

На правах рукописи

Смовж Дмитрий Владимирович

**ТЕРМИЧЕСКИЙ И ДУГОВОЙ СИНТЕЗ ГРАФЕНОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ И ИХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.**

1.3.14- теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени доктора физико-
математических наук

Новосибирск – 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Графитовые наноматериалы, такие как фуллерены, углеродные нанотрубки, графен, находят все больше применений в современном мире. Богатый набор аллотропных форм углерода дополняется зависимостью свойств наноструктур от их геометрических параметров, дефектности структуры, наличия атомов других элементов. Все это позволяет реализовывать на базе углеродных структур различные функциональные устройства. Основной путь к контролю параметров структур углеродных наноматериалов лежит в управлении внешними условиями при сборке углеродных кластеров из атомарного состояния.

С момента открытия графена в 2004 году, методы его получения непрерывно совершенствуются. Основными технологиями получения являются механическое разделение (отшелушивание) слоев, расщепление графита методами растворной химии и рост из паровой (газовой) фазы при термическом разложении углеводородов. Основанные на термическом разложении, технологии синтеза на металлических подложках, обеспечивают масштабируемый и контролируемый способ выращивания графеновых кристаллов. Данные методы позволяют контролировать количество слоев, размер графеновых кристаллов и их дефектность меняя параметры, такие как температура, давление в реакторе, расход и состав газовой смеси. В настоящее время метод термического осаждения из газовой фазы (ТОГФ) является одним из самых популярных методов синтеза графена по стратегии «снизу-вверх», когда формирование слоя происходит из отдельных атомов. Несмотря на широкую апробацию ТОГФ метода в научной литературе присутствуют противоречивые данные влияния параметров процесса на кинетику роста и структуру графеновых материалов. Что говорит о недостаточном представлении, о полном наборе параметров, определяющих процессы роста графеновых слоев. Наиболее актуальными на сегодняшний

день являются вопросы синтеза монокристаллических графеновых слоев с низкой степенью дефектности.

К альтернативным способам синтеза графеновых материалов относятся методы химического расщепления графита. Данные технологии позволяют получать порошки из малослойных графитовых структур со степенью расщепления до единичных графеновых слоев. Основными недостатками данных методов является присутствие в продуктах следов используемых в процессе реагентов и кислорода. Перспективным направлением развития технологий получения порошков малослойных графеновых (графитовых) материалов являются физические методы, основанные на расщеплении при интенсивном механическом воздействии, либо при конденсации углерода в газовой фазе в условиях электродугового распыления. Преимуществом электродугового метода является возможность одностадийного синтеза композитных материалов графен – наночастицы металлов, при введении в распыляемые графитовые электроды различных элементов. Введение в атмосферу разряда паров различных элементов существенно изменяет условия горения дуги и влияет на структуру и свойства конденсирующихся углеродных наноструктур. Влияние паров различных элементов на формирование графена не исследовано в современной литературе. Композитные материалы на основе графена и металлических наночастиц имеют широкие перспективы применений в области катализа и возобновляемой энергетики.

Большинство потенциальных применений графеновых материалов требуют понимания процессов тепло- массообмена и электростатического взаимодействия графена с окружающей средой и подложкой. Развитие представлений о взаимосвязи структурных параметров графеновых покрытий с сорбционными свойствами, параметрами конвективного теплообмена, смачиваемостью и диффузной проницаемостью позволит развить новые направления применения графеновых материалов в современной энергетике, гидродинамике, катализе и др.

Цель работы.

Выявление ключевых параметров и определение их роли в формировании графеновых материалов в термическом и дуговом методах синтеза. Оптимизация условий роста графена.

Исследование влияния условий термического и плазменно-дугового методов синтеза на морфологию и теплофизические свойства синтезированных материалов.

В соответствие с описанной целью, были поставлены следующие **задачи:**

Определить зависимость морфологии материалов, синтезированных дуговым методом, от давления буферного газа, тока разряда и химического состава распыляемого электрода;

Определить влияние отжига в кислородсодержащей атмосфере, синтезированных дуговым методом композитов, на морфологию формирующихся оксидных наночастиц;

Выяснить роль кремния в формировании графена при совместном электродуговом распылении Si-C электродов;

Определить влияние параметров термического разложения метана на меди на зародышеобразование, рост и морфологию формирующихся графеновых материалов;

Исследовать следующие физические и химические процессы при дуговом и термическом синтезе и свойства полученных материалов:

- гетерогенная конденсация углеродного пара при распылении композиционных материалов дуговым методом;
- теплообмен поликристаллической графеновой пленки, синтезированной термическим методом, с внешней атмосферой;
- гидрофильность медной поверхности покрытой графеном, роль адсорбированного слоя воды;
- влияние водного окружения на электронную структуру графена.

Научная новизна работы:

Впервые обнаружено формирование графена при распылении кремний – графитового электрода в электрической дуге.

Впервые зарегистрировано формирование полых наночастиц оксида магния при отжиге композита Mg-C, синтезированного дуговым методом.

Впервые показано, что при резистивном прогреве поликристаллической графеновой пленки, при свободном конвективном теплообмене с окружающей средой, происходит перегрев границ графеновых кристаллов. Для кристаллов графена размером 200 мкм перегрев на воздухе составляет 19 К, в воде 55 К.

Показано, что выдержка поверхности меди, покрытой графеном в атмосфере, содержащей пары воды, приводит к изменению гидрофильности поверхности.

Впервые экспериментально зарегистрировано изменение ширины запрещенной зоны в графене при контакте с водой.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных аналитических методов, стандартных экспериментальных методик, оценкой величин погрешностей, воспроизводимостью результатов, проведением калибровочных измерений, сравнением с известными в литературе экспериментальными, аналитическими и численными результатами.

Практическое значение работы:

Показано, что электродуговое распыление может эффективно применяться для синтеза металл-углеродных (металл-графеновых) композитов $Pd_xCe_{1-x}O_2$, с высокой каталитической активностью для низкотемпературного окисления CO, и композитов $MnO_x-Mn_7C_3-C$ для электродов суперконденсаторов.

Электродуговые композиты могут эффективно применяться для получения новых материалов для электрохимических, каталитических, аддитивных технологий. С использованием результатов работы возможно

создание нового метода электродугового синтеза графена и полых керамических наночастиц. Развитые технологии крупномасштабного синтеза графена методом химического осаждения из газовой фазы могут использоваться для промышленного производства монослойного графена.

Положения, выносимые на защиту:

Метод электродугового распыления металл-углеродных электродов позволяет получать композитные материалы из наночастиц, различных химических элементов, в углеродной матрице.

Совместное распыление кремния и углерода в электрической дуге приводит к формированию графена.

При отжиге нанокompозита Mg-C, полученного электродуговым распылением, формируются полые наночастицы MgO размером 200-500 нм.

При резистивном прогреве поликристаллической графеновой температура графенового кристалла размером 200мкм изменяется на 19 К в воздухе и 55 К в воде.

Взаимодействие графенового покрытия на меди с парами воды приводит к изменению его гидрофильности, контактный угол изменяется с 60 до 85°.

При погружении в воду происходит изменение ширины запрещенной зоны графена на 0,04 эВ.

Личный вклад автора

Основные научные результаты, включенные в диссертацию и выносимые на защиту, получены соискателем лично. Постановка задач исследования проводилась диссертантом лично и в соавторстве с коллегами д.ф.-м.н. Новопашин С.А., к.ф.-м.н. Сахапов С.З., к.ф.-м.н. Андрющенко В.А. Автор принимал непосредственное участие в проектировании изготовлении и запуске экспериментальных установок, проведении экспериментальных исследований, анализе экспериментальных данных, подготовке публикаций по результатам исследований.

Апробация работы

Результаты и материалы диссертационного исследования обсуждались:

- на международных конференциях: 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, Россия, 2020); Global conference on nanotechnology and materials science (Valencia, Spain, 2019); International Conference “Advanced Carbon Nanostructures” (Санкт-Петербург, Россия, 2019, 2017, 2015, 2011); 15th International High-Tech Plasma Processes Conference (Toulouse, France, 2018); Russia-Japan conference “Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures (Novosibirsk, Russia, 2016); Russian-French Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies (Novosibirsk, Russia, 2013); European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI (Lyon, France, 2013); ESF Research Conference - "Nanocarbons From Physicochemical and Biological Properties to Biomedical and Environmental Effects" (Naples, Italy, 2009; IWFAC'2007 (Санкт-Петербург, Россия, 2007); ISSPIC XIII (Goteborg Sweden, 2006); International Conference on the Science and Application of Nanotubes (Gothenburg, Sweden, 2005). RGD25 (Санкт-Петербург, Россия, 2006);

- на всероссийских конференциях: международной конференции «Физика и технологии перспективных материалов-2021» (Уфа, Россия, 2021); первой школе молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, Россия, 2021); всероссийской научной конференции с элементами школы молодых учёных «Теплофизика и физическая гидродинамика» (Ялта, Россия, 2021, 2020, 2019, 2018, 2017, 2016); открытой школе-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы-2020» (Уфа, Россия, 2020); всероссийской конференции «XXXVI Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, Россия, 2020, 2019, 2018, 2017, 2012); международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Троицк, Россия, 2019); российской конференции «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, Россия, 2019, 2017, 2015); всероссийской научной конференции молодых ученых «НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ» (Новосибирск, Россия, 2017); всероссийской молодежной конференции

”Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника” (Санкт-Петербург, Россия, 2017); всероссийской конференции молодых ученых - Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии (Томск, Россия, 2016); всероссийской конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии» (Троицк, Россия, 2016, 2012); школе молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. Кремний (Новосибирск, Россия, 2016); всероссийской конференции с участием иностранных ученых Современные проблемы динамики разреженных газов (Новосибирск, Россия, 2013); Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО (Звенигород, Россия, 2013); Всероссийской конференции молодых ученых: Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии” (Новосибирск, Россия, 2012); школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, Россия, 2010); симпозиуме "Современная химическая физика" (Туапсе, Россия, 2009, 2007); всероссийской школе-семинаре молодых ученых «физика неравновесных процессов в энергетике и наноиндустрии» (Новосибирск, Россия, 2007); всероссийской конференции по наноматериалам (Новосибирск, Россия, 2007); всероссийской конференции Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины (Новосибирск, Россия, 2007); всероссийской научно-технической конференции "Энергетика: экология, надежность, безопасность". (Томск, Россия, 2007); всероссийской школе-конференции молодых ученых “Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики” (Новосибирск, Россия, 2006); международной школы – конференции молодых ученых, Физика и химия наноматериалов (Томск, Россия, 2005).

Публикации

По теме диссертации автором опубликовано 48 печатных работ, из них:

32 – в ведущих реферируемых отечественных и зарубежных журналах из списка ВАК при Минобрнауки России (Российские нанотехнологии, Письма в ЖТФ, Теплофизика и Аэромеханика, ПМТФ, Internation Journal of Heat and Mass Transfer, Journal of Engineering Thermophysics, Chemical Vapor Deposition, Applied Catalysis B: Environmental, Ceramics international, Advanced Materials Interfaces, Carbon, Materials Chemistry and Physics, Diamond and Related Materials, Materials Research Express, Internation Journal of Energy Research, Nanotechnology, Journal of Molecular Liquids, Applied Surface Science, Physica status solidi (a), International Journal of Thermophysics, Vacuum, Journal of Materials Science, Materials Science and Engineering: B);

16 – в материалах международных и российских конференций и семинаров (Journal of Physics: Conference Series, IEEE, Materials Today: Proceedings).

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на страницах машинописного текста, содержит таблиц, рисунка и состоит из введения, шести глав и заключения. Библиографический указатель содержит источника.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи. Показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе представлен обзор современных методов синтеза графена и обсуждены потенциальные применения различных графеновых материалов. Рассмотрены основные вектора развития технологий химического осаждения из газовой фазы и технологий электродугового синтеза графеновых материалов и композитов на их основе. Описаны способы нанесения и переноса графеновых пленок на различные поверхности. Рассмотрены возможные применения графеновых материалов

для оптических, биологических, фотокаталитических, сенсорных и других приложений.

Вторая глава посвящена электродуговому синтезу графеновых материалов. Рассмотрены механизмы электродугового распыления чистых графитовых электродов и с добавками различных элементов. Представлены экспериментальные результаты синтеза металл-углеродных композитов в электрической дуге. Обсуждены существующие теоретические модели для описания процессов при электродуговом распылении. Развита модель описания тепло-массообмена в углеродной дуге. За основу реализуемой модели была взята модель (Kundrapu M., Keidar M. 2012). Модель состоит из основных частей, описывающих процессы, происходящие в дуге: сублимацию анода, распространение струи, перенос частиц струей и их ионизацию. Определение электропроводности среды в модифицированной модели дуги проводилось согласно уравнению Чепмена-Энскога с учетом частот столкновений электронов с ионами и нейтральными атомами различных компонент струи. Сублимация компонент анода рассчитывалась на основе модели Ленгмюра для каждой компоненты отдельно. При этом использовались давления насыщения соответствующих компонент. Распространение струи и соответствующие ей поля плотности и температуры определялись из системы уравнений: неразрывности, уравнения Навье-Стокса с учетом гравитационного и электромагнитного полей и уравнения для переноса тепла в энтальпийной форме, учитывающего Джоулево тепло и тепловой поток электронов:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0, \quad \frac{\partial (\rho \vec{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \vec{u}) + \rho \vec{g} + \vec{j} \times \vec{B},$$

$$\frac{\partial (\rho h)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} h) = \frac{Dp}{Dt} + \nabla \cdot \left(k \nabla \left(\frac{h}{C_{p,m}} \right) \right) + \frac{\vec{j} \cdot \vec{j}}{\sigma} + \frac{5}{2} \frac{k_B}{e} \vec{j} \cdot \nabla \left(\frac{h}{C_{p,m}} \right).$$

При этом буферный газ и компоненты струи рассматривались как одна жидкость. Перенос частиц компонент в модифицированной модели определялся согласно стандартным диффузионным уравнениям

(эффективный коэффициент диффузии в смеси находится усреднением по правилу Уилки), а их степень ионизации по системе уравнений Саха для плазмы.

Расчетная область представляла собой цилиндрическую ячейку с электродами разного диаметра (в частном случае и одинакового) оси которых соосны оси ячейки. Задача является аксиально симметричной, т.е. фактически двухмерной. Значения потенциала электрического поля на конце катода считалось постоянным, также постоянным считалась плотность тока на конце анода, все остальные поверхности считались изолированными (плотность тока равна нулю). Скорости потока считались нулевыми на всех поверхностях, кроме конца анода. Массовая скорость сублимированного пара на конце анода получалась путем деления массового расхода испарения на сумму плотности пара и локальной плотности жидкости вблизи границы раздела. На нижней границе ячейки задавалось постоянное давление. Температура стенок ячейки считалась постоянной.

Для корректного задания потоков тепла на концах электродов потребовалось учитывать связь между: плазмой разрядного промежутка, катодного и анодного слоев, переносом тока, тепловым режимом электродов и испарением анода. Разработанная модифицированная модель, в отличии от модели (Kundrapu M., Keidar M. 2012), учитывает данные факторы путем рассмотрения уравнений баланса тепла для разрядного промежутка, а также катодного и анодного слоев. Баланс тепла разрядного промежутка определяется Джоулевым теплом, выделяемым в разрядном промежутке, которое уходит на нагрев катода и анода, излучение и потери энергии электронов при ионизации атомов и трении о нейтральные частицы. Баланс энергии на поверхности катода определяется потоком тепла из разрядного промежутка, приносимым потоком ионов на катод, и потерей тепла на излучение, теплопроводность и термоэмиссию электронов с катода. Поток тепла, приходящий из плазмы на поверхность анода, расходуется на нагрев сублимированного материала от начальной температуры до температуры

плавления и последующее парообразование расплавленного материала, а также теплопроводность.

На рис. 1 представлены радиальные профили температуры при электродуговом распылении графитовых электродов. Экспериментальные данные были получены с использованием термопары (диапазон температур до 1400 К), температура в центре дуги определялась на основе анализа спектра излучения дуги по максимуму интенсивности излучения.

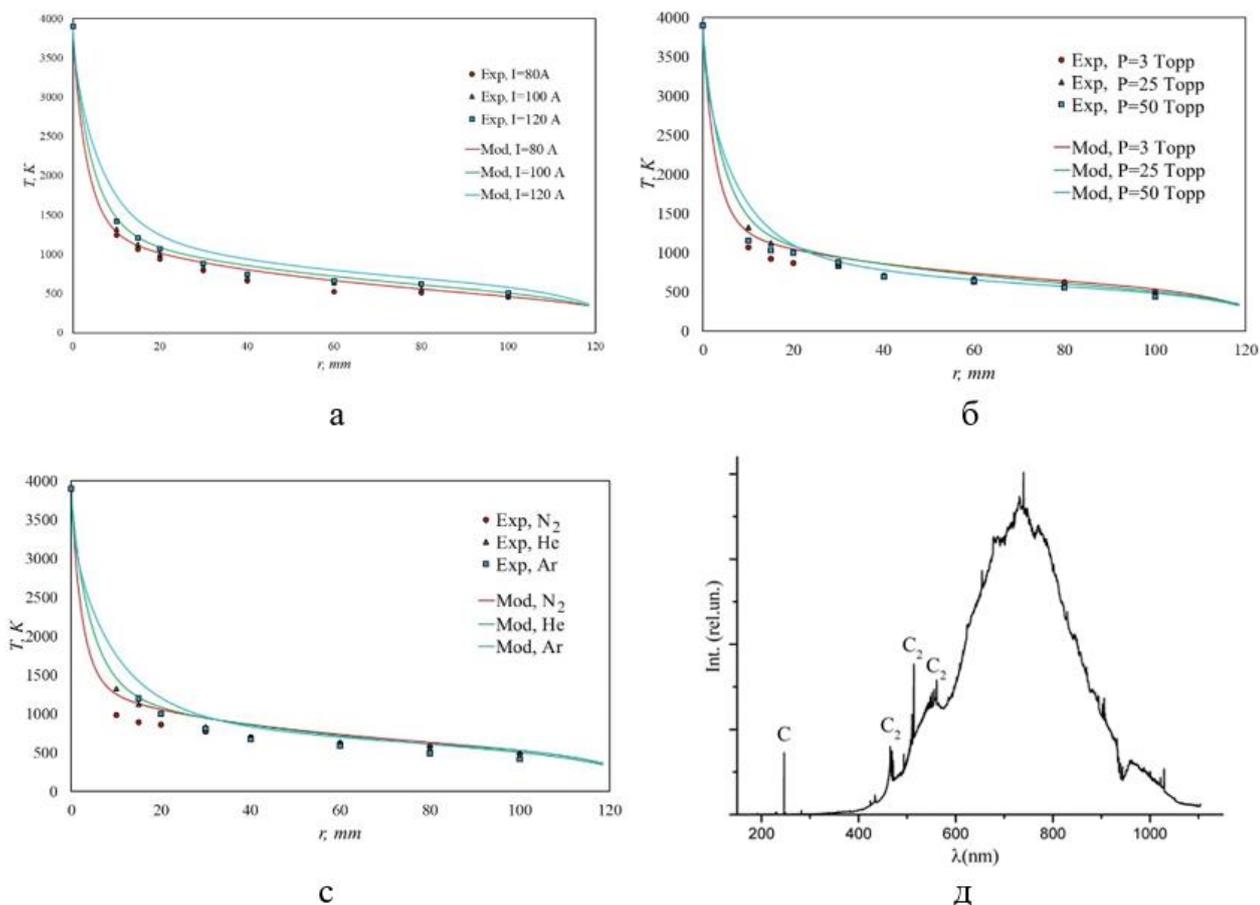


Рисунок 1 – Радиальное распределение температуры в углеродной дуге: а) при различных токах разряда при давлении 25 торр, в гелии; б) различных давлениях в гелии, ток 100А; в) в различных газах при давлении 25 торр, ток 100 А; д) спектр излучения плазмы в атмосфере гелия при давлении 25 торр при токе и напряжении разряда 100 А и 20 В

На основе полученных расчетных данных и результатов анализа, синтезированных в различных режимах материалов, методом ТЭМ, РФА, ТГА показано, что увеличение времени конденсации в условиях умеренных

температур (1000-2000 К) приводит к увеличению степени графитизации материалов.

Приведены результаты электродугового распыления электродов с добавкой кремния. Разряд постоянного тока (100А, 20В) поддерживался между анодом (графитовый стержень с отверстием по оси, которое заполнялось кремний – графитовым порошком в заданном соотношении) и катодом (изготавливался из графита плотностью 1.82 г/см³, чистоты 99.999). Кремниевый порошок был получен из монокристаллической пластины кремния полупроводникового качества. Синтезированный материал собирался с охлаждаемых стенок реактора.

В экспериментах были синтезированы следующие образцы, отличающиеся по весовому содержанию кремния в распыляемом электроде: образец 1 – 0 %; образец 2 – 1.3 %; образец 3 – 2.5 %; образец 4 – 4.7 %; образец 5 – 8 %; образец 6 – 13 %; образец 7 – 16.5 %, образец 8 – 28%.

ПЭВРМ изображения материалов, синтезированных при распылении Si-C электродов, приведены на рисунке 2.

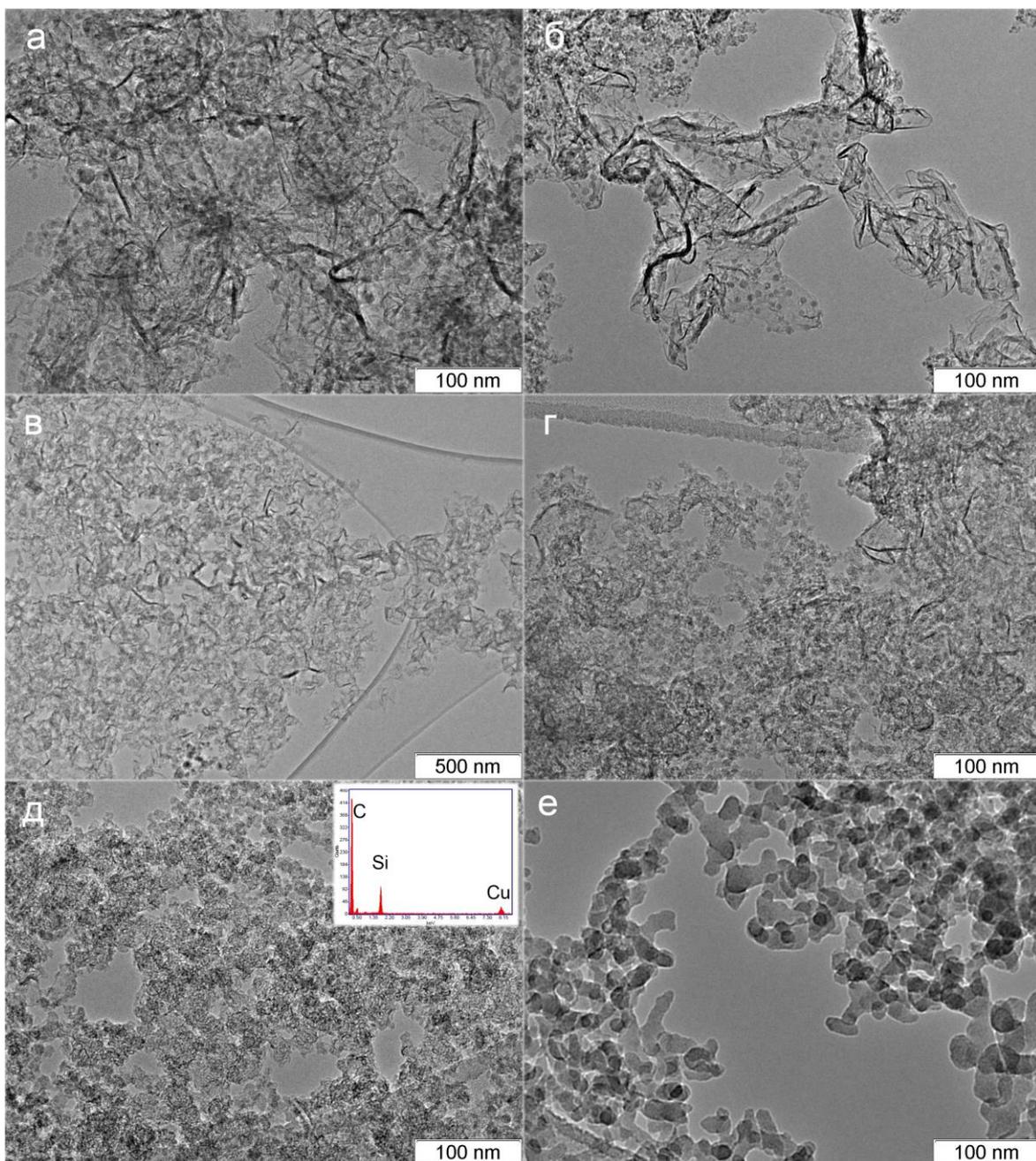


Рисунок 2 – ПЭВРМ изображения материалов, синтезированных при распылении Si-C с различной концентрацией кремния ((а) 28 масс %, (б, в) 13 %, (г) 8 %, (д) 4.7 %, (е) чистый углерод)

Из рисунка 2 видно, что при концентрации Si в распыляемом электроде более 8 % масс. в синтезированном материале наблюдаются графеновые плоскости с количеством слоев от 1 до 7. На графеновых плоскостях видны наночастицы размером 10-15 нм, обладающие кристаллической решеткой, соответствующей SiC (6H). Эти частицы окружены несколькими

углеродными слоями (Рисунок 3). Анализ ТЕМ изображений показал, что межплоскостное расстояние в графеновых пачках составляет величину, близкую к 0,34 нм.

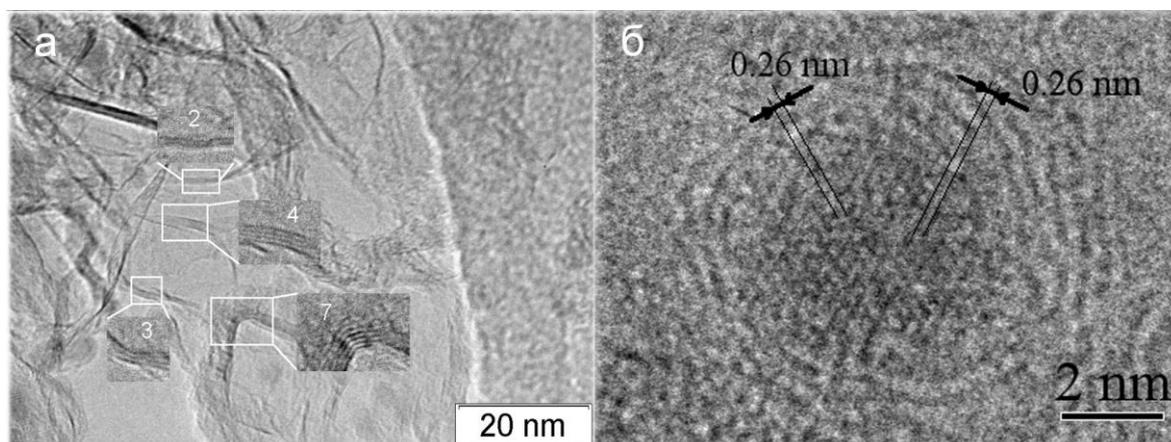


Рисунок 3 – Изображения сканирующего электронного микроскопа материала, синтезированного при распылении Si-C электрода, с концентрацией кремния 13% масс. (а) –Графеновые плоскости. (б) – SiC наночастицы

Рентгенофазовый анализ материалов показал, что во всех образцах наблюдаются линии, соответствующие графитовой фазе, $2\theta=26,5^\circ$ (002), $42,4^\circ$ (100), $44,5^\circ$ (101), $54,56^\circ$ (004). Линии, соответствующие карбиду кремния модификации α -SiC структура 6H $2\theta=35,7^\circ$ (102), $60,1^\circ$ (110) наблюдается только для образцов с концентрацией кремния в исходном образце 8% и выше. Отметим, что именно для этих образцов в материале наблюдаются графеновые плоскости.

Согласно данным РФА межплоскостное расстояние для направления 002 – 0,335 А, что соответствует межплоскостному расстоянию высокоориентированного графита. Размеры области когерентности рассеяния кристаллической фазы SiC для образца с максимальной концентрацией кремния 2-5 нм.

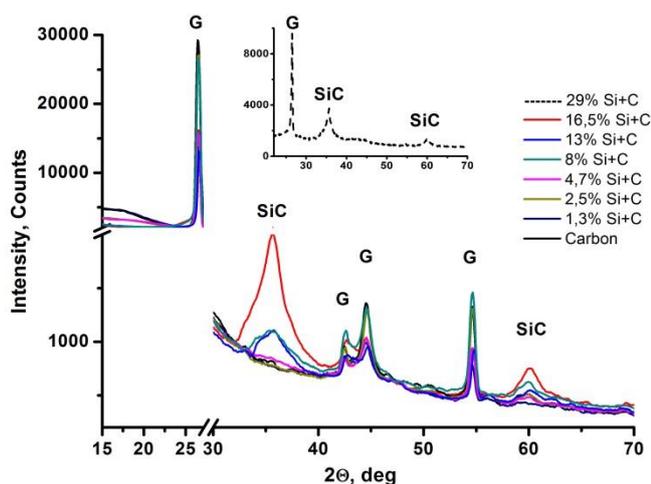


Рисунок 4 – РФА материалов синтезированных при различных концентрациях Si в распыляемом аноде

В спектрах комбинационного рассеяния образцов присутствуют характерные графитовые пики, соответствующие колебанию в графитовой плоскости (G – линия графита) 1583 см^{-1} , D (D') – линии (1350 см^{-1} , (1620 см^{-1})). КР спектры материалов с содержанием кремния в исходном электроде 1,3; 2,5 и 4,7% не отличаются от спектра материала, полученного при распылении чисто графитового анода. Спектры характеризуются широкими пиками в области G и D линий графита, отношение I_G/I_D используемое для анализа размеров кристаллитов и степени дефектности материалов равно 1,1. Для образцов с концентрацией кремния в распыляемом электроде 8% и выше происходит смещение D линии с 1353 до 1340 см^{-1} и появляется 2D линия. Отношение I_G/I_D для 8 и 13% Si – 0,8; 16,5% - 1,3; 28% - 1. Наличие максимума соотношения I_G/I_D может быть связано с тем, что, с одной стороны, кремний вызывает образование графеновых плоскостей, а с другой - высокая концентрация атомов кремния приводит к образованию дефектов в графеновых плоскостях, связанных с замещением атомов углерода атомами кремния.

Проведенные эксперименты показали, что присутствие кремния существенно влияет на конденсацию паров углерода в плазменно-дуговой

технологии синтеза. Основной эффект влияния состоит в увеличении доли графена в синтезированном материале при увеличении концентрации кремния. Экспериментально показано, что введение кремния в испаряющийся электрод не оказывает существенного влияния на параметры горения дуги (вольт – амперную характеристику, величину зазора и скорость распыления электрода). Это говорит о том, что определяющим фактором влияния кремния является подавление стадии формирования замкнутых углеродных кластеров. При конденсации карбида кремния наиболее вероятно образование стабильного политипа SiC с гексагональной решеткой (6H-SiC) при высоких температурах (Knippenberg W. F. 1963). Образование кристаллов карбида кремния приводит к появлению выделенных направлений, вдоль которых возможен эпитаксиальный рост графеновых плоскостей. Фрагмент графена, выращенный на C-гранях кристалла карбида кремния, может выступать в качестве зародыша для последующего роста графеновых плоскостей. Как показано в теоретическом исследовании (Yamaguchi Y., Maquyama S. 1998), плоскости графена могут образовываться при конденсации паров чистого углерода при 2000 К; таким образом, роль кремния может заключаться в подавлении образования или изменении геометрии зародышей, формирующихся при более высоких температурах (2500-3000 К). Данные измерений РФА и КР свидетельствуют о том, что формирование графеновых плоскостей коррелирует с присутствием наночастиц карбида кремния. Этот факт позволяет заключить, что наночастицы карбида кремния являются прекурсором для роста графена. Отметим так же, что формирование графеновых плоскостей в углеродной дуге наблюдалось при распылении в смесях, содержащих водород (Chen Y. et al. 2012), из-за гидрирования углеродных кластеров зародышей, что предотвращает их свертывание в замкнутые структуры. И при резком увеличении градиента температуры, что может быть вызвано понижением давления и вынужденной конвекцией в системе (Bo Li et al. 2014).

В результате проведенного цикла работ были созданы экспериментальные стенды для электродугового распыления материалов с возможностью оптической, масс-спектрометрической и зондовой диагностики процессов. Развита теоретическая модель описания электродугового распыления композитных материалов в углеродной дуге. Экспериментально апробированы режимы синтеза композитных наноматериалов Pd-C, Pt-C, W-C, Cu-C, Ce-C, Fe-C, Al-C, Ti-C, Mg-C, Si-C, Zr-C, Mn-C, Co-C, Ni-C, Sn-C. Предложен новый метод синтеза графена в графитовой дуге с использованием кремния в качестве катализатора.

В третьей главе представлены возможные способы синтеза электродуговых композитов для различных приложений, связанных с катализом и химическими источниками тока. Описаны способы получения полых керамических наночастиц.

Плазменно-дуговой метод был применен для синтеза композитных палладий–цериевых катализаторов, которые использовались для низкотемпературного окисления монооксида углерода. Синтез катализаторов Pd/CeO₂ проводили в два этапа: этап 1 – электродуговое распыление графитового электрода с добавкой Pd и Ce и этап 2 – прокаливание композита на воздухе при 873, 973 и 1073К. Каталитические испытания с использованием программируемой по температуре реакции продемонстрировали высокую эффективность синтезированных катализаторов при окислении монооксида углерода и их способность окислять СО при температурах ниже комнатной температуры. Анализ синтезированных материалов методами (ВРПЭМ, РФА, РФЭС, спектроскопия комбинационного рассеяния света) показал, что высокая каталитическая активность обеспечивается образованием высокодефектной флюоритовой структуры твердого раствора PdCeO_x и высокодисперсных наночастиц PdO_x. Было показано, что углеродные наноструктуры, смешанные с палладием и церием в исходном композите PdCeC играют ключевую роль в образовании твердого раствора палладия с высоким

содержанием дефектов в структуре CeO_2 , который имеет высокую концентрацию Ce^{3+} и кислородных вакансий. Углеродные кластеры, встроенные в структуру катализатора, предотвращают резкое спекание во время высокотемпературного прокаливания и обеспечивают высокодисперсное состояние катализатора. Сравнение с катализатором, полученным путем соосаждения, который имел аналогичную морфологию и содержание палладия, показало в два–три раза большее значение TOF (число оборотов) для катализатора, полученного плазменно-дуговым методом.

Методом электродугового распыления были синтезированы композиты Mn-C-O. Наноматериалы были получены путем распыления графитового углерода с добавлением MnO_2 . Изучена морфология композитов Mn-C-O, образующихся при электродуговом распылении металл-углеродистых электродов в различных буферных газах (N_2 и He), и влияние последующего отжига в кислородсодержащей атмосфере на их свойства. Экспериментально установлено, что наночастицы MnO_x (MnO , Mn_3O_4) в основном образуются в N_2 , а наночастицы карбида Mn_7C_3 образуются в He. Эффект объяснен разной скоростью охлаждения формирующихся композитов на стадии синтеза. При последующем отжиге материалов при температуре 573 К происходит частичное окисление наночастиц и графитизация углеродной матрицы за счет теплового эффекта реакции окисления. Таким образом, дуговой метод позволяет контролировать морфологию и состав композиционных материалов. Продемонстрирована возможность получения управляемого электродугового композита Mn-C с различным соотношением наночастиц карбида и оксида марганца. Образцы, полученные в атмосфере N_2 , обладают большей термической стабильностью, чем образцы, полученные в He. Согласно электрохимическим измерениям, все три фазы в исследуемых композитах обладают электрохимической активностью. Образцы с высоким содержанием монооксида марганца демонстрируют самую высокую электрохимическую емкость до 135 Фг^{-1} (композита) или 450 Фг^{-1} (магния).

Экспериментально продемонстрирована возможность синтеза полых наночастиц оксидов алюминия и магния в электрической дуге. Эксперименты по распылению композитных электродов, проводились при различных давлениях в среде гелия. После распыления в углеродной дуге производился отжиг материалов при температурах 1223 К. Показано, что при распылении и отжиге композитов с алюминием (давление 25 торр, ток 100 А) формируются полые оксидные наночастицы с диаметром 10-30 нм, с магнием 200-500 нм, рисунок 5.

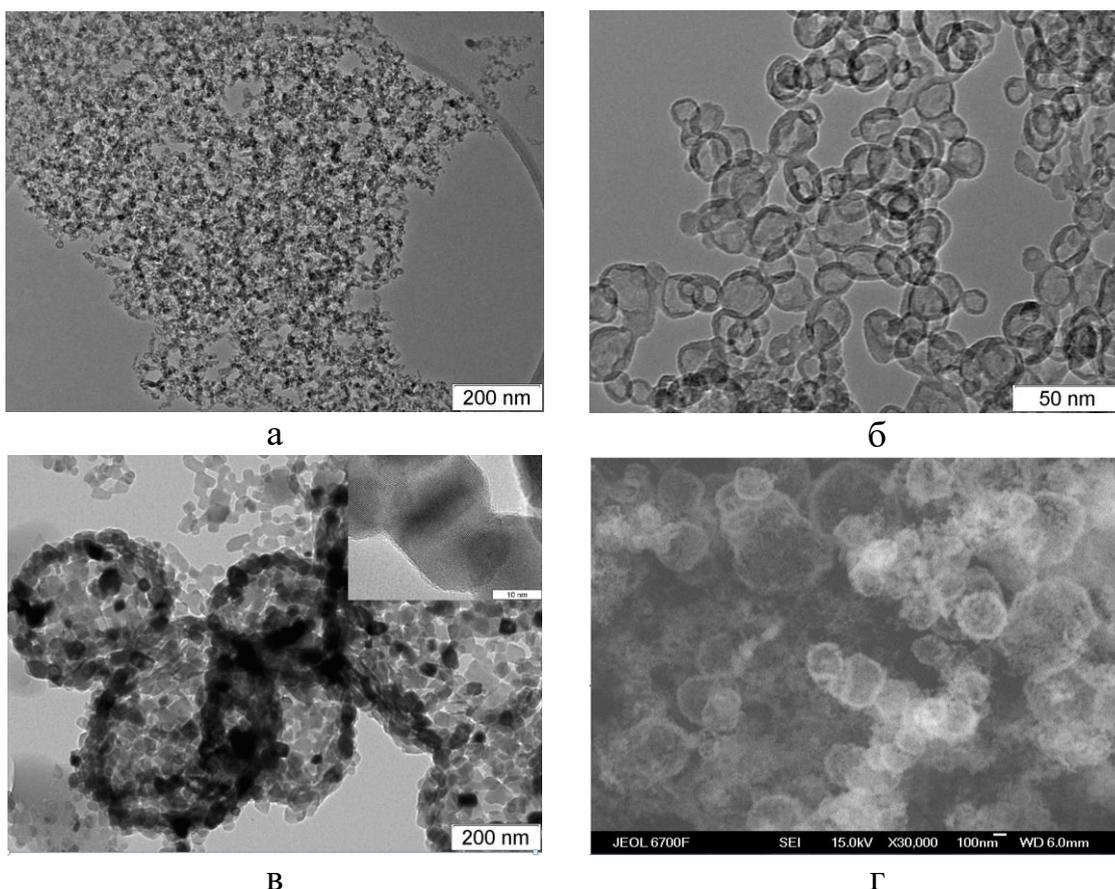
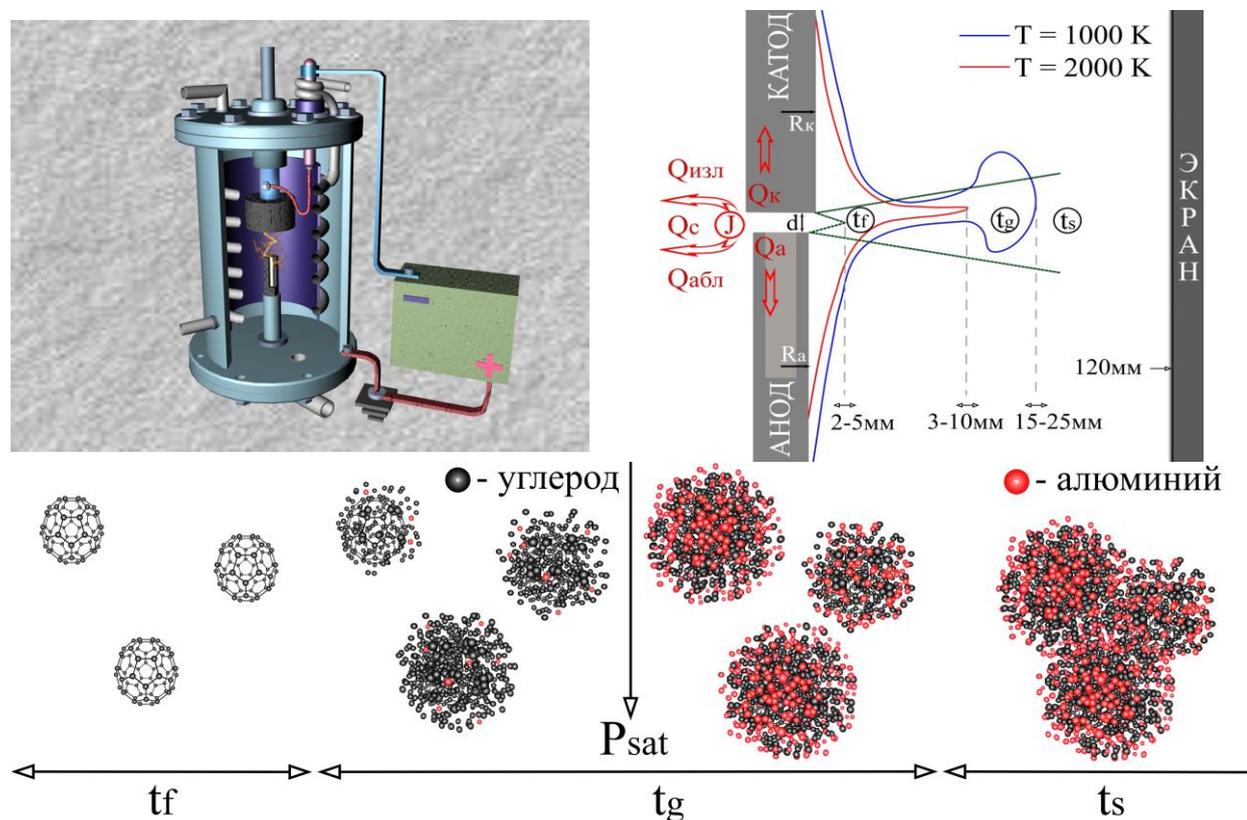


Рисунок 5 – ТЕМ изображения материалов с содержанием а,б – Al 21% масс.; в,г – Mg 17% масс.

Морфология продуктов синтеза существенно зависит от характера истечения потока пара из разрядного промежутка в буферный газ, что определяет характерные времена различных стадий роста наноструктур. Различное давление насыщенных паров для углерода и материала добавки приводит к тому, что при конденсации материал может иметь не однородный состав. Так, при конденсации паров алюминий – углерод, на первой стадии

происходит формирование углеродной наночастицы, на которой осаждается слой, обогащенный алюминием. Давление насыщенного пара 25 Торр, для углерода достигается при температуре 3400 К, для карбида алюминия 1650-1800 К, для магния (карбида магния) 1043 К (Yaws С. L. 1997). Таким образом, конденсация карбида алюминия и магния происходит на стадии роста сажевых частиц. Высокое по сравнению с карбидом алюминия давление насыщенного пара магния приводит к тому, что основная масса магния конденсируется на более позднем этапе формирования сажевых частиц.

При отжиге Al-C, Mg-C композитов происходит окисление металлов, затем происходит выгорание углерода. При выгорании углерода оксидный каркас уплотняется и формирует сферическую частицу, последующий процесс выгорания углерода происходит за счет диффузии кислорода и продуктов горения через оксидную оболочку. Схема процесса распыления и конденсации представлена на рисунке 6.



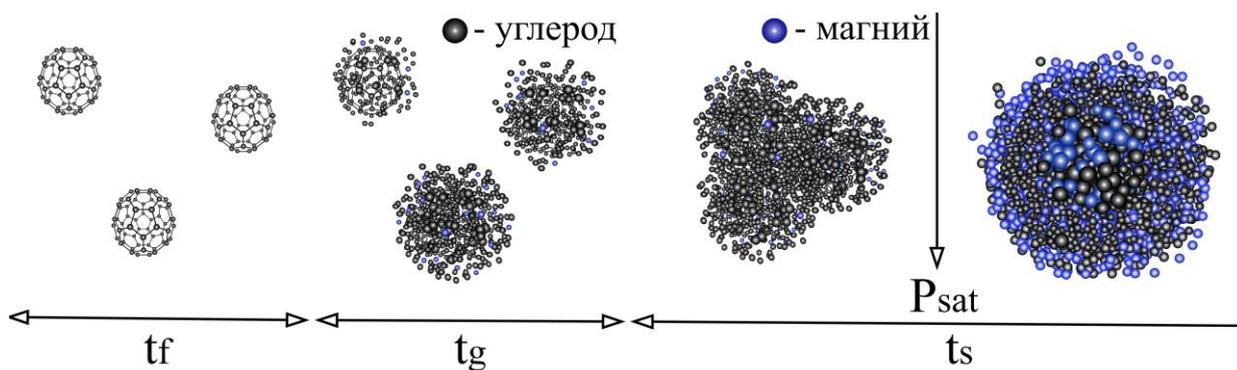


Рисунок 6 – а) Схема электродуговой установки; б) расчетные изотермы разделяющие стадии формирования зародышей (t_f – температурная зона формирования зародышей), роста графеновых структур (t_g – температурная зона формирования графеновых материалов) и аморфной сажи (t_{sat}); механизм формирования композитных материалов с алюминием (в) и магнием (г). t_{sat} – температура, при которой достигается давление насыщенных паров материала

В результате работ в данной главе получены режимы электродугового синтеза катализаторов для низкотемпературного окисления CO (Ce-Pd-O-C); синтезированы композиты Mn-O-C для электродов суперконденсаторов с электрохимической емкостью до 140 Ф/г при содержании Mn 30% масс, впервые электродуговым методом синтезированы полые сферические наночастицы оксида магния; предложен механизм формирования полых наночастиц оксида магния в графитовой дуге; показано, что при совместной конденсации паров Al-Mg-C формируются полые наночастицы оксидов Al и Mg различных размеров.

Четвертая глава посвящена синтезу графена методом химического осаждения из газовой фазы. В данной главе обсуждается влияние условий процесса на рост однослойных и многослойных графеновых структур на меди, с использованием в качестве источника углеводорода метана. И способы переноса графеновых слоев на различные поверхности.

Представлены результаты экспериментальных исследований эволюции кристаллической ориентации поверхности меди (Alfa Aesar 13382, 10950 и M006) в процессе отжига в условиях, соответствующих синтезу графена из

метана. Было исследовано влияние отжига при различных температурах, временах, внешних атмосферах на структуру зерен меди различной химической чистоты. Исследовано влияние динамики прогрева, на формирование моноориентированных массивов зерен. Для анализа влияния газа на формирование монокристаллической поверхности были выбраны инертный газ – аргон, и химически активный – водород. Условия экспериментов и результаты для медных фольг AlfaAesar13382 (чистота 99,8), и AlfaAesar10950 (99,999) толщиной 25 мкм, представлены в диссертации (Костоград И. А. 2020, руководитель Смовж Д.В.). Показано, что при отжиге медной фольги внешняя атмосфера и длительность отжига имеют более существенное значение, чем динамика отжига. Длительный отжиг приводит к тому, что зерна, повернутые на углы до 30°, объединяются. Максимальный размер зерен, полученный при отжиге фольги AlfaAesar13382, составил 600 мкм, для фольги AlfaAesar10950 максимальный размер зерен имел масштаб ширины фольги (до 15 мм). Подобные измерения были проведены для медной фольги марки M006 (Гост 859-2014), чистота 99,99, толщина 50 мкм и пластин толщиной 2-5 мм. Отжиг производился в атмосфере водорода, длительность отжига составляла 12 – 180 мин.

Данные распределения зерен по размеру для различных образцов приведены на рисунке 7. Видно, что для фольги M006 размеры зерна зависят от толщины. Для фольги толщиной 50 мкм формируются зерна с масштабом, сравнимым с шириной фольги (как и в случае фольги AlfaAesar10950), но в отличие от фольги AlfaAesar10950 преимущественная ориентация не 111, а 001 (рисунок 7). С ростом толщины фольги максимальный размер зерна уменьшается и определяется уже не характерной шириной образца, а его толщиной. Из представленных данных можно заключить что параметрами, влияющими на размер зерен и их ориентацию, являются: состав фольги (примеси), способ ее предварительной обработки и толщина. Примеси стабилизируют границы зерен, существенно уменьшая скорость их движения. Толщина фольги, определяет вклад объемной и поверхностной

энергии в общую энергию кристалла меди и при изменении толщины может меняться ориентация кристаллов в пленке, обеспечивающая минимум энергии системы. В зависимости от способа создания медной пленки, критическая толщина перехода кристаллической структуры может изменяться.

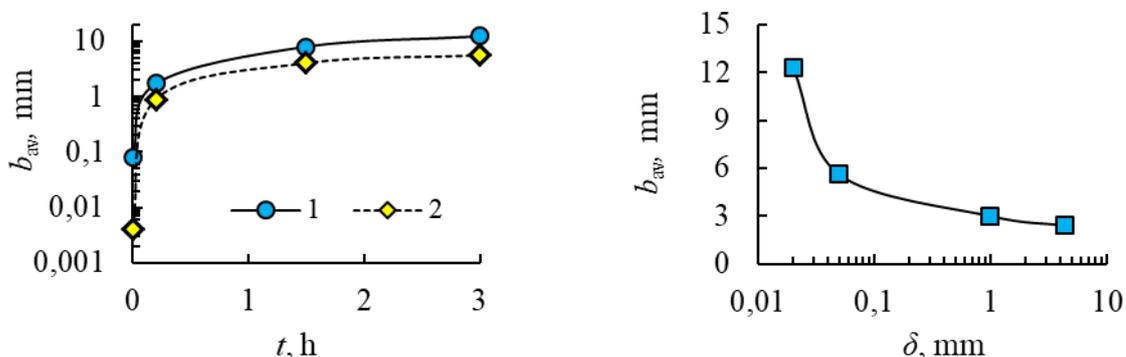


Рисунок 7 – Распределения зерен по размеру от времени (1 - M00б; 2 - Alfa Aesar 10950) и от толщины M00б

При росте толщины медной пластины происходит существенное уменьшение размера зерна. Данный эффект может быть связан с накоплением примесей в объеме материала, на границах зерен. При использовании тонких фольг характерный масштаб диффузии примесных атомов сравним с толщиной фольги, и вся примесь вытесняется на поверхность фольги, в то время как для толстых образцов накопленные на внутренних границах зерен примесные атомы стабилизируют границы зерен. Характерные времена диффузии можно оценить, как $t=L^2/2D$, для оценки минимального времени можно использовать коэффициент самодиффузии меди, так как скорость диффузии примесей обычно полагается ниже. Определенное таким образом характерное время диффузии для фольги толщиной 50 мкм составляет 40 мин., что сравнимо с временем отжига образцов, для образца толщиной 1 мм составляет 14 дней, что существенно превосходит используемые в экспериментах времена отжига. Таким образом, описаны способы формирования определенной текстуры поверхности медной подложки в процессах синтеза графена методом химического осаждения из газовой фазы.

Проведен анализ влияния ключевых параметров синтеза (температура, состав газовой смеси), на параметры графеновых покрытий, полученных методом AP-CVD на меди с использованием метана в качестве источника углерода, аргона и водорода в качестве буферных газов в широком диапазоне параметров.

Проведено исследование параметров, формирующихся графеновых покрытий при различных временах роста в условиях постоянной концентрации водорода и при изменении концентрации водорода на начальном этапе и при последующем росте. Синтез графена происходил при температуре 1070°C. В экспериментах исследовались два режима подачи газовой смеси для синтеза. В первом случае сразу после отжига в атмосфере H_2 в камеру синтеза подавалась смесь газов $Ar(90)+H_2(20)+CH_4(0.2)$ н.см³/мин. Таким образом, на начальном этапе атмосфера камеры синтеза полностью состояла из H_2 , и постепенно заменялась смесью $Ar + H_2 + CH_4$ (режим 1). Во втором случае после отжига газовая камера продувалась 10 минут смесью газов $Ar(90)+H_2(20)$ ссст. После этого переходили к стадии синтеза, к смеси добавляли $CH_4(0.2)$ н.см³/мин (режим 2). В серии экспериментов синтез останавливали на 1, 1,5, 2, 3, 5 и 10 минутах.

Показано, что в случае высокой концентрации водорода происходит задержка формирования графитовых зародышей на поверхности меди. Характерное время задержки составляет около 1 минуты. На рисунке 8 представлены спектры КР полученные с формирующихся островков графена и со сплошного покрытия. На начальном этапе островки представляют собой сильно дефектные графеновые структуры. Далее к 5 минутам происходит сшивка границ графеновых островков, что приводит к уменьшению дефектности и формированию сплошного слоя графена. При выдержке в течение 10 минут структура графеновых слоев, формирующихся в различных условиях, становится различной. При постоянной концентрации водорода формируется несколькослойный графен, а при режиме с изменяющейся концентрацией водорода однослойное графеновое покрытие, рисунок 8.

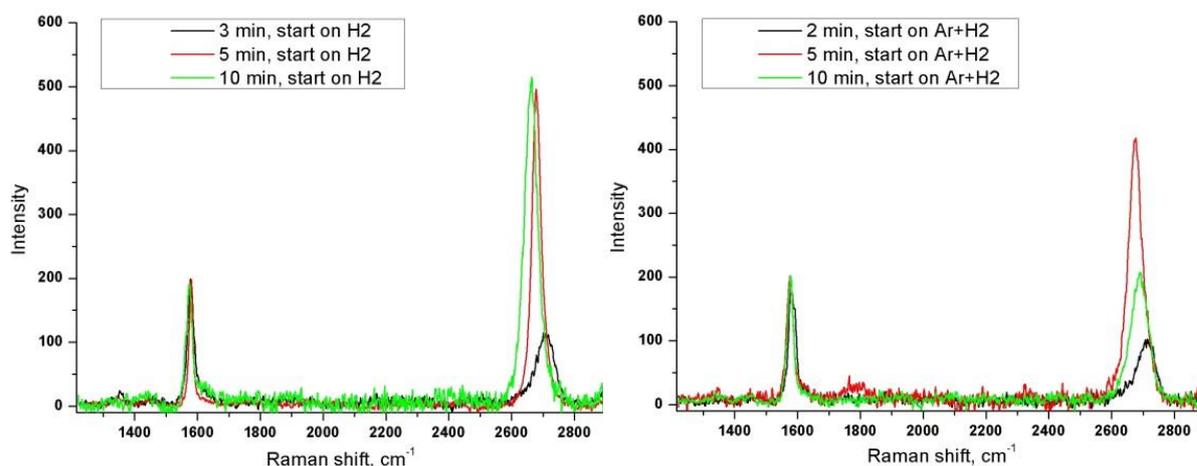


Рисунок 8 – Спектры комбинационного рассеяния справа режим 1, слева режим 2

Высокая концентрация H_2 на начальном этапе препятствует образованию зародышей графена на поверхности меди, и уменьшает их концентрацию, дефектность и количество слоев. Это приводит к задержке в формировании начального покрытия, увеличивая при этом качество формирующегося графитового слоя. Можно выделить 3 характерные стадии роста графенового покрытия: 1 – формирование зародышей, 2 – рост первого слоя, 3 – рост последующих слоев. Формирование зародышей происходит в течение 1.5-2 мин, при этом характерное время для установления концентрации метана порядка 1 мин., затем в течение 0.5-1 мин происходит рост первого слоя и практически полное покрытие меди первичным слоем. После формирования первого слоя скорость роста графитовых слоев заметно уменьшается. Таким образом, при 5 минутах синтеза различий между материалами не наблюдается (рисунок 8). Зарождение следующего слоя возможно на дефектах предыдущего, таким образом, скорость формирования второго и последующих слоев выше на более дефектном однослойном покрытии, которое формируется в режиме 2.

Исследовано влияние шероховатости фольги на формирование графеновых покрытий. Показано, что морфология поверхности медной фольги существенно влияет на процессы рекристаллизации меди при термической обработке. Развитый рельеф поверхности приводит к стабилизации границ зерен, что в свою очередь уменьшает энергетический

выигрыш при изменении кристаллической ориентации на монокристаллическую. В свою очередь неоднородность кристаллической текстуры поверхности меди приводит к формированию графеновых покрытий с большим количеством дефектов.

Представлены данные апробации технологий переноса графена с медной фольги на кремниевую подложку с использованием ПММА, термоадгезивной ленты (Revalpha 3198LS), через жидкую фазу. Предложен метод механического переноса на ПЭТ/ЭВА с механической стабилизацией подложки. Получены образцы графена с сопротивлением 0,5 – 8 кОм на единицу площади.

В результате выполненных работ созданы установки для синтеза графена методом ХОГФ при атмосферном давлении с различным объемом реакционной зоны и с использованием технологий рулонного типа; определены диапазоны параметров (температура, состав смеси, время роста) обеспечивающие формирование однослойных и многослойных графеновых плёнок со сплошным покрытием; получены новые данные о влиянии кристаллографической текстуры и шероховатости медной фольги на рост графенового покрытия; получены новые данные о скорости зародышеобразования и роста графеновых покрытий в условиях изменяющегося состава реакционной смеси; развиты технологии механического переноса графена.

В пятой главе рассмотрен теплообмен графеновой пленки с окружающей воздушной атмосферой и водой. Конвективный теплообмен графенового слоя с окружающей средой имеет важное значение для приложений термоакустики и композитных графеновых теплообменников. Идеальный графеновый кристалл имеет сопротивление порядка 30 Ом на единицу площади поверхности. Следовательно, данная структура не может быть использована в качестве нагревательного элемента, так как потребует использование очень больших токов для получения разумных тепловых мощностей. Экспериментально получаемые СВД пленки характеризуются

сопротивлениями 100 -1000 Ом на единицу площади поверхности (Ma L. P. et al. 2019, Leclercq J. et al. 2016). Это главным образом связано с их поликристалличностью и наличием контактных разностей потенциалов между кристаллами, из-за дефектов в области соединения графеновых кристаллов. Таким образом, одна из важных задач для развития технологий получения прозрачных проводящих электродов - увеличение размера кристалла графена, что естественно приводит к уменьшению его сопротивления, не соответствует требованиям к созданию эффективного прозрачного нагревателя на основе графена. Благодаря тому, что основное тепловыделение происходит на границе графеновых кристаллов, графеновая пленка при пропускании электрического тока может прогреваться не равномерно. Перегрев областей контактов графеновых кристаллов, может приводить к их окислению на атмосфере и разрушению нагревательного элемента.

Следовательно, нагреватель на основе ХОГФ графена может быть представлен в качестве локальных областей – границ кристаллов, на которых происходит тепловыделение, за счет резистивного нагрева и поверхности, с которой происходит теплоотдача в окружающую среду. В настоящей главе представлена теплофизическая модель графенового нагревателя и проведена ее экспериментальная апробация.

На основе графен-полимерной (ПЭТ/ЭВА) композитной пленки была собрана измерительная схема рисунок 9а. Медные контакты присоединялись к образцу с противоположных сторон. На контакты подавалось напряжение. Измерялось падение напряжения на образце и ток в цепи. По полученным данным определяли сопротивление графен-полимерного композита и потребляемую мощность. Для определения температуры образца на полимер закрепляли термопару. Эксперименты по резистивному нагреванию графеновой пленки на полимере проводили на воздухе и в дистиллированной воде.

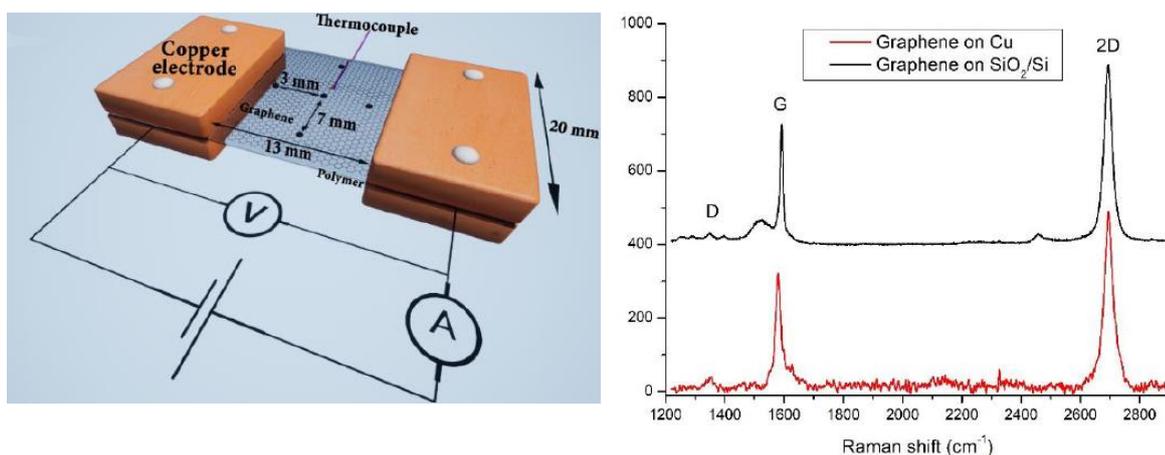


Рисунок 9 – Схема измерения ВАХ образцов (а), КР спектры графена (б).

Спектры комбинационного рассеяния синтезированного, графена представлены на рисунке 9б. Соотношение $I_D/I_G = 0.09$, $I_G/I_{2D} = 0.62$, ширина на полувывсоте D пика = 34 см^{-1} , данные спектры соответствуют однослойному графеновому покрытию (Graf D. et al. 2007). Анализ образцов оптической микроскопией после окисления на воздухе при температуре 473 К показал, что поверхность меди покрыта сплошным графеновым слоем. Анализ кристаллической структуры подложки был проведен методом дифракции обратно-рассеянных электронов на подложке, покрытой графеном, определен средний линейный размер зерна, равный 200 микрон.

Сопротивление образцов графен – ПЭТ/ЭВА, полученных по описанной выше технологии, составляло 0,9-0,8 кОм на единицу площади. Исследование вольтамперных характеристик образцов проводилось на воздухе и в дистиллированной воде. На рисунке 10 представлены данные, полученные при прогреве образцов. В обоих случаях система характеризуется линейной зависимостью напряжения от тока, на конечном участке характер зависимости меняется, сопротивление образца возрастает, что связано с повреждением и перегоранием графенового слоя, и в конечном итоге сопротивление вырастает до значений характерных для полимера. Максимальная достигнутая мощность при прогреве на воздухе в исследованных образцах составила $0,8 \text{ Вт/см}^2$, в воде $2,7 \text{ Вт/см}^2$, после чего

происходило перегорание образцов, их сопротивление скачкообразно увеличивалось.

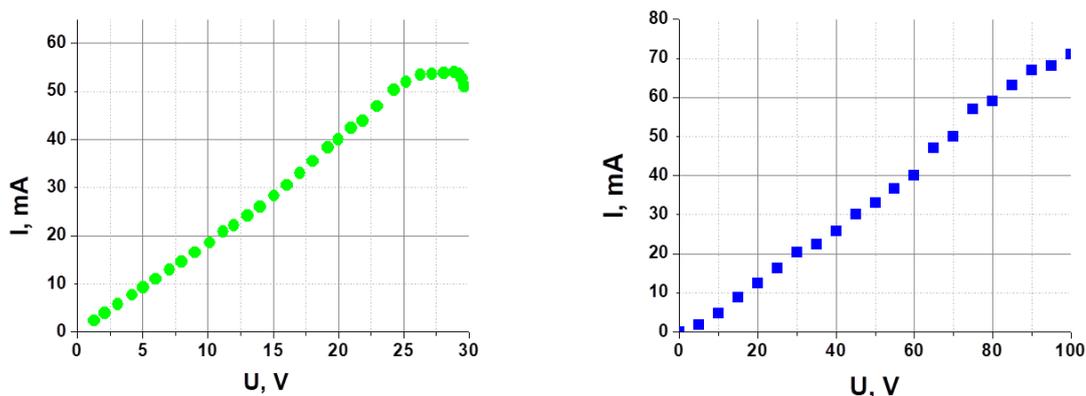


Рисунок 10 – ВАХ образцов на воздухе (а), в воде (б).

Повреждение образцов может быть связано с термическими расширениями материалов, так как у полимера коэффициент термического расширения более чем на 2 порядка больше чем у графита ($-1.2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ и $180 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Однако, в этом случае следовало бы ожидать плавного изменения сопротивления образцов, при повышении температуры поверхности, как в случае изменения сопротивления при изгибе и растяжении подобных материалов (Sayed S. et al. 2016). Измерения термопарой температуры обратной поверхности образцов, показало, что температура полимера (ПЭТ) при перегорании на воздухе не превосходит 358-363 К, в случае прогрева на воде 320-325 К.

Второй механизм повреждения графенового покрытия, способный объяснить резкое возрастание сопротивления, может быть связан с фазовым переходом, плавлением, термоклей (ЭВА), которое сопровождается резким изменением фазового объёма. Согласно данным ДСК плавление используемого ЭВА происходит при температуре выше 372 К, что заметно превосходит экспериментально наблюдаемые температуры повреждения образцов. Специфика графенового нагревателя заключается в том, что основная вкладываемая мощность выделяется неравномерно, т.к. сопротивление графенового 2D кристалла намного ниже, чем контактные сопротивления между кристаллами графена. И, несмотря на уникально

высокую теплопроводность графена, возможен неоднородный прогрев поверхности. Для оценки перепада температур в центре кристалла графена и на его границе была разработана теоретическая модель нагревателя, предполагающая, что пленка состоит из прямоугольных областей, покрывающих поверхность с размером 200 микрометров. Резистивное тепло, за счет протекания тока, выделяется на границах областей, ориентированных перпендикулярно направлению тока рисунок 11. Распределение тепла в графеновом слое происходит за счет теплопроводности, от границ графенового кристалла к центру. Теплообмен с окружающей средой описывается свободной конвекцией. В таком случае стационарное уравнение теплопроводности приобретает следующий вид:

$$-h(T - T_0) + \lambda Z \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0,$$

где T_0 – температура воздуха; Z – толщина графеновой плёнки; λ – коэффициент теплопроводности графена; h – коэффициент теплоотдачи.

Граничные условия имеют следующий вид:

$$\frac{\partial T}{\partial x}(0) = -\frac{w L}{2 \lambda Z}; \quad \frac{\partial T}{\partial x}(L) = \frac{w L}{2 \lambda Z},$$

где L – длина области; w – средняя мощность, рассеиваемая с единицы поверхности. Удовлетворяющее уравнению теплопроводности с данными граничными условиями решение, описывающее распределение температуры вдоль двумерного кристалла, может быть получено в виде:

$$T(x) = T_0 + \frac{Lw}{2\sqrt{Z\lambda h}} \frac{\cosh\left(\left[x - \frac{L}{2}\right]\sqrt{\frac{h}{Z\lambda}}\right)}{\sinh\left(\frac{L}{2}\sqrt{\frac{h}{Z\lambda}}\right)}$$

Согласно литературным данным коэффициент теплопроводности графена составляет $\lambda = 5 \cdot 10^3 \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ (Balandin А. А. 2011), коэффициенты конвективного теплообмена были определены эмпирическим путем с использованием стальной фольги (50 мкм) вместо полимер-графенового композитного слоя в идентичной геометрии. Для воздуха

коэффициент конвективного теплообмена для горизонтального расположения пластины составил $h = 152 \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, для воды $h = 952 \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Считая, что $Z = 0,35 \text{нм}$; $L = 200 \text{мкм}$, для графенового кристалла имеем распределение температуры, представленное на рисунке 11б,в.

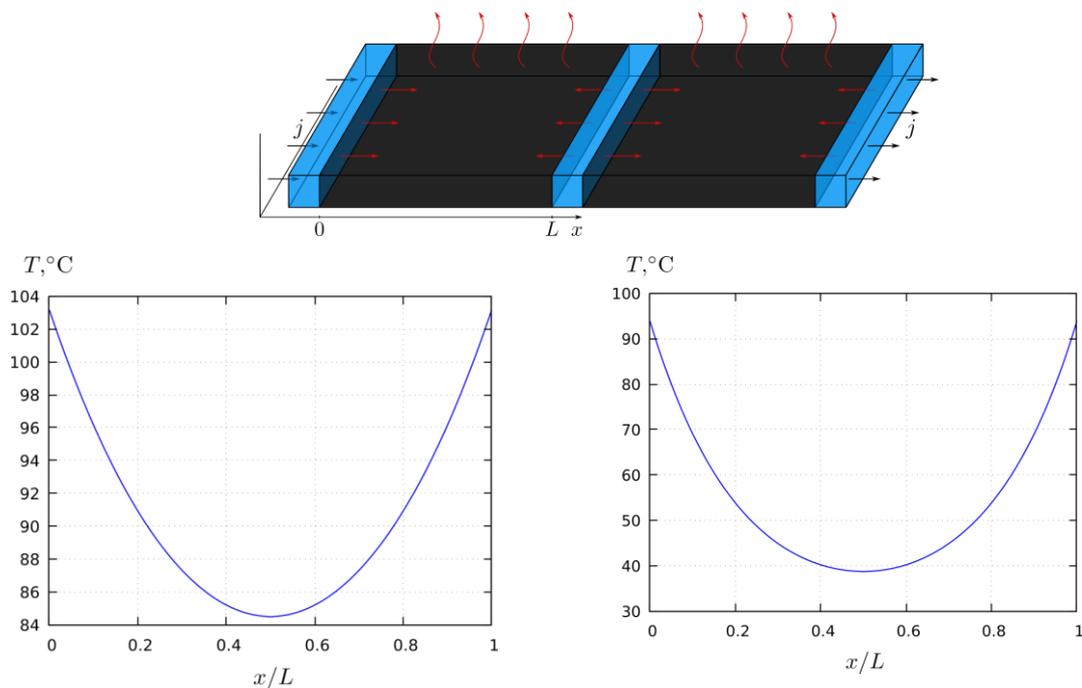


Рисунок 11 – а) Схематическое изображение моделируемых областей, б) Распределение температуры в кристалле графена на воздухе при $w=0,7 \text{Вт}/(\text{см})^2$, в) Распределение температуры в кристалле графена в воде при $w=2,7 \text{Вт}/(\text{см})^2$

Таким образом, для кристалла графена размером 200 микрон рассчитанный разброс температур на воздухе составляет от 357,5 до 376,2 К, это соответствует теплоотдаче с поверхности со средней температурой 363,55 К. В случае с прогревом в воде, разница температур между границей кристалла и его серединой составляет 55 К при средней температуре 328 К. Максимальная мощность нагревателя для воды ограничивается температурой поверхности 373 К, при перегреве поверхности происходит формирование газовой фазы на поверхности и локальные перегревы областей графена. Согласно расчетным данным температура границ кристалла превосходит

температуру плавления EVA, что может приводить к локальному плавлению и повреждению пленки.

В результате проведенных работ решена задача теплообмена поликристаллической графеновой пленки с окружающей средой; получены нагреватели на основе ПЭТ/ЭВА-графен с сопротивлением 0,8-1 кОм на единицу площади и максимальной теплоотдачей 0,8 Вт/см²; экспериментально создан демонстрационный термоакустический преобразователь на основе ПЭТ/ЭВА-Графен.

Шестая глава посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию взаимодействия графеновых покрытий на медной и ПЭТ/ЭВА подложке с водой. Представлены экспериментальные данные гидрофильности графеновых покрытий на медной подложке и исследовано изменение сопротивления графен-ПЭТ/ЭВА образцов при погружении в воду.

Геометрические параметры капли воды, т. е. диаметр и статический контактный угол, измерялись с использованием оптической схемы, представленной в (Misyura S. Y. et al. 2019). Для создания капли воды был использован диспенсер Novus, Thermo Scientific. Использовалась система плоскопараллельной генерации света (источник MI-150 и телецентрический осветитель подсветки 62-760, оптика Edmund со стекловолоконной оптикой: видеочасть Fastvideo 500M с макрообъективом Sigma: 105 мм f/2,8 G IF-ED AF-S 9). Угол контакта с водой определялся тангенциальным методом. Максимальная погрешность измерения угла соприкосновения капель составляла 2-3%.

Динамика изменения контактного угла на графеновых поверхностях представлена на рисунке 12. Характер изменения контактного угла, на начальном этапе экспозиции на атмосфере, схож с изменениями для меди. С течением времени уменьшается гидрофильность поверхности и выходит на значения 85-87 градусов. Существенным отличием является то, что начальный угол составляет около 60 градусов, а не 5-10, как в случае меди.

Подобные эффекты обычно связывают с релаксациями механических напряжений поверхности, химическими реакциями при взаимодействии с атмосферой, адсорбцией атмосферных газов, осаждением на поверхность углеводородных примесей из атмосферы. Для исследования влияния перечисленных факторов на изменение контактного угла были проведены эксперименты по экспозиции образцов в контролируемых атмосферах после синтеза. После отжига и синтеза образцы выдерживались в течение часа в различных атмосферах (Ar, Ar+O₂, Ar+H₂O), рисунок 12.

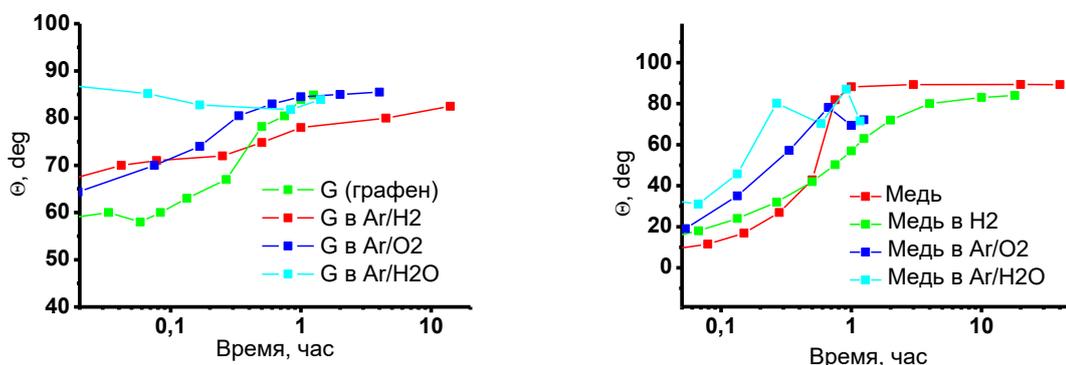


Рисунок 12 – а) Статический контактный угол (θ_0) для различной меди после отжига (1) и меди покрытой графеном (3), б) Статический контактный угол (θ_0) для меди покрытой графеном, при выдержке 1 час в различных атмосферах

Из рисунка 12 видно, что выдержка в смесях аргона, аргона с кислородом не приводит к изменению динамики контактного угла. Что позволяет нам исключить влияние эффектов релаксации механических напряжений и окисления. При извлечении образца из установки после продувки аргоном с влажностью около 100%, происходит даже незначительное уменьшение контактного угла, что может быть связано с меньшей влажностью в помещении, где происходят измерения. Таким образом, показано, что главным фактором, влияющим на изменение контактного угла для графеновых покрытий, является взаимодействие поверхности с парами воды.

Экспериментально показана возможность восстановления графеновой поверхности после длительной экспозиции на атмосфере. Проведены

эксперименты по выдержке образцов вакууме (10^{-5} торр) с прогревом до 473 К и прогревом образцов в атмосферах аргона и водорода, рисунок 13.

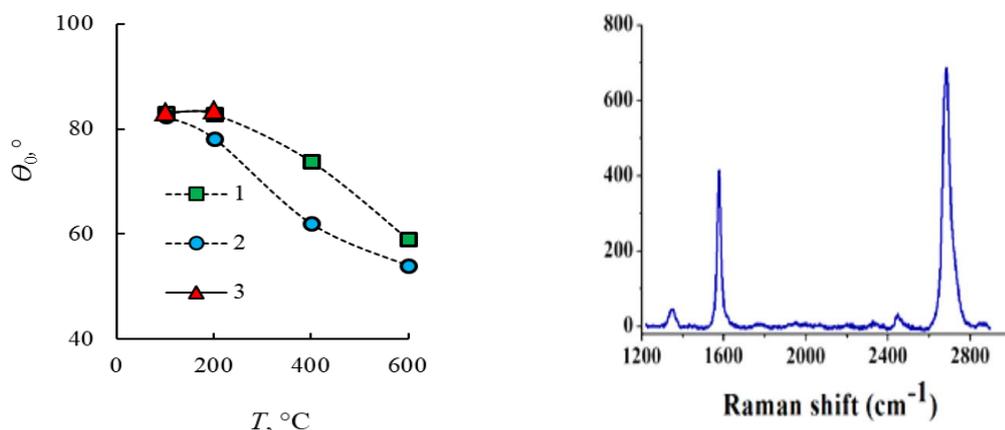


Рисунок 13 – а) Влияние выдержки в вакууме и термического отжига на угол контакта капли (отжиг в атмосфере: 1 - Ar; 2 - H_2 ; 3 - Вакуум, 10^{-5} торр); б) Спектр комбинационного рассеяния после отжига в атмосфере H_2

Отжиг образцов в различных атмосферах не приводит к деградации графенового покрытия, при этом при высоких температурах происходит восстановление контактного угла, т.е. очистка образца от воздушных примесей (паров воды либо продуктов ее диссоциации). При этом взаимодействие достаточно сильное, десорбция не происходит даже в глубоком вакууме при прогреве до 473 К. Полностью восстанавливается образец при прогреве на водороде до 873 К.

Так же приведены результаты исследования влияния водного окружения на электросопротивление однослойного графена при различных температурах. В экспериментах использовались композиты графен - ПЭТ/ЭВА, так как исследование сопротивления графеновых пленок на меди невозможно из-за ее высокой электропроводности.

На рисунке 14 представлен график зависимости сопротивления графена на единицу площади от времени при последовательном циклическом погружении в дистиллированную воду до установления постоянного сопротивления и последующей просушке в воздушной атмосфере. При погружении образца в воду наблюдается резкий рост сопротивления. В

равновесии, оно превышает сопротивление на воздухе на 600 – 650 Ом (60 – 65% от исходного). Характерное время установления постоянного сопротивления при контакте с водой составляет 25 – 30 мин. Во время просушки сопротивление на квадрат возвращается к исходным 1000 Ом. Характерное время установления постоянного сопротивления при сушке в атмосфере составляет 100 – 110 мин.

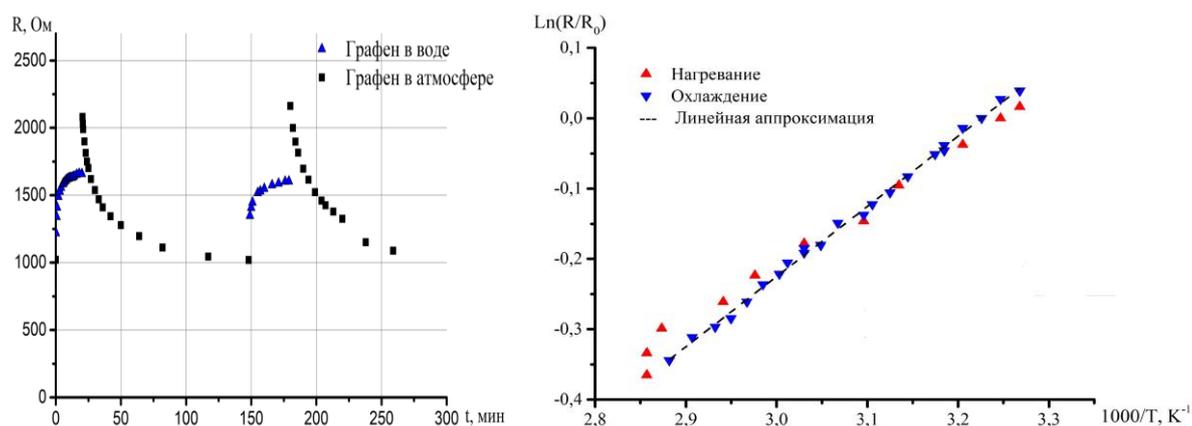


Рисунок 14 – а) Сопротивление образца графен - ПЭТ/ЭВА, при погружении в воду; б) Зависимость сопротивления образца графен - ПЭТ/ЭВА, погруженного в воду, от температуры

Анализ температурной зависимости сопротивления показал, что сопротивление уменьшается с увеличением температуры по закону Аррениуса, рисунок 14б, что характерно для полупроводниковых материалов. По наклону графика определена ширина запрещённой зоны, которая составила для графена в воде $\varepsilon_g \approx 0,04 \pm 0,01$ Эв.

Теоретический анализ результатов проводился методом молекулярно-динамического моделирования. Для расчета использовались программный пакет CHARMM (Pettersen E. F. et al. 2004) и база данных charmm36m по силовым взаимодействиям молекул (Korczeniewski E. et al. 2021). При моделировании структурирования воды использовалась модель TIP3P.

В явном виде учитывалась водная среда. Используемая система моделировалась в приближении NPT-ансамбля при температуре среды $T = 300$ К. Моделирование всей системы проводилось при постоянной температуре, для чего использовался термостат Носа-Гувера (Evans D. J.,

Holian V. L. 1985). Численно находились профили плотности молекул воды в зависимости от расстояния до центров атомов графена или центров атомов первого слоя медной пластины. Для этого использовалась программа UCSF Chimera (Taherian F. et al. 2013). Нормировка проводилась на среднюю плотность молекул воды в объеме, доступном для них.

Для определения лиофильности поверхности в исследуемой системе изучалось структурирование молекул воды. Чем больше гидрофильность поверхности, тем ближе к ней расположены максимумы распределения плотности. Кроме того, при увеличении гидрофильности поверхности увеличивается и амплитуда максимумов, что соответствует увеличению эффективного притяжения молекул воды пластиной. При исследовании структурирования вычислялись распределение молекул воды вблизи поверхностей меди и графена. Показано, что кристаллографическая ориентация атомов медной подложки может оказывать существенное влияние на смачиваемость графена. Причем в зависимости от ориентации можно ожидать контактных углов как близких к контактному углу капли на поверхности графена, так и близких к контактному углу капли на поверхности меди. С увеличением количества графеновых слоев гидрофильность, увеличивается для двухслойного графена примерно на 9 процентов, для трехслойного еще на 2.5 процента, далее остается практически неизменной. Гидрофильность системы «графен на медной подложке» зависит от расстояния медь-графен, при расстоянии 2.5-3.2 Å наблюдается увеличение гидрофильности, а 3.2-4.5 Å ее уменьшение, на расстояние более 5 Å гидрофильность поверхности соответствует гидрофильности однослойного графена.

Для системы графен-ПЭТ/ЭВА показано, что в приповерхностной зоне из-за наличия областей, в которых плоскости молекул воды ориентированы в основном параллельно плоскости графенового листа, и дополнительного структурирования в этих областях за счет интенсивного образования водородных связей, возникает специфическое распределение электрических

полей. Расчёт распределения потенциала электрического поля, создаваемого молекулами воды, в точках, соответствующих центрам атомов углерода графенового листа и сравнение с литературными данными расчетов влияния тангенсальных полей на ширину запрещённой зоны в графене (Ivanchenko G. S., Nevzorova Y. V. 2011, 2015), показали, что возникающих полей достаточно для изменения структуры энергетических зон в графене, зарегистрированного в эксперименте.

В результате работ по главе получено что, монослой графена увеличивает начальный контактный угол с 10° (для меди), до 60° . Расчеты методом молекулярной динамики показали, что краевой угол в системе медь – графен может варьироваться в широком диапазоне, влияющими факторами являются: качество поверхности меди, количество слоев графена и расстояние между медью и графеновым покрытием. Изменение гидрофильности графенового покрытия связано со взаимодействием с парами воды, полное восстановление образцов происходит при отжиге 873 K в водороде. При контакте графеновой поверхности с водой происходит изменение ширины запрещенной зоны в графене, что приводит к увеличению его сопротивления.

В заключении приведены **основные результаты диссертации:**

Показано, что определяющими параметрами электродугового синтеза наночастиц на углеродной матрице являются: давление буферного газа, химический состав распыляемого электрода, ток разряда. Теоретически и экспериментально определены зависимости температурных профилей от параметров электродугового распыления. Исследована морфология материалов, формирующихся при электродуговом распылении композитных электродов Pd-C, Pt-C, W-C, Cu-C, Ce-C, Fe-C, Al-C, Ti-C, Mg-C, Si-C, Zr-C, Mn-C, Co-C, Ni-C, Sn-C.

Обнаружено формирование графена при дуговом распылении кремний – графитового электрода. Предложен механизм формирования графена,

основанный на каталитическом росте на наночастицах карбида кремния, формирующихся в процессе охлаждения кремний – углеродного пара, при электродуговом синтезе.

Обнаружено формирование полых наночастиц оксида магния при отжиге в воздухе магний-углеродного материала, синтезированного дуговым методом. Предложен качественный механизм их формирования, основанный на формировании каркаса из оксида металла при выгорании углеродной матрицы. Из сравнения морфологии полых наночастиц Al_2O_3 и MgO , заключено, что размер наночастиц зависит от температуры фазового насыщения при давлении синтеза.

Показано, что дуговая технология может эффективно применяться для синтеза композиционного катализатора $Pd_xCe_{1-x}O_2$ для низкотемпературного окисления монооксида углерода, а нанокompозит $MnO_x-Mn_7C_3-C$ как материал для электродов суперконденсаторов с высокой электрохимической емкостью.

На основе теоретического анализа теплообмена поликристаллической графеновой пленки с окружающей газовой и жидкой средами выяснена причина термической деструкции полимер – графеновых образцов. Разрушение образцов происходит вследствие перегрева в области граничных зон графеновых кристаллов. Перегрев границ кристаллов при протекании электрического тока через поликристаллическую графеновую пленку в условиях свободно-конвективного теплообмена в воздушной атмосфере составил 19 К, в дистиллированной воде 55 К.

Показано, что адсорбция молекул воды из газовой среды приводит к изменению гидрофильности поверхности меди с нанесенным графеновым покрытием. Образцы, достигшие насыщения, устойчивы к вакуумированию и нагреву. Восстановление свойств графеновых покрытий происходит при отжиге в атмосферах Ar и H_2 при температурах выше 873 К.

Показано, что при непосредственном контакте графена с водой происходит изменение ширины запрещенной зоны в графене, что приводит к

увеличению его удельного сопротивления. Определены характерные времена релаксации удельного сопротивления при погружении графена в воду и последующей сушке. По температурной зависимости удельного сопротивления оценены значения ширины запрещенной зоны, возникающей в графене при контакте с водой. На основе анализа данных молекулярно-динамического моделирования предложен возможный механизм открытия запрещенной зоны в графене. Этот механизм связан с появлением неоднородного тангенциального электрического поля в плоскости графеновой чешуйки, вызванного молекулами воды, структурированными вблизи поверхности графена.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Antonova I. V., Nebogatikov N. A., Erohin S. V., Prenas V. A., Smovzh D. V., Suprun E. A., Volodin V. A., Olejniczakf A., Sorokin P. B.. Nanostructuring of CVD graphene by high-energy heavy ions // *Diamond and Related Materials*. – 2022. – V. 123. – P. 108880.
2. Misyura S. Y., Andryushchenko V. A., Smovzh D. V., Morozov V. S.. Experimental data and modeling of wettability on graphene-coated copper // *Materials Science and Engineering: B* – 2022. – V. 277. – P. 115588.
3. Misyura S. Y., Andryushchenko V. A., Morozov V. S., Smovzh D. V.. The effect of textured surface on graphene wettability and droplet evaporation // *Journal of Materials Science*. – 2022. – V. 57. – P. 1850-1862.
4. Smovzh D. V., Sakhapov S. Z., Zaikovskii A. V., Boyko E. V., Solnyshkina O. A.. Arc discharge sputtering model of Mg–Al–C anode for the nanoceramics production // *Vacuum*. – 2022. – V. 196. – P. 110802.
5. Boyko E. V., Kostogrud I. A., Pilnik A. A. Smovzh, D. V. Thermoacoustics and Temperature Distribution on the Surface of a Polymer-Graphene Composite // *International Journal of Thermophysics*. – 2022. – V. 43. – №. 2. – P. 1-10.
6. Misyura S. Y., Smovzh D. V., Morozov V. S., Andryushchenko V. A., Matochkin P. E. Influence of Annealing and Substrate Surface Textures on the

Wettability of Graphene-Coated Copper Foil // *Physica status solidi (a)*. – 2022. – V. 219. – №. 1. – P. 2100305.

7. Andryushchenko V.A., Sorokin D.V., Morozova M. A., Solnyshkina O.A., Smovzh D.V. Graphene-polymer composite conductivity in air and water // *Applied Surface Science*. – 2021. – V. 567. – P. 150843.

8. Misyura S. Y., Andryushchenko V. A., Smovzh D. V., Morozov V.S. Graphene wettability control: texturing of the substrate and removal of airborne contaminants in the atmosphere of various gases // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – V.349. – P. 118116.

9. Smovzh D. V., Kostogrud I. A., Boyko E. V., Matochkin P. E., Pilnik A.A. Joule heater based on single-layer graphene // *Nanotechnology*. – 2020. – V. 31. – N. 33. – P. 335704.

10. Iurchenkova A. A., Fedorovskaya E. O., Matochkin P. E., Sakhapov S. Z., Smovzh D. V. Supercapacitor behavior of carbon-manganese oxides nanocomposites synthesized by carbon arc // *Int J Energy Res*. – 2020. – V. 44. – P. 10754-10767.

11. Boyko E. V., Kostogrud I. A., Bezrukov I. A., Krivenko A. S., Smovzh D. V. The influence of the crystallographic orientation of the copper catalytic substrate crystallites on the mechanical transfer of graphene // *Materials Research Express*. – 2020. – V. 6. – N. 12. – P. 125628.

12. Смовж Д.В., Костогруд И.А., Бойко Е.В., Маточкин П.Е., Безруков И.А., Кривенко А.С. Синтез графена методом химического осаждения из газовой фазы и его перенос на полимер // *ПМТФ*. – 2020. – Т. 61. – N. 5. – С. 235-245.

13. Smovzh D. V., Kostogrud I. A., Boyko E. V. Preparation of Copper Surface for Monolayer Graphene CVD Method Synthesis // *2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)*. – IEEE, 2020. – P. 1136-1139.

14. Smovzh D.V., Morozov V.S., Kostogrud I.A., Boyko E.V. Graphene growth on the textured copper surface // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2020. – V. 1677. – N. 1. – P. 012157.
15. Smovzh D.V., Kostogrud I.A., Boyko E.V. Optical properties of polymer-graphene composites coated with gold and silver alloy nanoparticles // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2020. – V. 1675. – N. 1. – P. 012089.
16. Smovzh D. V., Kostogrud I. A., Boyko E. V. The dependence of the graphene electrical resistance on mechanical deformation // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2020. – V. 1677. – N. 1. – P. 012125.
17. Smovzh D.V., Kostogrud I.A., Boyko, E.V., Morozova M.A. Graphene transfer from a copper surface to a silicon substrate // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2020. – V. 1675. – N. 1. – P. 012098.
18. Smovzh D. V., Sakhapov S. Z., Zaikovskii A. V., Chernova S. A., Novopashin S. A. Formation mechanism of MgO hollow nanospheres via calcination of C-MgO composite produced by electric arc spraying // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – N. 6. – P. 7338-7343.
- 19 Smovzh D.V. Electric arc synthesis of titanium carbide nanoparticles // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2019. – V. 1382. – N. 1. – P. 012171.
20. Smovzh D. V. The effect of chemical interaction on the morphology of metal-carbon composites formed in a graphite arc // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2019. – V. 1359. – N. 1. – P. 012004.
21. Fedoseev A. V., Demin N. A., Sakhapov S. Z., Zaikovskii A. V., Smovzh D. V. Modelling of the plasma parameters of an arc discharge with sputtered composite metal-graphite anode // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2019. – V. 1243. – N. 1. – P. 012017.
22. Kostogrud I. A., Boyko E. V., Smovzh D. V. Effect of hydrogen concentration on CVD synthesis of graphene // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2019. – V. 1382. – N. 1. – P. 012157.

23. Boyko E. V., Smovzh D. V. Morphology and optical properties of films based on CVD graphene and nanostructured gold // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2019. – V. 1359. – N. 1. – P. 012100.

24. Vins V. G., Yelissev A. P., Smovzh D. V., Novopashin S. A. Optical properties of CVD single crystal diamonds before and after different post-growth treatments // *Diamond and Related Materials*. – 2018. – V. 86. – P. 79-86.

25. Kostogrud I. A., Boyko E. V., Smovzh D. V. The main sources of graphene damage at transfer from copper to PET/EVA polymer // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – V. 219. – P. 67-73.

26. Zaikovskii A. V., Smovzh D. V., Sakhapov S. Z., Fedoseev A. V. Morphological and structural features of materials formed in carbon plasma of arc discharge // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2018. – V. 1105. – N. 1. – P. 012135.

27. Kostogrud I. A., Boyko E. V., Smovzh D. V. Formation of graphene on the surface of copper under the conditions of chemical deposition from the gas phase // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2018. – V. 1105. – N. 1. – P. 012139.

28. Fedoseev A. V., Demin N. A., Sakhapov S. Z., Zaikovskii A. V., Smovzh D. V. Numerical simulation of the plasma parameters of a low-pressure arc discharge in helium // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2018. – V. 1128. – N. 1. – P. 012119.

29. Smovzh D. V., Boyko E. V., Kostogrud I. A. Modification of crystal structure of copper surface during graphene synthesis // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2018. – V. 1128. – N. 1. – P. 012109.

30. Smovzh D. V., Kostogrud I. A., Sakhapov S. Z., Zaikovskii A. V., Novopashin S. A. The synthesis of few-layered graphene by the arc discharge sputtering of a Si-C electrode // *Carbon*. – 2017. – V. 112. – P. 97-102.

31. Serebryakova M. A., Zaikovskii A. V., Sakhapov S. Z., Smovzh D. V., Sukhinin G. I., Novopashin S. A. Thermal conductivity of nanofluids based on

hollow γ -Al₂O₃ nanoparticles, and the influence of interfacial thermal resistance // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2017. – V. 108. – P. 1314-1319.

32. Zaikovskii A. V., Novopashin S. A., Sakhapov S. Z. Smovzh D. V. Catalytic Pt-C Nanomaterial for Gas Diffusion Electrode: Arc-Discharge Synthesis and Improving Of Electrical Conductivity Properties // Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2017. – V. 729. – P. 58-62.

33. Kostogrud I. A., Boyko E. V., Smovzh D. V. CVD graphene transfer from copper substrate to polymer // Materials Today: Proceedings. – 2017. – V. 4. – N. 11. – P. 11476-11479.

34. Kostogrud I. A., Trusov K. V., Smovzh D. V. Influence of Gas Mixture and Temperature on AP-CVD Synthesis of Graphene on Copper Foil // Advanced Materials Interfaces. – 2016. – V. 3. – N. 8. – P. 1500823.

35. Smovzh D. V., Sakhapov S. Z., Zaikovskii A. V. The morphology of carbon-metal composite synthesized in arc discharge // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – V. 754. – N. 9. – P. 092004.

36. Smovzh D. V., Sakhapov S. Z., Zaikovskii A. V., Novopashin S. A. Morphology of aluminium oxide nanostructures after calcination of arc discharge Al-C soot // Ceramics international. – 2015. – V. 41. – N. 7. – P. 8814-8819.

37. Gulyaev R. V., Slavinskaya E. M., Novopashin S. A., Smovzh D. V., Zaikovskii A. V., Osadchii D. Yu., Bulavchenko O. A., Korenev S. V., Boronin A. I. Highly active PdCeO_x composite catalysts for low-temperature CO oxidation, prepared by plasma-arc synthesis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – V. 147. – P. 132-143.

38. Belonenko M. B., Konobeeva N. N., Smovzh D. V., Zhukov A. V., Bouffanais R. Tunneling characteristics of a contact between a superlattice and non-Fermi liquid using the AdS/CFT correspondence // Modern Physics Letters B. – 2014. – V. 28. – N. 21. – P. 1450170.

39. Зайковский А. В., Замчий А. О., Нерушев О. А., Новопашин С. А., Сахапов С. З., Смовж Д. В. Электродуговая конверсия метана // Известия

высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – N. 5. – С. 118-121.

40. Зайковский А. В., Федосеев А. В., Сахапов С. З., Евтушенко А. Б., Серебрякова М. А., Костоград И. А., Калюжный Н. А., Андреев М. Н., Баранов Е. А., Соколов Р. Е., Смовж Д. В., Новопашин С. А. Плазменно-дуговой синтез наночастиц оксидов и карбидов вольфрама и алюминия // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: физика. – 2013. – Т. 8. – N. 2. – С. 95-101.

41. Smovzh D. V., Nerushev O. A., Koverznev M. P., Belikov A. E., Novopashin S. A., Sakharov S. Z., Zamchii A. O., Zaikovskii A. V. Investigation of products of thermal methane conversion in hydrocarbon mixtures by mass spectrometry // Journal of Engineering Thermophysics. – 2012. – V. 21. – N. 2. – P. 131-135.

42. Зайковский А. В., Мальцев В. А., Новопашин С. А., Сахапов С. З., Смовж Д. В. Синтез нанокристаллического углерода при пиролизе метана в дуговом разряде // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7. – №. 11-12. – С. 83-86.

43. Smovzh D. V., Maltsev V. A., Dittmer S., Zaikovsky V. I., Campbell E. E., Nerushev O. A. In-situ Bulk Electrophoretic Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown by Gas-Phase Catalytic Hydrocarbon Decomposition // Chemical Vapor Deposition. – 2010. – V. 16. – N. 7-9. – P. 225-230.

44. Belikov A. E., Mal'tsev V. A., Nerushev O. A., Novopashin S. A., Sakharov S. Z., Smovzh D. V. Methane conversion into hydrogen and carbon nanostructures // Journal of engineering thermophysics. – 2010. – V. 19. – N. 1. – P. 23-30.

45. Беликов А. Е., Зайковский А. В., Мальцев В. А., Нерушев О. А., Новопашин С. А., Пахарукова В. П., Снытников П. В., Сахапов С. З., Смовж Д. В. Свойства углеродуглеродного конденсата, синтезированного в плазменной дуге // Теплофизика и аэромеханика. – 2009. – Т. 16. – №. 4. – С. 691-694.

46. Нерушев О. А., Новопашин С. А., Смовж Д. В. Функция распределения по размерам кластеров железа при разложении Fe (CO) 5 в условиях синтеза углеродных нанотрубок //Письма в Журнал технической физики. – 2009. – Т. 35. – N. 5. – С. 14-21.

47. Нерушев О. А., Новопашин С. А., Смовж Д. В. Синтез углеродных нановолокон на аустенитной стали //Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – N. 7-8. – С. 88-93.

48. Мальцев В. А., Нерушев О. А., Новопашин С. А., Сахапов С. З., Смовж, Д. В. Синтез металлических наночастиц на углеродной матрице // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – N. 5-6. – С. 85-89.