



**XVI Международный Китайско-
Российский Симпозиум
НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И
ТЕХНОЛОГИИ
5-14 ноября 2023 г.**



**Разработка технологии получения
наноструктурированных
композитных порошков на основе
бескислородного графена и оксида
циркония для мелкозернистой
керамики**

Афзал Ася Мохаммадовна
asya.afzal@mail.ru

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и
материаловедения им. А.А.
Байкова Российской академии
наук (ИМЕТ РАН)

2023 г.

Актуальность

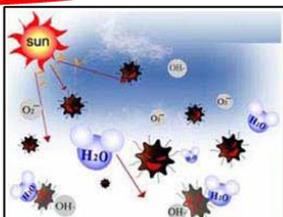
Исследование посвящено созданию научных основ технологии получения наноструктурированных композитов на основе бескислородного графена и оксида циркония (ZrO_2) для производства керамики с заданными физико-химическими свойствами и эксплуатационными характеристиками.

Актуальность исследования обусловлена потребностью отечественной технологии в новых наноструктурированных полупродуктах, исходных субстанций, для мелкозернистых керамических материалов широкого спектра назначения в химической и электронной промышленности.

Предприятия химической промышленности



носители для катализаторов синтеза Фишера-Тропша, гидропроцессов, синтеза/разложения аммиака



Фотокатализаторы

Новые облегченные материалы



Предприятия электронной промышленности



Солнечные элементы



Суперконденсаторы



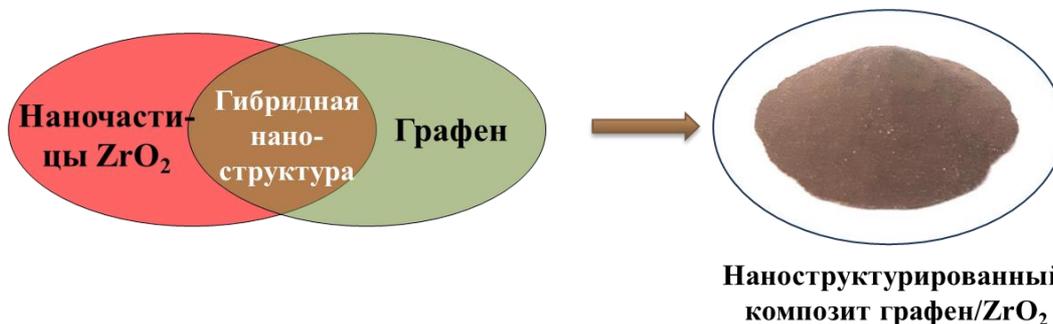
Электронные устр-ва



Термозащитные покрытия

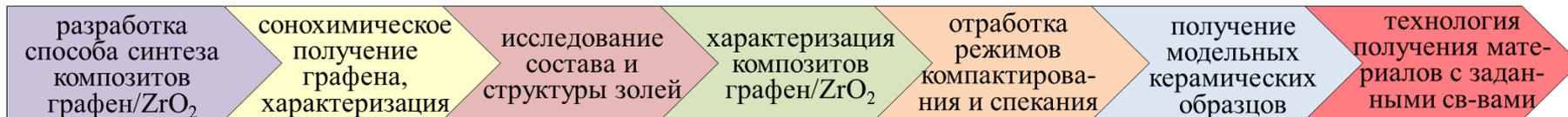
Цель. Новизна.

Цель: создание научно обоснованного технологически перспективного отечественного способа получения однофазных наноструктурированных порошков на основе оксида циркония (ZrO_2) и бескислородного графена для керамических материалов, в том числе мелкозернистых, широкого спектра применения.



Новизна разрабатываемого способа заключается в использовании оригинальных подходов к получению наноструктурированных порошков композитов на основе бескислородного графена и ZrO_2 , в создании научно обоснованной инновационной технологии наноматериалов, основанной на приемах молекулярного дизайна.

Схема исследования.

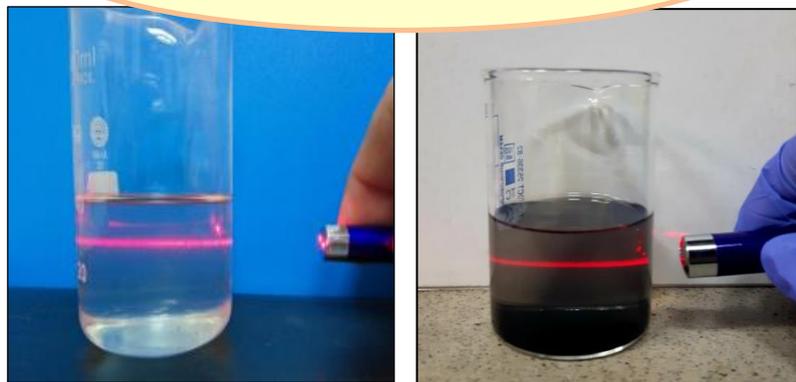


Уникальность способа

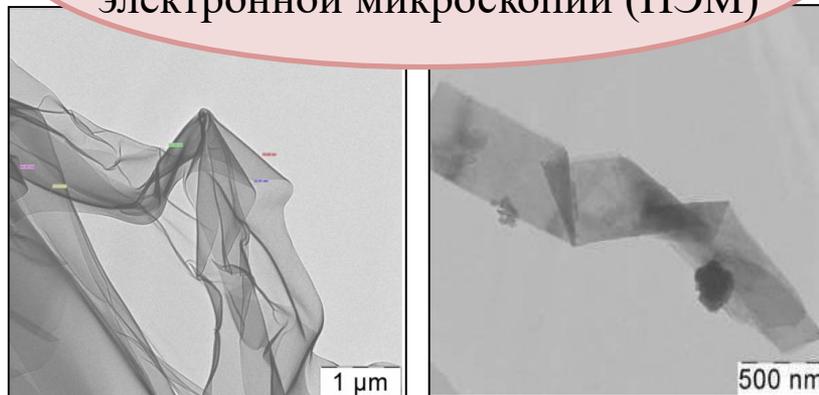
Синтез гибридных наноструктур реализуется путем сочетания **золь-гель синтеза** и **ультразвукового воздействия** на синтетический графит в жидких средах. В результате взаимодействия частиц золя и графеновых листов, полученных сонохимическим методом, происходит формирование наноструктурированных композитных частиц, в которых практически каждый формирующийся в ходе термообработки кристаллит ZrO_2 приобретает графеновую оболочку.

Получение графена (**бескислородного**) в жидких органических или водно-органических средах практически в анаэробных условиях и в отсутствие жестких окислителей позволяет сохранить его структуру (систему сопряженных π -связей) и **уникальные электронные свойства и в составе композита**.

Графен в виде суспензий



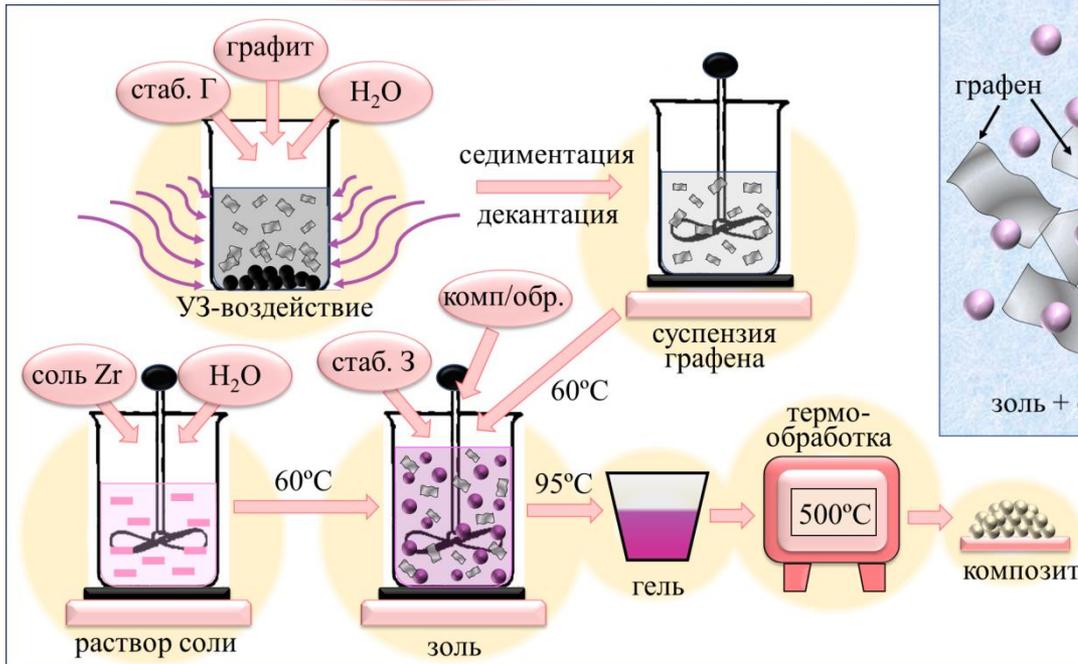
Визуализация частиц графена с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)



Методология*

Синтез гибридных наноструктур реализуется путем уникального сочетания **золь-гель синтеза** и **ультразвукового воздействия** на синтетический графит в жидких средах. В результате взаимодействия частиц золя и графеновых листов, полученных сонохимическим методом, происходит формирование наноструктурированных композитных частиц, в которых практически каждый формирующийся в ходе термообработки кристаллит ZrO_2 приобретает графеновую оболочку.

Схема получения композита графен/ ZrO_2



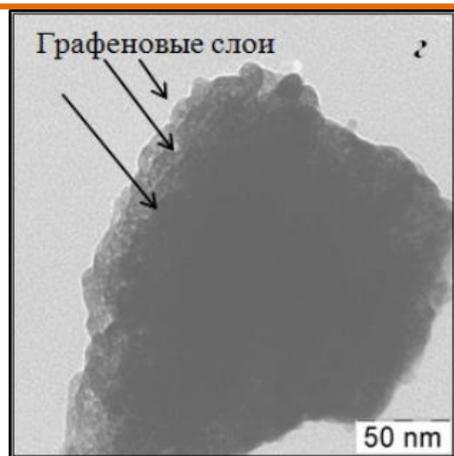
Процесс формирования композита графен/ ZrO_2



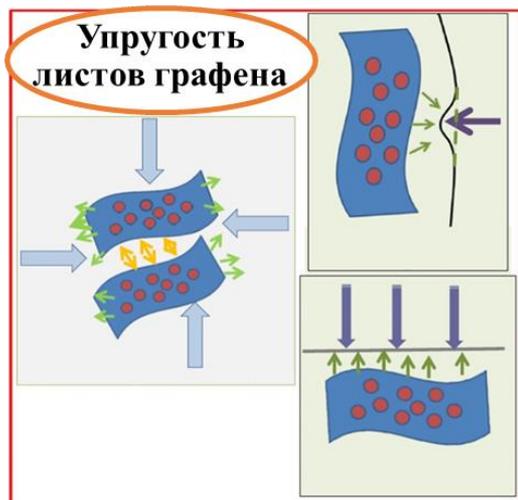
* Наши патенты на изобретения РФ по теме проекта:
-RU 2706652 C1 (2018),
-RU 2788977 C1 (2023).
-Заявка № 2023107319 от 28.03.2023

Научный задел проекта

Композит графен/ ZrO_2



- Разработан способ синтеза nano- и субмикронных порошков композитов с содержанием графена, до 2,0 мас.% (условие, при котором углерод не образует примесной фазы).
- Композиты состоят из нанокристаллов ZrO_2 с размерами **6-14 нм**, инкорпорированных в листы графена с линейными размерами от нескольких нм до нескольких мкм при толщине **5-7 нм**.
- При химическом инкорпорировании кристаллитов ZrO_2 в листы графена, **увеличивается площадь поверхности ZrO_2** . Испытание синтезированного композита в качестве носителя катализатора $GdFeO_3$ в гидрировании CO показало, что **селективность** по олефинам C2 и C3 была **на 4-19% выше**, чем для того же катализатора, нанесенного на чистый ZrO_2 .
- Введение **до 1,5 мас.%** графена в нанопорошок ZrO_2 влияет на формирование **реологических свойств** композитов: сжимаемость композита затруднена по сравнению со сжимаемостью чистого nano- ZrO_2 , по-видимому, из-за низкой эластичности графеновых листов; перспективно для создания отечественных **облегченных материалов** для бронешитов и пулезащитных изделий.



Перспективность. Практическая значимость

Результаты комплексного исследования физико-химических особенностей процессов, протекающих при формировании композитов разрабатываемым способом, позволит создать научно обоснованную технологию наноструктурированных композитов и использовать ее при создании отечественных конкурентоспособных инновационных производств.



Подходы и методы исследования

Подходы	Методы	Назначение результатов
Исследование особенностей бескислородного графена, полученного УЗ эксфолиацией в различных жидких средах и его характеристикация.	ПЭМ, дифракция электронов, ПЭМВР, EELS-анализ	Для определения линейных размеров, толщины и слоистости листов графена, а также подтверждения отсутствия О-содержащих групп.
Исследование термической стабильности синтезированных Zr-содержащих гелей и процессов формирования композитов.	Термический анализ с масс-спектрометрией.	Для оптимизации условий синтеза.
Характеризация композитных порошков графен/ZrO ₂ с использованием комплекса инструментальных методов.	ПЭМ, дифракция электронов, ПЭМВР, EDS, РФА, ДАС, элементный анализ, адсорбция-десорбция N ₂ , ИК- и КРС-спектроскопия.	Для исследования морфологии (удельной поверхности, пористости, дисперсности), фазового состава порошков композитов, наличия и характера связей в них, а также контроля за содержанием углерода в композитах.
Исследование особенностей компактирования и спекания синтезированных композитных порошков.	Реологические исследования и дилатометрия	Для установления оптимальных параметров процессов консолидации и спекания керамики.
Получение серий модельных керамических образцов с различным содержанием графена и их характеристикация. Исследование тепло-, электропроводности и механических свойств керамики, спеченной из разработанных композитов.	Горячее прессование, вакуумное спекание; ПЭМ, СЭМ, РФА, EDS	Для установления влияния режима спекания на физические и механические свойства керамики, что необходимо при разработке порошковых материалов под конкретную задачу.

Конкурентноспособность (сравнение с аналогами)

Аналогичные материалы

- ✗ Отсутствие у часто включаемого в композиты окисленного и восстановленного окисленного графена уникальных электронных свойств (разрушена π -электронная система).
- ✗ Наличие углеродной фазы, химическая и морфологическая неоднородность композита.

Способы получения аналогов

- ✗ Сложность получения тонкой графеновой структуры (механич. методами).
- ✗ Использование агрессивных реагентов (кислоты, перекиси, пиридин) (химич. метод Хаммерса) → выделение больших объемов газов (взрывоопасность).
- ✗ Многостадийная (5-15 циклов) промывка.
- ✗ Необходимость использования сложного и дорогостоящего технологического оборудования, сложность масштабирования.

Получаемые композиты

- ✓ Сохранение уникальных электронных свойств бескислородного графена, включенного в композит.
- ✓ Отсутствие фазы углерода, высокая степень однородности материала (на наноуровне), высокая дисперсность металл-оксидного компонента в объеме материала (5-15 нм).

Разрабатываемый способ получения

- ✓ Возможность получения графена в виде листов толщиной в несколько нм (важно для создания облегченных и упрочненных керамических материалов, и функциональных покрытий).
- ✓ Высокая воспроизводимость по выходу и физико-химическим параметрам.
- ✓ Отказ от использования токсичных реагентов (экологическая приемлемость) и стадий промывки водой (экономичность).
- ✓ Адаптированность к отечественному технологическому оборудованию.

Заключение

При отсутствии в России промышленно реализованных отечественных разработок все выше сказанное обуславливает актуальность исследований, направленных на создание новых технологий нанокompозитов для производства керамических материалов (для химической и электронной промышленности) и доказывает своевременность как постановки задачи, так и необходимость ее решения в ближайшее время.