «УМНИК» (договор № 17425ГУ/2022 от 22.04.2022) и Фонда поддержки молодых ученых имени Геннадия Комиссарова (договор № 33-М от 28.03.2023).

ЛИТЕРАТУРА

1. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., Abramchuk S.S., Ashmarin A.A., Perezhogin I.A. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // Diamond and Related Materials. 2018. 85. P. 23–36. DOI:10.1016/j.diamond.2018.03.020.

АЛМАЗНЫЕ ВЕРТИКАЛЬНЫЕ pn ДИОДЫ ШОТТКИ С ПРЕЦИЗИОННО ЛЕГИРОВАННЫМ АЗОТОМ СЛОЕМ n^-

Тимошенко В.О.[1,2], Приходько Д.Д.[1,2], Тарелкин С.А.[1]

[1] Государственный Научный Центр Российской Федерации «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» Национального Исследовательского Центра «Курчатовский институт», Троицк, Москва
[2] Московский физико-технический институт (национальный исследовательский институт), Долгопрудный

timoshenko.vo@phystech.edu

Производство Шоттки pn диодов на основе алмаза представляет собой перспективное направление в области силовой электроники [1]. Конструкция данного диода включает в себя легированную бором p^+ подложку, выращенную методом температурного градиента, на которой методом осаждения из газовой фазы выращен слаболегированный n^- слой. Преимуществом Шоттки pn диода является возможность избежать связи предельных значений прямого тока и напряжения запирания, что является одной из основных проблем стандартных диодов Шоттки [2].

Опубликованные варианты реализации диодов такого типа показали высокие значения плотности прямого тока, однако запирающее напряжение оказалось низким из-за маленькой толщины n^- слоя [3]. Кроме того, интегральные значения тока требовали улучшения из-за маленькой площади контактов. Соответственно, основным путем развития алмазных Шоттки pn диодов является увеличение площади контактов и толщины активного слоя.

В данной работе были проведены эксперименты с целью оптимизации вертикальных диодов путем варьирования концентрации бора в подложке и толщины слоя. Образцы представляли собой легированную бором алмазную подложку толщиной 250 – 300 мкм и линейными размерами 2,5 – 4 мм, полученную методом температурного градиента при высоких давлениях и температуре, на которой методом осаждения из газовой фазы был выращен слаболегированный азотом слой. Концентрация бора в положке варьировалась от 2 до 100 ppm.

В результате были получены Шоттки pn диоды с толщиной n^- слоя приблизительно 5 мкм и концентрацией азота в нем ~ 1 – 10 ppb. Интегральное значение прямого тока составило 0,1 А при площади Шоттки контакта диода в 6,25 $мм^2$.

Кроме того, была выявлена прямая зависимость концентрации бора в выращенном слое и концентрацией бора в подложке. Таким образом сделан вывод о том, что для достижения максимально низких концентраций донорных центров в n^- слое и предотвращения перекомпенсации их акцепторами необходимо использовать легированные бором подложки с концентрацией бора ~ 10^{17} $см^{-3}$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-72-01087.

ЛИТЕРАТУРА

1. Makino T., Tanimoto S., Kato H. et al Diamond Schottky P-n Diode with High Forward Current Density // Physica status solidi *(a)* 2009. V. 206 N. 9. P. 2086–2090.
2. Makino T., Kato H., Tokuda N. et al Diamond Schottky-pn Diode without Trade-off Relationship between On-resistance and Blocking Voltage // Physica Status Solidi *(a)* 2010. V. 207 N. 9. P. 2105–2109.
3. Makino T., Tanimoto S., Hayashi Y. et al Diamond Schottky-Pn Diode with High Forward Current Density and Fast Switching Operation // *Applied Physics Letters* 2009. V. 94 N. 26. P. 262101

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЗКИХ НАНОПОЛОС ГРАФЕНА ВНУТРИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Тонких А.А.[1,2], Федотов П.В.[1,2], Кудряшова Е.М.[1], Образцова Е.Д.[1,2]

[1] Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва
[2] Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), МФТИ, Долгопрудный

aatonkikh@gmail.com

В этой работе мы решаем проблему создания универсального материал для фотодетектирования, фотоэмиссии в микро- и наноэлектроники. Мы считаем, что гибридные нанообъекты являются идеальным кандидатом для решения такого рода задач. Известно, что свойства нанообъектов зависят не только от их химического состава, но и от структуры и возможных геометрий. К таким особенностям нанообъектов можно отнести размер, хиральность, форма края, слоистость и т.д. Такие особенности могут в значительной степени менять свойства нанообъекта, например, открывать и закрывать оптическую щель.

В качестве основного объекта исследования в нашей работе мы предлагаем гибриды типа хозяин-гость, на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и графеновых нанополос (ГНП). Рассматриваемые углеродные нанообъекты обладают высокой комплементарностью, методы синтеза достаточно близки. Контролируемое изменение размеров для варьирования свойств таких нанообъектов, осуществляется варьированием параметров синтеза (температура, давление и тд.).

С нашей точки зрения, предлагаемые нанообъекты должны дополнять друг друга. Комбинирование нанообъектов позволит в значительной степени избавиться от недостатков, которые наблюдаются в нанотрубках и графеновых нанополосках при использовании их в качестве индивидуального материала. Так, например, фотолюминесценция и эффективность оптического поглощения ГНП значительно выше, чем в УНТ, что делает их перспективным в оптоэлектронике наноматериалом. Однако высокая продольная проводимость УНТ, комплементарность к графеновым нанообъектам, позволяет утверждать, что комбинирование с графеновыми нанополосами может улучшить: 1) контролируемый синтез нанополос графена заданной ширины; 2) эффективность разделения заряда и создание устройств на основе нанообъектов. Таким образом, графеновые нанополосы и нанотрубки являются перспективным материалом для применения в электронике и оптоэлектронике. Особенно интересной областью применения полупроводниковых ГНП являются наноразмерные фотодетекторы. Так, например, возможность инженерии свойств ГНП позволяет оптимизировать активный материал для различных волновых режимов и применений. Кроме того, по сравнению, например, с графеном, полупроводниковые ГНП, как ожидается, будут иметь значительно меньший темновой ток за счет своих полупроводниковых свойств и большей эффективности поглощения. Таким образом, потенциал атомарно точно контролируемых ГНП еще не реализован.

В этой работе мы синтезировали ГНП различных геометрий внутри и на поверхности одностенных углеродных нанотрубок(ОУНТ). В качестве матрицы для синтеза мы использовали заранее подготовленные сетки из углеродных нанотрубок, одиночные пучки и индивидуальные нанотрубки. Также для контролируемого синтеза ГНП мы используем нанотрубких различных диаметров (от 1,3 д о 2 нм). Как известно, размер и геометрия нанополос графена определяется не только прекурсором, но и размером канала, если синтез и полимеризация проводятся в нанотрубках. В основе, используемой в нашей группе методики синтеза лежит подход ‘снизу-вверх’ (bottom-up). В качестве основы для синтеза графеновых нанополос использовался 4,4"-dibromo-pterphenyl (DBTP). Первый этап — это конденсация прекурсоров на поверхности углеродных нанотрубок или инкапсуляция во внутренние каналы. Инкапсуляция и конденсация проводятся в вакуумированных ампулах при пониженном давлении. Ампулы вакууимируются до 10^-3 мбар и помещаются в муфельную печь при температуре от 250 до 470 град. в зависимости от

используемого прекурсора. Начальная полимеризация происходит в результате реакции дегалагенирования, а результатом являются графеновые нанополосы минимальных размеров (определяются размером прекурсора). Дополнительный нагрев при температурах от 600 до 1000 град. приводит к латеральной сшивки узких ГНП, и в зависимости от диаметров ОУНТ к синтезу 6 или 9 атомных систем (ширина нанополосы).

Далее, полученные гибридные наноматериалы исследованы оптическими методами. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света применяется для характеризации нанополос графена, синтезированных внутри и на поверхности УНТ. Графеновые нанополосы имеют специфические спектры КР, позволяющие точно определять типы нанополос графена. В нашей работе мы синтезировали ГНП: 3, 6 или 9 атомных систем (3А, 6А, 9А).

Спектроскопия оптического поглощения (УФ, видимый диапазон и ИК) и исследование фотолюминесценции (ФЛ) являются важными методами при работе с материалами для фотоэлектрических устройств. Мы получили значительный ФЛ отклик для водных суспензий и пленок из ОУНТ и 3А-ГНП в видимом диапазоне при возбуждении УФ. В зависимости от использованных ОУНТ наблюдаются ФЛ полосы около 410 нм и 560 нм – Рис.1. Также при использовании оптического поглощения в УФ и видимом диапазоне обнаружены полосы поглощения около 300 нм и 400 нм, для 3А и 6А/9А- ГНП соответственно.

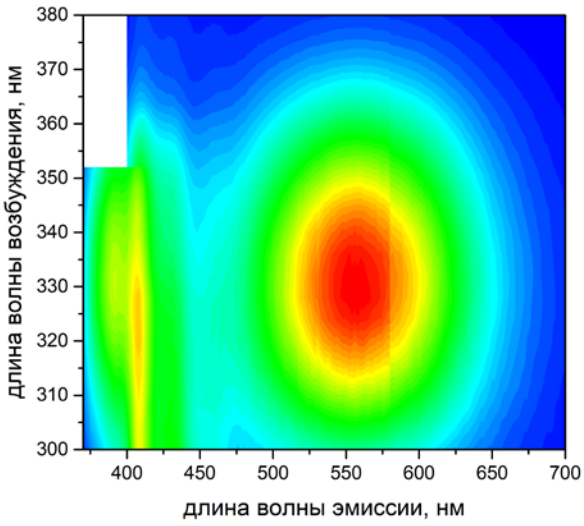


Рис. 1. Карта фотолюминесценции (ФЛ) в видимом спектральном диапазоне для узких нанополосок графена, синтезированных внутри одностенных углеродных нанотрубок.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-20043, https://rscf.ru/project/24-22-20043/.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ, НАПОЛНЕННЫЕ АМИНИРОВАННЫМ И БРОМИРОВАННЫМ ГРАФЕНОМ

Торкунов М.К.[1*], Шиянова К.А.[1], Рывкина Н.Г.[1], Рыжков С.А.[2,3], Савельев С.Д.[2,3], Иншаков Е.А.[2], Червякова П.Д.[2], Мельников В.П.[1]

1 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва
2 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов
3 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

tmk19981207@yandex.ru

Электропроводящие полимерные композиционные материалы (ЭПК) используются при производстве таких изделий, как экраны, защищающие от электромагнитного излучения, в области печатной микроэлектроники, для антистатических покрытий, в различных сенсорах и датчиках. Применения ЭПК в вышеперечисленных изделиях обуславливается не только высокой электро- и теплопроводностью, но и функциональными свойствами полимерной матрицы, а именно, устойчивостью к коррозии и к агрессивным средам, выдающиеся физико-механические свойства, простота переработки и доступность сырья.

При производстве ЭПК из полимера, являющегося диэлектриком, применяются различные электропроводящие наполнители, в том числе углеродные наноразмерные материалы, такие как графен, углеродные нанотрубки и их модификации. При этом, количество применяемых материалов должно быть выше порога перколяции, при котором частицы наполнителя начинают контактировать друг с другом, образуя непрерывный путь для движения носителей заряда.

Функционализированные электропроводящие углеродные материалы являются на данный момент наиболее привлекательными за счет открывающихся новых возможностей по усилению взаимодействия с полимерной матрицей. Улучшенное взаимодействие между модифицированным углеродным материалом и различными полимерными матрицами может повлиять на склонность наполнителя к агрегации, способствовать более лучшему распределению наполнителя в композите, что позволит достичь более высоких показателей электро- и теплопроводности, а также открывает потенциальную возможность химически связать полимерную макромолекулу и электропроводящий наполнитель, что, в свою очередь, может позволить перерабатывать ЭПК методами экструзии используя небольшое количество наполнителя.

Целью данной работы являлась разработка и исследование полимерных электропроводящих композитов с сегрегированной структурой на основе полимерных матриц (поливинилхлорид, сополимер тетрафторэтилена и поливинилиденфторида) и различных форм функционализированного графена (аминированного и бромированного).

В рамках работы были проведены исследования поверхности полученных композитных порошков сканирующей электронной микроскопией, изучены концентрационные зависимости изменения электропроводности, а также проанализированы изменения физико-механических свойств полученных композитных материалов. Было установлено, что различный качественный и количественный состав функциональных групп на поверхности листов графена влияет на электропроводящие свойства композитов. Наибольшие значение электропроводности композитов содержащих аминированный графен равнялось $1.33*10^{-4}$ См/см, а для композитов содержащих бромированный графен наибольшее значение электропроводности составило $4.13*10^{-3}$ См/см. Физико-механические свойства (прочность, предел текучести) полученных ЭПК демонстрировали тенденцию к ухудшению, однако это объясняется не непосредственно присутствием функционализированного графена, а сегрегированной структурой композита. Полученные результаты демонстрирую возможность контролирования функциональных свойств композитов в

областях применения электропроводящих полимерных композитов путем варьирования различных функциональных групп на поверхности наполнителя.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИЛДНОЙ СМОЛЫ И ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Урванов С.А.[1], Насрауи М.[2], Караева А.Р.[1], Мордкович В.З.[1]

[1] Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Москва
[2]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва

urvanov@tisnum.ru

Натрий-ионные батареи (НИБ) обладают электрохимическими характеристиками, сопоставимыми с литий-ионными батареями, однако они значительно дешевле благодаря более широкому распространению натрия в природе. Использование натрия может стимулировать внедрение масштабных стационарных приложений, поскольку различия в удельном весе по сравнению с литием не играют значительной роли в этом контексте[1-3].

Ионы натрия не могут эффективно интеркалироваться в межслоевое пространство графита. Наиболее перспективным вариантом для анода в НИБ является неграфитируемый углерод, который обеспечивает высокую емкость, хорошую стабильность при циклической работе, низкую стоимость и возможность масштабного производства. С другой стороны, понимание влияния структурных свойств неграфитируемых материалов на механизм накопления заряда позволит осуществить дальнейшую разработку новых более эффективных анодных материалов[4]. Например, комбинация неграфитируемого и графитируемого материалов может сильно повлиять как на емкостные характеристики, так и стабильность анодных материалов [5].

Данная работа по комбинированию графитируемых и неграфитируемых форм углерода посвящена синтезу и исследованию анодных материалов на основе фенолформальдегидных прекурсоров, которые дают при карбонизации неграфитируемый углерод и при этом обеспечивают высокий выход. Также фенолформальдегидные смолы являются удобным прекурсором для смешения с другими полимерами, особенно растворимыми в водной среде. Поэтому в качестве водорастворимой полимерной добавки использовали гидроксиэтилцеллюлозу (ГЭЦ), дающую при карбонизации графитируемый материал.

В ходе данного исследования изготовлен и исследован ряд анодных материалов. Изготовление проводили путем подготовки прекурсора – смесей фенолформальдегидной смолы и водного раствора ГЭЦ - и его дальнейшей карбонизации при температуре до 1100°С.

На рис. 1 представлено сравнение структур таких материала на примере анодного материала на основе индивидуальной фенолформальдегидной смолы и ГЭЦ.

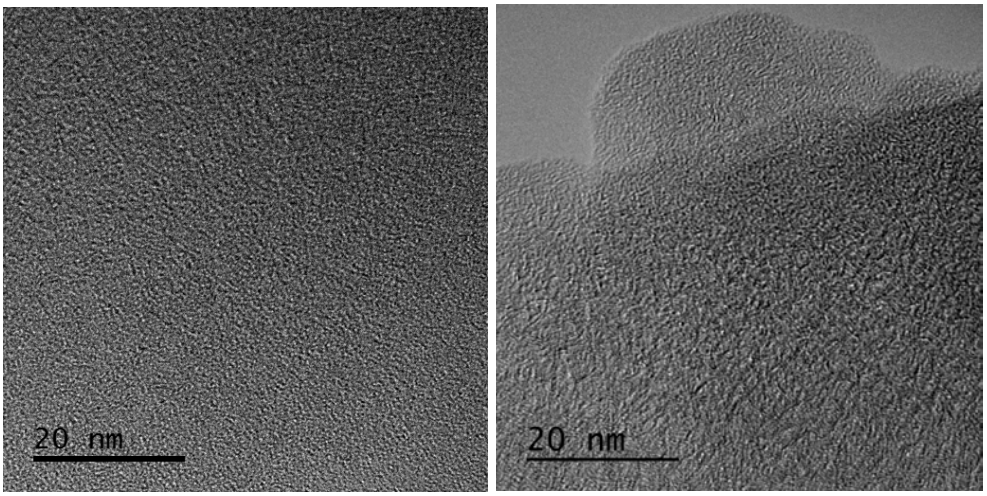


Рис. 1. ПЭМ-микрофотография материала на основе фенолформальдегидной смолы (*слева*) и ГЭЦ (*справа*)

Несмотря на то, что этот образец рентгеноаморфен, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) показывает графитовые нанодомены размером 3-6 нм и межслоевым расстоянием 0,36-0,38 нм.

Электроды из полученных материалов были исследованы методом гальванического циклирования в электрохимической ячейке при постоянном токе от 12.5 до 50 мА/г (рис. 2) в пределах 2-0.002 В отн. Na/Na^+ с выдержкой при 0.002 В отн. Na/Na+ в течение 5 ч, 10 циклов.

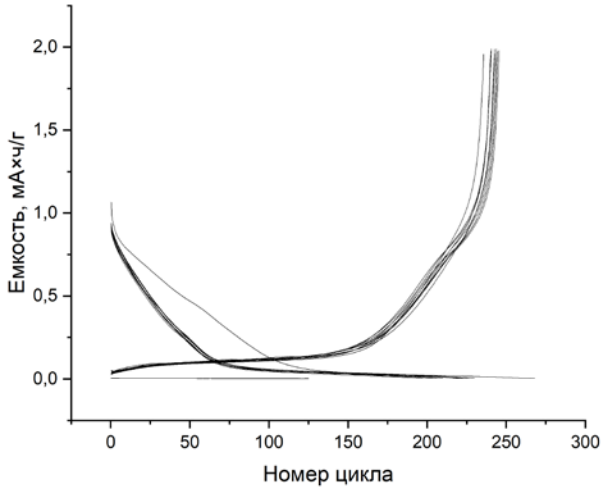


Рис. 2. Кривые заряда-разряда с 1-го по 10-й цикл при различных плотностях тока 12,5 и 25 мА/г на примере углеродного анода на основе смеси смолы и ГЭЦ 9 к 1 по массе

При использовании этих материалов удалось добиться кулоновской эффективности на первом цикле до 75% и разрядной емкости до 270 мА×ч/г и стабильности в течение первых 10 циклов.

Полученные результаты будут использованы для разработки практически значимых анодных материалов.

Работа выполняется при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 17-73-30006.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Стенина, А. и др.. Влияние источника углерода на электрохимические свойства композитов $Li_4Ti_5O_{12}$/C, полученных твердофазным методом // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 851-858

2. Saurel D. et al. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium ion batteries through carbon anode optimization //Advanced Energy Materials. 2018. Т. 8. №. 17. P.1703268.

3. Tarascon, Jean-Marie Na-ion versus Li-ion batteries: complementarity rather than competitiveness // Joule, 2020, no. 4, pp. 1616-1620.

4. Tahira Perveen et al. Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020. V. 119. pp. 109549.

5. Nasraoui, M., Urvanov, S. A., Filimonenkov, I. S., & Mordkovich, V. Z. HYBRID CARBON MATERIALS FOR SODIUM-ION BATTERY ANODES. ChemChemTech, 2023. V. 66(10), pp. 89-96.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Фазлитдинова А.Г.[1], Тюменцев В.А.[1]

[1] ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», Челябинск

fazlitdinovaag@mail.ru

Углеродные волокна и графитированные материалы обладают уникальными эксплуатационными свойствами, которые обуславливают применение в передовых областях промышленности. Структура таких материалов формируются в процессе высокотемпературной термической или термомеханической обработки. В данной работе методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния изучены закономерности изменения тонкой структуры углеродных материалов, прошедших термообработку при 1000-3000°С, а также обратный переход природного графита в рентгеноаморфное состояние в процессе длительного механического диспергирования в планетарной мельнице. Показано, что профили дифракционных максимумов 002 образцов углеродного материала, прошедших высокотемпературную обработку или механическую аморфизацию, не симметричные [1, 2]. Это может быть обусловлено одновременным присутствием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межплоскостного расстояния d^1_{002} = 0,336, d^2_{002} = 0,337, d^3_{002} = 0,340, d^4_{002} = 0,3425, d^5_{002} = 0,3440 и d^6_{002} = 0,355/0,368 нм [3, 4]. Анализ профилей асимметричных дифракционных максимумов 002 образцов углеродных материалов выполнен с помощью программы Origin.

Показано, что в материале углеродных волокон, прошедших термообработку при 2300-3000°С, могут наблюдаться одновременно до трех метастабильных состояний. Значения межплоскостных расстояний таких фаз и размеры областей когерентного рассеяния определяются режимами термомеханической обработки (Таблица).

Таблица

Влияние температуры (Т), скорости транспортирования жгута (υ) и концентрации борсодержащей добавки [1] на модуль упругости (Е), фазовый состав и параметры структуры метастабильных состояний материала углеродных волокон

Т,°С	υ, м/ч	Е, ГПА	Межплоскостное расстояние, Å						Средние размеры ОКР, нм					
			d^1_{002}	d^2_{002}	d^3_{002}	d^4_{002}	d^5_{002}	d^6_{002}	L^1_{002}	L^2_{002}	L^3_{002}	L^4_{002}	L^5_{002}	L^6_{002}
Пропитаны борсодержащим раствором ρ=1,035 г/см^3														
2450	12	330	-	3,385	-	3,413	3,495	-		18,6	-	6,3	3,0	-
2500	12	-	-	3,373	-	3,410	3,462	-		14,3		8,0	3,3	-
2600	12	-	3,362	-	3,398	-	3,443	-	23,2	-	11,0	-	4,2	-
2650	12	500	3,360	-	3,388	-	3,437	-	22,3	-	11,5	-	3,8	-
2650	20	-	-	3,370	-	3,412	3,480	-	-	14,3	-	7,5	3,3	-
Пропитаны борсодержащим раствором ρ=1,1 г /см^3														
2500	10,5	-	3,350	3,379	3,406	-	-	-	27,9	17,3	6,3	-	-	-
2500	12	-	3,359	-	3,394	-	3,449	-	25,0	-	9,8	-	3,1	-

В хорошо графитирующихся углеродных материалах (нефтяной и пековый коксы) в процессе термообработки в интервале температур 1100-2400°С также одновременно формируются не более трех метастабильных состояний, отличающихся размерами областей когерентного рассеяния. В материале на основе нефтяного высокосернистого кокса после обработки в интервале 1400 - 1600°С наряду с фазами, которым соответствуют значения d^5_{002} = 0,3440 и d^6_{002} = 0,355/0,368 нм, наблюдается фаза графит (d^1_{002} = 0,336 нм), рис.1«а». При исследовании структурных преобразований материала на основе пекового кокса обнаружена аномально активная перекристаллизация при температуре обработки ~1900°С, формируются области когерентного рассеяния L^4_{002} ~ 22 нм и межплоскостное расстояние d^4_{002} = 3,425Å.

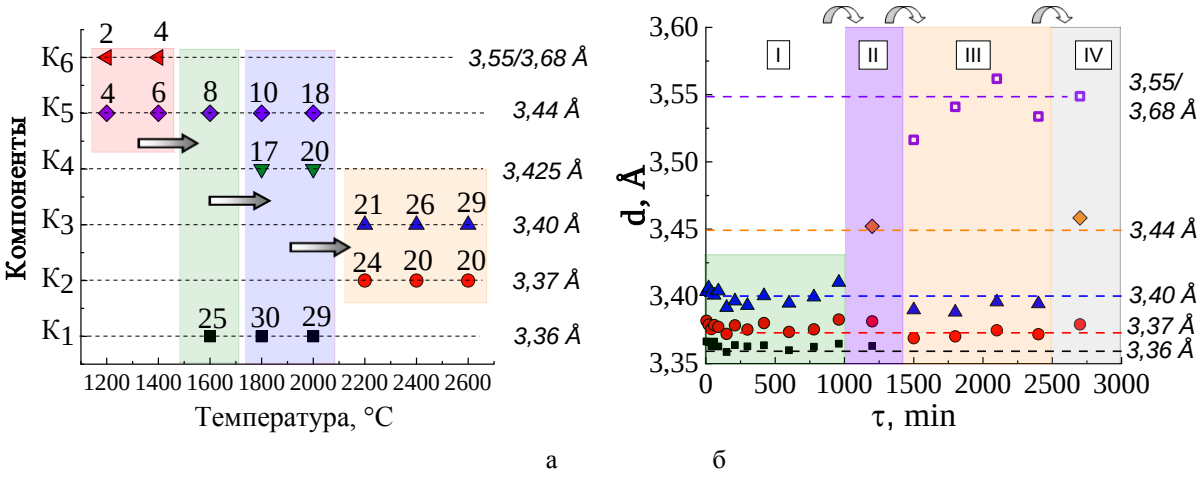


Рис. 1. Последовательность изменения компонентного состава углеродного материала, изготовленного на основе высокосернистого нефтяного кокса (содержание S = 1,5 масс.%), по мере повышения температуры обработку от 1200 до 2600°C (а), цифрами указаны размеры областей когерентного рассеяния L_{002}, нм; рис (б) иллюстрирует изменение межплоскостного расстояния метастабильных состояний материала природного графита в процессе длительного механического диспергирования.

Результаты исследования изменения тонкой структуры природного графита в процессе диспергирования в атмосфере воздуха приведены на рис.1«б». В интервале диспергирования графита продолжительностью до ~1000 мин межплоскостные расстояния компонент разложения близки к значениям 3,36, 3,37 и 3,40 Å, что соответствует компонентам K_1, K_2 и K_3. При дальнейшем диспергировании графита наблюдаются появления метастабильных состояний с увеличенными значениями d_{002}. Первоначально вместо компоненты K_3 формируется компонента K_5. Затем, при продолжительности диспергирования графита от 1500 до 2500 мин, формируются компоненты K_2, K_3 и K_6 со значениями d_{002} ~3,37, 3,40 и 3,55 Å. В следующем временном интервале диспергирования вместо компоненты К3 появляется компонента K_5, фазовый состав представлен компонентами K_2, K_5 и K_6 со значениями межплоскостных расстояний ~3,37, 3,44 и 3,55 Å.

Таким образом, анализ профилей дифракционных максимумов углеродного материала позволяет получить данные о его тонкой структуре. В процессе высокотемпературной термомеханической обработки, наряду с аморфизацией структуры, развивается рекристаллизация углеродного материала, сопровождающаяся формированием метастабильных состояний, структурные параметры которых зависят от режимов обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. Взаимосвязь режимов получения и тонкой структуры углеродного волокна // ЖТФ. 2016. 86 (3). 62-69;
2. Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. Фазовые превращения углеродного материала в процессе высокотемпературной обработки // Изв. вузов. Серия «Химия и химические технологии», 2022. 65 (3). 6-13;
3. Lancher J., Bragg R.H. Interstitials in graphite and disordered carbons // Phys. Rev. B. 1986. V. 33 (12). 8903-8905;
4. Aladekomo J.B., Bragg R.H. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 x-ray diffraction line profiles // Carbon. 1990. V. 28 (6). 897- 906;

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ «ЗЕЛЕНЫХ» ЗАГОТОВОК ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ФОРМОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ОБЖИГА

Федюшкина А.Г.[1,2], Носарев Д.С.[1,2], Бехелева Ю.В.[1,3], Балабанов Р.Д.[1,4], Строгонов Д.А.[1,5], Бубненков И.А.[1]

[1] АО «НИИграфит», Москва
[2] ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва
[3] ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», Москва
[4] ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов
[5] ФГБУ ИФВД РАН, Троицк

agfedyushkina@rosatom.ru

На сегодняшний день область применения искусственных графитов конструкционного назначения достаточно обширна и многогранна. Их использование охватывает такие области, как производство полупроводниковых материалов и интегральных микросхем, черная и цветная металлургия, производства стекла и керамики, алмазная промышленность, авиаракетная индустрия, машиностроение и атомная энергетика [1].

Одной из основных технологических стадий получения искусственного графита, определяющих качество получаемой продукции с заданными физико-механическими и теплофизическими характеристиками, является обжиг – наиболее чувствительный к отклонениям технологического режима процесс, нарушение которого приводит к возникновению усадочных напряжений внутри объема материала, следствием которых является проявление трещинообразования, что, в свою очередь, приводит к снижению выхода годной продукции как на самой стадии обжига, так и на последующем процессе графитации.

Становится очевидным, что для сохранения формы и целостности формованных заготовок, поступающих на стадию обжига, и для получения материала, однородного по структуре, следует знать и строго выдерживать технологические параметры обжига. Сложность выполнения данного условия обусловлена не только различным аппаратурным оформлением современных обжиговых печей, но и отсутствием универсального инструмента прогнозирования и моделирования протекания процесса обжига, в частности, при разработке новой продукции или увеличении габаритов обжигаемых изделий.

Цель настоящей работы заключается в выявлении характера формоизменения экспериментальных «зеленых» заготовок изостатического формования в широком температурном интервале в процессе обжига. В работе [2] представлен возможный подход для решения поставленной задачи, который был взят за основу для постановки эксперимента. Были сформованы цилиндрические «зеленые» заготовки из коксо-пековой пресс-композиции на основе прокаленного пекового кокса и высокотемпературного пека при различных давлениях. Далее заготовки загружали в контейнер, пространство между ними, стенками и дном контейнера заполняли коксовой пересыпкой, сверху засыпали слой зеленого боя. После размещения контейнера в лабораторной электрической печи через крышку контейнера в его середину устанавливали хромель-алюмелевую термопару для контроля температуры внутри контейнера с заготовками. Далее проводили обжиг с постоянной скоростью 1 ^{o}C/мин до температуры от 100 до 900 ^{o}C с интервалом каждой экспериментальной точки Δt = 50-100 ^{o}C. По достижении каждой точки проводили охлаждение контейнера естественным путем, после чего заготовки извлекали, фиксировали массу и габаритные размеры, визуально и инструментально оценивали их целостность, проводили расчет дифференциальной объемной усадки по следующей формуле (1):

$$V_{\text{диф.}} = \frac{V_n - V_{n-1}}{V_{n-1} \times \Delta t} \times 10^4, \qquad (1)$$

где V_n – объем заготовки на текущей экспериментальной точке;
V_{n-1} – объем заготовки на предыдущей экспериментальной точке;
Δt – разность температур между экспериментальными точками n и n-1.

Полученные результаты представлены на рисунке 1.

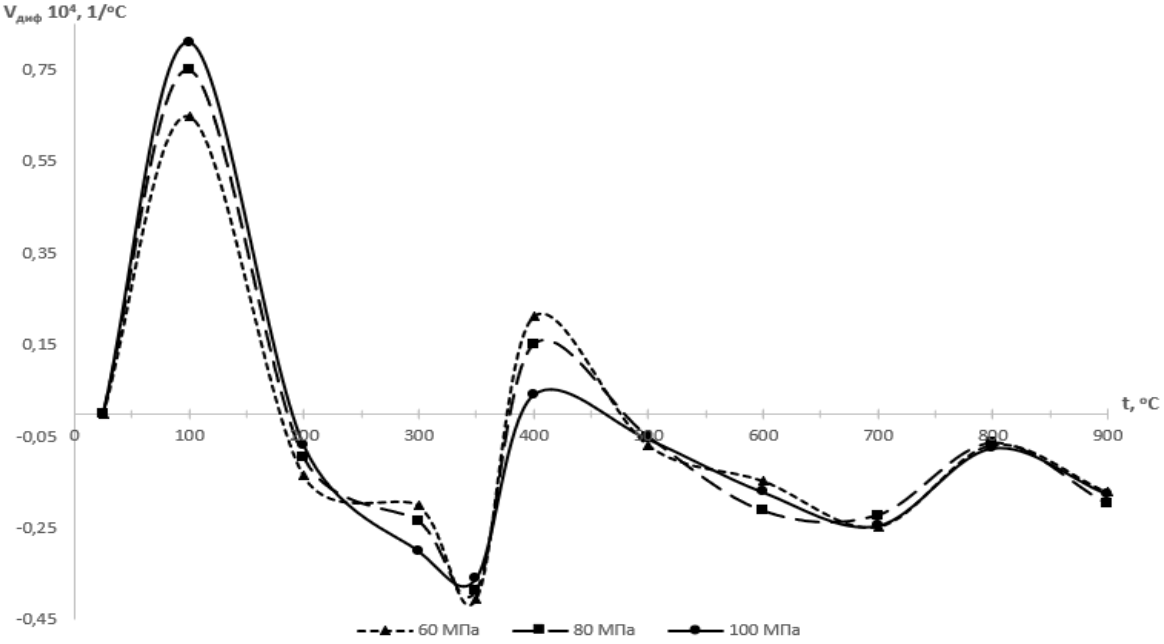


Рис. 1. Зависимость дифференциальных объемных усадок экспериментальных «зеленых» заготовок изостатического формования от температуры обжига

Исходя из полученных данных, представленных на рис. 1, можно выделить две знакопеременные области формоизменения заготовок: 25-200 ^{o}C (первая) и 375-475 ^{o}C (вторая), сопровождающиеся наличием точками экстремума, то есть в указанных областях можно предполагать проявление трещин на экспериментальных заготовках. Однако трещинообразование проявлялось лишь на второй области, что может быть связано с протеканием интенсивного газовыделения летучих веществ ввиду процессов размягчения и термодеструкции связующего. Проявление первой знакопеременной области формоизменения связано с протеканием релаксации внутренних напряжений «зеленых» заготовок, возникающих при формовании, и не приводит к образованию трещин. Также, сравнивая формоизменение заготовок, полученных при различных давлениях прессования, можно отметить, что в первой температурной области с увеличением давления прессования увеличивается дифференциальная объемная усадка заготовок, при этом во второй области наблюдается противоположная зависимость, при этом с увеличением давления прессования наблюдалось увеличение вероятности образования трещин на заготовке. Такое поведение дифференциальных объемных усадок от давления прессования можно объяснить, в первом случае, увеличением накопления напряжений материала в процессе его формования, а во втором – уменьшением диаметра пор в объеме материала с увеличением давления прессования ввиду увеличения плотности материала и, как следствие, увеличением давления выделяющихся летучих веществ в поровом пространстве, приводящего к появлению трещин.

Таким образом, представленный экспериментальный подход позволяет выявлять характер формоизменения «зеленых» заготовок изостатического формования в широком температурном интервале в процессе обжига и определять температурные интервалы возможного трещинообразования, что, в свою очередь, может быть использовано при подборе оптимального режима промышленных обжигов материалов, особенно при разработке новых марок искусственных графитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костиков В.И., Самойлов В.М., Бейлина Н.Ю. и др. Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий //Российский химический журнал. 2004. Т. 48. №. 5. С. 64-75.
2. Разработка специальных графитов для синтеза алмазов и непрерывного литья металлов: дис. на соиск. учен. степ. док. техн. наук: 05.16.06 / Бубненков Игорь Анатольевич. – Москва, 2005. – 503 с.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГРАФЕНА НА МИКРОСТРУКТУРУ Al_2O_3-КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Феткуллова А.Р.[1,2], Афзал А.М.[1], Трусова Е.А.[1], Сафроненко М.Г.[2]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва
[2] ФГАОУ ВО РУДН им. Патриса Лумумбы, г. Москва

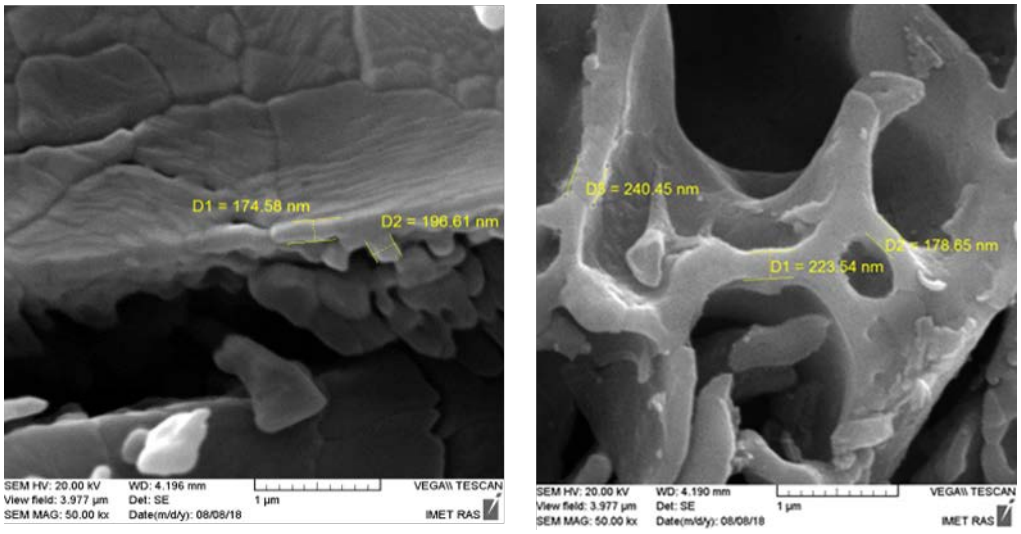
alfetkullova@gmail.com

Для разработки и производства актуальных материалов для литий-ионных аккумуляторов, электропроводящих покрытий, устройств для хранения данных, гибких преобразователей энергии, суперконденсаторов, транзисторов, фотокатализаторов, солнечных элементов, сенсорных материалов, топливных элементов и электрохромных устройств необходимы графен-Al_2O_3 нанокомпозиты [1-3]. Использование листов графена в составе композитов более предпочтительно по сравнению с углеродными нанотрубками, благодаря их двумерной структуре, обеспечивающей более высокий контакт между слоями [4]. Установлено, что при этом химические связи между графеном и керамическим компонентом не образуются, так как происходит формирование ван-дер-ваальсовых систем, что позволяет графену сохранять sp^2-электронную систему и полностью проявлять свои уникальные электронные свойства [5]. Поскольку при формировании физико-химических свойств композитов особенно важную роль играет однородность распределения компонентов в материале, в ИМЕТ РАН разработан способ синтеза наноструктурированных порошковых композитов на основе оксидов металлов с равномерным распределением бескислородных листов графена на наноуровне [6, 7]. Его отличительной особенностью является то, что графен вводят в реакционную смесь на стадии синтеза композита из Al-содержащего золя.

Представленная работа посвящена сравнительному исследованию морфологии модельных образцов керамики, полученной методом горячего прессования из нанопорошка Al_2O_3, и его аналога с добавлением 1 масс.% бескислородного графена. На Рис. 1 показаны результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) скола керамики, полученной горячим прессованием при температуре 1800°C и давлении 30 МПа (Thermal Technology Inc. high temperature experts, модель HP20-3560-20) из синтезированных по специально разработанному методу наноструктурированных порошков Al_2O_3 (а) и графен-Al_2O_3 (б). Последний был синтезирован из Al-содержащего золя и суспензии бескислородного графена, полученной сонохимическим методом в водно-органической среде, представлявшей собой раствор додециламина в смеси этанол:вода (1:1) с pH, равным 10.

В обоих случаях была получена макропористая мелкозернистая керамика с размером зерен не более 250 (100-200) нм. На Рис. 1а отчетливо видна слоистая структура образца, толщина слоев составляет несколько нм. Хорошо видно, что пластины Al_2O_3 плотно спечены по граням, но по краям отчетливо наблюдаемые стыки зерен выглядят не вполне сформированными. По-видимому, по краям нанослоев Al_2O_3, где поверхностная энергия выше, слои оплавлялись раньше, чем нанопорошок уплотнялся. Наблюдаемые в материале макропоры имели щелевидную форму, и их размеры достигали нескольких микрон.

На Рис. 1б показана структура на сколе керамического образца, спеченного из композитного наноструктурированного порошка графен-Al_2O_3, в котором, по данным ПЭМ, кристаллиты Al_2O_3 были зафиксированы на листах бескислородного графена благодаря использованному способу синтеза. Его суть заключалась в том, что сначала частицы золя были фиксированы на листах графена, где происходили последующие золь→гель переход и кристаллизация нано-Al_2O_3. Хорошо видно, что в образце зерна плотно упакованы и хорошо спечены. Макропоры округлой формы с гладкой внутренней поверхностью имеют размеры от 0,4 до 2 микрон. По-видимому, в ходе спекания архитектура материала формировалась под воздействием направляющих поверхностей, роль которых могли играть только листы графена.



а б

Рис. 1. Данные СЭМ для керамических образцов, полученных горячим прессованием из порошков: нано-Al_2O_3 (а) и графен-Al_2O_3 (б). (VEGA TESCAN II).

Таким образом, установлено, что введение в наноструктурированный Al_2O_3 1 масс.% бескислородного графена оказывает существенное влияние на процесс формирование структуры керамики, спеченной методом горячего прессования. По-видимому, упругие листы графена затрудняют компактирование, что приводит к появлению макропор цилиндрической формы в спеченном материале. Листы графена играют роль направляющих поверхностей при формировании макропор цилиндрической формы в керамическом материале. При этом в перегородках наблюдаемая плотность упаковки зерен в виде нанометровых слоев благодаря присутствию листов графена значительно выше, чем в образце, спеченном из чистого Al_2O_3.

Авторы выражают благодарность к.т.н. Н.В. Петраковой за исследование образцов методом СЭМ.

Работа выполнена в ИМЕТ РАН по государственному заданию № 075-00320-24-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Porwal H., Grasso S., Reece M.J. Review of graphene-ceramic matrix composites // Adv. Appl. Ceram. 2013. 8. P. 443-454. DOI:10.1179/174367613X13764308970581.
2. Zhang Q., Lin D., Deng B. et al. Flyweight, Superelastic, Electrically Conductive, and Flame-Retardant 3D Multi-Nanolayer Graphene/Ceramic Metamaterial // Adv. Mater. 2017. 1605506. DOI:10.1002/adma.201605506.
3. Bartolucci S.F., Paras J., Rafiee M.A. et al. Graphene–aluminum nanocomposites // Mater. Sci. Eng. A. 2011. 528. P. 7933–7937. DOI:10.1016/j.msea.2011.07.043.
4. Губин С.П., Ткачёв С.В. Графен и родственные наноформы углерода. М: Книжный дом «Либриком». 2012. 104 с.
5. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N. et al. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // Diam. Relat. Mater. 2018. 85. P. 23-36.
6. Trusova E.A., Kirichenko A.N., Afzal A.M. et al. Graphene-alumina nanostructured hybrid: synthesis with use dodecylamine and physicochemical properties // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures. 2021. 29. 6. P. 431-441. DOI:10.1080/1536383X.2020.1856093.
7. Trusova E.A., Titov D.D., Kirichenko A.N. et al. Effect of the graphene sheets incorporation on physicochemical properties of nano-alumina // New J. Chem. 2020. 44. P. 9046-9052 DOI: 10.1039/C9NJ06317J.

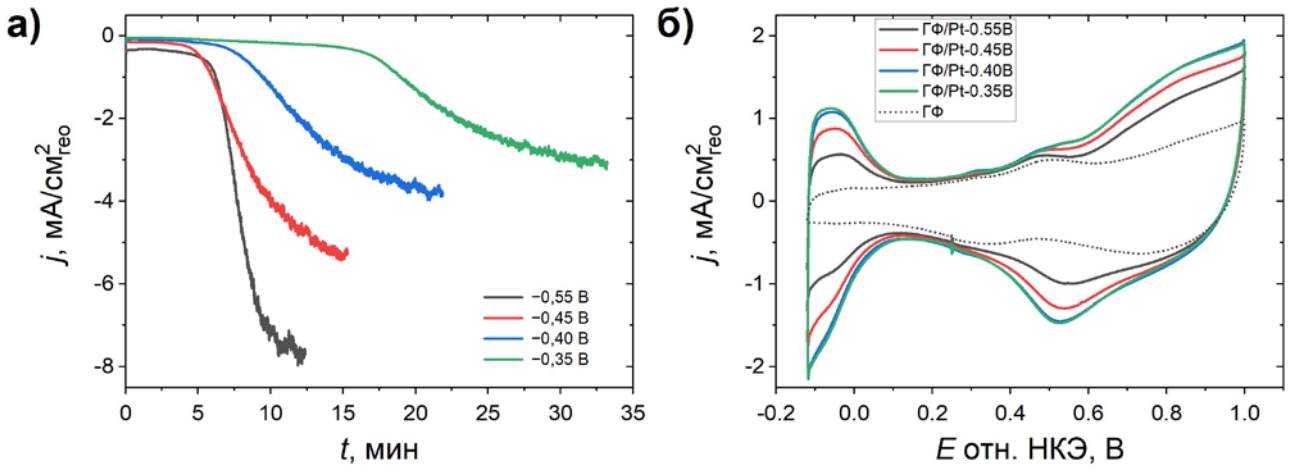
ГИБКИЙ ГРАФИТОВЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОЙ ПЛАТИНЫ ДЛЯ БЕСФЕРМЕНТНОГО ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

Филимоненков И.С.[1], **Урванов С.А.**[1], **Куржумбаев Д.Ж.**[1,2]

[1] НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ, Москва
[2] МФТИ, Москва

filimonenkov@tisnum.ru

К настоящему времени сахарный диабет стал общемировой проблемой ввиду ежегодного роста случаев заболеваемости: только в 2021 году в мире насчитывалось до 537 млн взрослых пациентов с диабетом [1], т.е. хронической гипергликемией – повышенным уровнем глюкозы в крови, который приходится контролировать до нескольких раз в сутки при помощи глюкометра. Эти приборы основаны на электрохимическом определении глюкозы с использованием ферментативных электродов, отличающихся высокой селективностью и активностью по отношению к глюкозе. Однако их серьезным недостатком является неизбежно низкая стабильность фермента, что негативно сказывается на воспроизводимости результатов анализа [2]. В связи с этим в последние годы активно разрабатывают бесферментные катализаторы на основе металлов и их оксидов для прямого анодного окисления глюкозы [3]. Большинство из них охарактеризованы либо в кислых, либо в щелочных средах, тогда как контроль глюкозы в реальных биологических жидкостях происходит в нейтральной среде в конкретном диапазоне концентраций, причем в присутствии ионов Cl^- и растворенного O_2. С целью количественного бесферментного электроокисления глюкозы именно в таких условиях в данной работе изготовлены и исследованы гибкие графитовые сенсоры на основе электроосажденной платины.



а б

Рис. 1. Транзиенты тока, зарегистрированные в ходе электроосаждения Pt на электроды из графитовой фольги (а); ЦВА графитовых электродов на основе электроосажденной Pt, зарегистрированные в 0,5 М H_2SO_4 при 100 мВ/с (б)

Для изготовления сенсоров и их тестирования использовали термостатируемую при 25°C трехэлектродную ячейку, оснащенную платиновым вспомогательным электродом и насыщенным каломельным электродом (НКЭ) сравнения. Электроосаждение платины на рабочие электроды из графитовой фольги ГФ-200 (ООО «Силур», Россия) проводили из фосфатного электролита (24 г/л $H_2[PtCl_6]$, 120 г/л Na_2HPO_4, 20 г/л $(NH_4)_2HPO_4$) при различных потенциалах (рис. 1а, таблица). Образование Pt подтверждали методами энергодисперсионной спектроскопии и циклической вольтамперометрии (ЦВА) в деаэрированном 0,5 М растворе H_2SO_4 по появлению токов монослойной адсорбции/десорбции H и O (рис. 1б). Отмечено визуальное изменение морфологии платинового покрытия при уменьшении потенциала электроосаждения. Загрузка Pt на электродах, оцененная по приросту их массы, составила от 0,18 до 0,27 мг/$см^2_{гео}$ (таблица).

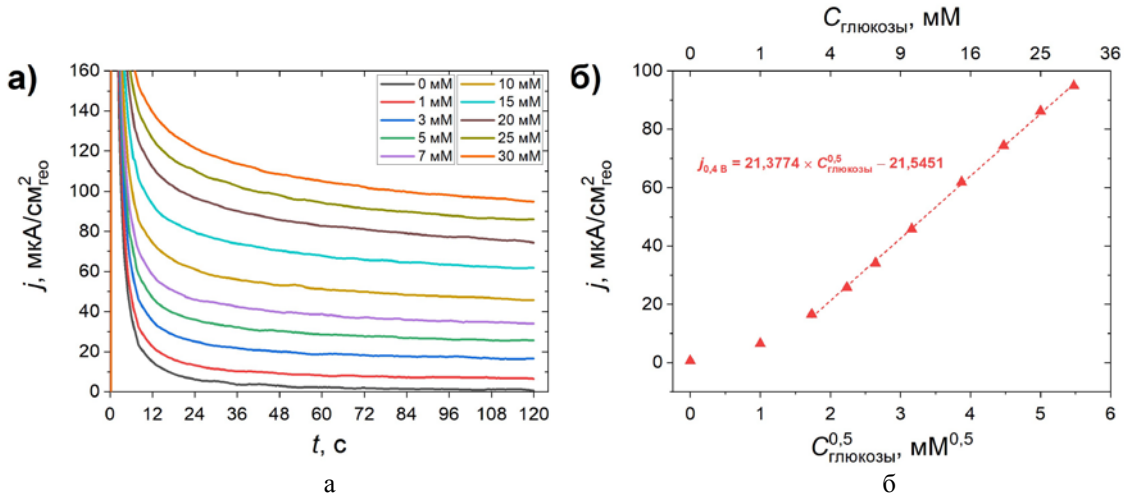
Таблица

Результаты электроосаждения Pt на гибкую графитовую фольгу

Образец	Потенциал осаждения отн. НКЭ, В	Пропущенный заряд, мКл/см$^2_{\text{гео}}$	Загрузка Pt, мг/см$^2_{\text{гео}}$	Ток окисления глюкозы, А/г$_{\text{Pt}}$
ГФ/Pt-0.55В	−0,55	2265	0,27 ± 0,04	0,15 ± 0,01
ГФ/Pt-0.45В	−0,45	2265	0,24 ± 0,04	0,16 ± 0,01
ГФ/Pt-0.40В	−0,40	2265	0,20 ± 0,03	0,18 ± 0,02
ГФ/Pt-0.35В	−0,35	2265	0,18 ± 0,03	0,22 ± 0,02

Примечание: токи окисления глюкозы получены в 7 мМ растворе глюкозы при потенциале +0,4 В отн. НКЭ.

Электроокисление глюкозы на изготовленных электродах проводили в фосфатном буферном растворе (ФБР) с pH 7,40 ± 0,02 (8 г/л NaCl, 0,2 г/л KCl, 1,44 г/л Na_2HPO_4, 0,24 г/л KH_2PO_4), содержащем 7 мМ глюкозы. Обнаружено, что токи окисления глюкозы, нормированные на массу платины, увеличиваются по мере уменьшения потенциала осаждения (таблица). Анализ пиков монослойной десорбции водорода (рис. 1б) позволяет заключить, что рост активности в этом ряду обусловлен увеличением площади истинной поверхности платины в изготовленных электродах.



а б

Рис. 2. Хроноамперограммы образца ГФ/Pt-0.35В при +0,4 В отн. НКЭ в ФБР, содержащем от 0 до 30 мМ глюкозы (а); соответствующие токи окисления при t = 120 с в зависимости от квадратного корня из концентрации глюкозы (б)

Амперометрическое определение глюкозы проводили с использованием образца ГФ/Pt-0.35В при потенциале +0,4 В отн. НКЭ в течение 2 мин в физиологическом диапазоне концентраций глюкозы (1-30 мМ). Показано, что изготовленный сенсор чувствителен ко всем концентрациям из диапазона (рис. 2а). Соответствующие токи окисления хорошо линеаризуются в зависимости от квадратного корня из концентрации глюкозы в диапазоне 3-30 мМ (рис. 2б). Чувствительность сенсора при 25°С достигает 21,4 мкА/(см^2·мМ^{0,5}). Методом хроноамперометрии подтверждена долгосрочная стабильность сигнала сенсора. Полученные результаты представляют практический интерес для развития бесферментных систем мониторинга уровня глюкозы в живом организме.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00184, https://rscf.ru/project/24-23-00184/.

ЛИТЕРАТУРА

1. International Diabetes Federation. IDF Diabetes Atlas, 10th edn. Brussels, Belgium. 2021.
2. Teymourian H., Barfidokht A., Wang J. Electrochemical glucose sensors in diabetes management: an updated review (2010–2020) // Chem. Soc. Rev. 2020. Vol. 49. P. 7671–7709.
3. Wei M., Qiao Y., Zhao H. et al. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: recent progress and perspectives // Chem. Commun. 2020. Vol. 56. P. 14553–14569.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА СВЯЗУЮЩЕГО НА ПОРИСТОСТЬ И РАЗМЕР ПОР ГРАФИТОВЫХ МАТРИЦ ДЛЯ СИЛИЦИРОВАНИЯ

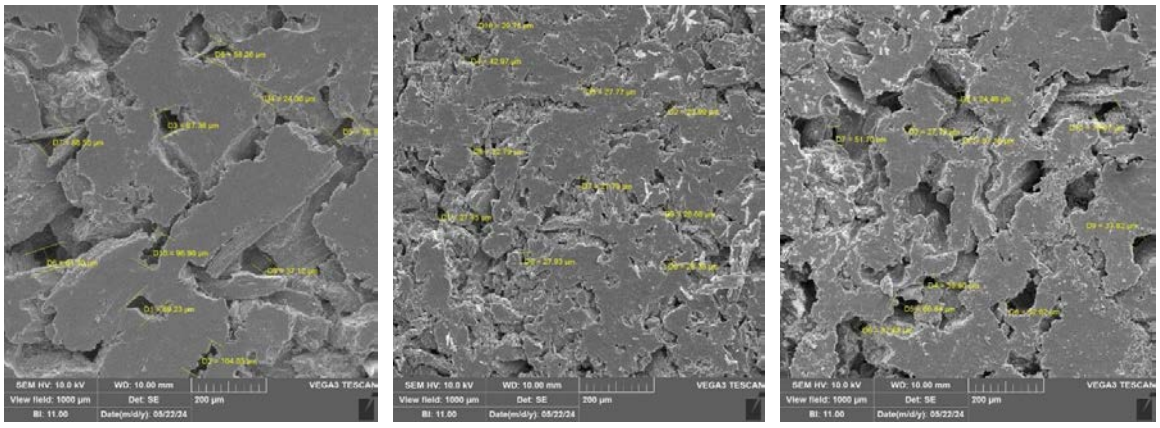
Филиппова М.С., Чеботарев С.Н., Грицкевич М.Д., Грачева А.В.

МГУ, кафедра ХТиНМ,, Москва.

e-mail: filippovams@my.msu.ru

Количество связующего – один из факторов, влияющих на размер пор и их количество в графитовых матрицах для силицирования. В качестве связующего использовался пульвербакелит марки СФП-012А, относящийся к фенолформальдегидным порошкообразным смолам (т.н. ФФС) новолачного типа (C_6H_5OH) с отвердителем уротропином в своем составе.

Для определения влияния количества пульвербакелита на пористость графитовых матриц использовалась смесь графита фракционного состава: 63-100 мкм; 100-250 мкм; 250-315 мкм; в равных долях, и связующего (размер частиц ≤ 30мкм) в соотношениях графит/связующее: 85/15; 80/20; 75/25. Полученные смеси формировались в образцы посредством холодного изостатического прессования с усилием 35 МПа. После чего заготовки подвергались термостабилизации в течение 3.5 часов при температуре 175 °С и карбонизации при температуре 900 °С в течении 30 мин. Размеры пор определялись с помощью СЭМ (Рис.1.; таблица 1). Открытая пористость измерялась методом оценки водопоглощения. [1-3] (таблица 1)



а б в

Рис.1. Изображения СЭМ; образец с добавлением 15% связующего (а); образец с добавлением 20% связующего (б); образец с добавлением 25% связующего (в)

Таблица

Характеристика пор образцов с различным количеством связующего

%(масс.) добавления связующего	Средний размер пор, мкм	Пористость по водопоглощению, %
15	67,42	52,59
20	61,85	50,12
25	69,22	52,54

Таким образом, по результатам СЭМ (рис. 1) и измерению открытой пористости (таблица 1) видно, что наблюдается снижение пористости при добавлении 20% связующего, а затем снова увеличение при добавлении 25% пульвербакелита. Так же заметно отличается форма пор: для образцов с добавлением 15% связующего характерны отдельные, не сообщающиеся между собой, поры, преимущественно округлой формы; с 20% характерны частые мелкие поры, в основном неглубокие; с 25% наблюдаются крупные, глубокие поры, сообщающиеся между собой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гнесин, Г.Г. Карбидокремниевые материалы: Учебное пособие / Г.Г. Гнесин. – Москва: Металлургия, 1977.-217 с.
2. Yurkov A., Malakho A., Avdeev V. Ceram. Int., 43 (2017), pp. 4241-4245
3. Давыдов Д.М., Умеров Э.Р., Латухин Е.И. Сравнительный анализ методик оценки пористости СВС каркасов // Современные материалы, техника и технологии. - 2021. - №6. - С. 24-31.

МЕХАНИЗМЫ СИНТЕЗА БОРИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Филоненко В.П., Зибров И.П., Баграмов Р.Х.

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, г. Троицк
filv@hppi.troitsk.ru

Алмазы с высокой концентрацией бора в кристаллической решетке являются важным объектом для фундаментальных исследований и практического применения. Большой интерес к высокоборированным алмазам появился после обнаружения в них сверхпроводимости [1]. Для ряда приложений (сверхтвердые композиты, различные электроды) востребованы кристаллы с хорошей электрической проводимостью и высокой термической устойчивостью. Такие алмазы были получены при давлениях 7-8 ГПа при использовании различных прекурсоров. Однако, актуальным остается исследование механизмов кристаллизации высокоборированных алмазов для оптимизации параметров их синтеза. В работах [2, 3] было показано, что при реализации прямого перехода в алмаз борированного графита синтезируются кристаллы с двумя параметрами элементарной ячейки. Алмазы с содержанием бора ≈ 1 ат.% имеют a=3.570 Å (для чистого алмаза a= 3.567 Å), а при концентрации бора ≈ 2 ат.% параметр решетки составляет 3.579 Å (Рис. 1а). Такая дискретность связана с наличием нескольких устойчивых концентраций бора в графите, которая унаследуется при трансформации его решетки в алмазную. Концентрацию бора в алмазе также можно оценить по Рамановским спектрам. Для степени легирования, которую удается достичь в экспериментах (≈2 ат.%), алмазная линия смещается с 1332 до 1290 см$^{-1}$ (Рис. 1б).

При синтезе в условиях высоких давлений монокристаллов борированного алмаза методами температурного градиента рост идет путем присоединения к кристаллу атомов углерода из пересыщенного расплава. В этом случае максимальная концентрация бора в кристаллической решетке не превышает десятой доли процента [5].

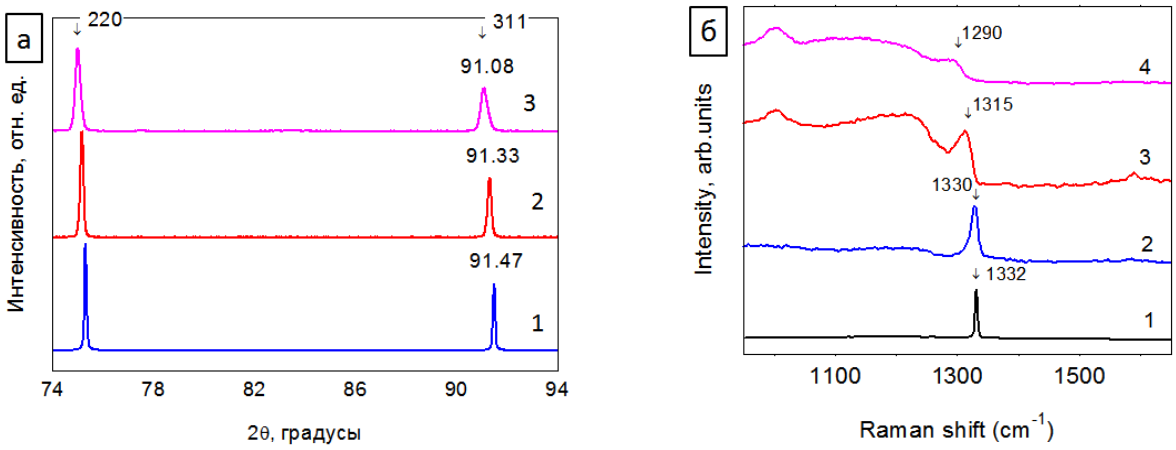


Рис. 1. (а) Участок дифрактограмм алмаза (1 – поликристалл карбонадо, 2 – алмаз, с содержанием бора в решетке ≈ 1ат.%, 3 - алмаз, с содержанием бора в решетке ≈ 2ат.%);
(б) – положение алмазной линии на Рамановских спектрах (1 – чистый алмаз, 2 – борированный поликристалл карбонадо, 3 - алмаз, с содержанием бора в решетке ≈1ат.%, 4 - алмаз, с содержанием бора в решетке ≈2ат.%).

Для анализа механизма, который реализуется при получении борированных алмазных поликристаллов типа карбонадо, были проведены эксперименты по фазовому переходу монолитной заготовки графита, в которую помещался стержень из борида кобальта. Синтез проводился при давлениях 8 и 12 ГПа. Микроструктура поликристалла карбонадо, синтезированного при давлении 8 ГПа, приведена на рисунке 2а. Рентгеновский анализ и Рамановский спектр показывают незначительное отличие от нелегированного алмаза, что свидетельствует о концентрации бора в поликристалле на уровне 0.1ат.%. Поэтому, можно

утверждать, что при выбранных условиях образование алмазного поликристалла происходит быстрее, чем успевает сформироваться высокоборированный графит, т.е. при синтезе карбонадо реализуется комбинация механизмов марткнситного перехода чистого графита и перекристаллизации углерода через расплав.

Аналогичный результат был получен при использовании заготовки из высокоборированного графита. Но, в этом случае синтез проводили при давлении ≈6.5 ГПа, когда прямая трансформация решетки борированного графита в алмаз не реализуется. И в этом случае был получен алмазный поликристалл с низким содержанием бора. Таким образом, синтез по обычному механизму перекристаллизации углерода через расплав не позволяет получить алмаз со степенью легирования бором 1-2 ат.%.

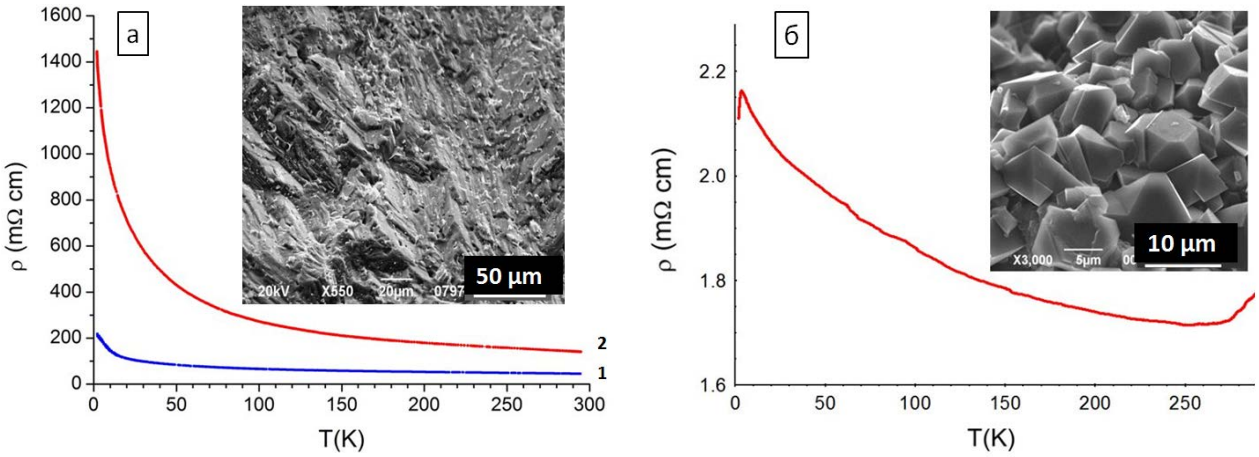


Рис. 2. Микроструктура и температурная зависимость электрического сопротивления: (а) - борированный поликристалл типа карбонадо(1- синтез при давлении 8 ГПа, 2 – синтез при давлении 12 ГПа); (б) высокоборированный алмазный микропорошок

Измерения температурной зависимости электросопротивления показали, что в алмазных поликристаллах карбонадо, содержащих в решетке менее 0.1% бора, наблюдается полупроводниковый ход с сильным ростом сопротивления при низких температурах (Рис. 2а). Для алмазов с высокой степенью легирования бором уровень электросопротивления значительно меньше (Рис. 2б). При снижении температуры от комнатной до единиц Кельвина электросопротивление слабо растет, а при приближении к температуре сверхпроводящего перехода начинает резко снижаться.

Представленные экспериментальные результаты показывают, что высокая степень легирования бором (1-2 ат.%) при синтезе в условиях высоких давлений достигается только в случае реализации механизма прямой трансформации в алмаз борированного графита. При синтезе по механизму перекристаллизации углерода через расплав металлов-катализаторов максимально достижимая концентрация бора (~ 2×10^{20} $см^{-3}$) на порядок ниже.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Ekimov E., Sidorov V., Bauer E., et al. Superconductivity in diamond // Nature. 2004, 428, 542–545.

[2] Bagramov R., Filonenko V., Zibrov I., et al. Direct evidence of catalytic role of boron in graphite-to-diamond solid-phase conversion under high pressure // Phys. Stat. Solid. RRL. 2020, 2000247-4.

[3] Zibrov I., Filonenko V. Heavily boron doped diamond powder: synthesis and Rietveld refinement // Crystals. 2018, 8, 297-7.

[4] Filonenko V., Bagramov R., Zibrov I., et al. Structural features of heavily boron-doped graphite and diamond microcrystals synthesized at high pressures. Diam. Relat. Mater. 2022, 29, 109383.

[5] Blank V., Kuznetsov M., Nosukhin S. et al. The influence of crystallization temperature and boron concentration in growth environment on its distribution in growth sectors of type IIb diamond // Diam. Relat. Mater. 2007, 16, 800– 804.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Хасков М.А.[1], Наумова В.А.[1,2], Дё В.В.[1], Караева А.Р.[1], Мордкович В.З.[1,2]

[1] ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва
[2] МФТИ, г. Долгопрудный, МО

khaskov@tisnum.ru

Сверхдлинные углеродные нанотрубки (УНТ) вызывают повышенный интерес исследователей и технологов, поскольку многие физико-химические свойства как УНТ, так и композитов на их основе, зависят от аспектного отношения углеродных нанотрубок [1, 2]. В процессе синтеза сверхдлинных УНТ методом газофазного осаждения в реакторе с плавающим катализатором [3], помимо УНТ образуются ненанотрубочные углеродные частицы (non-CNT), а также частицы катализатора, которые обычно находятся в продуктах синтеза либо в виде металла, либо в виде карбидов металла. Однако для многих практических применений сверхдлинных УНТ чрезвычайно важно отсутствие в них металлических примесей, при этом нежелательным является и высокое содержание в них частиц non-CNT.

В работе рассматривается предварительная обработка продуктов синтеза УНТ в различных средах с целью интенсификации процессов очистки как от частиц катализатора, так и от частиц ненанотрубочного углерода.

Показано, что предварительная обработка продуктов синтеза УНТ в среде увлажнённого воздуха (мягкое окисление) при температурах выше 350°C, но ниже температуры начала интенсивного окисления углеродной матрицы (ниже 410°C) позволяет существенно снизить содержание железа при последующей обработке в 18%-ной соляной кислоте. Например, мягкое окисление при температуре 400°C в динамической атмосфере увлажнённого воздуха с содержанием 47 об.% воды позволяет троекратно уменьшить содержание железа по сравнению с необработанным образцом (Таблица 1).

Таблица 1

Результаты очистки продуктов синтеза УНТ с использованием мягкого окисления

Образец	Содержание воды в воздухе, об.%	Температура мягкого окисления, °C	Время мягкого окисления, ч	Содержание Fe, мас.%
Исходный	-	-	-	11,5
МО0	0	400	6	11,2
МО1	12	365	6	9,1
МО2	12	400	6	8,1
МО3	47	400	6	3,8
МО4	47	400	12	3,8

Выдвинуто предположение, что мягкое окисление приводит к окислению закапсулированных частиц металлического железа, недоступного для вымывания растворами неорганических кислот, что сопровождается уменьшением их плотности. Уменьшение плотности закапсулированных частиц железного катализатора приводит к возникновению структурных напряжений внутри капсул и их разрушению, что позволяет из них легко удалить остаточный катализатор последующей промывкой неорганическими кислотами, например, соляной кислотой.

Показано, что предварительная кислотная активация продуктов синтеза сверхдлинных углеродных нанотрубок (УНТ) повышает их реакционную способность при последующей термохимической обработке. При этом доля ненанотрубочных углеродных частиц уменьшается в более чем 3 раза (Таблица 2).

Таблица 2

Результаты очистки продуктов синтеза УНТ с использованием кислотной активации

Образец	УНТ	non-CNT
	Содержание, мас. %	
Исходный	27±5	58±5
Химическая очистка (ХО)	26±5	61±5
Термохимическая очистка (ТО) + ХО	49±5	49±5
Кислотная активация + ТОХО	81±5	18±5

Показано, что кислотная активация увеличивает скорость последующей термоокислительной деструкции продуктов синтеза углеродных нанотрубок. Исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния и низкотемпературной адсорбции азота позволили установить, что кислотная активация не приводит к увеличению поверхностных дефектов, которые могут выступать активными центрами начала реакции окисления углеродной матрицы кислородом воздуха. Выдвинуто предположение, что повышенная реакционная способность продуктов синтеза УНТ после кислотной активации при термоокислительной деструкции может быть обусловлена образованием «аддукта» карбоксильных групп на поверхности углеродной матрицы нанотрубок с хлористым водородом. При температурах начала интенсивного окисления происходит разложение «аддукта», минуя стадию образования более температуроустойчивых фенольных групп, которые могут ингибировать дальнейшее окисление. При разложении «аддукта» выделение воды тоже может ускорять термоокислительные процессы.

Исследование выполнено при выполнении государственного задания № ФНРВ-2022-0002.

ЛИТЕРАТУРА

1. Inam F., Vo T., Jones J.P. et al. Effect of carbon nanotube lengths on the mechanical properties of epoxy resin: An experimental study // J. Compos. Mater. 2013. V.47. P. 2321-2330.
2. Хасков М.А., Караева А.Р., Денисов В.Н. и др. Физико-химические свойства волокнистого депозита на основе углеродных нанотрубок // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. № 7. С. 76–79.
3. Junjie Chen, Longfei Yan. Effect of Carbon Nanotube Aspect Ratio on the Thermal and Electrical Properties of Epoxy Nanocomposites// J. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2018. V.26, Is. 11. P. 697-704.

ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПИРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ

Хасков М.А.[1], Наумова В.А.[1,2], Караева А.Р.[1], Мордкович В.З.[1,2]

[1] НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» - ТИСНУМ, г. Москва
[2] МФТИ, г. Долгопрудный, МО

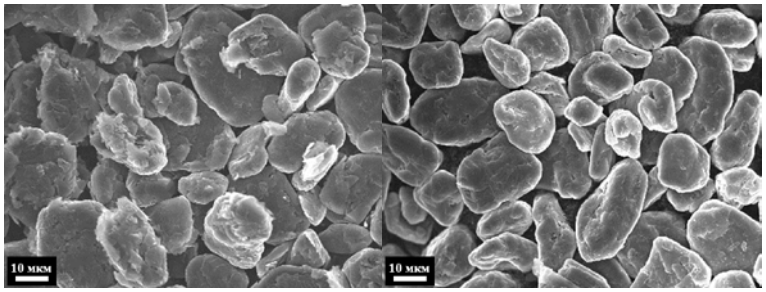
khaskov@tisnum.ru

Несмотря на широчайшее применение углерода в различных отраслях человеческой деятельности, добавки кремния могут существенно улучшить многие свойства материалов на его основе. Например, покрытие на основе кремния позволяет существенно улучшить износостойкость и термическую устойчивость углерод-углеродных композиционных материалов [1], допирование кремнием позволяет варьировать электронную структуру алмаза [2] и т.д. При использовании в качестве активного материала анодов литий ионных аккумуляторов (ЛИА) графита, его теоретическую ёмкость, равную 372 мА*ч/г, можно существенно повысить посредством создания композиционных материалов на основе графита и кремния, поскольку у последнего теоретическая удельная ёмкость при комнатной температуре равна 3579 мА*ч/г [3].

В работе рассматривается использование методов термического анализа и газовой хроматографии при изучении процесса и продуктов газофазного пиролитического осаждения кремния на модифицированный природный графит [4], применяемого в качестве анодов ЛИА.

Показано, что метод газовой хроматографии, при анализе продуктов выделенных газов и количественной оценке содержания водорода в реакционной смеси, позволяет подобрать оптимальные экспериментальные условия пироосаждения кремния из газовой смеси на основе моносилана и следить за равномерностью процесса.

Показано, что метод термического анализа позволяет оценивать равномерность покрытия кремнием поверхности модифицированного графита. Так, на рисунке 1 показаны микрофотографии растровой электронной микроскопии (РЭМ) образцов до и после пироосаждения кремния, на которых не фиксируется видимых различий, что не позволяет утверждать о наличии или отсутствии кремния в образце, а тем более не позволяет сделать выводы о равномерности его нанесения.



а б

Рис.1. Микрофотографии РЭМ исходного образца модифицированного графита (а) и после осаждения кремния (12 мас.%) (б)

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) исходного образца сферолизованного графита и образца после пироосаждения фиксирует наличие колебательных мод TA, LA, LO и TO [5] аморфного кремния (Рис.2), которые добавляются к исходным D, D’ и G модам графита, но опять не позволяет сделать вывод о равномерности его нанесения.

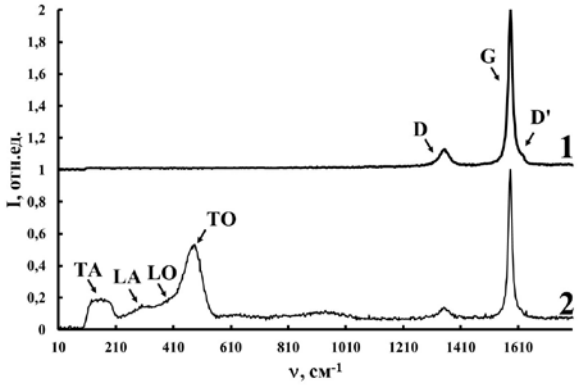


Рис.2. КР-спектры исходного образца модифицированного графита (1) и после осаждения кремния (12 мас.%) (2)

С другой стороны, на кривых термогравиметрического анализа (ТГА), снятого в динамической атмосфере синтетического воздуха, необходимой для полного сгорания углеродной матрицы, фиксируется повышение экстраполированного начала потери массы (Рис.3), причём с увеличением степени осаждения кремния (увеличением его содержания в образце) данная разница возрастает с выходом на плато при содержании кремния порядка 17 мас.%.

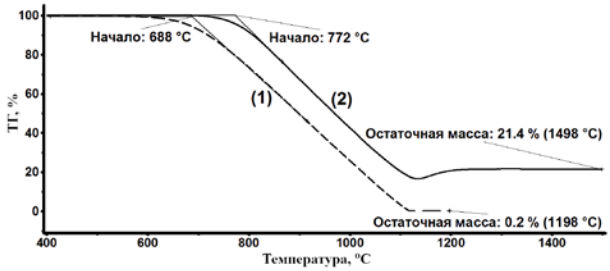


Рис.3. Кривые ТГА в динамической атмосфере синтетического воздуха исходного образца модифицированного графита (1) и после осаждения кремния (12 мас.%) (2)

Существенное повышение экстраполированной температуры начала окисления углеродной матрицы, как можно предположить, указывает на равномерность покрытия элементным кремнием поверхности модифицированного графита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Yu. et al. Synthesis of carbon matrix with tunable carbide formation ability for reactive infiltration techniques // Ceramics International. 2020. V. 46(13). P. 21632-21637.
2. Vlasov I., Shiryaev A., Rendler T. et al. Molecular-sized fluorescent nanodiamonds // Nature Nanotech. 2014. V. 9. P. 54–58.
3. Nzereogu P.U., Omah A.D., Ezema, E.I. et al. Anode materials for lithium-ion batteries: A review // Appl.Surf.Sci. 2022. V. 9. P. 100233.
4. Хасков М.А., Наумова В.А., Караева А.Р. и др. Использование газовой хроматографии при исследовании пиролитического разложения углеводородов на поверхность модифицированного природного графита // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2024. Принята к печати.
5. Won-Eui Hong, Jae-Sang Ro. Kinetics of solid phase crystallization of amorphous silicon analyzed by Raman spectroscopy // J.Appl.Phys. 2013. V. 114. P. 073511.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОКРОГО ФОРМОВАНИЯ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ДЛИННОМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

Хасков М.А., Караева А.Р., Мордкович В.З.

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» - ТИСНУМ, г. Москва

khaskov@tisnum.ru

Длинномерные углеродные нанотрубки (УНТ) вследствие высокого аспектного отношения могут являться уникальным армирующими наполнителями различных композиционных материалов, улучшая целый набор их физико-химических свойств, таких как теплопроводность, электропроводность, трещиностойкость и др. [1]. Полимерные композиционные материалы на основе матрицы из поливинилового спирта привлекают в последнее время всё большее внимание, т.к. поливиниловый спирт является термопластичным биосовместимым и нетоксичным высокомолекулярным соединением с относительно высокой температурой плавления (~200°C), который при армировании углеродными нанотрубками может характеризоваться высокой тепло- [2] и электропроводностью при этом обладать эффектом памяти [3].

В работе изучено влияние условий мокрого формования волокон на основе длинномерных углеродных нанотрубок [4] и поливинилового спирта на физико-химические свойства получаемых продуктов. Волокна получали методом мокрого формования водной дисперсии длинных углеродных нанотрубок и поливинилового спирта в органическом осадительном растворе.

Показано, что для получения непрерывного и равномерного гель-волокна на основе поливинилового спирта углеродные нанотрубки должны быть предварительно частично гидрофилизированы, например, с использованием метода мягкого окисления во влажном воздухе [5].

Показано, что получаемые гель-волокна (ГВ) характеризуются значениями прочности на разрыв порядка 5-10 МПа, тогда как использование метода высокотемпературной зонной вытяжки (ВЗВ) позволяет повысить прочность на разрыв до значений, превышающих 300 МПа. Стоит отметить, что получаемые при идентичных экспериментальных условиях как на стадиях получения ГВ, так и на стадиях ВЗВ, волокна на основе чистого поливинилового спирта характеризуются меньшей прочностью на разрыв.

Показано, что при наполнении поливинилового спирта 11 мас.% длинномерными углеродными нанотрубками удельная электропроводность волокна достигает значений 26±3 См/м, тогда как увеличивая содержание УНТ до 19 мас.%, электропроводность повышается до значений 400±40 См/м, однако при этом наблюдается частичное понижение прочностных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Хасков М.А., Гребенева Т.А., Бабин А.Н. Влияние добавок углеродных нанотрубок на кинетику отверждения эпоксидных смол до и после застекловывания // Композиты и наноструктуры. 2014. № 1. С.49–64.

[2] Wu Y., Chen A., Jiang W. et al. Highly Thermally Conductive Triple-Level Ordered CNT/PVA Nanofibrous Films // Polymers. 2024. V.16. Art.734. P.1-11.

[3] Pirahmadi P., Kokabi M., Alamdarnejad G. Polyvinyl alcohol/chitosan/carbon nanotubes electroactive shape memory nanocomposite hydrogels // J Appl Polym Sci. 2020. Art. e49995. P.1-17.

[4] Хасков М.А., Караева А.Р., Денисов В.Н. и др. Физико-химические свойства волокнистого депозита на основе углеродных нанотрубок. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, № 7. С. 76–79.
[5] Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Naumova V.A. et al. The importance of water for purification of longer carbon nanotubes for nanocomposite applications / // Journal of Composites Science. 2023. Vol. 7. no. 2. P. 79–89.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННОЙ КОМПОЗИЦИИ ПРИРОДНЫЙ ГРАФИТ-ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА

Хачатурян А.А.[1,2], **Селезнев Д.А.**[1,2], **Данилов Е.А.**[1]

[1] АО «НИИграфит», г. Москва
[2] РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

artem.khachaturyan99@gmail.com

Топливные элементы представляют химические источники тока, основанные на прямом преобразовании химической энергии в электрическую, то есть химическая реакция проводится в условиях разделения зарядов и максимизации выхода по току [1]. Среди водородных топливных элементов наибольший интерес вызывают твердополимерные (ТПТЭ), что связано с рядом преимуществ: удобство подачи топлива, долговечность, высокая энергоэффективность, низкие рабочие температуры (около 80℃), обеспечивающие быстрый запуск и низкую скорость износа основных компонентов, а также простота конструкции и компактность [2]. Ключевым компонентом ТПТЭ являются биполярные пластины (БП), которые обеспечивают равномерную подачу реагентов к поверхности мембранно-электродного блока (МЭБ), отвод воды и тепла, а также электрический контакт между компонентами в сборке [3]. Графитонаполненные композиционные БП обладают меньшей плотностью и повышенной коррозионной стойкостью в сравнении с металлическими, а также повышенной прочностью и долговечностью в сравнении с графитовыми пластинами [4].

Графитонаполненные композиционные БП изготавливали на основе малозольного природного графита (ПГ) марки ГСМ-2 и фенолформальдегидной смолы (ФФС) марки СФП-012 (Метадинеа, Россия) с содержанием наполнителя более 75 масс. %, что необходимо для достижения высоких значений тепло- и электропроводности. Смешение ПГ и изопропилового раствора ФФС осуществляли путем диспергирования на установке UltraTurrax T25 (IKA, Германия) в течение 15 минут при скорости 13500 об/мин. Полученную смесь высушивали в сушильном шкафу при температуре 80-90℃ до полного удаления растворителя. Далее материал измельчали на виброистирателе ИВЧ-3 (Механобртехника, Россия) в течение 1 минуты. Измельченный пресс-порошок прессовали на вулканизационном прессе при давлении 40 МПа и температуре 180℃ в течение 60 минут.

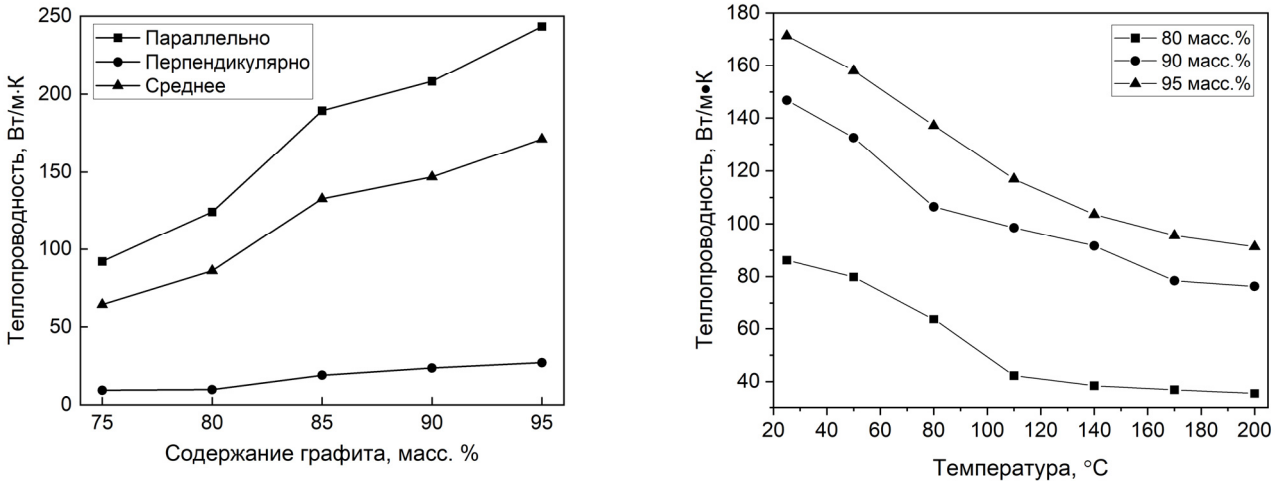
Теплопроводность (λ) исследовали методом лазерной вспышки на установке LFA 467 HyperFlash (Netzsch, Германия) в соответствии со стандартом ASTM E1461 на образцах диаметром 12,6 мм и толщиной около 1 мм. Удельную электропроводность (σ) измеряли четырехзондовым методом с использованием источника-амперметра MPS-3010H-3 (Atrix, КНР), вольтметра GDM8245 (GW Instek, КНР, Тайвань) и измерительной ячейки с проволочными контактами (расстояние между контактами 10 мм). Измерения теплопроводности проводили в двух взаимно перпендикулярных направлениях – по оси прессования (λ_z) и в перпендикулярной ей плоскости (λ_{xy}); электропроводность измеряли только в плоскости *xy* (σ_{xy}).

Среднее значение теплопроводности материала $\lambda_{ср}$ рассчитывали по формуле (1):

$$\lambda_{ср} = \frac{2\lambda_{xy} + \lambda_z}{3} \quad (1)$$

Предел прочности и модуль упругости при изгибе определяли по МИ 00200851-188–2007 на испытательной машине Zwick Roell Z250 (Германия). Скорость нагружения составляла 0,5 мм/мин.

По результатам измерений были получены зависимость теплопроводности от содержания ПГ (рис. 1а) и температурная зависимость средних значений теплопроводности, рассчитанных по формуле 1 (рис. 1б).



а б

Рис. 1. Зависимость теплопроводности от содержания наполнителя (а); температурная зависимость средних значений теплопроводности (б)

Из приведенных на рис. 1 зависимостей видно, что теплопроводность непрерывно растет по мере увеличения в композиции ПГ от 75 до 95 масс. %. Кроме того, отмечен существенный рост анизотропии в исследуемом диапазоне концентраций. Из рисунка 1 (б) следовало, что с повышением температуры наблюдалось снижение теплопроводности, вызванное фонон-фононным рассеянием на границах полимер-графит и графит-графит [5].

В таблице 1 представлены основные эксплуатационные свойства изготовленных материалов.

Таблица 1

Основные эксплуатационные свойства БП

Содержание ПГ, масс. %	Теплопроводность, Вт/мК		Электропроводность, См/см	Модуль упругости при изгибе, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа
	λ_z	λ_{xy}	σ_{xy}		
80	10,27	124,17	236	23,12	29,4
90	24,01	208,18	582	24,42	41,9
95	27,37	243,36	749	10,23	19,6

Полученные результаты испытаний и исследований графитонаполненных БП полностью соответствовали требованиям, предъявляемым к данным компонентам для их коммерческого применения в составе ТПТЭ [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Bar-On I., Kirchain R., Roth R. Technical cost analysis for PEM fuel cells // Journal of Power Sources. 2002. P. 71–75.
2. Ji M., Wei Z. A review of water management in polymer electrolyte membrane fuel cells // Energies. 2009. P. 1057–1106.
3. Li X., Sabir I. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs // International journal of hydrogen energy. 2005. P. 359–371.
4. Rodrigue J. P., Slack B., Comtois C. Green Supply Chain Management // The Sage Handbook of Transport Studies. Sage. 2013. P. 427-438.
5. Taylor R., Gilchrist K. E., Poston L. J. Thermal conductivity of polycrystalline graphite // Carbon. 1968. P. 537–544.
6. Miller E. L. et al. US Department of energy hydrogen and fuel cells program: progress, challenges and future directions // MRS Advances. 2016. P. 2839-2855.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ С ЦЕЛЬЮ ДАЛЬНЕЙШЕЙ ОРИЕНТИРОВАННОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ ФЕРМЕНТОВ КЛАССА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДАЗ

Хохлова В.Ю.[1], Оськин П.В.[1], Алферов С.В.[1]

[1] Тульский государственный университет, Тула

varahohlova388@gmail.com

Окисленные многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) широко применяются для создания электрохимических сенсоров. Они обладают гидрофильностью за счет кислородсодержащих групп внешних слоев и вместе с тем благодаря неизменной структуре внутренних слоев сохраняют высокую электропроводность. Кроме того, кислородсодержащие группы легко подвергаются химической функционализации, в частности, карбодиимидной сшивке с аминами. Перспективной является функционализация МУНТ полиараматическими фрагментами, так как она способствует росту электрокаталитической активности по отношению к реакции восстановления кислорода [1]. Кроме того, такие нанотрубки можно использовать для ориентированной иммобилизации ферментов [2]. Цель работы – изучить влияние модификации поверхности стеклоуглеродного электрода многостенными углеродными нанотрубками с фрагментами полиароматических соединений на электрохимическое поведение диффузионно-свободных редокс индикаторов.

Исследования проводились в трехэлектродной ячейке (рабочий электрод – модифицированный стеклоуглеродный, вспомогательный – платиновый, сравнения - хлоридсеребряный) методом циклической вольтамперометрии с использованием различных диффузионно-свободных редокс индикаторов (бромид калия, иодид калия, гексацианоферрат калия, ферроцен, п-нитрофенол, аскорбиновая кислота, гидразин, гидроксиламин, сульфат ванадила, сульфат железа, гидрохинон) в диапазоне потенциалов [-1;1] В при скоростях развертки 50-5000 мВ/с. МУНТ окисляли кипячением в азотной кислоте в течение 5 часов (МУНТ-5) и функционализировали ароматическими аминами (1-нафтиламин (МУНТ-НАФТ), 2-аминоантрацен (МУНТ-АНТ), 2-аминобензотиазол (МУНТ-АБТ)) путем сшивки дициклогексилкарбодиимидом. Для модификации стеклоуглеродного электрода на его поверхность нанесли 4 мкл МУНТ и высушивали 1 час при 100 ºС.

Электрохимически-активную площадь поверхности рассчитывали по уравнению Рендлза-Шевчика с ферроценом, так как на поведение этой молекулы не оказывают влияния электростатические взаимодействия. Площадь исходного стеклоуглеродного электрода 1,04 мм^2; для электрода, модифицированного МУНТ-5 – 2,93 мм^2; МУНТ-АБТ – 2,84 мм^2; МУНТ-НАФТ – 2,13 мм^2; МУНТ-АНТ – 0,31. Площадь снижается с ростом гидрофобности модифицирующего полиароматического фрагмента. Для отрицательно-заряженных редокс индикаторов коэффициенты диффузии, рассчитанные по уравнению Рендлза-Шевчика на электроде, модифицированном МУНТ-5, были меньше литературных значений в 5-7 раз, а для положительно-заряженных больше на эту же величину. Использование амидированных нанотрубок снижает этот эффект. Полученный результат можно объяснить электростатическим взаимодействием редокс активных соединений с отрицательно заряженными карбоксильными группами в окисленных нанотрубках.

Для всех систем разделение пиков на циклических вольтамперограммах превышало 150 мВ, поэтому константы скорости гетерогенного переноса электронов рассчитывали по методу Клинглера-Кочи. Скорость переноса электронов для системы ферро/феррицианид калия не зависит от природы модифицированных углеродных нанотрубок, что согласуется с литературными данными [3]. Для остальных окислительно-восстановительных зондов скорость переноса электронов растет в ряду: МУНТ-АБТ, МУНТ-5, МУНТ-АНТ, МУНТ-НАФТ, что

объясняется медиаторными свойствами фрагментов нафталина и антрацена, которые могут обратимо окислятся до соответствующих хинонов, а также смачиваемостью поверхности. Полученные углеродные наноматериалы перспективно использовать в дальнейшем для ориентированной иммобилизации ферментов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-14-20013, https://rscf.ru/project/24-14-20013/ и при поддержке Комитета Тульской области по науке и инноватике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Oskin P. et al. Functionalization of Carbon Nanotubes Surface by Aryl Groups: A Review // Nanomaterials. MDPI, 2023. Vol. 13, № 10.
2. Liang Y. et al. Infrared Microscopy as a Probe of Composition within a Model Biofuel Cell Electrode Prepared from Trametes versicolor Laccase // ChemElectroChem. Wiley-VCH Verlag, 2019. Vol. 6, № 3. P. 818–826.
3. Velický M. et al. Electrochemistry of the Basal Plane versus Edge Plane of Graphite Revisited // Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society, 2019. Vol. 123, № 18. P. 11677–11685.

ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ

Черненко Д.Н.[1], Смыслов А.Г.[1], Макаров И.С.[1], Куличихин В.Г.[1]

[1] ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 29

onizsky@mail.ru

В настоящее время углеродные волокнистые материалы получили новый импульс развития и находят возрастающий спрос в различных областях техники и промышленности. Это обусловлено специфическими свойствами углеродных волокон: уникальные физико-механические характеристики, электропроводность, химическая и термическая стабильность, жаропрочность и жаростойкость при низкой плотности и др.

В течение последних лет развитие технологий углерод-углеродных и углерод-керамических композитов, армированных углеродными тканями из вискозных волокон, совпало с повышенным спросом на теплозащитные углеродные волокнистые материалы в связи с закрытием производств растворимой целлюлозы на Байкальском ЦБК и вискозных кордных нитей на комбинатах химических волокон.

Отсутствие в настоящее время в российской промышленности производства ГЦ-волокон, нестабильность и санкционные запреты зарубежных поставок, а также различие качества поставляемого сырья – вискозной кордной нити от различных поставщиков, делает актуальной проблему получения стабильного углеродного волокнистого материала на основе сырья из растительной целлюлозы отечественного производства.

Цель работы: разработка технологического процесса получения углеродного волокнистого материала на основе сырья из растительной целлюлозы отечественного производства.

Объект исследования: материал нетканый льносодержащий, комбинированный с армирующими вискозными волокнами отечественного производства

Методы исследования: ИК спектроскопия, термогравиметрический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, механические свойства.

Результаты и их обсуждение: На рисунке 1 приведена блок-схема получения теплозащитного нетканого материала из полотен на основе льняной целлюлозы.

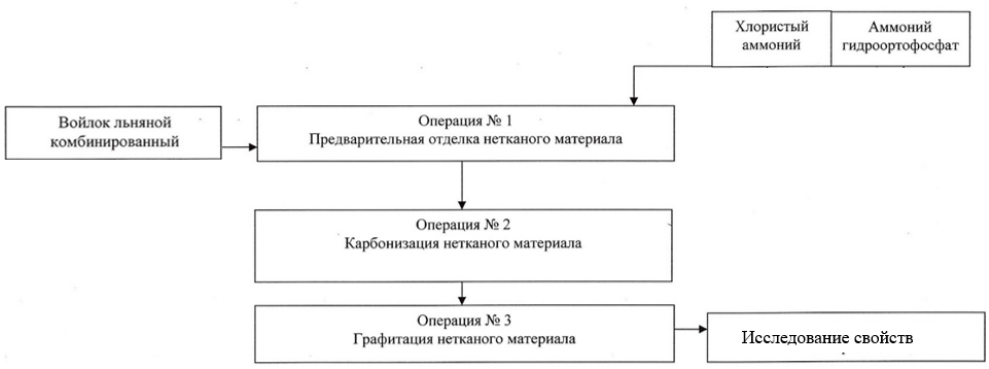


Рис. 1. Блок схема технологического процесса получения углеродного волокнистого материала

На рисунке 2 приведены микрофотографии исходного нетканого полотна, полученного иглопробивным способом, и полученного из него углеродного полотна в двух проекциях после процесса графитации.

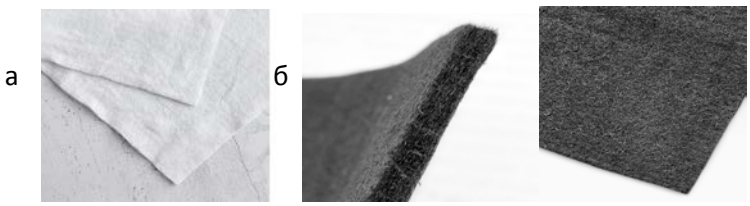


Рис. 2. Исходный нетканый льносодержащий материал комбинированный (а);
углеродный волокнистый материал из нетканого льносодержащего материала (б)

На рисунке 3 приведен спектр комбинационного рассеяния и ПЭМ микрофотографии, свидетельствующие о появлении в углеродных волокнах графитовой структуры с характерным межплоскостным расстоянием.

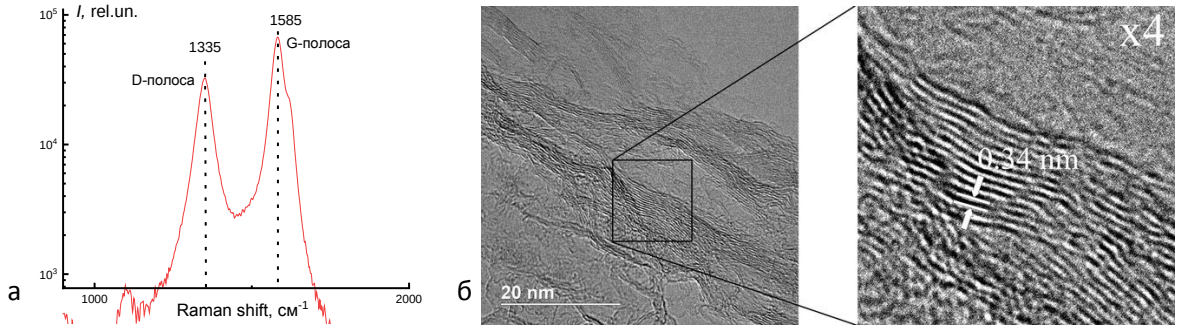


Рис. 3. Спектр КР углеродных нетканых материалов, полученных при Т=2400°С (а);
ПЭМ-микрофотографии скола углеродных волокон, полученных из карбонизованного войлока, при различном увеличении (б) [1]

Основные характеристики полученного теплозащитного углеродного материала представлены в таблице. Обращают на себя внимание высокие содержание углерода и значение поверхностной плотности при приемлемых механических характеристиках, а также чрезвычайно низкий коэффициента теплопроводности, который практически на порядок ниже, чем у аналогичных материалов, полученных из полиакрилонитрильного прекурсора. Именно этот показатель делает углеродные материалы из целлюлозы высоко востребованными.

Таблица. Свойства полученного нетканого углеродного полотна.

Наименование показателя	Значение
1 Содержание золы, массовая доля, % не более	1
2 Объёмная плотность, г/см^3 не менее	1,4
3 Поверхностная плотность, г/м^2 не менее	70
4 Содержание углерода, % не менее	99
5 Коэффициент теплопроводности, Вт\(м*К)	0,06-0,09
6. Разрывная нагрузка, Н	5-9

Заключение: отработана технология формирования нетканых полотен из льняной целлюлозы, армированной вискозным штапелем, и осуществлена их карбонизация и графитация с получением высококачественного теплозащитного углеродного материала, востребованного для применения в различных областях современной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. . I. S. Makarov A. G. Smyslov, D. N. Chernenko, M. I. Vinogradov, S. A. Legkov, I. S. Levin, H. A. Arkharova & V. G. Kulichikhin Preparation of Nonwoven Carbon Materials from Fabrics Based on Flax Cellulose and Viscose Fibers ISSN 0965-545X, Polymer Science, Series A, 2023. © Pleiades Publishing, Ltd., 2023

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО АЛМАЗА ^{13}C

Чернодубов Д.А.[1,2], **Захарова А.Н.**[1,2], **Ральченко В.Г.**[3], **Большаков А.П.**[3], **Инюшкин А.В.**[1]

[1] Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва
[2] Московский физико-технический институт, Долгопрудный
[3] Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва

Chernodubov_DA@nrcki.ru

Монокристаллический алмаз является материалом с очень высокой величиной теплопроводности около 24 Вт см$^{-1}$ К$^{-1}$ [1]. Это уникальное свойство позволяет рассматривать его для очень широкого ряда применений, в том числе и в современной электронике. Тепло в алмазе переносится фононами – квазичастичными возбуждениями кристаллической решетки. Основными процессами рассеяния фононов в твердом теле являются фонон-фононные процессы рассеяния (нормальные и с перебросом), рассеяние на границе кристалла, рассеяние, связанное с дефектами кристалла, в частности, с примесями, вакансиями, дислокациями, а также с "примесными" изотопами.

Природный алмаз имеет изотопическую композицию 98.93% ^{12}C и 1.07% ^{13}C. Даже такой небольшой изотопический беспорядок приводит к значительному уменьшению теплопроводности алмаза при высоких температурах и в области максимума теплопроводности, который находится около 70 К). Так, обогащение по изотопу ^{12}C увеличивает в полтора раза теплопроводность алмаза при температуре 300 К [2]. Помимо очевидных прикладных применений, точное определение вклада процессов изотопического рассеяния в величину теплопроводности в широком диапазоне температур позволяет также надежнее определить вклад других, менее исследованных процессов рассеяния фононов. Например, зеркального рассеяния на границах при низких температурах, рассеяния на приповерхностных дефектах, на носителях заряда, связанных с примесными донорами/акцепторами. Этим обусловлена актуальность исследования влияния изотопического состава на теплопроводность алмаза.

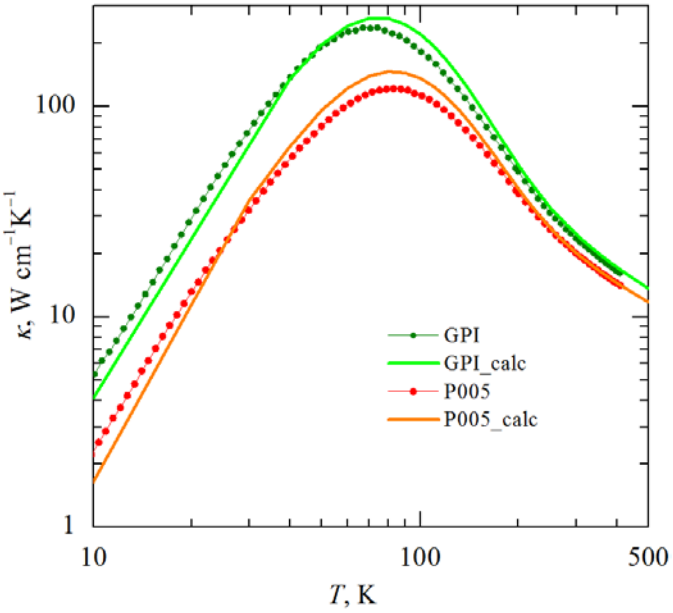


Рис. 1. Зависимость теплопроводности κ монокристаллов алмаза от температуры T. Экспериментальные данные показаны точками, расчетные – линиями.

Исследованы два образца CVD алмаза в форме стержня с ориентацией вдоль оси [110]: (1) образец GPI с природным изотопным составом, размером 7.25 x 1.54 x 0.32 мм^3, и (2) обогащенный образец P005a ([^{12}C] = 2.16%, [^{13}C] = 97.84%) размером 4.8 x 0.99 x 0.38 мм^3.

Теплопроводность измерена методом продольного теплового потока в диапазоне температур от 6 К до 410 К.

Помимо эксперимента, для образцов был проведен расчет теплопроводности из первых принципов с учетом процессов граничного рассеяния, фонон-фононного рассеяния и рассеяния на изотопах. Расчет величины теплопроводности сделан при помощи пакета ShengBTE [3] на сетке 40 x 40 x 40 точек в зоне Бриллюэна в области высоких температур и 140 x 140 x 140 ниже 50 К.

Полученные экспериментальные и теоритические данные хорошо согласуются друг с другом. При этом различия между ними позволяют сделать вывод о характере граничного рассеяния при низких температурах и особенностях рассеяния фононов на дефектах в области промежуточных температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Inyushkin A. V., Taldenkov A. N., Ralchenko V. G. et al. Thermal conductivity of pink CVD diamond: Influence of nitrogen-related centers // J. Appl. Phys. 2023. V. 133(2). P. 025102.
2. Wei L., Kuo P. K., Thomas R. L. et al. Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70(24). P. 3764.
3. Li W., Carrete J., Katcho N. A., Mingo N. ShengBTE: A solver of the Boltzmann transport equation for phonons. // Comp. Phys. Commun. 2014. V. 185(6), P. 1747.

ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОЛИЗОМ ЦИНК-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Чувиков С.В.[1], Клямкин С.Н.

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова , г. Москва

sergey.chuvikov@gmail.com

Углеродные материалы широко используются в различных технологических процессах, включая адсорбционное хранение и разделение газов. Получение углеродных материалов с высокой удельной поверхностью по БЭТ (S_{BET}) и регулируемой пористостью является ключевым фактором в дальнейшем повышении их функциональности в качестве адсорбентов. Матричный синтез, при котором желаемая структура продукта формируется на основе правильно подобранного прекурсора, является одним из наиболее распространенных подходов. Метал-органические координационные полимеры (MOF) рассматриваются как такие матричные соединения, в которых органическая часть выступает в качестве источника углерода, а оставшийся металл или оксид металла определяют результирующую пористую структуру углерода. Кислотное или щелочное травление для удаления остаточных неорганических компонентов является обязательным заключительным этапом синтеза, усложняющим процесс в целом.

Использование цинксодержащих MOF [1] позволяют избежать стадию травления, поскольку цинк в процессе термолиза соединения восстанавливается и испаряется. Тем не менее, основным недостатком получения углерода из пористых MOF является достаточно сложный синтез MOF последующая их постсинтетическая очистка. Поскольку пористая структура при термолизе цинк-органического соединения образуется в основном за счет восстановления и испарения цинка, изначально непористые вещества, полученные гораздо более простым способом, также могут быть использованы для синтеза пористого углеродного материала [2]. В данной работе представлены результаты по получению углеродных материалов термолизом координационных соединений цинка с различными карбоксильными кислотами, полученных максимально упрощенными операциями. Была проведена оптимизация программы термолиза для повышения выхода углеродного материала, а также установлены некоторые закономерности формирования пористого углеродного материала в зависимости от исходного соединения.

Исходные цинк органические соединения получали смешением растворов сульфата цинка с раствором соответствующей органической кислоты на воздухе при нагревании. Выпавшую в осадок соль отфильтровывали и высушивали. В результате были получены соли $[Zn(naph)_2(H_2O)_3]$ H_2O (**XO-14**), $[Zn(naph)_2(opd)_2]$ (**XO-29**), $[Zn(1,4\text{-bdc})(H_2O)_2]n$ (**MS-2**), $[Zn(H(1,2\text{-bdc}))_2(H_2O)_2]$ (**MS-3**), $[Zn_3(btc)_2(H_2O)_3]n$ (**MS-4**), $[Zn(1,3\text{-bdc})(H_2O)]n$ (**MS-5**), где ионы naph – 1-нафтоат; opd – о-фенилендиамин; 1,4-bdc – терефталат; 1,3-bdc – изофталат; 1,2-bdc – фталат.

Все материалы были подвергнуты двухстадийной термической обработке: нагрев до 500 и затем до 1000 °C с выдержкой по 120 минут на каждой стадии. Было отмечено, что в отличие от MS серии с полидентатными лигандами, у XO, с монодентатными лигандами, разложение исходной структуры происходило с образованием аморфизированного оксида цинка, о чем свидетельствовало гало в районе 34° 2Θ. При этом выход углерода не превышал 7 %, а основная потеря массы происходила в диапазоне температур от 300 до 400 °C. Для повышения выхода углерода были использованы особенности структуры соединений и XO и MS которые предполагают возможность сшивки органических фрагментов между собой за счет межмолекулярного π-π взаимодействия или за счет водородных связей C-H···O. Данные процессы проявлялись на кривых ДСК исходных материалов экзотермическими эффектами, температурные пики которых для каждого соответствующего материала принимались в качестве дополнительной стадии термической обработки T_1 в течении 120 минут. Основным результатом

модифицированного режима термолиза являлось увеличение выхода углеродного материала C_{1000} (табл. 1) до 3,5 раз.

Все полученные углеродные материалы C_{1000}-XO и C_{1000}-MS характеризовались высокой степенью разупорядоченности, что подтверждалось результатами РФА, а морфология по данным SEM существенно различалась между собой. Анализ локальной структуры методом КР-спектроскопии и XPS спектроскопии продемонстрировал наличие как sp^2, так и sp^3 гибридизованного углерода. При этом доля sp^3, как и наличие повышенного содержания кислорода в виде алифатических или гидрокси группах, отмечалось для C_{1000}-XO-29 и C_{1000}-XO-14 из цинк-органических соединений с монодентатными лигандами.

Таблица 1

Характеристики исходных соединений, термолиза и полученных углеродных материалов

Исходное соединение	Содержание C в исход., вес. %	Стадия T_1, °C	Потеря массы T_1, %	Выход C_{1000}-M от массы исходного, %		Атомн. Zn/C	S_{BET}, $м_2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$
				Без T_1	С T_1			
XO-14	53	180	17	7	24	0,045	850	0,48
XO-29	65	220	20	6	21	0,029	680	0,37
MS-2	36	250	12	19	44	0,125	1350	0,90
MS-3	44	260	10	16	38	0,0625	1080	0,87
MS-4	32	270	5	18	52	0,166	1590	1,02
MS-5	39	250	9	18	44	0,125	1460	0,92

Все углеродные материалы обладают выраженной микропористостой сетью, соединенной между собой каналами диаметром около 3,5 нм. Общее сходство в пористой структуре вероятнее всего обусловлено идентичным механизмом образования пор: независимо от структуры предшественника: поры образуются в углеродной матрице в процессе восстановления и последующего испарения цинка, которое происходит лавинообразно при идентичных условиях. Удельная поверхность полученных углеродных материалов достигала 1590 $м^2/г$ и явно зависела от атомного соотношения Zn/C в исходном соединеннии (рис. 1).

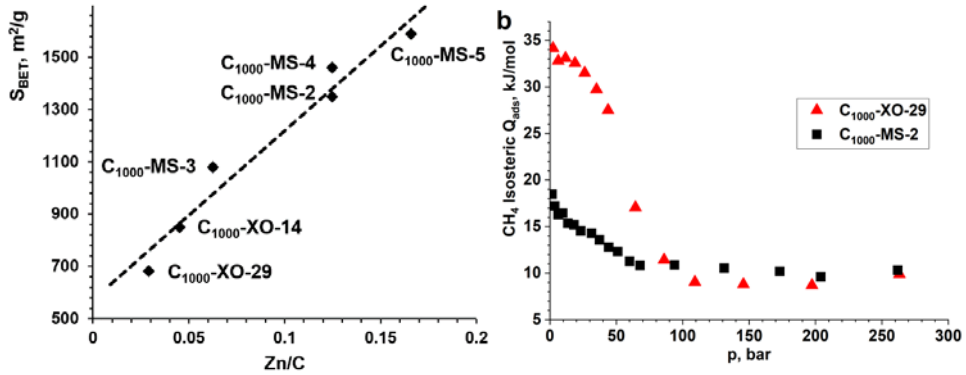


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности полученных углеродных материалов от атомного отношения Zn/C в исходном соединении, изостерическая теплота сорбции метана при 293 K

Исследование адсорбции метана с полученными углеродными материалами продемонстрировало, что при увеличении доли sp^3 углерода заметно возрастает изостерическая теплота сорбции (рис. 1), что указывает на повышенную энергию взаимодействия молекул метана с соответствующими структурными фрагментами.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Yuan, J. Chen, S. Tan, N. Xia, Y. Liu // Electrochem. Commun. 11 (2009) 1191-1194
2. S. Umezawa, T. Douura, K. Yoshikawa, D. Tanaka, V. Stolojan, S. R. P. Silva, M. Yoneda, K. Gotoh, Y. Hayashi // Energy Environ. Mater. 6 (2023), e12320

АДСОРБЦИОННАЯ СИСТЕМА АККУМУЛИРОВАНИЯ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МОНОЛИТОВ

Чугаев С.С.[1], Меньщиков И.Е.[1], Гринченко А.Е.[1], Соловцова О.В.[1], Шелякин И.Д.[1], Школин А.В.[1]

[1] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

e-mail: chugaev@phyche.ac.ru

Одним из перспективных направлений эффективного применения адсорбированного природного газа (АПГ) является область систем адсорбционного хранения паров сжиженного природного газа (АСПГ) [1-4]. В подобных системах в качестве устройства для сбора избыточной паровой фазы СПГ предлагается использовать сорбционный аккумулятор, заполненный пористым материалом. Данный подход в перспективе позволяет не только повысить энергетическую эффективность классических систем СПГ, но и повысить их безопасность. Кроме того, низкие температуры, в том числе докритические (до 190 К) заведомо обеспечивают более высокую емкость таких систем по сравнению с системами АПГ, работающими в общепромышленном интервале температур при сверхкритическом состоянии адсорбируемого метана [5].

Предложена концепция повышения эффективности систем АСПГ, основанная на применении адсорбентов с развитой мезопористой структурой, адсорбция в которых происходит по механизму капиллярной конденсации и характеризуется наличием петли гистерезиса. Подобный характер кривых изотерм адсорбции позволит обеспечить повышенную емкость систем АСПГ в области насыщения, но при этом обойтись минимальными потерями в активной емкости (количестве выданного газа) в отличие от микропористых сорбентов [4].

Были синтезированы образцы микро-мезопористого адсорбционного материала ES-1M из древесных опилок методом комбинированной кислотно-щелочной активации. На основе полученного порошкообразного материала были изготовлены адсорбционные монолиты путем трехступенчатого горячего формования смеси синтезированного адсорбента с однопроцентным водным раствором натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в качестве связующего. Параметры пористой структуры и плотность упаковки синтезированного ES-1M и монолитного адсорбента на его основе ES-1M-CMC-SHC приведены в таблице.

Таблица

Параметры пористой структуры и плотность упаковки адсорбентов

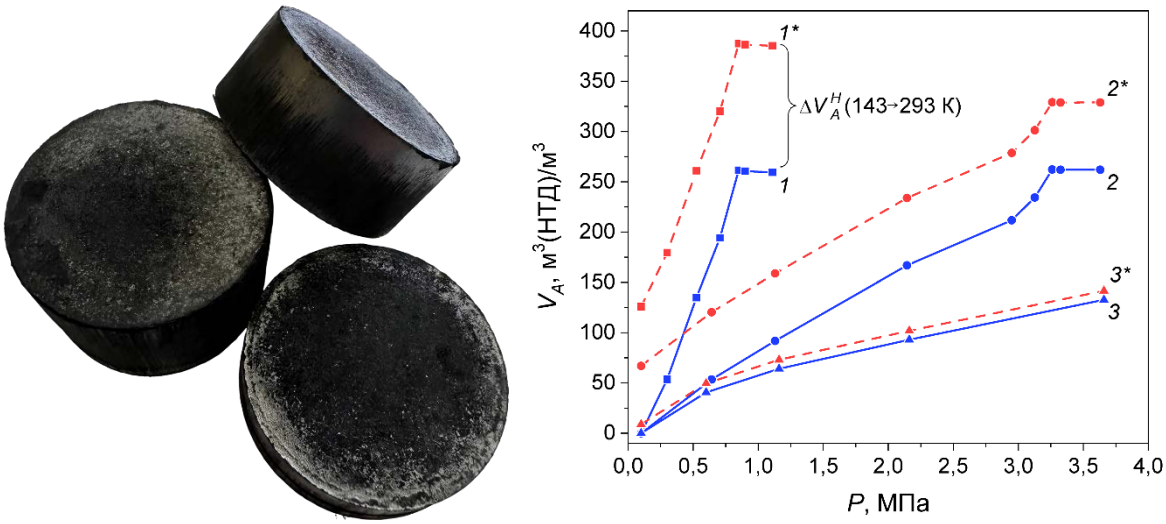
Адсорбент	W_0, см^3/г	E_0, кДж/моль	x_0, нм	W_{me}, см^3/г	S_{me}, м^2/г	S_{BET}, м^2/г	d, кг/м^3
ES-1M	1,01	16,5	0,73	2,01	1550	2860	90
ES-1M-CMC-SHC	0,72	17,7	0,68	1,33	1150	2110	370

Примечания: W_0 и W_{me} – удельные объемы микропор и мезопор соответственно; E_0 – характеристическая энергия адсорбции по бензолу; x_0 – полуширина микропор; S_{me} и S_{BET} – удельная площадь поверхности мезопор и площадь поверхности по БЭТ; d – плотность упаковки адсорбента

На рисунке 1 представлены фотография изготовленных образцов монолитного микро-мезопористого углеродного адсорбента ES-1M-CMC-SHC (а) и экспериментальные значения активной удельной объемной емкости прототипа системы АСПГ на основе данного материала при различных температурах, а также при отеплении адсорбционной системы аккумулирования до 293 К (б).

Как следует из рисунка, приведенная к нормальным температуре 293 К и давлению 101 325 Па (НТД) активная емкость адсорбционного аккумулятора, заполненного монолитами ES-1M-CMC-SHC, составила 260 м^3(НТД)/м^3 в области насыщения при 143 К. При этом значение прироста активной емкости при повышении температуры аккумулятора от 143 до 293 К составило

около 125 м^3(НТД)/м^3, около 67 м^3(НТД)/м^3 при отогреве системы от 178 К и всего 9 м^3(НТД)/м^3 при нагреве системы от температуры 243 К. При приближении к давлению насыщения при температурах 143 и 178 К на кривых активной емкости наблюдается резкий подъем, а затем выход на плато. Это обусловлено конденсацией газовой фазы внутри свободного объема (порозности) адсорбционной системы аккумулирования. Наличие плато на кривых активной емкости объясняется достижением предельного заполнения порового пространства адсорбента при данных условиях.



а б

Рис. 1. Образцы монолитного микро-мезопористого углеродного адсорбента ES-1M-C-SHC (а); зависимости экспериментальных значений активной удельной объемной емкости системы АСПГ по метану на основе адсорбента ES-1M-CMC-SHC от давления при температурах 143 (1), 178 (2) и 243 К (3) и при ее отеплении от 143 (1*), 178 (2*) и 243 К (3*) до 293 К (б).

Таким образом активная емкость системы АСПГ на основе изготовленного монолитного микро-мезопористого углеродного адсорбента ES-1M-CMC-SHC достигла 385 м^3(НТД)/м^3 при условиях заправки/выдачи 143/293 К и 0,8/0,1 МПа соответственно, что превышает показатели большинства исследованных перспективных адсорбционных материалов. Изготовленный адсорбент ES-1M-CMC-SHC обладает высоким потенциалом применения в системах АСПГ.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 122011300053-8 «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика, адсорбционные и хроматографические процессы»

ЛИТЕРАТУРА

1. Kayal S., Sun B., Chakraborty A. Study of metal-organic framework MIL-101(Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks) // Energy. 2015. 91. 772–781.
2. Kim S.Y., Kang J.H., Kim S.I. et al. Extraordinarily large and stable methane delivery of MIL-53(Al) under LNG-ANG conditions // Chemical Engineering Journal. 2019. 365. 242–248.
3. Chugaev S.S., Fomkin A.A., Men’shchikov I.E. et al. Adsorption accumulation of liquefied natural gas vapors // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. 56. P. 897–903.
4. Men’shchikov I.E., Shkolin A.V., Khozina, E.V. et al. Mesoporous carbon xerogel as a promising adsorbent for capture and storage of liquified natural gas vapors // Adsorption. 2023. 29. 255–273.
5. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men’shchikov I.E. et al. Monolithic microporous carbon adsorbent for low-temperature natural gas storage // Adsorption. 2019. 25. 1559–1573.

ТЕХНОЛОГИИ МОНИТОРИНГА ХИМИИ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ЦИАНОБАКТЕРИЙ

Шавелкина М.Б.[1], Антонова И.В.[2,3], Иванов А.И.[2], Небогатикова Н.А.[2], Киселева С.В.[1,4]

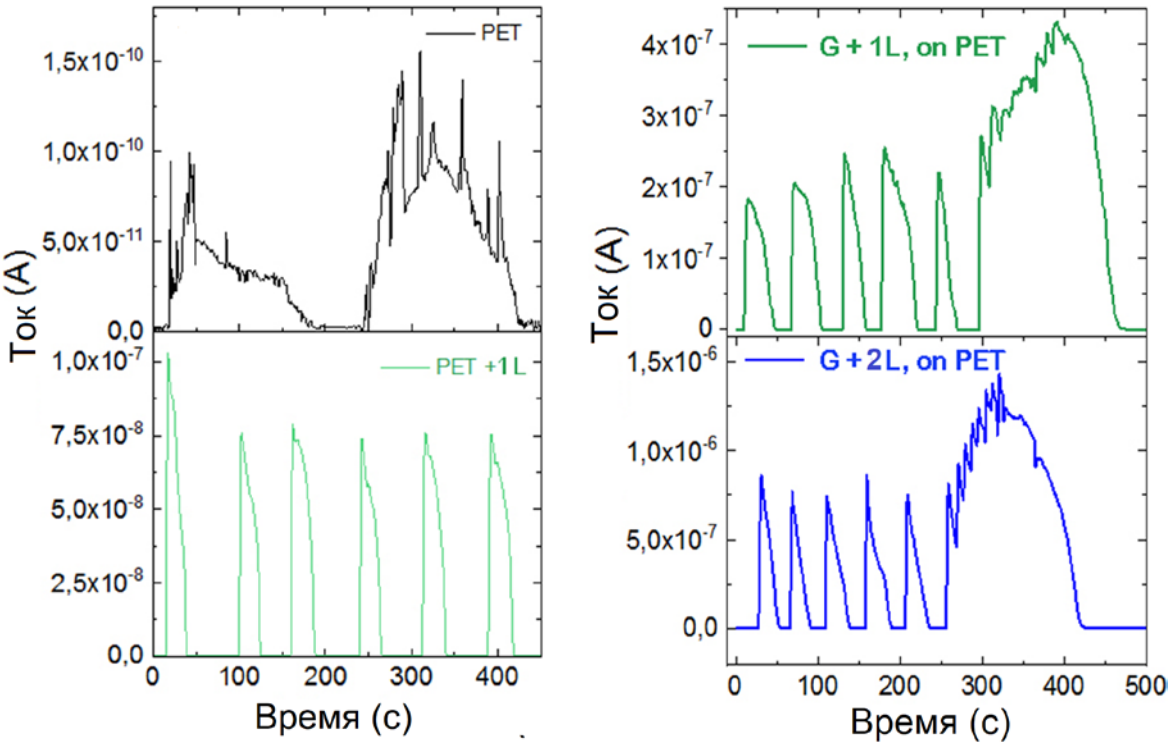
[1] Объединенный институт высоких температур РАН, Москва
[2] Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
[3] Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск
[4] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

mshavelkina@gmail.ru

В медицинской практики для профилактики и ранней диагностики заболеваний активно развивается концепция индивидуальной охраны здоровья, основанной на непрерывном амбулаторном контроле жизненно-важных показателей здоровья человека в повседневной жизни или в условиях клиники, а это рынок мобильных устройств и портативных приборов. Данные приборы создают синергию между биомедицинскими технологиями, микро и нанотехнологиями, инженерией материалов, электронной инженерией, информационными и коммуникационными технологиями. Основные требования к их дизайну сводятся к пяти принципам: низкое энергопотребление, надежность, безопасность, комфорт и эргономика.

Критически важным показателем здоровья людей, страдающих сахарным диабетом, является уровень глюкозы в крови. Наиболее распространенным методом его контроля является получение образца крови путем укола пальца ланцетом. Однако портативные носимые устройства, осуществляющие мониторинг вентиляции организма, помогают врачу принять верное решение, анализируя состав выделяемого человеком пота. Новейшей разработкой для определения характера дыхания стал прибор с диэлектрическим активным полимером вместо жидких металлов.

Разрабатываемый нами носимый сенсор для технологий мониторинга характера дыхания человека и состава выделяемой им среды основан на применении нанокомпозита графен/полимер с добавкой углерода в виде биомассы цианобактерий *Arthrospira platensis*. Применяемые материалы получили широкое распространение в биомедицинских исследованиях, благодаря доступности и безопасности [1,2]. Существует множество факторов, влияющих на датчики на основе графена, в том числе: метод синтеза, химическая структура, межслойная структура, тестовая среда и свойства поверхности. В экспериментах использовались графеновые материалы, синтезированные в плазмохимическом реакторе на основе плазмотрона постоянного тока и PECVD-методом. Клоновая культура *Arthrospira platensis rsemsu P (Bios)* с прямыми трихомами, образовавшимися в результате естественной морфологической изменчивости, культивировалась в две стадии с физиологическим стрессом на второй стадии в лабораторных условиях географического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Полученная суспензия из цианобактерий была нанесена на гибкую полимерную подложку из полиэтилентерефталата (ПЭТ) двумя способами: капельным либо на струйном принтере. Сформированную пленку на подложке исследовали на чувствительность к характеру дыхания. Было установлено, что сама ПЭТ подложка дает отклик по току на уровне 10^{-11} - 10^{-10} А (см. рис.1а). Пленка из цианобактерий, нанесенная на ПЭТ-подложку, реагирует на дыхание с амплитудой пиков ~ $7x10^{-8}$ А. (рис.1а нижний). На рисунке 1б показан результат анализа дыхания структуры из PECVD-мультиграфена на ПЭТ с нанесенным на него одним и двумя слоями цианобактерий (G+1L и G+2L, on PET). Рисунок 1б отличается от рисунка 1а повышением тока до величины ~ $2x10^{-7}$ А для 1 слоя (G + 1L, on PET) и ~ $8x10^{-7}$ А для 2 слоев (G + 2L, on PET). Также на этих рисунках приведены более длительные отклики на серию из 10 быстрых выдохов (аналогично рис. 1а), что приводило к продолжительному отклику. Видно, что сочетание сорбционной способности графена, биомассы и ПЭТ-подложки дает отклик по току с амплитудой 4-5 порядков. Нанесение второго слоя из цианобактерий на графен (G+2L) повысило ток и чувствительность конструкции в три раза.



а б

Рис. 1. Отклики на дыхание для ПЭТ (вверху, PET) и слоя цианобактерий на ПЭТ (внизу, PET + 1L) (а); отклики на дыхание для одного (вверху, G + 1L, on PET) и двух (внизу, G + 2L, on PET) слоев цианобактерий на структуре PECVD-мультиграфен/ПЭТ (б). Напряжение, приложенное к структуре при записи характеристик, составляло 1 V.

Основными компонентами выдыхаемых потоков воздуха являются кислород, CO_2, пары воды и практически без изменения азот. При выдохе к альвеолярному воздуху примешивается воздух, который находится в органах дыхания, в воздухоносных путях. Основными участниками газообмена в легких и тканях являются вода, кислород и двуокись углерода. Мы предполагаем, что основной вклад дают пары воды, увеличивая проводимость активного слоя структуры. Видимо, взаимодействие мультиграфена с микроводорослями содействует переносу электронов между реагентами и мультиграфена. В результате увеличения содержания реагентов увеличивается ток и продолжительность отклика.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-19-00191. Использованные наноматериалы созданы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 075-00270-24-00, FWGW-2022-0014 и FWGW-2022-0009).

ЛИТЕРАТУРА

1. Karaca E., Acaralı N. Application of graphene and its derivatives in medicine: A review // Materials Today Communications. 2023. 37. P. 107054.
2. Vijayakumar S., Menakha M. Pharmaceutical applications of cyanobacteria—A review // Journal of Acute Medicine. 2015. 5. P. 15–23.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ УПРУГО-ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МНОГОМЕРНО-АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ

Шевко А.А.[1], Диесперов С.Н.[1], Конюшенков А.А.[1], Круглова А.С.[1], Насонов К.В.[1], Коршунова Е.Ю.[1]

[1] АО «НИИграфит», г. Москва

AAShevko@rosatom.ru

Углеграфитовые конструкционные материалы, в том числе и углерод – углеродные композиционные материалы (УУКМ) состоят, как правило, из углеродного наполнителя, полученного высокотемпературной обработкой углеродсодержащих продуктов – например, углеродных конструкционных нитей, полученных из полиакрилнитрила и углеродной матрицы, формирующейся из углеводородного сырья.

УУКМ со структурой армирования 3DL представляет собой каркас из углеродных стержней, пропитанный пеком. При термической обработке пек превращается в коксовую матрицу. Данный композиционный материал характеризуется низкой пористостью, низким коэффициентом термического расширения, стабильностью структуры и свойств до температуры 1500°С, а так же высокими удельными механическими свойствами, в том числе ударной вязкостью при рабочих температурах [1].

Процесс изготовления УУКМ довольно энергозатратный и продолжительный, а сам материал на данный момент предполагает одноразовое использование, в связи с этим крайне актуальным является проведение исследования, которое позволит сделать вывод о возможности многократного применения УУКМ со структурой армирования 3DL.

Испытания образцов проходили на универсальной испытательной машине Zwick Z250 с датчиком силы на 50 кН и внешним экстензометром Все испытания на сжатие были проведены со скоростью активной траверсы равной 2,5 мм/мин. В процессе испытаний автоматически снималась диаграмма нагружения образцов в координатах напряжение (МПа) – деформация (%).

Образцы были испытаны при циклической нагрузке 0,3σ=45МПа длительностью 20 и 40 циклов соответственно. А затем проведено испытание для определения максимального и разрушающего напряжения.

Проведенное исследование позволило сделать вывод о том, что конструкция, сделанная из материала 3DL УУКМ при силовых нагрузках при нормальной температуре меньше или равных пределу пропорциональности допустимы при неоднократном использовании. При этом происходит частичное, незначительное увеличение жесткости материала. При однократной и циклической нагрузках происходит частичное разрушение и уплотнение коксовой матрицы и вся работа по сопротивлению нагрузке ложиться на армирующий каркас из углеродных стержней. Так как модуль упругости кокса меньше модуля упругости стержневого каркаса происходит увеличение модуля материала при повторных нагружениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов А.И. и др. Многомерно армированные углерод-углеродные композиционные материалы // Новые промышленные технологии. № 3. 2009. С. 29.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ РАБОТЫ ТЕРМОРЕГУЛИРУЕМОГО АДСОРБЦИОННОГО КОНФОРМНОГО АККУМУЛЯТОРА МЕТАНА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МОНОЛИТНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Шелякин И.Д.[1], Меньщиков И.Е.[1], Школин А.В.[1], Чугаев С.С.[1]

[1] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

e-mail: shelyakinid@phyche.ac.ru

Адсорбированный природный газ (АПГ) – перспективная альтернативная технология хранения природного газа, выгодно отличающаяся от традиционных систем компримированного (КПГ) и сжиженного (СПГ) природного газа за счет сниженного рабочего давления, повышенной пожаро– и взрывобезопасности, а также высокой энергоэффективности [1]. Помимо всего прочего, снижение рабочего давление (до 6,5 МПа) позволяет применять новые конформные сотовые конструкции аккумуляторов с более эффективным использованием полезного пространства автомобиля при переходе на газовое топливо [2]. Авторы [3] также заявляют, что использование резервуара конформной конструкции характеризуется меньшими колебаниями температуры и более короткими процессами заправки и выдачи газа по сравнению с цилиндрической формой.

Таким образом актуальность конформных резервуаров дополнительно обусловлена возможностью снижения негативных тепловых эффектов адсорбции и десорбции, являющихся ключевым препятствием на пути внедрения технологии АПГ. Плоская форма, в свою очередь, позволяет эффективно использовать внешние системы терморегулирования в виде приварных рубашек с жидкостными каналами, имеющими бóльшую поверхность контакта по сравнению с решениями, применяемыми для цилиндрических аккумуляторов [1].

На сегодняшний день наиболее перспективными материалами для хранения природного газа являются нанопористые углеродные адсорбенты. Причем наибольшая эффективность достигается при функционализации исходного рассыпного сырья в виде упрочненных моноблоков с повышенной насыпной плотностью и, как следствие, емкостью аккумулирования газа на уровне 200 нм^3/м^3 [1, 4].

В данной работе был разработан конформный бак сотовой конструкции объемом 24 л, и рабочим давлением до 5 МПа, снаряженный компактированным нанопористым промышленным углеродным адсорбентом с насыпной плотность около 680 ± 30 кг/м^3 (рис. 1).



а б в

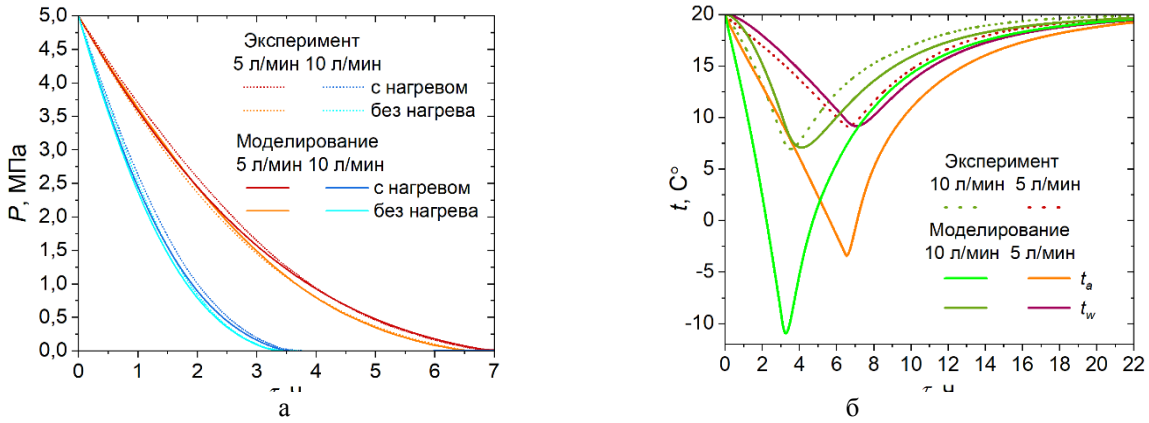
Рис. 1. Образцы компактированного нанопористого активного угля (а); конформный бак сотовой конструкции в процессе укладки моноблоков (б); изготовленный конформный бак в процессе испытаний.

По данным низкотемпературной адсорбции азота определены основные параметры используемого адсорбента: удельный объем микропор W_0 = 0,60 см^3/г, удельная поверхность по БЭТ $S_{БЭТ}$ = 1380 м^2/г; измерены его теплофизические свойства при 20 °С: теплопроводность λ_s = 0,32 Вт/(м·К) и теплоемкость C_s = 910 Дж/(кг·К).

Для исследования циклической работы разработанных конформных адсорбционных аккумуляторов было проведено несколько экспериментальных циклов заправки и выдачи с расходами газа 5 и 10 л/мин, в том числе в условиях активного внешнего терморегулирования путем помещения адсорбера в термостатируемый резервуар с температурой 20 °С.

В теоретической части исследования режимов циклической работы разработанного конформного адсорбера применялась модель с сосредоточенными параметрами [1], позволяющая точно описывать усредненные характеристики системы, оперируя массовыми и энергетическими балансами интегральных показателей (масса системы, энергия, общий теплообмен через поверхность и т.д.). Принципиальным отличием разработанной модели является учет неоднородности температуры для адсорбционной системы «адсорбент-газ-адсорбат» и стенок адсорбера за счет введения дополнительного уравнения теплового баланса.

На рис. 2 сопоставлены зависимости давления системы от времени десорбции τ с расходами 5 и 10 л/мин (а) и усредненной температуры поверхности адсорбера $t_w(\tau)$ с расчетными значениями и температурой адсорбента $t_a(\tau)$ для режима естественной конвекции без терморегулирования (б).



а б

Рис. 2. Зависимость давления адсорбционной системы от времени выдачи (а); зависимость средней температуры обечайки адсорбера и средней температуры адсорбента от времени выдачи (б)

Результаты математического моделирования в форме зависимостей температуры и давления от времени выдачи демонстрируют хорошее соотношение с тепло- и массообменными процессами, протекающими в конформном резервуаре АПГ. Математическая модель обладает хорошей сходимостью и адекватно соотносится с экспериментальным данными.

По результатам математического моделирования был получен коэффициент внутренней теплопередачи между адсорбционной системой «адсорбент-газ-адсорбат» и стенками адсорбера, составивший порядка 2,2 Вт/(м·К). Значение средней температуры адсорбента в процессе заправки составили около 60 °С для системы с терморегулированием и для системы с естественной конвекцией, что объясняется быстрой скоростью наполнения (менее 2 минут).

При моделировании процесса выдачи минимальная температура адсорбента в случае терморегулирования достигла минус 4 °С и плюс 5 °С для 10 и 5 в л/мин соответственно, а в случае естественной конвекции те же значения составили минус 11 °С и минус 3 °С.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-79-00135)

ЛИТЕРАТУРА

1. Men’shchikov I.E., Shkolin A.V., Strizhenov E.M. et al. Thermodynamic behaviors of adsorbed methane storage systems based on nanoporous carbon adsorbents prepared from coconut shells // Nanomaterials. 2020. 10. P. 1–26.
2. Prosniewski M.J., Rash T.A., Knight E.W. et al. Controlled charge and discharge of a 40-L monolithic adsorbed natural gas tank // Adsorption. 2018. 24. P. 541–550.
3. Zheng Q.R., Zhu Z.W., Feng Y.L., et al. Development of composite adsorbents and storage vessels for domestically used adsorbed natural gas // Appl. Therm. Eng. 2016. 98. P. 778–785.

4. Strizhenov E.M., Chugaev S.S., Men’shchikov I.E. et al. Experimental study of heat transfer in adsorbed natural gas storage system filled with microporous monolithic active carbon // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. 2116. 012085.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОПИТКИ ГРАФИТОВОГО КВАЗИМОНОКРИСТАЛЛА КРЕМНИЕМ

Шитарева М.С.[1,2], Бубненков И.А.[2], Полушин Н.И.[2]

[1] АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит» имени С.Е. Вяткина, Москва
[2] Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва

ovchmaria@mail.ru

Резюме

Целью данного исследования является изучение кинетики пропитки графитового квазимонокристалла кремнием. Исследование процесса образования карбида кремния при жидкофазном взаимодействии кремния с квазимонокристаллом графита. В работе представлены данные экспериментов смачивания подложек квазимонокристалла кремнием с различным временем выдержки. Исследованы процессы на межфазных границах полученных образцов.

Введение

Физико-химические процессы, которые лежат в основе плавления металлов на графитовой подложке, являются процессами взаимодействия жидкого металла с углеродным веществом, которые включают атомарное растворение и диспергирование углеродной составляющей. Непосредственно процессу взаимодействия металла с подложкой предшествуют смачивание, растекание и капиллярная пропитка [1]. Параллельно протекает процесс перекристаллизации неупорядоченной составляющей. Важнейшим фактором в протекании этих процессов является природа углеродного вещества, которая включает кристаллическую структуру, пористость, система капилляров. После протекания процесса смачивания и растекания происходит проникновение расплава внутрь графита по системе капилляров. Окруженные прослойками металлической фазы под действием эффекта Ребиндера в расплав переходят частицы графитовой фазы. Наиболее эффективное проникновение расплава металла внутрь пористой системы будет происходить при уменьшении краевого угла смачивания, увеличении эффективного радиуса капилляра при сохранении без изменений свойств жидкости. Квазимонокристалл является термообработанным при высоких температурах и давлении углеродным материалом [2] и состоит из анизотропных мозаичных блоков, текстурированных в направлении, параллельном базисным плоскостям. Эксперименты проводили в реакционной камере установки высоковакуумной печи под давлением и нагревом до температуры плавления кремния. По полученным данным измерены геометрические параметры капли, проведен анализ карбидного слоя полученных образцов на исследовательском микроскопе.

Результаты и обсуждение

Из анализа полученных экспериментальных данных по пропитке подложек квазимонокристалла кремнием при разном времени выдержки построена зависимость угла смачивания капли кремния от времени выдержки (рисунок 1).

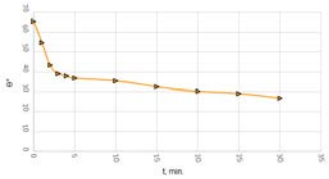


Рис. 1. Зависимость угла смачивания капли кремния от времени выдержки для квазимонокристалла

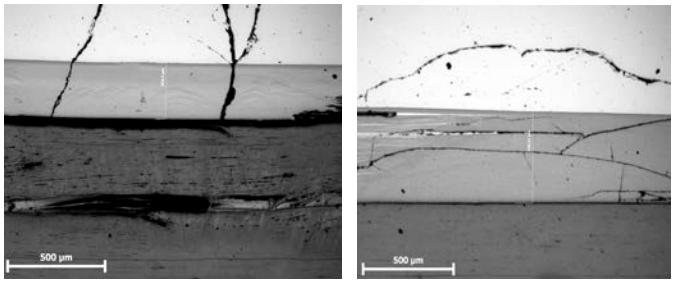
Из зависимости следует, что работа адгезии будет увеличиваться с уменьшением угла смачивания, что говорит об интенсивном взаимодействии контактирующих фаз.

На исследовательском инвертированном микроскопе были получены снимки места контакта межфазного взаимодействия. На рисунке 2 представлены фотографии капель кремния на подложке квазимомнокристалла, полученные при проведении эксперимента по пропитке.



Рис. 2. Фотографии смачивающих капель кремния на подложке квазимонокристалла

Микроскопические снимки полученных образцов после экспериментов по смачиванию графитовых подложек квазимонокристалла кремнием представлены на рисунке 3.



а б

Рис. 3. Фотографии образцов после экспериментов по смачиванию квазимонокристалла кремнием: толщина слоя 264,3 мкм, время выдержки 1 мин. (а); толщина слоя 436,32 мкм, время выдержки 3 мин. (б)

По данным снимкам явно видно увеличение карбидного слоя кремния и упорядоченных кристаллов с увеличением времени. Это характеризует увеличение межплоскостного расстояния углерода, что вероятно связано с проникновением атомов кремния между графитовыми плоскостями. По фотографиям видно, что в расплав кремния в результате процесса диспергирования переходят микрогруппировки исходного углерода.

Выводы

В результате исследования можно сделать вывод, что с увеличением времени взаимодействия квазимонокристалла с кремнием происходит увеличение межплоскостного расстояния углерода, что предположительно связано с проникновением атомов кремния между графитовыми плоскостями. При взаимодействии квазимонокристалла графита с кремнием наблюдается интенсивный процесс адсорбционного понижения прочности, в следствие которого кремний проникает по углеродной структуре в направлении графитовых слоев. Установлено, что при взаимодействии кремния с квазимонокристаллом, в расплав в результате процесса диспергирования переходят микрогруппировки исходного углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Сорокин О.Ю., Чеблакова Е.Г., Полушин Н.И., Степарева Н.Н. Оценка возможности применения углеродного наполнителя для изготовления силицированных изделий. - Новые огнеупоры, 2011, №12, с.32-37.
2. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ СТИМУЛИРОВАННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ

Школин А.В.[1], Меньщиков И.Е.[1], Фомкин А.А.[1]

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

shkolin@phyche.ac.ru

Исследованиям деформации стимулированной температурой различных материалов уделяется особое внимание. Обычно такие исследования связаны с двумя приоритетными направлениями: деформацией природных материалов в естественных (природных) условиях, и деформацией функциональных материалов, в условиях их эксплуатации. Деформация углеродных материалов исследуется в двух указанных направлениях. В тоже время наиболее интересным и малоизученной остается область, связанная с исследованием деформации функциональных пористых углеродных материалов. Прежде всего это связано со сложностью структуры и состава объектов исследования, наличие разных видов пористости [1] в таких материалах может приводить к многообразию немонотонных деформационных эффектов. Кроме того, в работах по исследованию деформации, стимулированной температурой, как правило, применяются методы, не позволяющие экспериментально разделить деформацию, стимулированную температурой и адсорбцией, что приводит к дополнительным трудностям интерпретации результатов. В связи с чем, работа посвящена исследованию температурно-стимулированной деформации класса микропористых углеродных материалов, обычно используемых в качестве адсорбентов, в условиях, исключающих адсорбцию.

В работе проведены исследования структуры и свойств нанопористых углеродных адсорбентов, синтезированных из различного сырья (торфа, каменного угля, карбида кремния и полимерных смол) на микро- и макроуровнях методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (порошковой рентгеновской дифракции ПРД, малоуглового рентгеновского рассеяния МУРР), термического анализа (термогравиметрический анализ ТГА, дифференциальная сканирующая калориметрия ДСК), макроскопические дилатометрические измерения относительной линейной деформации стимулированной температурой [3] в интервале от 223 до 573 K в условиях вакуума. Во всех экспериментальных измерениях особое внимание было уделено обеспечению минимизации влияния адсорбционной деформации на эффекты деформации стимулированной температурой. Для этого перед экспериментом использовали термоваккумную регенерацию образцов пористых углеродных адсорбентов, непосредственно в экспериментах поддерживали вакуум менее 1 Па, а в случае невозможности использования условий вакуума, эксперименты проводили в потоке газа-носителя гелия, который в указанном температурном диапазоне считается несорбируемым газом.

Анализ изменения структуры углеродных адсорбентов на микроуровне проводился путем анализа измерения рентгеновских дифрактограмм углеродных адсорбентов в условиях вакуума при различных температурах: 298, 373, 473 и 573 K. Исследовали три ключевые области, пики в которых характеризуют наличие графитоподобных структур, для которых наблюдали изменения в рефлексах в зависимости от температуры. В области I (2θ=10–22°) возрастание интенсивности рассеяния указывает на изменения в аморфной фазе углерода. В области II наблюдается рефлекс (002) при 2θ ~ 26,5°, по его изменению можно судить об изменениях в межплоскостных расстояниях графеноподобных слоев углерода в структуре адсорбента. Область III, включающая рефлексы (100), (10) и (101), наблюдаемые при углах 2θ в интервале от ~ 40 до 48°, характеризует рассеяние от отдельных хаотично ориентированных слоев турбостратного углерода [4]. Наиболее заметные изменения в интенсивности рефлексов наблюдались при увеличении температуры от 293 до 373 K. Также для исследованных углеродных материалов наблюдалась тенденция к увеличению кристалличности с ростом температуры.

При исследовании макроскопическим ДСК методом для всех исследованных углеродных материалов в области температур от 280 до 360 K наблюдаются волнообразные переходы в виде: ступенек с постоянным тепловым потоком, сопровождающихся дальнейшим эндотермическим пиком или заметного изменения углового коэффициента зависимости теплового потока от температуры с прохождением менее выраженного эндотермического пика. В качестве системы сравнения на рисунке приведены ДСК графитированной сажи, для которой в указанной области, как и во всем исследованном температурном интервале, отсутствовали эффекты, наблюдаемые для углеродных адсорбентов. Указанные пики могут быть связаны с эндотермическими переходами в структуре анализируемых пористых материалов, например, перестройкой кристаллитов, размораживанием степеней движения функциональных групп или отдельных слоев турбостратного углерода. Возможность подобных структурных эндотермических переходов, связанных с образованием микроскопических фаз в турбостратной структуре активированного угля, отмечалась в [5-6]

По результатам макроскопических дилатометрических измерений относительной линейной деформации нанопористых углеродных материалов стимулированной температурой определяли термический коэффициент расширение ТКР. Для микропористых углеродных адсорбентов, полученных из органического сырья методами парогазовой или химической активации превышает ТКР для графита в плоскости перпендикулярной слоям. Аналогичные результаты были получены ранее в [7] для природных углей, которые также являются прекурсором для производства углеродных адсорбентов. Здесь важно отметить, что адсорбенты, синтезированные термохимическим синтезом из карбида кремния и полимеров и имеющие отличную от традиционных углеродных адсорбентов структуру углеродного каркаса, имеют ТКР соответствующий промежуточным значениям между ТКР графита в плоскостях, параллельной и перпендикулярной слоям углерода. Также для ряда адсорбентов, производимых из органического сырья, при температурах в среднем ниже 300 K наблюдается сравнительно интенсивное изменение величины ТКР, снижение и уменьшением температуры, вплоть до появления отрицательных значений (обратный ТКР). Подобное поведение деформационных зависимостей может быть связано с наличием различного соотношения фаз, имеющих отличающиеся модули всестороннего сжатия, и пористостью [8] в анализируемых пористых углеродных материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Oliver J. P., Rodrigues-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. // Pure Appl. Chem. 2015. V.87.
2. Gor G.Y., Huber P., Bernstein N. Adsorption-induced deformation of nanoporous materials – A review // Applied physics reviews. 2017. 4(1). 011303/24.
3. Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. Метод измерения деформации нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией газов и паров // Российские нанотехнологии. – 2022. – Т. 17, № 6, – С. 522–531.
4. Zhou Z., Bouwman W. G., Schut H., et al. Interpretation of X-ray diffraction patterns of (nuclear) graphite //Carbon. – 2014. – V. 69. – P. 17-24.
5. *Лопанов А. Н., Фанина Е. А., Нестерова Н. В.* Дифференциально-сканирующая калориметрия графита и активированного угля в аргоне // Химия твердого топлива. – 2021. – №. 2. – С. 42-46.
6. *Жмуриков Е. И., Бубненков, И. А., Покровский, А. С., Харьков, и др.* Графит в науке и ядерной технике //Новосибирск: изд-во Сибирск. отд-ния Рос. акад. наук. – 2013.
7. *Bangham D. H., Franklin R. E.* Thermal expansion of coals and carbonised coals // Transactions of the Faraday Society. – 1946. – V. 42. – P. B289-B294.
8. *Ghabezloo S.* Effect of porosity on the thermal expansion coefficient of porous materials //Poromechanics V: Proceedings of the Fifth Biot Conference on Poromechanics. – 2013. – С. 1857-1866.

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ И ТОЛЩИНЫ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Шуляк В.А.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Shulyak.V@unichimtek.ru

Гибкая графитовая фольга (ГФ) является функциональным материалом с заданными свойствами (1,2), которые зависят от исходного сырья и способа получения материала (2). Ключевым параметром, формирующим эксплуатационные свойства материала, является плотность ГФ. Целью данной работы было определения зависимости теплопроводности ГФ от её плотности и толщины.

Для определения влияния толщины и плотности ГФ на её теплопроводность было сделано следующее: три образца с толщинами 280; 500 и 750 мкм, все плотность 0,70 г/см^3, прокатывались до плотностей 1,00, 1,30, 1,60 и 1,75 г/см^3 с пропорциональным уменьшением толщины. Таким образом было получено три серии образцов, наполненных образцами со сравнимыми плотностями и различными толщинами.

С помощью метода лазерной вспышки на Netzsch LFA 467 методом In-Plane была определена температуропроводность каждого образца, при температуре 25 °C. Далее по уравнению (1) была рассчитана теплопроводность образцов. Результаты приведены на Рисунке 1. Ошибка измерения температуропроводности составила 3%, расчёта теплопроводности 5%.

$$\lambda = \rho * c_p * a \qquad (1)$$

где, λ – теплопроводность, Вт/(м*К); ρ – объёмная плотность, г/см^3; c_p – изобарная удельная теплоёмкость, при 25°C равняется 0,711 Дж/(г*К); a – температуропроводнсоть, мм^2/с.

Ошибка измерения температуропроводности составила 3%, расчёта теплопроводности 5%.

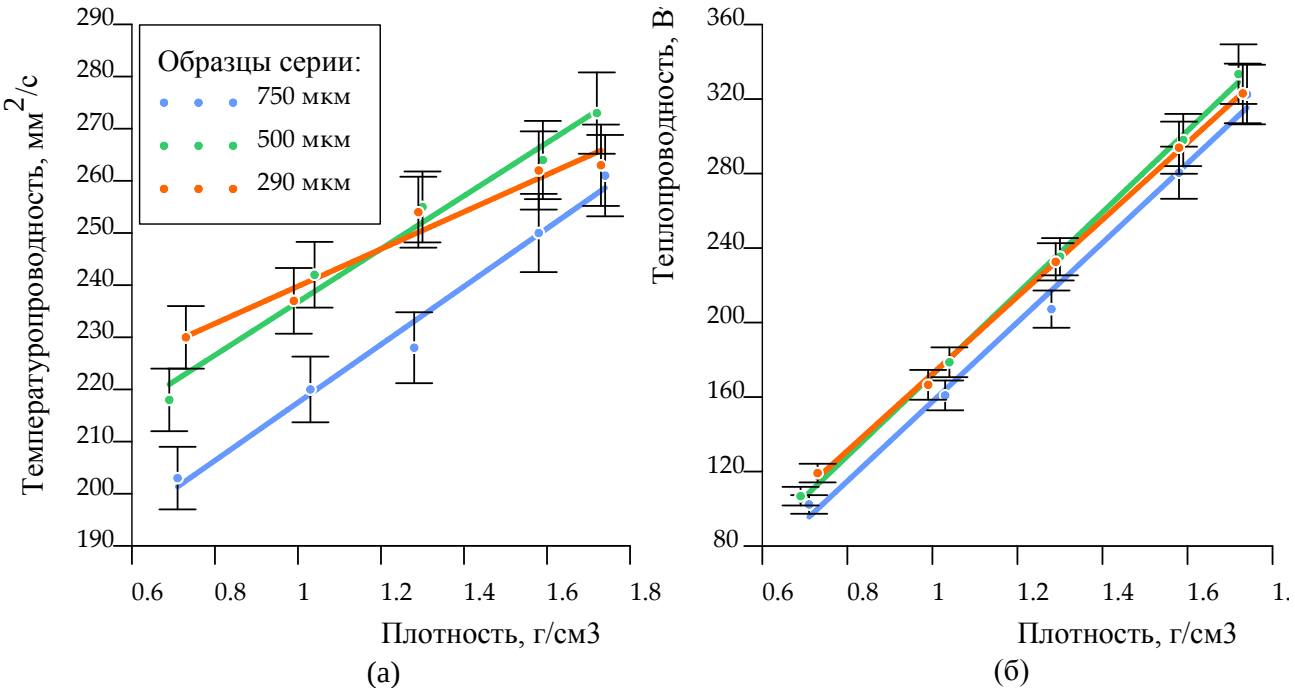


Рис. 1. Зависимости температуропроводности (слева) и теплопроводности (справа) ГФ от её плотности.

Температуропроводность ГФ имеет тенденцию к росту: с ~210 мм^2/сек при плотности 0.70 г/см3 до ~266 мм^2/сек при плотности 1.75 г/см^3. При малых плотностях наблюдается разница в значениях параметра в зависимости от толщины ГФ: при d = 0.70 г/см3 в 11 мм^2/сек. Более

интенсивный рост тепловых характеристик заметен по изменению коэффициента теплопроводности в зависимости от плотности для ГФ всех серий. В среднем теплопроводность возрастает в 3 раза при повышении плотности: с ~109 Вт/(м·К) при плотности 0.70 г/см3 до ~326 Вт/(м·К) при плотности 1.75 г/см^3

Представленные зависимости обладают линейным характером, притом влияние плотности относительно не существенно на температуропроводность, тогда как теплопроводность в значительной степени определяется ею. Наблюдается незначительная разница в температуропроводности между отдельными сериями при плотности 0.70 г/см^3, которая уменьшается при повышении плотности, что связано с гомогенизацией пор при прокатке. Полученные результаты говорят, что толщина ГФ в данном диапазоне не оказывает существенного влияния на теплопроводящие свойства материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shulyak, V.A.; Morozov, N.S.; Gracheva, A.V.; Gritskevich, M.D.; Chebotarev, S.N.; Avdeev, V.V. Anisotropy of Electrical and Thermal Conductivity in High-Density Graphite Foils // Nanomaterials. 2024

2. Sorokina, N.E.; Redchitz, A.V.; Ionov, S.G.; Avdeev, V.V. Different exfoliated graphite as a base of sealing materials. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006.

АСПЕКТЫ СИНТЕЗА И МЕТАЛЛИЗАЦИИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЧ ТЕХНОЛОГИИ

Щегольков А.В.[1], Щегольков А.В.[2].

[1] Тамбовский государственный технический университет, Тамбов
[2] Московский политехнический университет, Москва

Energynano@yandex.ru

Практика создания проводящих полимерных композитов показывает, что их физико-механические свойства сильно зависят как от метода синтеза, структуры и морфологии дисперсных проводящих добавок, так и разновидности полимерной матрицы, технологии обработки и равномерности распределения проводящих наполнителей в полимерной матрице [1,2].

В работе [3] исследовано влияние графеновых нанопластинок (ГНП) на улучшение теплостойкости полидиметилсилоксана марки ELASTOSIL® R401/40 S.

В работе [4] исследовано влияние многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) на трибологические свойства эпихлоргидринового каучука, что позволило выявить уменьшение скорости изнашивания, а также улучшение физико-механических характеристик каучука с добавкой МУНТ (1–2 мас. ч. на 100 мас. ч. эластомера).

В работе [5] представлены проводящие композиты для нагрева при отрицательных температурах. При этом, нагревательному элементу потребовалось всего 31 с, чтобы нагреть аккумуляторную батарею до 0 °C при начальной температуре –20 °C. В работе [6] также продемонстрирован нагреватель, изготовленный из полимерного композита ПВС/УНТ, обладающий эффектом быстрого нагрева с темпом нагрева 11,4 °C/с (при напряжении <15 В).

Получение новых проводящих полимерных композитов, способных максимально быстро изменять электропроводность в зависимости от температуры, является актуальной задачей.

Цель работы: синтез МУНТ с металлизированной поверхностью для модификации эластичного композита с улучшенными электро- и теплофизическими свойствами. В соответствии с целью работы были поставлены и решены следующие задачи исследований:

1. Синтез МУНТ с металлизированной поверхностью на основе смеси ферроцена ($C_{10}H_{10}Fe$) и графита методом микроволнового воздействия сверхвысокой частоты (СВЧ).

2. Получение электропроводящего полимерного композита на основе эластомера, модифицированного МУНТ и исследование режима электронагрева.

Методика исследования МУНТ.

Для исследования МУНТ использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) «TESCAN LYRA 3» (TESCAN, Чехия) при 5 кВ.

Синтез МУНТ методом-СВЧ

Ферроцен и графит в соотношении 5:1 подвергался механоактивации в аппарате вихревого слоя (АВС) в течение 20 с. Далее проводили СВЧ-синтез при облучении дисперсной смеси ферроцена ($C_{10}H_{10}Fe$) и графита (МГ, Россия) в микроволновой печи Galanz MOS-2009MW (700 Вт, Китай).

Результаты исследований

Морфология МУНТ, синтезированных СВЧ-методом, получена с помощью СЭМ (рис. 1).

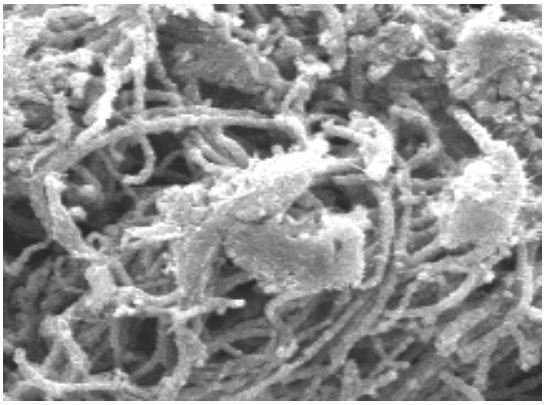


Рис. 1. Морфология МУНТ

Металлизация поверхности МУНТ позволяет улучшить электро- и теплофизические параметры (табл. 1) полимерного проводящего композита, что существенным образом позволяет повысить энергоэффективность системы электронагрева как в режиме локального, так и общего нагрева различных поверхностей.

Таблица 1. *Электро- и теплофизические свойства композитов с МУНТ*

№	Свойства	Опытный образец
1	Теплопроводность, λ [Вт/(м°С)]	0,342
2	Электропроводность, σ [См]	0,121

Полученный проводящий композит исследовали в режиме электронагрева. При этом выявлено максимальное значение силы тока равное 2 А в и время нагрева до 70 °С в течение 40 с.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00855, https:// rscf.ru/project/24-29-00855/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tang X.-H., Tang Y., Wang Y. et al. Interfacial metallization in segregated poly (lactic acid)/poly (ε-caprolactone)/multi-walled carbon nanotubes composites for enhancing electromagnetic interference shielding// Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2020. P. 106116.
2. Yuan Z.-H., Liu X.-P., Chen J., et al. Highly thermally conductive PVDF-based composites with well-dispersed carbon nanotubes/graphene-Ag 3D interconnected frame via electrostatic self-assembly// Composites Communications. 2024. P. 101915.
3. Французова Ю. В., Возняковский А. П., Неверовская А. Ю., Котелкова Е.О., Большунова Е.А. Влияние 2D-наноуглеродов на теплостойкость силиконовых резин// Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. № 5. С. 90-93.
4. Буковский П.О., Морозов А. В., Петрова Н. Н., Тимофеева Е. Н.. Исследование влияния активированных углеродных нанотрубок на трибологические свойства морозостойкой резины// Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. 2019. № 6. С. 148-154.
5. Zhi-Xing Wang, Pei-Yao Du, Wen-Jing Li, et al. Highly rapid-response electrical heaters based on polymer-infiltrated carbon nanotube networks for battery thermal management at subzero temperatures//Composites Science and Technology.2023 P. 109796.
6. Bing Zhou, Xueqing Han, Liang Li, et al. Ultrathin, flexible transparent Joule heater with fast response time based on single-walled carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol) film//Composites Science and Technology.2019 P. 107796.

ТЕНЗОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ УПРУГО-ЭЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Щегольков А.В.[1], Щегольков А.В.[2].

[1*]Московский политехнический университет, Москва
[2]Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

alexxx5000@mail.ru

Разработка новых чувствительных материалов для сенсоров в области измерения деформаций и давления является актуальной научно-технической задачей [1,2]. Свойство пьезосопротивления или деформационного сопротивления определяется как изменение удельного электрического сопротивления материалов, вызванное механическими деформациями [3]. При создании тензодатчиков необходимо добиться высокой чувствительности, линейности, низкого гистерезиса и температурной стабильности измерений при максимально возможном диапазоне фиксации деформации.

Особое значение имеет разработка тензометрических датчиков на основе полимеров с проводящими наполнителями [4,5]. Среди углеродных наноматериалов наиболее эффективными являются углеродные нанотрубки (УНТ), использование которых позволяет измерять малые деформации с высокой точностью [6], что связано с их уникальными электромеханическими свойствами.

Целью работы является исследование тензометрических датчиков на основе эластомеров с электропроводящими смесевыми наполнителями, и анализ структурных свойств, полученного композита, а также практика измерения кавитационных режимов при ультразвуковом воздействии на жидкость. В соответствии с поставленной целью были сформулированы и достигнуты следующие задачи исследования:

1. Синтез углеродных наноструктур с заданными свойствами для тензометрического датчика.
2. Получение композита на основе эластичной матрицы с углеродными наноструктурами и микроразмерными частицами бронзы (5 мкм).
3. Исследование параметров тензометрических характеристик.

Получение тензометрического преобразователя

Тензометрический преобразователь был изготовлен с использованием полимера (Silagerm 8030), модифицированного смесью МУНТ и дисперсных микроразмерных частиц бронзы. Было получено три типа нанокомпозитов с начальным сопротивлением R_0 равное 1,5; 2,0 и 3,0 МОм. При этом концентрация МУНТ составляла 3,0 мас. %, а микроразмерных частиц бронзы: 2, 3 и 5 мас. % соответственно. Для получения тензометрического преобразователя использовалась технология ультразвукового распределения МУНТ и частиц бронзы в объеме эластомера с помощью ультразвукового гомогенизатора (мощность 400 Вт).

Результаты исследований

Измерения электропроводности проводились при различных условиях. Полученные результаты приведены на рис. 1. Значение электропроводности при использовании состава 2 мас.% МУНТ при 16 % сжатия составило 1,2 С/м. Аналогично, при 3 мас.% МУНТ значение составило 1,6 С/м. А при 5 мас.% МУНТ при тех же условиях, значение составило 2,2 С/м соответственно. Согласно данным рис. 1, значение электропроводности увеличивается в порядке 2,0 < 3,0 < 5,0 мас.% . Таким образом, подтверждается, что 5 мас. % состав является наилучшим. Кроме того, значения электропроводности увеличивались при увеличении степени сжатия, и максимальная электропроводность была достигнута при 16% сжатия.

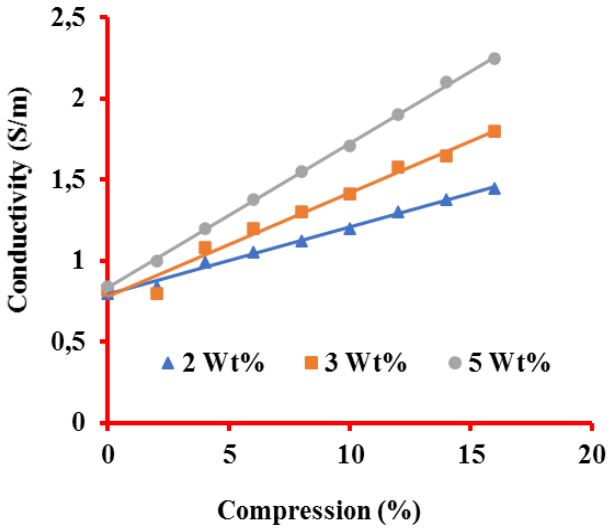


Рисунок 1. Влияние концентрации МУНТ и механического сжатия на электропроводность композита

При анализе влияния состава и сжатия максимальная электропроводность (2,1 С/м) была достигнута при 5,0 мас. % состава и 16 % сжатия соответственно. Зависимость электропроводности композитной структуры от сжатия носит линейный характер. Наихудший результат по зависимости электропроводности нанокомпозита от сжатия достигнут при наименьшем содержании бронзы порядка 2 мас.%. Данный результат обусловлен тем, что с увеличением концентрации проводящего компонента, электропроводность композита возрастала, что в свою очередь сказывалось на чувствительности материала к сжатию. При дальнейшем увеличении концентрации проводящих структур, чувствительность к сжатию и растяжению ухудшается, так как ухудшается эластичность и прочность композита.

*Исследование выполнено за счет средств Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (*FZRR-2024-0003)

ЛИТЕРАТУРА

1. Shubham S., Akarsh V., Sanjay M. R. et al. Ogata, Recent progressive developments in conductive-fillers based polymer nanocomposites (CFPNC's) and conducting polymeric nanocomposites (CPNC's) for multifaceted sensing applications// Journal of Materials Research and Technology.2023. P. 5921-5974
2. Lorien P., Christophe B., Thierry W., Bringing advanced technology to strategic decision-making: The Decision Intelligence/Data Science (DI/DS) Integration framework, Futures. 2023. P. 103217
3. Arana G., Gamboa F., Avilés F., Piezoresistive and thermoresistive responses of carbon nanotube-based strain gauges with different grid geometric parameters// Sensors and Actuators A: Physical. 2023. P. 114477
4. Ange Nsilani Kouediatouka, Qi Liu, Fagla Jules Mawignon, et al., Sensing characterization of an amorphous PDMS/Ecoflex blend composites with an improved interfacial bonding and rubbing performance// Applied Surface Science. 2023. P. 157675
5. Kai K., Liang Y., Heqing S., et al. Boosting electrical and piezoresistive properties of polymer nanocomposites via hybrid carbon fillers: A review// Carbon. 2021. P. 1020-1040
6. Wanwan L., Chao X., Xiaoyun L., et al. High-ly flexible and multifunctional CNTs/TPU fiber strain sensor formed in one-step via wet spinning// Journal of Alloys and Com-pounds. 2023. P. 16964

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ МЕМБРАН ТОЛЩИНОЙ ОТ 10 МКМ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ

Юн М.И.[1], Голованов А.В.[1,2], Просин А.А[2]. Бондаренко М.Г.[2]

[1] Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный

[2] «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Троицк

iun.mi@phystech.edu

Синтетический монокристаллический алмаз является идеальным материалом для мощной рентгеновской оптики. Из-за низкого атомного номера углерода рентгеновское излучение слабо поглощается в алмазном материале, а высокая теплопроводность позволяет алмаза позволяет ему рассеивать экстремально высокую тепловую нагрузку. Кристаллы бездефектного алмаза, изготовленные в ТИСНУМ, продемонстрировали почти 100% брэгговское отражение [1] и, использованные в качестве монохроматоров и рентгеновских зеркал, позволили впервые реализовать рентгеновский лазер на свободных электронах [2]. Синхротроны нового поколения с тепловыми потоками мощностью Гига- и Тераваттного диапазонов потребуют полного перехода на алмазную элементную базу, альтернативы которой на сегодняшний день нет.

Рентгеновское излучение создается на ускорителях в высоком вакууме, и для выведения его наружу требуются окна. Тонкая алмазная мембрана является одним из лучших вариантов рентгеновского окна, так как вносит минимальные искажения в интенсивность и спектр луча [3]. Собирающие линзы для мощных рентгеновских пучков созданы в работе [4]. Глубокое реактивное ионное травление алмаза при определенных условиях сохраняет низкую шероховатость алмазной поверхности [5], в связи с чем задача приспособить этот метод для рентгеновской оптики является актуальной.

Целью работы является изготовление монокристаллических алмазных мембран толщиной от 10 мкм, закрепленных естественным образом на толстом основании толщиной в сотни микрометров, а также изучение свойств полученных мембран.

Одним из самых перспективных методов изготовления тонких алмазных мембран является глубокое реактивное ионное травление (РИТ) пластин алмаза с защитными масками. В качестве заготовок использовались монокристаллы алмаза, выращенные в ФГБНУ ТИСНУМ методом температурного градиента при высокой температуре и давлении. Данные заготовки резались на пластины с ориентацией (001) при помощи импульсного лазера Nanio 532-18-Y. Полученные пластины утончались лазером и полировались с обеих сторон в автоматической полировочной системе Dialit Supertable.

В качестве активной среды для реактивного ионного травления был выбран элегаз SF_6, обеспечивающий физическое распыление тяжелыми ионами и химическое травления фтором. Скорость травления во всех экспериментах поддерживалась равной 3 мкм/час.

В ходе экспериментов были опробованы различные защитные теневые маски, изготовленные из металлов и диэлектриков. Мы выявили, что защитные маски из алмаза и стали являются наилучшими для глубокого травления алмаза, так как они обеспечивают минимальную шероховатость поверхности мембраны после воздействия плазмы (вплоть до 10 нм). Кроме того, мы выяснили, что маски с нависающим профилем окна травления позволяют получить мембраны с неоднородностью толщины менее 30%. Проанализировав зависимость неравномерности скорости травления от толщины маски, мы выявили, что использование толстых масок приводит к большой разнице в толщине полученной мембраны (см. рис. 1).

Для изготовления больших мембран, однородных по толщине, был опробован новый метод, основанный на использовании набора масок с различными по размеру окнами для травления.

Данный подход, позволяет получить большие мембраны (вплоть до 2 мм в диаметре) с неравномерностью толщины менее 10%.

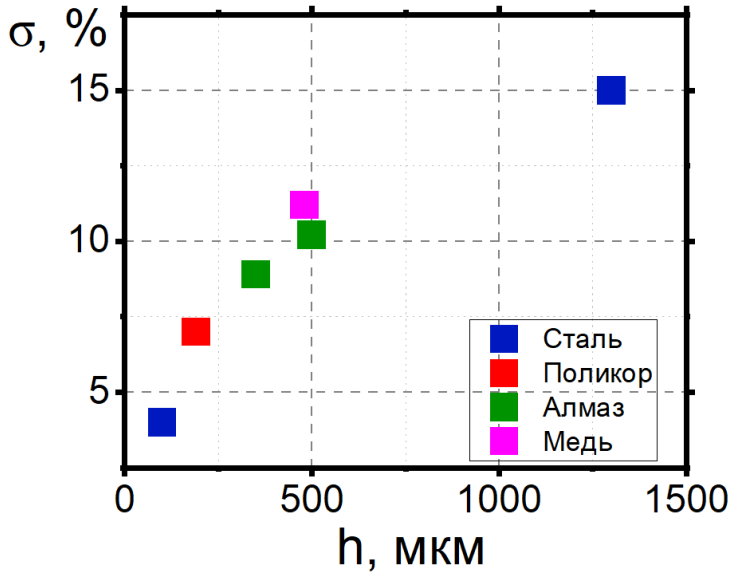


Рис. 1. Неравномерность скорости травления алмаза определяется толщиной защитной маски и не зависит от её материала. σ – неравномерность скорости травления. h – толщины защитной маски.

В работе были созданы образцы монокристаллических мембран толщиной от 10 мкм. Мембраны диаметром 1 – 3 мм, соединенные с толстым основанием со всех сторон (см. Рис.2а) являются прототипами рентгеновских окон. Используя глубокое травление на краю алмазной пластины (см. Рис. 2б) с масками специальной формы, можно создавать плоские рентгеновские линзы.

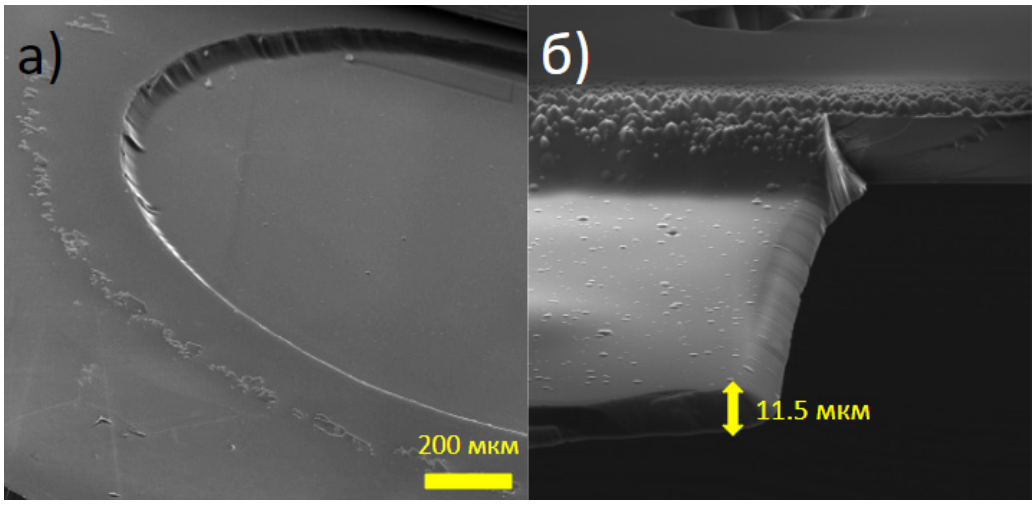


Рис. 2. Внутренняя мембрана толщиной 17 мкм (а); Внешняя мембрана толщиной 11.5 мкм (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Shvyd’ko Y., et al. Near-100% Bragg reflectivity of X-rays // Nature Photonics 2011. Vol 5. P. 539–542.
2. Shvyd'ko Y., Blank V., Terentyev S. Diamond x-ray optics: Transparent, resilient, high-resolution, and wavefront preserving // MRS Bulletin 2017. Vol. 42, № 06. P. 437–444.
3. Xuantong Ying, et al. Ultra-thin freestanding diamond window for soft X-ray optics // Diamond and Related Materials 2003. Vol. 12. P. 719.
4. Terentyev S. et al. Linear parabolic single-crystal diamond refractive lenses for synchrotron X-ray sources // Journal of Synchrotron Radiation. 2017. Vol. 24, № 1. P. 103–109.
5. Golovanov A., et al. Diamond Microstructuring by Deep Anisotropic Reactive Ion Etching // physica status solidi (a) 2018. Vol. 215, № 22. P. 1800273.

РАЗРАБОТКА МИКРОПОРИСТЫХ СЛОЕВ ДЛЯ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ПОДЛОЖЕК ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

Яркевич А., Марценюк В.В., Лысенко А.А., Асташкина О.В., Лукичева Н.С.

СПбГУПТД, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18

e-mail: yarkevichalina@gmail.com

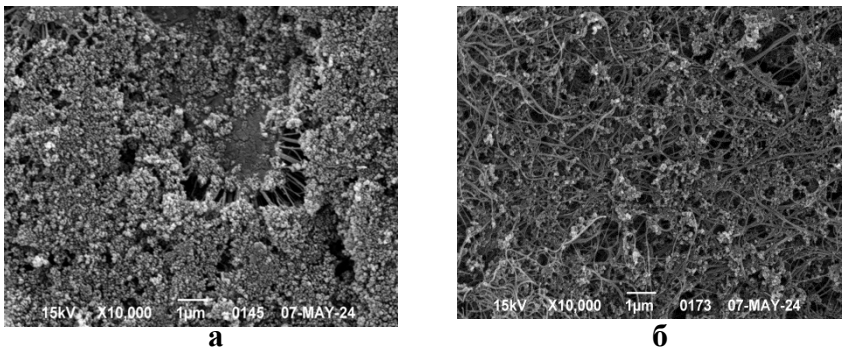
Водородные топливные элементы (ВТЭ) представляют собой устройства, способные генерировать электроэнергию посредством химической реакции между водородом и кислородом. Наибольший интерес представляют ВТЭ с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) [1], они отличаются низкими рабочими температурами (60–80°С), что расширяет их сферы применения и позволяет использовать их как в мобильных установках, так и в качестве источника электроснабжения помещений.

Один из важнейших компонентов ПОМТЭ – газодиффузионная подложка (ГДП), которая состоит из газодиффузионного слоя (ГДС) и микропористого слоя (МПС). МПС наносится на ГДС и способствует равномерному распределению газов-реагентов, отводу продуктов реакции, а также снижает контактное электрическое сопротивление между компонентами ВТЭ [2].

МПС изготавливают в виде углерод-фторопластовой смеси (пасты), где в качестве электропроводящих частиц применяют технический углерод марки «Vulcan» или фуллерены, а в качестве гидрофобизирующего агента используют водную суспензию фторопласта [3–7].

Для нанесения МПС чаще всего применяется метод напыления и печатный метод [4]. Напыление осуществляют с помощью аэрографа и разбавленной смеси МПС, где каждый слой МПС наносится на ГДС послойно с последующей сушкой при невысоких температурах, что позволяет контролировать точное количество нанесенного МПС. Недостатком данного метода является его продолжительность, выраженная в последовательных операциях нанесения МПС и сушки. Печатный метод отличается сложностью контроля дозирования и применением более сложного аппаратурного оформления, где важной технологической стадией является стадия прессования.

В настоящей работе МПС был получен по двум названным технологиям. Цель работы заключается в получении МПС с характеристиками, приближенными к характеристикам импортных аналогов, а также в исследовании их основных свойств. В качестве объектов исследования применяли ГДС в виде углерод-углеродной бумаги. В качестве связующего для получения МПС использовали водную суспензию фторопласта, а в качестве наполнителя использовали электропроводящие углеродные материалы – печной технический углерод и углеродные нанотрубки. На рисунке 1 представлена морфология поверхности МПС, нанесенного разными способами.



а **б**

а – поверхность МПС, полученная печатным методом; б – поверхность МПС, полученная методом напыления

Рисунок 1. Поверхность МПС на ГДС по данным сканирующей электронной микроскопии

Как видно из рисунка 1а, МПС полученный печатным методом обладает более плотной структурой в отличии от МПС, полученного методом напыления, представленного на рисунке 1б. Стоит отметить, что нанесение углерод-фторопластовой пасты печатным методом требует больше энергетических затрат на получения МПС нужной толщины с равномерной поверхностью, так как в процессе прессования возникает явление адгезии МПС к стальным пластинам пресса.

В случае получения МПС методом напыления исключается данная операция, но требуется постоянный контроль вязкости углерод-фторопластовой смеси для более равномерного распределения состава, а также необходимость обеспечивать чистоту распаляющего устройства перед нанесением следующего слоя. После получения МПС разными способами были исследованы основные характеристики полученных композитов. В таблице 1 представлены результаты и сравнение свойств, полученных композиционных материалов с импортными аналогами [8].

Таблица 1

Характеристики ,полученных композиционных материалов разными способами получения

Способ получения МПС	Толщина, мкм	Поверхностная плотность, г/м^2	Объёмная плотность, г/см^3	УЭС, мОм/см^2
Прессование	335±17	229±11	0,68±0,03	11,2±0,5
Напыление	320±16	134±7	0,42±0,02	20,3±1,0
Toray (Япония) Прессование	430±21	140±7	0,33±0,02	10,0±0,5
AvCarb (США)	275±14	110±5	0,41±0,02	12,0±0,6

Исходя из полученных результатов были сделаны вывод, что наиболее подходящим методом получения МПС является метод напыления, так как этим методом исключается стадия прессования и образование дефектов на поверхности МПС. Высокое значение УЭС связано с меньшим количеством распределенного МПС на ГДС методом напыления. Сравнивая полученные композиты с импортными аналогами, видно, что характеристики готовых композитов не уступают импортным промышленно-выпускаемым аналогам.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Proton Exchange Membrane Fuel Cells Market (By Type: High Temperature, Low Temperature; By Application: Automotive, Portable, Stationary, Others) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2023-2032 [электронный ресурс]. Режим доступа: URL – https://www.precedenceresearch.com/proton-exchange-membrane-fuel-cells-market (дата обращения: 25.02.2024).

[2] Lee, H.K, A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMF / H.K. Lee, J.H. Park, D.Y. Kim, T.H. Lee// J. Power Sources – 2004.–№131.– P. 200–206.

[3] Haolin T. Porosity-graded micro-porous layers for polymer electrolyte membrane fuel cells/ T. Haolin, W. Shenlong, P. Mu [and et.] // I.J. Hydrogen Energy – 2007.–№166.–P. 41–46 .

[4] Effects of gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer (MPL) on cathode performance in microbial fuel cells (MFCs) / C. Santoro, A. Agrios, U. Pasaogullari [and et.] // I.J Hydrogen Energy – 2011. – №36. – P.13096–13104.

[5] Carbon-nanowall microporous layers for proton exchange membrane fuel cell / A.B. Balan, B.l. Bita, S. Vizireanu [and et.] // Proton- conduction membranes. – 2022. – №12. – P.1064-1071.

[6] Velayutham, G. Effect of micro-layer on the performance of PEM fuel cell electrodes/ G. Velayutham// I.J. Hydrogen Energy – 2011.–№36.–P.14845–14850.

[7] Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance / L.R. Jordan, A.K. Shukla, T. Behrsing [and et.] // J. Power Sources – 2000.–№86.– P. 250–254.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КВАЗИГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТА

Яшин Д.В.[1,2], **Овсянников Д.А.**[1], **Сорокин Б.П.**[1,2], **Попов М.Ю.**[1], **Кульницкий Б.А.**[1,2], **Асафьев Н.О.**[1], **Бланк В.Д.**[1,2]

[1] ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» г. Москва, г. о. Троицк, Российская Федерация
[2] Московский физико-технический институт (НИУ), Московская область, г. Долгопрудный, Российская Федерация

iashin.dv@phystech.edu, dao@tisnum.ru, bpsorokin1953@yandex.ru, mikhail.popov@tisnum.ru, boris@tisnum.ru, asafev.no@phystech.edu, blankvlad@gmail.com

Исходные образцы фуллерита, используемые в данной работе, представляли собой порошок молекулярных кристаллов C_{60} с чистотой 99,99 %. Исследования физико-химических свойств проводились методами СВЧ акустики, комбинационного рассеяния света (КРС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для достижения давлений до 25 ГПа использовалась камера высокого давления на алмазных наковальнях (КВДАН) со встроенным СВЧ резонатором на продольной объёмной акустической волне (ОАВ-резонатор). Давление измеряли методом пьезоспектроскопии на нижней алмазной наковальне при помощи микроскопа the Renishaw in Via Raman microscope spectrometer (рис. 1а). Для исследования свойств фуллерита под высоким давлением акустическим методом *in situ* на верхнюю наковальню КВДАН напыляли слоистую пьезоэлектрическую структуру Al/ASN/Mo [1]. Исследование амплитудно-частотных характеристик проводили с помощью векторного анализатора цепей Agilent E5071C ENA.

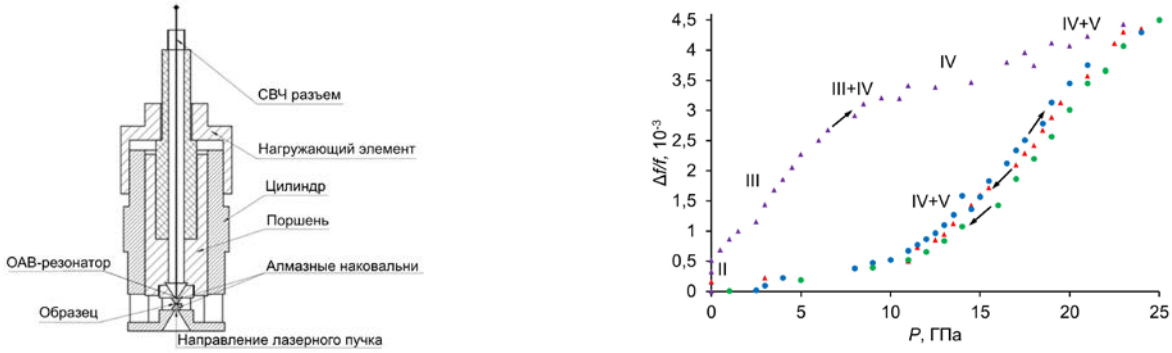
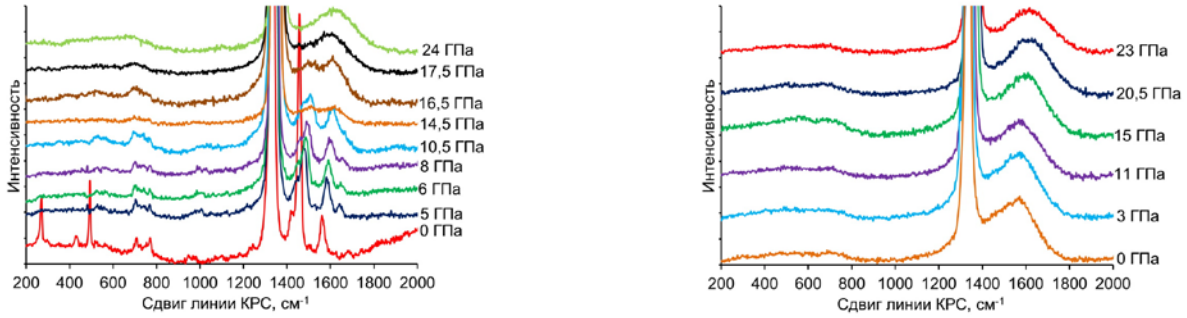


Рис. 1. Схема КВДАН (а) и зависимость относительного сдвига частоты $\Delta f/f$ обертона от давления (б). Фиолетовые треугольники – увеличение давления при 1-ом проходе, красные треугольники – уменьшение давления при 1-ом проходе, синие кружки – увеличение давления при 2-ом проходе, зеленые кружки – уменьшений давления при 2-ом проходе

Для измерений был выбран обертон ОАВ-резонатора на частоте 1,3746 ГГц. В ходе эксперимента измеряли сдвиг частоты обертона и его добротность в зависимости от давления P в камере. Исходный порошок C_{60} помещался в гаскету из вольфрама. В этом случае считают, что на образец действует квазигидростатическое давление. В работе [1] была проведена калибровка КВДАН, используя зависимость $\Delta f/f(P)$ для вольфрамовой гаскеты без фуллерита с помощью сдвига линии КРС алмаза 1332,5 1/см. Измерения свойств фуллерита акустическим методом проводились как при увеличении давления до 25 ГПа, так и при снижении до 0 ГПа. На каждом шаге фиксированного давления его величину измеряли методом сдвига линии КРС алмаза, а также снимали спектры КРС фуллерита. После извлечения образца из КВДАН его микроструктура исследовалась методом ПЭМ. Все эксперименты производились при комнатной температуре.

Вначале давление постепенно увеличивали до 24 ГПа (фиолетовые треугольники на рис. 1б) и затем уменьшали до нуля (красные треугольники на рис. 1б). Данный процесс был повторен на этом

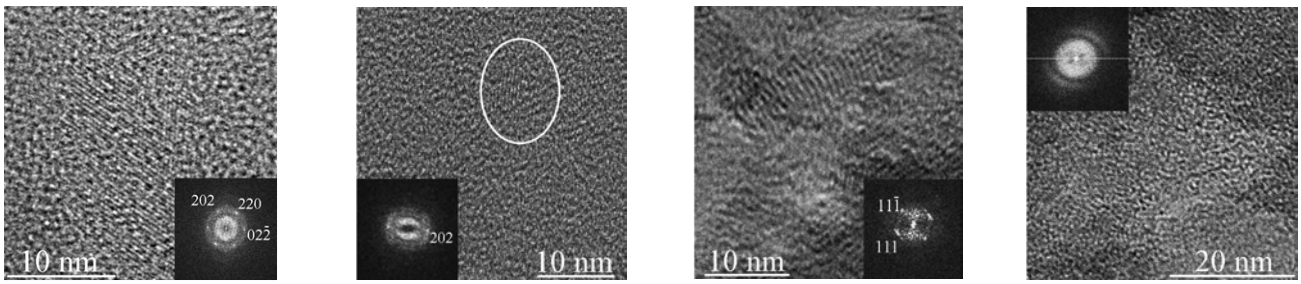
же образце (синие и зеленые кружки на рис. 1б при увеличении давления до 25 ГПа и уменьшении до 0 соответственно). При увеличении давления в первом проходе в окрестности нуля вплоть до относительного сдвига частоты $\Delta f/f \approx 0{,}5\cdot10^{-3}$ происходит известная из литературы фазовая трансформация фуллерена C_{60} из ГЦК (фаза I) в простую кубическую структуру (фаза II) при 0,23 ГПа. Выше при нескольких ГПа происходит переход в третью фазу, однако эти состояния невозможно различить методом КРС. Выше 6 ГПа на спектрах КРС (рис. 2а) появляется IV фаза, и около 12 ГПа происходит полный переход фуллерита в нее. При P ~8 ГПа на рис. 1б виден перегиб кривой $\Delta f/f(P)$, что соответствует трансформации из III в IV фазу. При увеличении $P > 18$ ГПа происходит частичная трансформация IV фазы в аморфную ультратвёрдую фазу V (Am2), в которой фуллерит обладает твёрдостью выше, чем у алмаза [2]. При уменьшении P от максимального значения 24 ГПа до нуля ультратвёрдая фаза V сохраняется при комнатной температуре (рис. 2б).



а б

Рис. 2. Спектры КРС алмаза (1332,5 см$^{-1}$ при $P = 0$) и фуллерита при различных давлениях в 1-ом проходе при увеличении (а) и уменьшении (б) давления

Результаты исследования при помощи ПЭМ представлены на рис. 3. В силу неравномерности распределения давления на наковальне структура образца меняется от края к центру. На краю образца, где давление существенно ниже, показана исходная ГЦК структура C_{60} (ось зоны [-111]) (рис. 3а). В центре образца обнаружена аморфная структура (рис. 3б). В эллипсе показан фрагмент кристаллической решетки в аморфном C_{60}. Отмечены сохранившиеся рефлексы от плоскостей (202). На рис. 3в виден сильно искаженный фрагмент решетки C_{60} и показано соответствующее быстрое преобразование Фурье (ось зоны [1-10]). Точечные рефлексы (111) исходной решетки вытянулись в дуги. На рис. 3г представлена аморфная структура C_{60} (V фаза), которая сохранилась при нормальных условиях после снятия давления. Можно говорить о последовательности превращений: исходная – слегка искаженная (рефлексы растягиваются в маленькие дуги), → сильно искаженная (рефлексы превращаются в длинные дуги), → аморфная с фрагментарными остатками кристаллической, → аморфная.



а б в г

Рис. 3. Результаты ПЭМ-исследования

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 20-12-00097-П.

ЛИТЕРАТУРА

1. B.P. Sorokin, N.O. Asafiev, D.A. Ovsyannikov, M.Yu. Popov, D.V. Yashin, N.V. Luparev, V.D. Blank. Diamond-based HBAR as a high-pressure sensor // Ultrasonics 2024. V. 142. P. 107380.
2. V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya et al. Structural and physical properties of superhard and ultrahard 3D polymerized fullerites created from solid C_{60} by high pressure high temperature treatment // Carbon 1998. V. 36. P. 665–670.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА И ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Яшин Н.В.[1], Зайцева В.А.[1], Галигузов А.А.[1], Кузнецова Д.А.[1], Кукушкин В.А.[1], Субботин В.Е.[1], Авдеев В.В.[1]

[1] МГУ имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва

yashin-n@yandex.ru

Огнезащитные терморасширяющиеся (интумесцентные) материалы (ОТМ) концептуально представляют собой композицию интумесцентного наполнителя в полимерном связующем, покрытие на основе которой способно к резкому расширению при увеличении температуры, отвечающем температурным условиям пожара, и образованию пористого пенококса с низкой теплопроводностью на поверхности защищаемых конструкций (несущие металлокаркасы, изделия из древесины) и коммуникаций (кабельные линии), а также в перекрываемых проёмах стеновых и потолочных железобетонных плит, отверстиях трубопроводов или зазорах огнестойких и противопожарных изделий (двери, лифты, окна, воздуховоды). Подобная вариативность объектов огнезащиты по их конструктивным особенностям и различным предельным состояниям, определяющим их огнестойкость (способность выполнять свои функции в условиях пожара в течение заданного времени), определяет многообразие применяемых для огнезащиты терморасширяющихся материалов и изделий с их участием, отличающихся как по исполнению (лакокрасочные материалы, гибкие рулонные уплотнители, огнезащитные муфты и проходки), так и по составу интумесцентных композиций, которые могут включать в себя различные вещества, формирующие пенококс при термоударе (интумесцентная система), полимерные связующие, а также различные наполнители и функциональные добавки, вносящие свой вклад как в огнезащитные, так и в эксплуатационные свойства данных покрытий и изделий [1, 2].

Монокомпонентная интумесцентная система на основе окисленного графита (ОГ) на сегодняшний день является одной из наиболее часто используемых в составе ОТМ наряду с классической четырехкомпонентной системой полифосфат аммония (ПФА)–меламин (МЛ)–пентаэритрит (ПЭ)–TiO_2. Основными преимуществами ОГ в таких композициях является низкая температура начала вспенивания (160–180ºС для ОГ, прошедших специальную обработку, и 200–220 ºС для серийно производимых образцов), резкое вспенивание при температурах выше 400–450ºС и быстрое формирование пенококса, а также абсолютная устойчивость ОГ при атмосферных воздействиях любых климатических зон и видов атмосферы и его химическая инертность (рис. 1). К недостаткам относятся достаточно высокая теплопроводность и открытая пористость вспененного покрытия на основе пенографита по сравнению с пенококсом на основе системы ПФА–МЛ–ПЭ–TiO_2, а также неравномерность его формирования на поверхности изделий сложного профиля.

Рассмотренные свойства ОГ определяют перспективы применения полимерных ПВХ-композиций с его участием в огнестойких уплотнителях и огнезащитных муфтах для пластиковых труб, где необходимо особенно быстрое формирование пенококса при достаточно низких температурах, а также атмосферостойких составах для кабельных линий и древесины, где, соответственно, требуется достижение нераспространения горения вдоль оболочки кабеля [3, 4] и обеспечение негорючести древесины.

В случае защиты стальных конструкций интумесцентные материалы на основе ОГ и ПВХ, эпоксидных или силанполиэфирных связующих позволяют в зависимости от толщины покрытия обеспечивать огнезащитную эффективность от 15 до 120 минут, однако для достижения верхних границ этого диапазона (90–120 мин) необходимым является использование армирующих сеток или наполнителей (например, молотое, рубленое углеродное волокно), формирующих равномерное вспучивание покрытия в условиях пожара. При этом высокая теплопроводность

пенографита (и пенокоса на его основе) определяет более высокий расход огнезащитных составов с участием ОГ по сравнению с материалами, содержащими систему ПФА–МЛ–ПЭ–TiO_2.

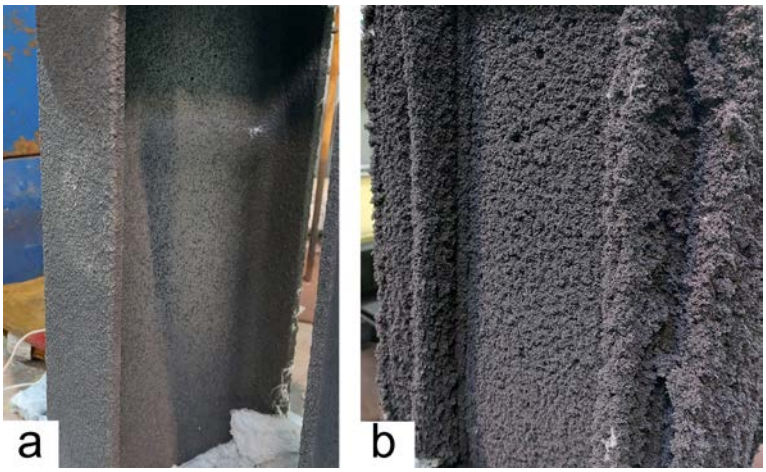


Рис. 1. Пенококс на основе ОГ: a) огнезащитное покрытие на поверхности защищаемой стальной колонны двутаврового сечения; b) структура пенокоса после огневых испытаний.

На сегодняшний день наиболее перспективными направлениями применения ОГ в средствах огнезащиты являются огнестойкие терморасширяющиеся уплотнители для противопожарных изделий, воздуховодов, а также противопожарные муфты для защиты узлов пересечения пластиковых труб и потолочных перекрытий и атмосферостойкие интумесцентные составы для огнезащиты кабельных линий.

Исследование выполнено в рамках проектов: № 123030200019-5 (№ дог. 202/23 от 01.02.23), № 123030200029-4 (№ дог. 201/23 от 19.12.22) и № АААА-А21-121011590086-0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архангельский И.В., Годунов И.А., Яшин Н.В., Нагановский Ю. К. Шорникова О.Н. Кинетика вспенивания терморасширяющихся огнезащитных составов // Пожаровзрывобезопасность. 2020. Т.29. № 5. С. 71–81. DOI:10.22227/PVB.2020.29.05.71-81
2. Кузнецова Д.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Многофакторная количественная оптимизация огнезащитной эффективности интумесцентных огнезащитных материалов // Пожаровзрывобезопасность. 2024. Т. 33. №. 3. С. 11–21. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.71-81
3. Галигузов А.А., Сердан А.А. (мл.), Яшин Н.В., Авдеев В.В. Влияние состава ПВХ-пластиката на эксплуатационные свойства и огнезащитную эффективность полимерных материалов на его основе // Пожаровзрывобезопасность. 2023. Т. 32. №. 53. С. 26–39. DOI: 10.22227/0869-7493.2023.32.05.26-39
4. Галигузов А.А., Яшин Н.В., Авдеев В.В. Термостойкость огнезащитных материалов на основе ПВХ-пластикатов различного состава // Пластические массы. 2023. № 11–12. С. 21–25. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-21-25

HIGHLY EFFICIENT HTL – FREE PEROVSKITE SOLAR CELL THROUGH SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES PASSIVATED ELECTRODES

Elakshar Aly[1], Tsarev Sergey[1], Rajanna Pramod[1], Teplikova Marina[1], Lyubov Frolova[2], Gladush G. Yury[1], Aldoshin Sergey[2], Troshin Pavel[2], Nasibulin G Albert[1]

[1] Skolkovo Institute of Science and Technology, Nobel St. 3, Moscow 143026, Russian Federation
[2]The Institute for Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences (IPCP RAS, Academician Semenov Prospect 1, Chernogolovka, 141432, Russian Federation

Aly.Elakshar@skoltech.ru

In recent years, perovskite solar cells (PSCs) rapidly emerged and deliver now impressive power conversion efficiency of more than 26% in small-area laboratory devices.[1] The PSCs can be especially attractive for the building integrated photovoltaics BIPV applications, because of the low cost of perovskite materials, the tunable color of the cells, and the possibility to utilize flexible and semitransparent configurations.[2] One of the most important problems that hinder the practical implementation of such solar cells is the high cost of the back contact electrode.[3] Most of the semitransparent cells utilize conductive oxides (TCOs) to form both top and bottom electrodes. However, complicated device architectures have to be used to avoid plasma-induced damage to the perovskite absorber layer during the TCO sputtering.[4] Furthermore, while the electron-transport and perovskite absorber layers can be deposited at a low cost, the organic hole-transport materials (HTL) are still relatively expensive because of the complex synthetic procedures.[5] In this context, the manufacture of HTL – free perovskite solar cells would be much more commercially attractive. However, the main problem with such devices is insufficiently low power conversion efficiency. For instance, an HTL – free PSC with Au electrode delivered a power conversion efficiency of 8.5%.[6]

In this work, high-quality single-walled carbon nanotube (SWCNT) films were utilized to fabricate the hole transport layer free (HTL – free) semitransparent perovskite solar cells using the methodology compatible with scalable low-temperature roll-to-roll fabrication. We report a simple passivation strategy of perovskite/SWCNT interface using methylammonium iodide, which dramatically enhances the performance of the cells delivering the power conversion efficiencies (PCEs) up to 16.7%.

The mechanism of the passivation was investigated using a set of complementary research techniques. We demonstrate that the passivation of the perovskite surface improves the perovskite-carbon contact through the formation of additional amounts of perovskite from the residual lead iodide. Besides, the passivation enhanced the hole extraction and improved the adhesion of SWCNT electrodes to the perovskite absorber films. This technique appears to be a general approach to improve the performance of the HTL – free perovskite solar cells through the modification of the electrode/active layer interface and might be interesting to a wide range of researchers. We believe the device configuration presented here will facilitate the development of a new generation of semitransparent perovskite solar cells for integrated photovoltaics and tandem applications.

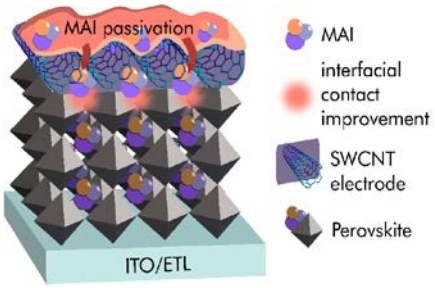


Fig. 1. The figure shows the structure of the perovskite solar cell with single walled carbon nanotubes SWCNTs passivated with methylammonium iodide MAI.

a b

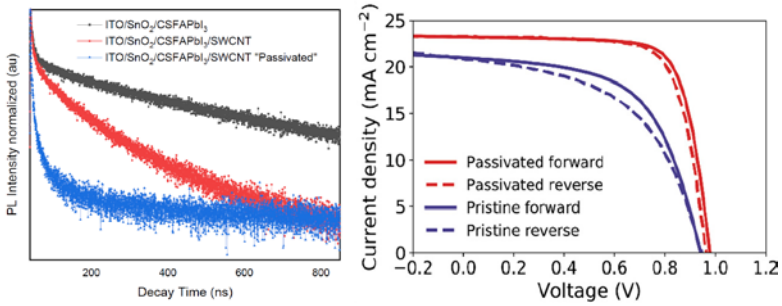


Fig. 2. Time resolved photoluminescence of perovskite (black), perovskite covered with SWCNTs (red) and, perovskite covered with SWCNTs and passivated (blue) (a);
J – V curve of HTL – free perovskite solar cell with SWCNTs electrodes pristine(blue) and passivated (red) (b)

Table 1 Electrical characteristics of solar cell

Passivation	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
SWCNT HTL-free solar cells				
Not passivated	**0.9**	**20**	**56**	**10.5**
passivated	**1.0**	**21.6**	**77**	**16.3**
Best Passivated cell	**0.97**	**23**	**74.5**	**16.9**

References

[1] (rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5 NREL (2004), Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5, “No Title.”

[2] A. Cannavale, U. Ayr, and F. Martellotta, “Energetic and visual comfort implications of using perovskite-based building-integrated photovoltaic glazings,” *Energy Procedia*, vol. 126, pp. 636–643, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.08.256.

[3] D. H. Kim, J. B. Whitaker, Z. Li, M. F. A. M. van Hest, and K. Zhu, “Outlook and Challenges of Perovskite Solar Cells toward Terawatt-Scale Photovoltaic Module Technology,” *Joule*, vol. 2, no. 8, pp. 1437–1451, 2018, doi: 10.1016/j.joule.2018.05.011.

[4] H. Kanda *et al.*, “Analysis of Sputtering Damage on I-V Curves for Perovskite Solar Cells and Simulation with Reversed Diode Model,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 50, pp. 28441–28447, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b09219.

[5] J. Urieta-Mora, I. García-Benito, A. Molina-Ontoria, and N. Martín, “Hole transporting materials for perovskite solar cells: a chemical approach,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 23, pp. 8541–8571, 2018, doi: 10.1039/c8cs00262b.

[6] S. Aharon, B. El Cohen, and L. Etgar, “Hybrid lead halide iodide and lead halide bromide in efficient hole conductor free perovskite solar cell,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 30, pp. 17160–17165, 2014, doi: 10.1021/jp5023407.

CARBON-BASED NANOSTRUCTURED SORBENTS FOR CO_2 CAPTURE

Amit Kumar Pal[1], Dmitry Krasnikov[1], Javier A. Ramirez B.[1], Sergei V. Porokhin[1], Fedor S. Fedorov[1], and Albert Nasibulin[1]

[1] Skolkovo institute of science and technology, Moscow

Amit.pal@skoltech.ru

Abstract:

The pressing need to combat climate change has led to extensive research in advanced materials for effective CO_2 capture [1-2]. This study focuses on the development and comprehensive analysis of polyethyleneimine-functionalized single-walled carbon nanotubes (SWCNT/PEI) as potential CO_2 sorbents [3]. The SWCNT/PEI composites were synthesized using the incipient wet impregnation method with varied polyethyleneimine loadings, allowing a thorough evaluation of their structural and functional properties.

Raman spectroscopy was utilized to assess the structural integrity and defect levels of the SWCNTs, revealing that the integrity of the carbon nanotube structure was largely maintained even after functionalization. Thermogravimetric analysis (TGA) provided insights into the thermal stability and decomposition patterns of the composites, highlighting the operational temperature range in which the material could function effectively without losing structural integrity. N_2/77 K adsorption-desorption isotherms, analyzed via the BET and BJH methods, were employed to characterize the textural properties of the SWCNT/PEI composites, such as surface area and pore size distribution.

To evaluate CO_2 capture capabilities, the SWCNT/PEI composites were subjected to breakthrough adsorption-desorption experiments using a simulated gas mixture containing 50% CO_2 and 50% N_2. The results demonstrated a significant enhancement in CO_2 adsorption capacity, with values reaching up to 13 mmol/g. This performance is notably superior to that of pristine SWCNTs, which can be attributed to the amine groups introduced by the PEI functionalization, creating high-affinity sites for CO_2 adsorption on the carbon nanotube surfaces.

Moreover, the SWCNT/PEI composites exhibited excellent cyclic stability, with minimal loss of CO_2 adsorption capacity after multiple adsorption-desorption cycles. The ease of CO_2 desorption also underscores the practical applicability of these materials in post-combustion CO_2 capture technologies, where repeated use and efficient regeneration of the sorbent are critical.

This study not only advances the understanding of SWCNT/PEI composites for CO_2 capture but also contributes to the broader development of sustainable materials and technologies aimed at reducing greenhouse gas emissions. The combination of Raman, TGA, and surface area analyses provides a robust framework for evaluating and optimizing the performance of carbon-based nanostructured sorbents. The promising results of this research suggest that SWCNT/PEI composites are viable candidates for industrial CO_2 capture applications, offering a balance of high adsorption capacity, thermal stability, and ease of regeneration.

In conclusion, the findings from this study contribute significantly to the field of carbon capture and storage (CCS), presenting SWCNT/PEI composites as a promising solution for addressing climate change through efficient CO_2 management. Future research should focus on further optimizing these composites, exploring different functionalization techniques, and evaluating their performance under varying operational conditions to fully realize their potential in large-scale applications.

This work was funded by the Russian Science Foundation (Project identifier: 22-13-00436).

References

1. N. Sun et al., “Synthesis, characterization and evaluation of activated spherical carbon materials for CO2 capture,” Fuel, vol. 113, pp. 854–862, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.FUEL.2013.03.047.
2. M. D. Hornbostel et al., “Characteristics of an advanced carbon sorbent for CO2 capture,” Carbon N Y, vol. 56, pp. 77–85, May 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.12.082.
3. L. Y. Meng and S. J. Park, “One-pot synthetic method to prepare highly N-doped nanoporous carbons for CO2 adsorption,” Mater Chem Phys, vol. 143, no. 3, pp. 1158–1163, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2013.11.016.

HARNESSING CARBON NANOTUBE-SUPPORTED CATALYSTS FOR INDUSTRIAL CHEMICAL INNOVATION

Manishkumar D Yadav*

Department of Chemical Engineering, Institute of Chemical Technology Mumbai – 400019 India

name@email.ru

Abstract:

Enhanced catalysts are vital for optimizing chemical processes by reducing costs and energy consumption. Carbon nanotube (CNT)-supported catalysts have emerged as promising candidates due to their superior catalytic properties, stability, and customizable interactions with supported metals. The present work delves into diverse synthesis methods for fabricating CNT-based catalysts, focusing on both external and internal support applications. Key industrial reactions, such as heterogeneous catalytic hydrogenation of valuable organic compounds, are thoroughly explored. Reactor design and operational recommendations are provided, along with a critical analysis of challenges and opportunities in CNT-catalyst development. The present work shed some light on the pathways for aiding engineers and researchers in making informed decisions when selecting equipment for carrying out reactions at industrial scale ultimately contributing to these vital manufacturing facilities sustainable and successful operation.