

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра математической теории
упругости и биомеханики

**Механические свойства допированных калием пористых углеродных
наноструктур**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 237 группы

направления 01.04.03 – Механика и математическое моделирование

механико-математического факультета

Приходченко Кристины Алексеевны

Научный руководитель
доцент, к.ф.-м.н.

подпись, дата

А.С. Колесникова

Зав. кафедрой
д.ф.-м.н., профессор

подпись, дата

Л.Ю. Коссович

Саратов 2019

Введение

Стеклоуглерод – разновидность пористых углеродных структур (ПУС) [1]. Он имеет пористую структуру с плотностью 1.4 г/см^3 , состоит из атомов углерода и также может содержать примеси из атомов кислорода [2].

Данный материал обладает хорошей химической стойкостью, термостабильностью, биосовместимостью и может обладать электрическими свойствами полупроводникового типа, что говорит об **актуальности** стеклоуглерода. Обладая такими отличительными свойствами, стеклоуглерод может применяться в качестве автоэммиттеров, электродов для конденсаторов сверхвысокой емкости, электрохимических и топливных ячеек, а также в традиционных областях в качестве адсорбентов, мембран, катализаторов и носителей для частиц катализаторов. Повышение механической прочности данных структур ведет к улучшению работы и времени наноустройств, которые используют ПУС.

На данный момент известны методы, позволяющие заполнять нано- и микропоры ПУС веществом, способным изменять свойства материала. Добавление в структуру атомов другого типа принято называть допированием. Допирование углеродных наноструктур атомами другого типа реализуется для их использования в устройствах эмиссионной электроники. Однако в научной литературе не найдено работ по исследованию механических свойств ПУС, допированных атомами калия, при изменении концентрации атомов калия и при изменении размеров пор.

В связи с этим **целью данной работы** является теоретическое исследование изменения модуля Юнга пористых углеродных наноструктур плотностью 1.4 г/см^3 при изменении размера нанопор и при изменении концентрации атомов калия при допировании ПУС плотностью 1.4 г/см^3 , а также модернизация теоретического молекулярно-механического метода, использующего энергетический потенциал REBO [3], для нахождения равновесного состояния допированной атомами калия наноструктуры. Изменение модуля Юнга исследовалось с помощью

молекулярно-механического метода [4] с использованием энергетического потенциала REBO в программном комплексе Ring [5].

Для реализации цели данной работы должны быть выполнены следующие **задачи**:

1. Анализ источников по тематике магистерской работы.
2. Модификация энергетического потенциала REBO.
3. Построение беспримесных ПУС с разным размером нанопор.
4. Исследование модуля Юнга беспримесных ПУС.
5. Допирование беспримесных ПУС атомами калия.
6. Исследование модуля Юнга ПУС, допированных атомами калия.
7. Анализ полученных результатов.

Объектами исследования являются беспримесные пористые углеродные наноструктуры и пористые углеродные наноструктуры, допированные атомами калия, с различным размером нанопор.

Научная новизна.

1. Впервые получены значения модуля Юнга ПУС, допированных атомами калия, с увеличением концентрации атомов калия и в зависимости от размера пор.

2. Выявлено, что данные структуры ведут себя стабильно при добавлении в них атомов калия.

3. Молекулярно-механический метод с использованием потенциала REBO адаптирован для изучения углеродных структур, содержащих связи К–С.

4. Установлено, что при допировании ПУС атомами калия в плоскости параллельной оси растяжения значение модуля Юнга увеличиваются, а при допировании ПУС атомами калия в плоскости перпендикулярной оси расположения значение модуля Юнга уменьшается.

Научная значимость. Стеклоуглерод, допированный атомами калия, является механически прочным материалом и его можно применять в устройствах наноэлектроники, в частности, в качестве элементной базы автоэмиссионных катодов.

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованных источников, включающего 46 наименований. Работа изложена на 56 листах машинописного текста, содержит 29 рисунков и 2 таблицы.

Данная магистерская работа включает в себя следующие главы:

1. Пористые углеродные наноструктуры;
2. Метод исследования;
3. Исследование модуля Юнга пористых углеродных наноструктур.

Основное содержание

Во введении обосновывается актуальность исследования стеклоуглерода.

В первой главе приводится классификация пористых углеродных наноструктур, проводится анализ различных исследовательских работ по механическим свойствам ПУС плотностью 1.4 г/см^3 .

Во второй главе приводится метод исследования. В данной работе используется один из методов молекулярной механики с использованием потенциала REBO. В рамках данного энергетического потенциала не подобраны коэффициенты, которые описывают взаимодействие между атомами углерода и калия, поэтому в данной работе найдены параметры для описания взаимодействия между атомами углерода и калия.

Третья глава посвящена исследованию модуля Юнга пористых углеродных наноструктур, она состоит из четырех разделов.

В первом разделе третьей главы осуществляется построение беспримесных ПУС с разным размером пор с постоянной плотностью 1.4 г/см^3 и ПУС с разным размером нанопор, допированных атомами калия.

Для теоретического исследования механических свойств стеклоуглерода с плотностью 1.4 г/см^3 в зависимости от размера нанопор были построены три атомистические модели пористых углеродных наноструктур: для первой модели размер пор составил $2.7 - 5.5 \text{ \AA}$, для второй – $6.2 - 7.3 \text{ \AA}$, для третьей – $8.5 - 14.9 \text{ \AA}$. Исследования осуществлялись с использованием элементарной

ячейки с учетом периодических граничных условий. Элементарная ячейка имеет вид, представленный на рисунке 1.

Беспримесные структуры допировались атомами калия с увеличением их концентрации до 5.28% в хаотичном порядке на краях ячейки. Поместить атомы калия в центре структуры не удалось, так как расстояние между атомами калия и углерода при этом оказывалось меньше допустимого 3.14 Å. Для первой структуры в плоскости XY концентрация атомов калия составила 1.52%, в XZ – 0.6%, в YZ – 0.91%; для второй структуры в плоскости XY концентрация атомов калия составила 2.86%, в XZ – 0.36%, в YZ – 0.71%; для третьей структуры в плоскости XY концентрация атомов калия составила 2.11%, в XZ – 1.76%, в YZ – 1.41%. После допирования беспримесной структуры атомами калия проводился процесс оптимизации. Модели ПУС, допированные атомами калия, представлены на рисунке 2.

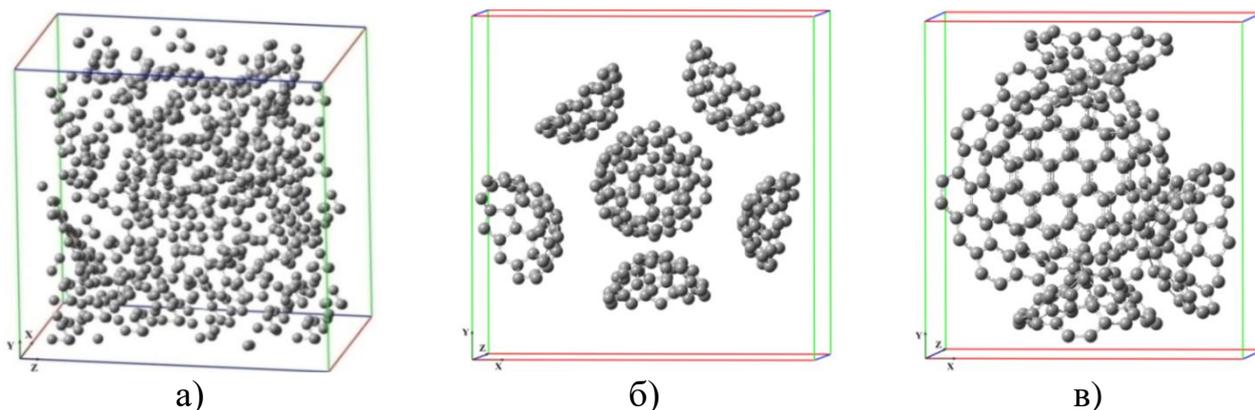


Рисунок 1 – Модель беспримесной пористой углеродной структуры с размером пор: а) 2.7 – 5.5 Å; б) 6.2 – 7.3 Å; в) 8.5 – 14.9 Å

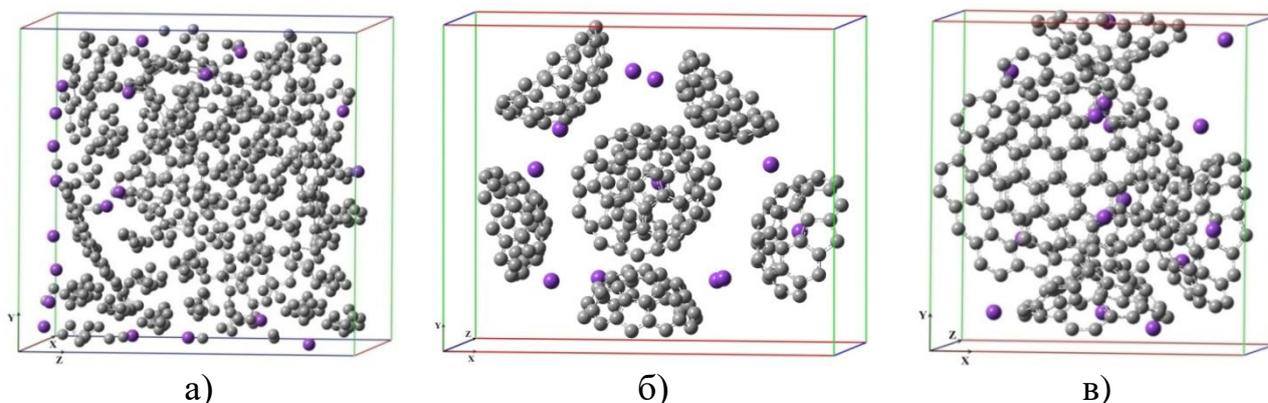


Рисунок 2 – Модель пористой углеродной структуры: а) с размером пор 2.7 – 5.5 Å, допированной атомами калия с максимальной концентрацией 3.03%; б) с

размером пор 6.2 – 7.3 Å, допированной атомами калия с максимальной концентрацией 3.93%; в) с размером пор 8.5 – 14.9 Å, допированной атомами калия с максимальной концентрацией 5.28%

Во втором разделе третьей главы приводится алгоритм расчета модуля Юнга пористых наноструктур. Апробация данного алгоритма осуществлялась на расчете модуля упругости ячейки алмаза.

В третьем разделе третьей главы приводятся результаты исследования механических свойств беспримесных ПУС и пористых углеродных наноструктур, допированных атомами калия.

К атомарным структурам можно применять формулы, предназначенные для исследования механических свойств материалов сплошной среды [7]. Это объясняется тем, что энергетический потенциал, описывающий взаимодействие между атомами, учитывает перекрытие электронных орбиталей, что свидетельствует о том, что пустот между атомами нет.

При исследовании беспримесных пористых углеродных наноструктур с разным размером нанопор были получены значения модуля Юнга, представленные в таблице 1. Исходя из внешнего вида ПУС, можно сделать вывод об ортотропности исследуемого объекта. В связи с этим, исследование проводилось в трех направлениях.

Таблица 1 – Значения модуля Юнга беспримесных ПУС

| | Плоскость | Размер пор, Å | | |
|----------------|-----------|---------------|-----------|------------|
| | | 2.7 – 5.5 | 6.2 – 7.3 | 8.5 – 14.9 |
| <i>E</i> , ТПа | XY | 2.8 | 0.9 | 0.5 |
| | YZ | 2.982 | 0.8987 | 0.5084 |
| | XZ | 1.474 | 0.891 | 0.3709 |

Средний размер пор составляет 4.1 Å, 6.75 Å, 11.7 Å, средний размер модуля Юнга – 2.42 ТПа, 0.9 ТПа, 0.46 ТПа. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что материал является ортотропным и величина модуля Юнга уменьшается при увеличении размера пор.

При исследовании ПУС с разным размером пор, допированных атомами калия, были получены результаты, представленные на рисунках 3-5.

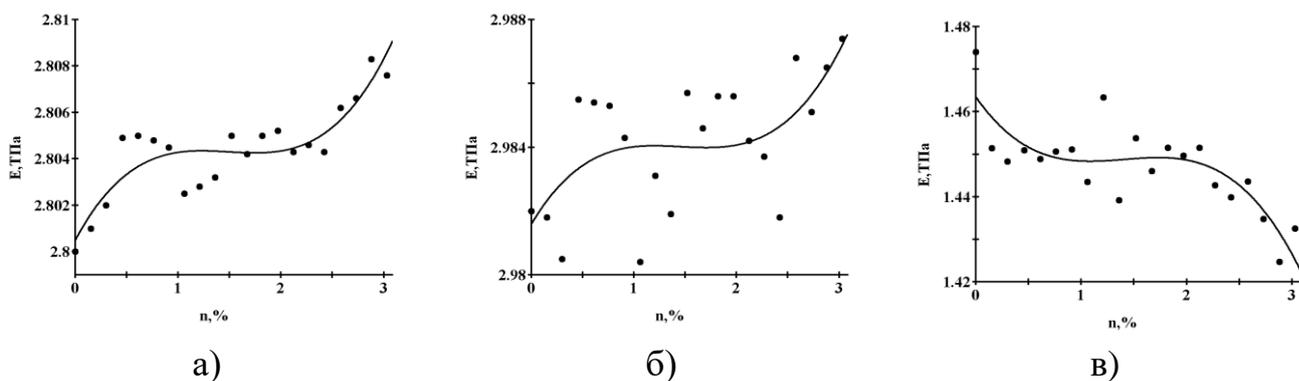


Рисунок 3 – Изменение модуля Юнга ПУС, допированной атомами калия (при увеличении концентрации атомов калия до 3.03%), с размером пор 2.7 – 5.5 Å в плоскости: а) XY; б) YZ; в) XZ

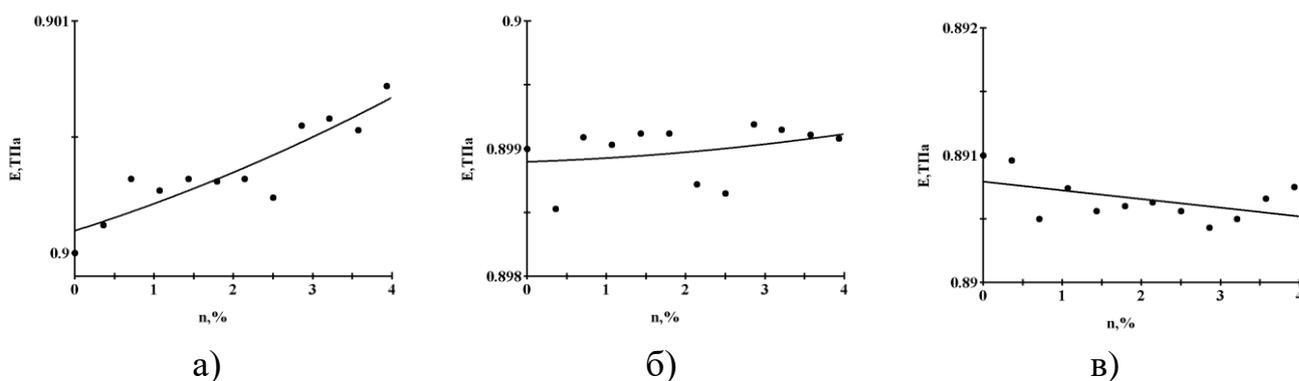


Рисунок 4 – Изменение модуля Юнга ПУС, допированной атомами калия (при увеличении концентрации атомов калия до 3.93%), с размером пор 6.2 – 7.3 Å в плоскости: а) XY; б) YZ; в) XZ

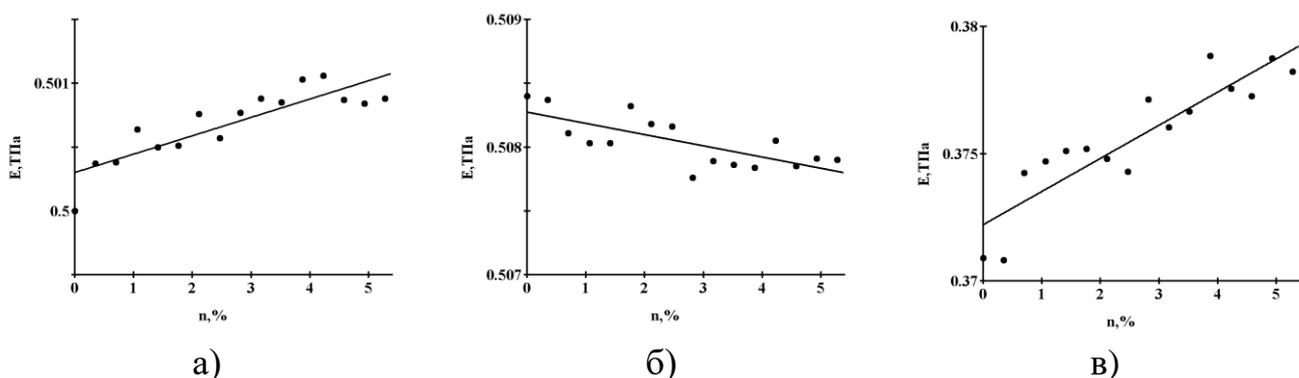


Рисунок 5 – Изменение модуля Юнга ПУС, допированной атомами калия (при увеличении концентрации атомов калия до 5.28%), с размером пор 8.5 – 14.9 Å в плоскости: а) XY; б) YZ; в) XZ

На рисунке 3 представлены графики изменения модуля Юнга для пористых углеродных наноструктур с наименьшим размером нанопор, допированных атомами калия. Видно, что модуль Юнга при увеличении

концентрации атомов калия увеличивается в плоскостях XY и YZ и значительно уменьшается в плоскости XZ. Это связано с тем, что при расположении атомов в плоскости параллельной оси растяжения модуль Юнга увеличивается, а при расположении атомов в плоскости перпендикулярной оси растяжения модуль Юнга уменьшается. В связи с тем, что в плоскости XZ наименьшая концентрация атомов калия 0.6%, а наибольшая концентрация атомов калия в плоскостях XY и YZ, которые являются перпендикулярными к оси растяжения, то на рисунке 3, в модуль Юнга уменьшается при увеличении концентрации атомов калия.

Из рисунка 4 видно, что для ПУС с размером нанопор 6.2 – 7.3 Å значения модуля Юнга остаются практически неизменным с увеличением концентрации атомов калия, в плоскостях XY и YZ наблюдается незначительное увеличение значений модуля Юнга, а в плоскости XZ наблюдается уменьшение значений модуля Юнга с увеличением концентрации атомов калия. Такое поведение объясняется тем, что в плоскостях XY и YZ находится большее число атомов калия (концентрация атомов калия в плоскости XY составляет 2.86%, в плоскости YZ – 0.71%), и до 1 % допирование структуры происходит именно вдоль этих плоскостей, поэтому при растяжении структур вдоль этих плоскостей модуль Юнга увеличивается, а при растяжении вдоль плоскости с перпендикулярным расположением наибольшего количества атомов калия наблюдается уменьшение значений модуля Юнга. Для данной структуры модуль Юнга меняется в пределах 0.9–0.901 ТПа в плоскости XY, ~0.899 ТПа в плоскости YZ и ~0.891 ТПа в плоскости XZ.

Для ПУС с наибольшим размером нанопор 8.5 – 14.9 Å значения модуля Юнга возрастают в плоскостях XY и XZ и уменьшаются в плоскости YZ. Это объясняется тем, что в плоскостях XY и XZ находится большее число атомов калия (концентрация атомов калия в плоскости XY составляет 2.11%, в плоскости XZ – 1.76%), которые являются перпендикулярными к оси растяжения, по сравнению с плоскостью YZ, в которой концентрация атомов

калия достигается 1.41%, поэтому в этой плоскости наблюдается уменьшение значения модуля Юнга. Для данной структуры модуль Юнга меняется в пределах 0.5-0.501 ТПа в плоскости XY, ~0.508 ТПа в плоскости YZ и ~0.375 ТПа в плоскости XZ.

В четвертом разделе третьей главы приводится сравнение ПУС, допированных атомами калия и атомами кислорода.

При добавлении атомов калия значение модуля Юнга остается практически неизменным, что совпадает с работой [6], а при добавлении атомов кислорода наблюдается значительное увеличение значения модуля Юнга.

Значение модуля Юнга ПУС, допированной атомами кислорода, с наименьшим размером пор в плоскости XY несколько выше и составляет ~2.94 ТПа по сравнению со значением модуля Юнга для ПУС, допированной атомами калия, которое составляет ~2.81 ТПа. В плоскости YZ для ПУС, допированной атомами калия, можно говорить о стабильном значении модуля Юнга, которое колеблется в пределах ~2.98-2.988 ТПа; для ПУС, допированной атомами кислорода, модуль Юнга изменяется от 2.98 ТПа до ~3.11 ТПа. В плоскости XZ наблюдается противоположный характер: значение модуля Юнга ПУС, допированной атомами кислорода, резко возрастает от ~1.46 до 1.63 ТПа в отличие от структуры с примесями калия, для которой модуль Юнга значительно уменьшался от ~1.47 до 1.42 ТПа.

В случае структур с размерами пор 6.2 – 7.3 Å и 8.5 – 14.9 Å характер графиков одинаковый, но для ПУС с примесями кислорода значение модуля Юнга изменяется больше. В связи с тем, что расстояние между атомами калия в структуре должно быть не меньше 4.6 Å, то образуется много пустот в ПУС и поэтому модуль Юнга остается практически неизменным.

Заключение

В данной работе впервые проведено теоретическое исследование модуля Юнга ПУС с плотностью 1.4 г/см³ в зависимости от изменения размера нанопор и при допировании их атомами калия, а также описана модернизация метода, использующего энергетический потенциал REBO.

Средние значения модуля Юнга для беспримесных ПУС с размером пор 2.7 – 5.5 Å составляет 2.42 ТПа, 6.2 – 7.3Å – 0.9 ТПа, 8.5 – 14.9Å – 0.46 ТПа. Из полученных результатов видно, что величина модуля упругости уменьшается при увеличении размера пор. Результаты для беспримесных ПУС согласуются с работой [8], где рассматривалась ПУС с плотностью 1.4 г/см³, в которой было большее число атомов углерода (1899) и соответственно больший размер ячейки (3 × 3 × 3 нм).

Для ПУС, допированных атомами калия, с наименьшим размером пор значение модуля Юнга изменяется в пределах от 2.8 до ~2.81 ТПа. Для ПУС, допированных атомами калия, с размерами нанопор 6.2 – 7.3 Å и 8.5 – 14.9 Å модуль Юнга остается практически неизменным и составляет 0.9-0.901 ТПа и 0.5-0.501 ТПа соответственно. Проведенное исследование показывает, что при добавлении атомов калия в ПУС с плотностью 1.4 г/см³ модуль Юнга изменяется незначительно, что говорит о стабильности данных структур при добавлении в них атомов калия.

При сравнении с ПУС, допированной атомами кислорода, выявлено, что при расположении атомов кислорода послойно внутри структуры величина модуля Юнга оказывается больше, чем значения модуля Юнга ПУС с примесями калия. Полученные результаты для ПУС, допированных атомами калия и кислорода, согласуются с результатами, которые были получены в работе [6], в которой исследовались электронные и эмиссионные свойства стеклоуглерода с плотностью 1.5 г/см³.

Среди современных углеродных наноматериалов стеклоуглерод показал наибольшую чувствительность работы выхода к функционализации атомами щелочных металлов [6]. Это обусловлено рядом причин, в том числе пористой структурой стеклоуглеродного материала. Благодаря такой структуре могут быть достигнуты более высокие значения максимальной концентрации атомов щелочных металлов по сравнению с углеродными нанотрубками. Таким образом, на основе допированного калием стеклоуглерода можно создать серию электронных устройств следующего поколения, которые

характеризуются высокой энергоэффективностью, стабильным режимом работы, небольшими размерами и длительным сроком службы.

Список использованных источников

- 1 Пат. 2116279 Российская Федерация. Способ получения открытопористого материала на основе стеклоуглерода / А. Е. Бузылев, В. Д. Давыдюк, А. Г. Орлов, М. Н. Щучкин. – Заявка № 96113502/03 от 05.07.1996 ; опубл. 27.07.1998.
- 2 Стеклоуглерод [Электронный ресурс] // Большая энциклопедия нефти и газа [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ngpedia.ru/id479492p1.html> (дата обращения: 18.02.2017). – Загл. с экрана. – Яз. рус.
- 3 Орехов, Н. Д. Молекулярно-динамическое моделирование плавления графита/ Н. Д. Орехов, В. В. Стегайлов // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52, № 2. – С. 220-228.
- 4 Теоретические методы исследования наноструктур / О. Е. Глухова [и др.] // Вестник СамГУ - Естественнонаучная серия. – 2012. – №9 (100). – С. 106-117.
- 5 Глухова, О. Е., Терентьев О. А. Программный продукт «Программа для моделирования наноструктур (Ring)»: свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2010612881. Зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 28.04.2010 г.
- 6 Glukhova, O. E. Electronic Properties of the Functionalized Porous Glass-like Carbon / O. E. Glukhova, M. M. Slepchenkov // J. Phys. Chem. – 2016. – Vol. 120 (31). – P. 17753-17758.
- 7 Слѣзкин, Н. А. Динамика вязкой несжимаемой жидкости / Н. А. Слѣзкин - М. : Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1955. – 521 с.
- 8 Колесникова, А. С. Зависимость механических свойств сорбентов от размеров нанопор / А. С. Колесникова // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, вып. 7. – С. 1311-1314.