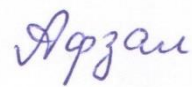


*На правах рукописи*



**Афзал Ася Мохаммадовна**

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ КЕРАМИКИ ИЗ КОМПОЗИТНЫХ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И  
ОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва, 2026 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель: **Трусова Елена Алексеевна**,  
кандидат химических наук  
с.н.с. лаборатории функциональной керамики, ИМЕТ РАН

Официальные  
оппоненты: **Самойлов Владимир Маркович**,  
доктор технических наук, профессор,  
главный научный сотрудник,  
АО «Научно-исследовательский институт конструкционных  
материалов на основе графита «НИИГрафит»-Росатом»

**Тарасовский Вадим Павлович**,  
кандидат технических наук,  
советник генерального директора по науке,  
ООО «НТЦ «Бакор»

Ведущая организация НИЦ «Курчатовский институт»

Защита диссертации состоится «08» апреля 2026 г. в 14:00 ч на заседании специализированного диссертационного совета 24.1.078.02 (Д 002.060.02), созданного на базе ФГБУН Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в технической библиотеке ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>. Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенные печатью) просьба отправлять по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Диссертационный совет 24.1.078.02 (Д 002.060.02). Копии отзывов в электронном виде направлять по e-mail: [andreev.imet.dis@mail.ru](mailto:andreev.imet.dis@mail.ru).

Автореферат разослан «    »                      202   г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат технических наук



Андреев В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы** обусловлена высокой востребованностью новых экономических материалов в энергетической и электронной промышленности (топливные элементы, солнечные батареи, суперконденсаторы, транзисторы, малоразмерная электроника, устройства для хранения данных, гибкие преобразователи энергии, наноструктурированные материалы для электродов литий-ионных аккумуляторов). При разработке материалов специального назначения с улучшенными эксплуатационными характеристиками (мелкозернистая керамика, стратегически важные материалы двойного назначения, термозащитные/электропроводящие/антикоррозионные покрытия) и материалов для химической промышленности (наноструктурированные (фото)катализаторы и их носители, газовые датчики, мембраны) является актуальным импортозамещение с использованием более экономичного по сравнению с благородными металлами оксидом циркония ( $ZrO_2$ ). Однако выбор оптимальных технологических режимов получения наноструктурированных порошков и мелкозернистой керамики часто осуществляется эмпирическим путем и направлен на решение конкретной практической задачи. Компактирование и спекание наноструктурированных композитных порошков требуют совершенно новых технологических подходов, основанных на результатах деформационных исследований и тщательном подборе режимов уплотнения и спекания.

**Степень разработанности темы исследования** в области создания функциональных мелкозернистых керамических материалов и композитных порошков, необходимых для их получения, можно охарактеризовать как находящуюся на стадии накопления экспериментальных данных. Известным методом Хаммерса удается получить окисленный или восстановленный окисленный графен, состав которых не имеет определенной формулы и вследствие присутствия кислородсодержащих групп не обладает протяженной  $sp^2$ -электронной системой, присущей бескислородному графену, а также содержит в своем составе большое количество дефектов. Этот метод, как известно, связан с использованием агрессивных и высокотоксичных реагентов и сбросом больших объемов промывных вод и токсичных газов, что существенно сказывается на себестоимости продукта. Другая проблема, тормозящая развитие производства графен-содержащей керамики, заключается в существовании двух серьезных ограничений: содержание графена в исходных порошках для керамики не должно превышать 2 масс.%, и его распределение в объеме материала должно быть равномерным, без формирования углеродной 3D фазы. Поэтому актуальной является задача разработки экономичного и экологически приемлемого метода получения бескислородного графена и использования его в синтезах композитных порошков без потерь.

**Цель работы:** создание научных основ экологически приемлемой и экономической технологии нано- и субмикронных композитных порошков широкого спектра назначения на основе бескислородного графена и  $ZrO_2$ , предназначенных для разработки новых мелкозернистых керамических материалов, востребованных в энергетике, микроэлектронике, промышленном катализе, в соответствии с программой импортозамещения.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи:**

- 1) разработка золь-гель синтеза нанопорошков  $ZrO_2$  с использованием N,N-диметилоктиламина (ДМОА), гексаметилентетрамина (ГМТА), моноэтаноламина (МЭА) в качестве стабилизаторов золей;
- 2) оптимизация составов реакционной смеси и режимов термообработки для получения нанопорошков  $ZrO_2$  заданной морфологии и фазового состава;
- 3) разработка условий получения листов бескислородного графена методом ультразвуковой (УЗ) эксфолиации с поверхности синтетического графита в коллоидах с использованием различных стабилизаторов суспензий: ДМОА, додециламина (ДДА), диметилформамида (ДМФА) и изопропанола;
- 4) разработка в двух модификациях способа получения гибридных структур графен- $ZrO_2$  – из Zr-содержащего золя и суспензии графена или из суспензий нано- $ZrO_2$  и графена;
- 5) полная характеристика синтезированных объектов с использованием комплекса инструментальных физических методов;
- 6) установление закономерностей в ряду «условия синтеза – структура – физико-химические свойства» на основании комплексного анализа полученных экспериментальных данных;
- 7) проведение спекания синтезированных наноструктурированных порошков с использованием методов горячего прессования, вакуумного и искрового плазменного спекания (ИПС);
- 8) определение роли листов графена в формировании физико-химических свойств и поведения композитных порошков при компактировании и спекании;
- 9) теоретическое обоснование предложенных механизмов формирования суспензий бескислородного графена, формирования и спекания гибридных структур, полученных с использованием обеих модификаций разработанного способа синтеза.

**Научная новизна** полученных результатов заключается в следующем:

- 1) впервые получены композитные порошки на основе нанокристаллического  $ZrO_2$  и бескислородного графена путем сочетания модифицированного золь-гель синтеза и сонохимии, что позволило решить проблему равномерного распределения 2D форм графена в структуре;
- 2) впервые синтезированы гибридные наноструктуры, представляющие собой ван-дер-ваальсовы системы, где бескислородный графен «защищен» от окисления и сохраняет

свою  $sp^2$ -электронную систему, обеспечивающую уникальные электронные свойства и в составе композитного материала;

- 3) впервые показано, что введение менее 1 масс.% графена в нанопорошок  $ZrO_2$  способствует снижению его уплотняемости почти в 2 раза благодаря упругости графеновых листов;
- 4) установлено, что нанокристаллический  $ZrO_2$ , сформированный на листах графена, по морфологии и фазовому составу отличается от  $ZrO_2$ , сформированного в объеме коллоида;
- 5) впервые показаны деформационные особенности наноструктурированных композитных порошков на основе  $ZrO_2$  и графена;
- 6) установлено, что графен способствует не только формированию мелкозернистой керамики с высокой однородностью состава на наноуровне, но и выполняет «защитную роль», способствуя сохранению нанокристалличности  $ZrO_2$  в ходе спекания;
- 7) впервые показано, что присутствие листов графена и способ их введения в нанопорошок оказывают влияние на энергию активации спекания  $ZrO_2$  и механизм массопереноса.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

- 1) разработаны основы отечественной импортозамещающей технологии получения облегченных и одновременно упрочненных керамических материалов на основе бескислородного графена и  $ZrO_2$ ;
- 2) разработанные наноструктурированные композитные порошки содержат листы бескислородного графена, сохраняющего уникальные электронные свойства, что выгодно отличает их от используемых порошков на основе окисленного и восстановленного окисленного графена;
- 3) предложенный способ решает проблему равномерного распределения графена в объеме графен-керамической гибридной структуры на наноуровне;
- 4) предложенный способ не требует использования сложного и дорогостоящего оборудования и является более экологически безопасным, так как не предполагает использования жестких окисляющих и токсичных реагентов, а отсутствие стадии промывки водой обеспечивает экономичность процесса в целом.

Результаты работы используются в специализированных организациях ООО «ГРАФЕНОКС» и ООО «СИЛУР»; получены 2 патента РФ.

**Положения, выносимые на защиту:** (1) способы получения наноструктурированных композитных порошков на основе  $ZrO_2$  и бескислородного графена с содержанием последнего менее 2 масс.%, представляющие собой сочетание золь-гель и сонохимического методов; (2) закономерности влияния состава (водно)органической фазы, используемой в процессе УЗ облучения графита, на морфологию графена; (3)

определение роли листов графена в процессе формирования гибридных наноструктур; (4) особенности морфологии и свойств субмикронных композитных порошков на основе  $ZrO_2$  и бескислородного графена; (5) закономерности влияния листов графена и способа их введения в нанопорошок  $ZrO_2$  на деформационные свойства, энергию активации и динамику спекания; (6) результаты консолидации синтезированных графен- $ZrO_2$  порошков и спекания их методами горячего прессования, вакуумного спекания и ИПС.

**Достоверность** полученных положений обеспечена высокой степенью воспроизводимости результатов синтезов и количественного анализа (97-98%), а также современным уровнем использованного аналитического оборудования.

**Личный вклад соискателя** заключается в сонохимическом получении суспензий графена, синтезе всех разработанных порошков, проведении испытаний деформационных свойств синтезированных порошков на таблетках, полученных на машине «Instron 5581», участии в комплексном анализе результатов инструментального исследования полученных объектов, подготовке рукописей публикаций и оформлении патентов, написании диссертации, в презентации полученных результатов на конференциях.

**Апробация результатов.** Полученные результаты доложены и обсуждены на The Fifth Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing», 2019 г. (Москва), II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов, 2019 г. (Троицк), XX International Sol-Gel Conference. The Next Generation, 2019 г. (Санкт-Петербург), XVIII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева», 2019 г. (Звенигород), XVII-XXII Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2020-2025 гг. (Москва), 12-ой, 15-ой и 17-ой международных конференциях «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 2020, 2023 и 2025 гг. (Троицк, Москва), LXX открытой международной студенческой научно-технической конференции «СНК-2020» в рамках 155-летия Московского политехнического университета, 2020 г. (Москва), Шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», 2020 г. (Москва), the 16th Sino-Russia Symposium on Advanced Material and Technologies, 2023 г. (Китай), VIII Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО», 2023 г. (Москва), IX и X Всероссийском молодежном научном форуме «Наука будущего – наука молодых», 2024 и 2025 гг. (Самара, Саратов), а также научно-технологическом семинаре «Перспективные керамические материалы и технология изделий из них», 2021 г., ФГБОУ ВО «Российский технологический

университет» (МИРЭА) (Москва); Всероссийском фестивале технических достижений «Техносреда», 2021 г. (Москва, ВДНХ).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00554\_a).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 46 научных публикациях, 2 статьях в журналах, индексируемых в RSCI, 7 – в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, приравненных к журналам категории K1 ВАК, и 2 патентах РФ (Индекс Хирша: WoS, Scopus – 4, РИНЦ – 3).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, включающего 231 ссылку. Диссертация изложена на 230 страницах, включает 28 таблиц, 130 рисунков, 13 формул и 3 приложения.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость результатов.

В главе 1 представлен анализ публикаций (1993-2025 гг.) по методам получения графена и порошков графен-ZrO<sub>2</sub>, являющихся актуальными полупродуктами для получения новых мелкозернистых керамических материалов и покрытий для энергетической и электронной промышленности, разработки материалов специального назначения с улучшенными эксплуатационными характеристиками и химической промышленности. Рассмотрены способы получения графена (жидкофазная эксфолиация, химический синтез, механическое отщепление, эпитаксиальный рост на подложках, пиролиз углеводородов, химическое газофазное осаждение, органический синтез, распаковка нанотрубок) и порошков графен-ZrO<sub>2</sub> (жидкофазные методы, механическое смешивание, газофазное осаждение, пропитка, электростатические взаимодействия). Рассмотрены особенности компактирования и спекания материалов на основе графена и ZrO<sub>2</sub>. Проанализировано влияние состава реакционной смеси, природы прекурсоров и условий синтеза, а также режима термообработки на структуру и фазовую чистоту композитных порошков графен-ZrO<sub>2</sub>. Особое внимание уделено формированию гибридных структур, режимам спекания порошков с целью получения керамики, знание которых является необходимым для создания новых технологических подходов. Рассмотрено влияние добавки графена на свойства керамических материалов, полученных из наноструктурированных композитных порошков, и оценены перспективы их использования.

В главе 2 описан разработанный способ синтеза наноструктурированных композитных порошков графен-ZrO<sub>2</sub> (содержание графена <2 масс.%), в основу которого положено сочетание золь-гель и сонохимической техник. Синтез гибридных наноструктур проводили двумя способами: из Zr-содержащего золя и суспензии графена или из

суспензий нанокристаллического  $ZrO_2$  и графена. Суспензии графена получали путем УЗ обработки графита (размер частиц 600-800 мкм, чистота 99,99%, содержание примесей в виде серы <9 ppm, и хлорид-ионов – <9 ppm) в (водно)органических средах, содержащих ДМОА, ДДА, ДМФА или изопропанол, в течение 15-180 мин. После облучения коллоид подвергали седиментации и ступенчатой декантации, в результате чего получали суспензии графена для дальнейшего использования. В качестве источника циркония использовали нитрат или хлорид цирконила в виде 0,05-0,30М растворов в деионизованной воде (ГОСТ Р 52501-2005). Для формирования и стабилизации золь использовали низкомолекулярные органические соединения (Ст): ДМОА, ГМТА и МЭА; ацетилацетон (AcAcH) использовали в качестве комплексообразователя; величины мольных отношений:  $Ст/Zr=1-2$ ,  $AcAcH/Zr=2,0$  или 4,8 (Таблица 1). Свежеприготовленный Zr-содержащий золь или суспензию нано- $ZrO_2$ , синтезированного золь-гель методом, в водно-спиртовой смеси смешивали с суспензией графена. Термообработку упаренных смешанных коллоидов проводили при 400 или 500°C в течение 1 ч. Выход  $ZrO_2$  составлял 99% по цирконию.

Таблица 1. Условия синтезов порошков графен- $ZrO_2$

Источник Zr	Стабилизатор золь (Ст)	Концентрация раствора соли, моль/л	Мольное отношение Ст/Zr	Мольное отношение AcAcH/Zr	Дисперсионная среда (графен)
Из Zr-содержащего золь и суспензий графена					
$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	ДМОА	0,05	2	4,8	ДМОА-вода
	ГМТА	0,3	1	2	Изопропанол-вода
	МЭА	0,1	1	–	
Из суспензий графена и нано- $ZrO_2$					
$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	ДМОА	0,05	2	4,8	ДМОА-вода
	ГМТА	0,3	1	2	Изопропанол-вода
	МЭА	0,1	1	–	
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	МЭА	0,1	1,5	–	ДМОА-вода
	МЭА	0,1	1,5	–	Изопропанол

Для характеристики синтезированных систем использованы: ПЭМ, дифракция электронов (SAED), ПЭМВР, спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (EELS), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS), динамическое рассеяние света (ДРС), ИК-Фурье спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), УФ-Вид. спектроскопия, диффузионная аэрозольная спектрометрия (ДАС), синхронный термический анализ с масс-спектрометрией, рентгеновская дифракция, элементный анализ, адсорбция-десорбция азота. Влияние листов графена на деформационные свойства и спекаемость  $ZrO_2$  исследовали с использованием машины «Instron 5581» и дилатометрии. Модельные керамические образцы из синтезированных порошков

получали горячим прессованием, вакуумным спеканием и ИПС. Исследование микроструктуры керамических образцов на сколе проводили с использованием РЭМ.

В главе 3 проведено обсуждение результатов, оно включает морфологические особенности полученного графена и порошков графен-ZrO<sub>2</sub>, особенности компактирования и спекания синтезированных композитных систем. Установлены и обоснованы эффективность использования ДМОА, ДДА, ДМФА и изопропанола для фиксации графеновых листов в (водно)органических средах. Показана возможность получения мелкозернистой керамики широкого спектра назначения из разработанных наноструктурированных композитных порошков. Продемонстрированы предпосылки создания отечественных инновационных технологий получения гибридных графен-керамических порошков, включающих приемы молекулярного дизайна.

### Морфологические особенности графена, полученного в различных жидких средах

Исследована морфология бескислородного графена, полученного УЗ облучением микронных частиц графита в изопропаноле, ДМФА или в водно-органических средах, содержащих ДМОА, ДДА, ДМФА, изопропанол. По данным ПЭМ и SAED (Рис. 1а-е и вставки соответственно), слои графена образовывали блоки различной толщины (5-7 нм) с линейными размерами от нескольких нм до нескольких мкм. По виду спектров КРС и EELS можно заключить, что О-содержащие группы на листах графена отсутствуют. Так, по данным спектроскопии КРС в полученном спектре присутствуют только полосы, характерные для бескислородного графена (Рис. 1ж), в случае EELS об этом свидетельствует чистая область 528-532 эВ (Рис. 1ж, вставка).

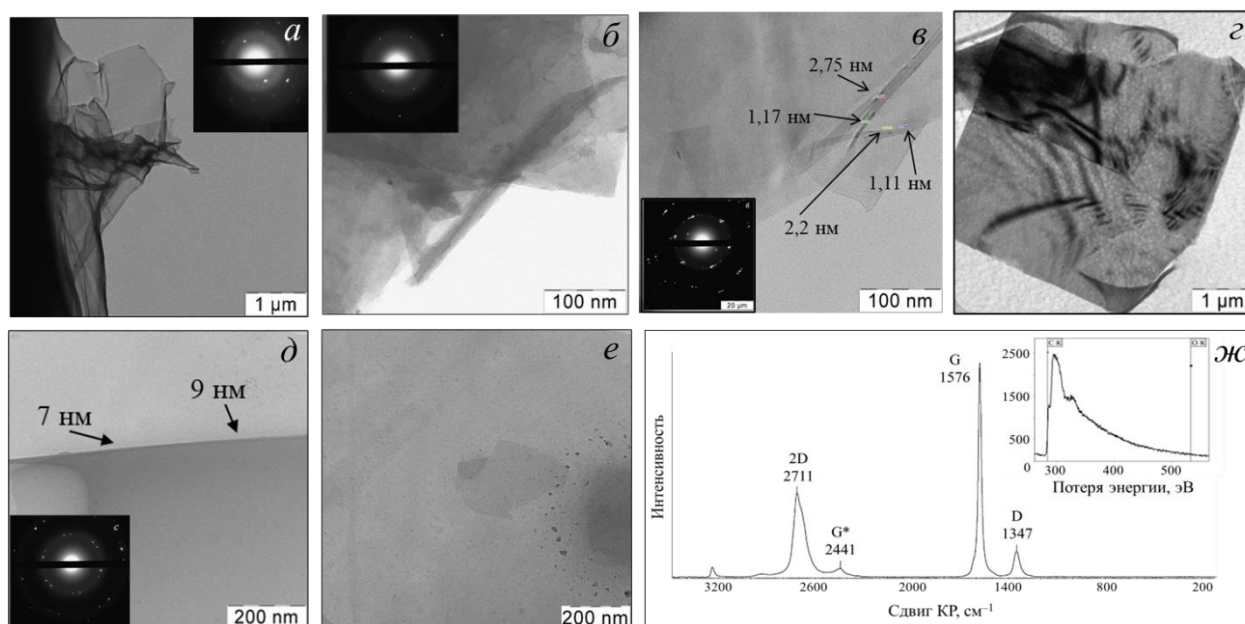


Рис. 1. Данные ПЭМ для графена, полученного в: смеси ДМОА-вода (а), спиртовом растворе ДДА (б), изопропаноле (в), смеси изопропанол-вода (г), ДМФА (д), смеси ДМФА-вода (е), а также спектроскопии КРС (ж) и EELS анализа графена (во вставке ж), данные SAED представлены во вставках а-в и д



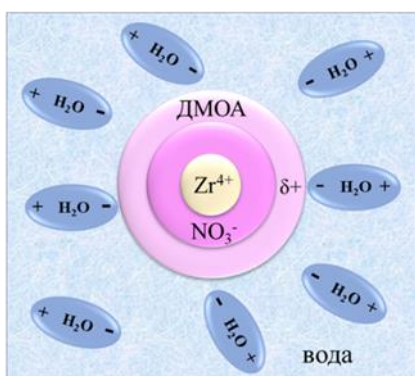


Рис. 3. Слоистая структура частиц Zr-золя

По результатам термического анализа на воздухе и в аргоне установлен ступенчатый характер термолиза ксерогеля. В области 300°C формируется промежуточный продукт, который проявляет более высокую термостабильность, чем исходный порошок. Общая потеря массы составляет 30%. На Рис. 3 представлена структура частиц Zr-золя, образованная электрическими слоями из лигандов, входивших в состав реакционной смеси.

Для изучения формирования композитных систем было проведено сравнительное исследование с использованием ПЭМ порошков, полученных при 340 (Рис. 4а,б) и 500°C (Рис. 4в,г). Порошок, полученный при 340°C, представлял собой слоистую систему, состоящую из листов графена, в которые дискретно инкорпорированы наночастицы интермедиата (Рис. 4б). Отчетливо видны края графеновых листов по периферии наноструктурированного агломерата с размерами более 600 нм (Рис. 4а). Размеры включений Zr-содержащих частиц в графене составляли 2-4 нм. Сравнение данных ПЭМ для аморфного ксерогеля и окристаллизованного продукта показывает, что при термообработке выше 340°C происходит укрупнение Zr-содержащих включений на графеновых листах (Рис. 4в). Данные SAED для гибридного порошка показывают наличие разноориентированных кристаллитов ZrO<sub>2</sub> и хаотично расположенных графеновых листов (Рис. 4г).

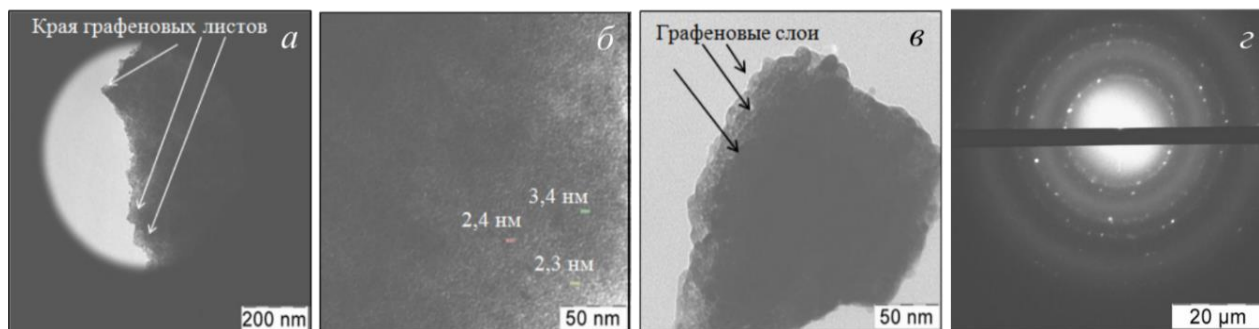


Рис. 4. Данные ПЭМ: для гибридного ксерогеля 340°C (а,б) и гибридного порошка 500°C (в), данные SAED (г)

По данным РФА, оксид циркония и в гибридном порошке, и в чистом виде представлен моноклинной (ICDD [PDF #78-078-1807]) и тетрагональной (ICDD [PDF #01-080-2155]) модификациями, а также нестехиометрическим тетрагональным ZrO<sub>1,99</sub> (ICDD [PDF #802155]) (Таблица 2). Однако в гибридном порошке доля последнего в 3,6 раза больше, чем в чистом оксиде, полученном в тех же условиях. По-видимому, листы графена, на которых происходит кристаллизация, частично «защищают» метастабильный нестехиометрический ZrO<sub>1,99</sub> от фазового перехода и укрупнения кристаллитов.

По данным ДАС, композитный порошок состоял в основном из агломератов с размерами до 200 нм; при этом его БЭТ-поверхность (58-60 м<sup>2</sup>/г) была в 1,5 раза больше по сравнению с БЭТ-поверхностью чистого nano-ZrO<sub>2</sub> (39-40 м<sup>2</sup>/г), полученного в тех же условиях.

Таблица 2. Данные РФА для порошков графен-ZrO<sub>2</sub> и nano-ZrO<sub>2</sub>, полученных из одного и того же золя с ДМОА,  $\bar{D}$  – средний размер кристаллитов

Модификация	Графен-ZrO <sub>2</sub>			Нано-ZrO <sub>2</sub>				
	Содержание, масс.%	$\bar{D}$ , нм	Параметры решетки, Å	Содержание, масс.%	$\bar{D}$ , нм	Параметры решетки, Å		
Моноклинный ZrO <sub>2</sub>	63	8	a	5,15	87	8	a	5,15
			b	5,19			b	5,19
			c	5,33			c	5,32
Тетрагональный ZrO <sub>2</sub>	8	6	a	3,62	5	14	a	3,60
			c	5,16			c	5,13
Тетрагональный ZrO <sub>1,99</sub>	29	8	a	9,56	8	8	a	9,54
			c	17,58			c	17,59

Исследован процесс формирования композитного порошка, когда в качестве стабилизатора золя и листов графена использовали разные соединения – ГМТА и изопропанол соответственно. На ПЭМ-изображении (Рис. 5) хорошо видны очертания листа графена, в который дискретно инкорпорированы кристаллиты ZrO<sub>2</sub> с размерами 7-10 нм. По результатам адсорбции-десорбции азота, порошок является мезопористым (размер пор 4-7 нм) и имеет БЭТ-поверхность 47-49 м<sup>2</sup>/г, БЭТ-поверхность nano-ZrO<sub>2</sub>, синтезированного из того же золя в тех же условиях, составляет 62-65 м<sup>2</sup>/г.

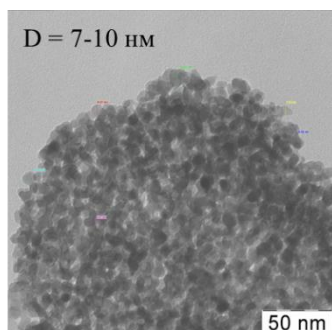


Рис. 5. Данные ПЭМ для порошка графен-ZrO<sub>2</sub> с содержанием углерода 0,706±0,002 масс.%;  $\bar{D}$  – диаметр кристаллитов ZrO<sub>2</sub>

По данным рентгеновской дифракции, ни 3D углеродной фазы, ни карбида циркония зафиксировано не было, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия с участием графена. Порошок состоял из тетрагональной (ICDD [PDF #24-1164]) и моноклинной (ICDD [PDF #05-0543]) модификаций. Элементный состав соответствовал брутто-формуле ZrO<sub>2</sub>, что свидетельствует об отсутствии частично восстановленного циркония и нестехиометрической фазы, как это наблюдалось в случае синтеза композитного порошка и nano-ZrO<sub>2</sub> с использованием ДМОА.

Установлено, что содержание графена в композитном порошке влияет на соотношение модификаций ZrO<sub>2</sub> в нем (Таблица 3). С увеличением содержания графена в коллоиде, где происходит взаимодействие графеновых листов с частицами золя, доля моноклинной фазы в формирующейся гибридной структуре уменьшается. Также наблюдается изменение дисперсности кристаллитов ZrO<sub>2</sub> на уровне тренда, от 10 до 8 нм, при увеличении содержания графена в реакционном коллоиде, а в дальнейшем и в

композитном продукте. Интересно, что графен по-разному влияет на образование моноклинной и тетрагональной модификаций. Так, при его участии в кристаллизации, параметры решетки тетрагональной фазы практически совпадают с соответствующими для нано-ZrO<sub>2</sub>. Однако параметры кристаллической решетки моноклинного ZrO<sub>2</sub> в большей степени подвержены влиянию графеновых листов, на которых происходит кристаллизация.

Таблица 3. Данные РФА для порошков графен-ZrO<sub>2</sub> с различным содержанием графена

Порошок	Модификация	Содержание, масс. %	$\bar{D}$ , нм	Параметры решетки, Å	
				a	b
Нано-ZrO <sub>2</sub>	Моноклинный (mP12)	18,3	9	a	5,1600
				b	5,1840
				c	5,3310
	Тетрагональный (tP6)	817	10	a	3,5945
				c	5,1738
Графен-ZrO <sub>2</sub> 0,706±0,002 масс.% C	Моноклинный (mP12)	16,0	9	a	5,1491
				b	5,2190
				c	5,2926
	Тетрагональный (tP6)	84,0	10	a	3,5953
				c	5,1738
Графен-ZrO <sub>2</sub> 1,190±0,005 масс.% C	Моноклинный (mP12)	14,6	8	a	5,1518
				b	5,2026
				c	5,3178
	Тетрагональный (tP6)	85,4	9	a	3,5960
				c	5,1764
Графен-ZrO <sub>2</sub> 1,840±0,040 масс.% C	Моноклинный (mP12)	9,1	8	a	5,1700
				b	5,2300
				c	5,3400
	Тетрагональный (tP6)	90,9	8	a	3,5973
				c	5,1806
ZrO <sub>2</sub> *	Моноклинный (mP12)	-	-	a	5,17
				b	5,23
				c	5,34
	Тетрагональный (tP6)	-	-	a	3,59
				c	5,19

\*Abriata J.P. et al. Bull. alloy phase diag., 1986, 7, 2, p. 116.

На Рис. 6 представлены данные ПЭМВР для композитных порошков с различным содержанием графена, полученных из Zr-содержащего золя с МЭА и суспензии графена в смеси изопропанол-вода. Они показывают, что регулярная электронная структура листа бескислородного графена проявляется в расположении и ориентации кристаллитов ZrO<sub>2</sub>, формирующихся на нем в результате сорбции частиц Zr-содержащего золя. Квадратом обозначена область, в которой под прозрачным листом графена просматриваются регулярно расположенные округлые кристаллиты ZrO<sub>2</sub> (гексагон). По-видимому, золь→гель переход и кристаллизация ZrO<sub>2</sub> протекают на листе графена под контролем зон Бриллюэна. Овалом выделена четко видимая область кристаллической решетки ZrO<sub>2</sub>. Хорошо видно, что графен в гибридной структуре представлен прозрачными листами малой слойности, о чем свидетельствует муар. Данные SAED указывают на наличие поликристаллической структуры ZrO<sub>2</sub> и отдельных малослойных графеновых листов (Рис. 6, вставка).

По данным РФА (Таблица 4), все порошки состояли из тетрагонального  $ZrO_2$ , 3D-углеродная фаза не наблюдалась. Анализ таблицы показывает, что при кристаллизации  $ZrO_2$  на листах графена его дисперсность значительно выше, чем у nano- $ZrO_2$ ; при этом наблюдается повышенная дефектность его кристаллической решетки. Установленные эффекты усиливаются по мере повышения содержания графена в композитном порошке. Это означает, что в коллоиде при повышении вероятности контакта частиц золя с листами бескислородного графена увеличивается количество центров кристаллизации на поверхности последнего. Как известно, чем меньше размер нанокристаллов, особенно при размерах  $\leq 10$  нм, тем больше искажена их форма, становясь более округлой, что подтверждается данными ПЭМВР (Рис. 6).

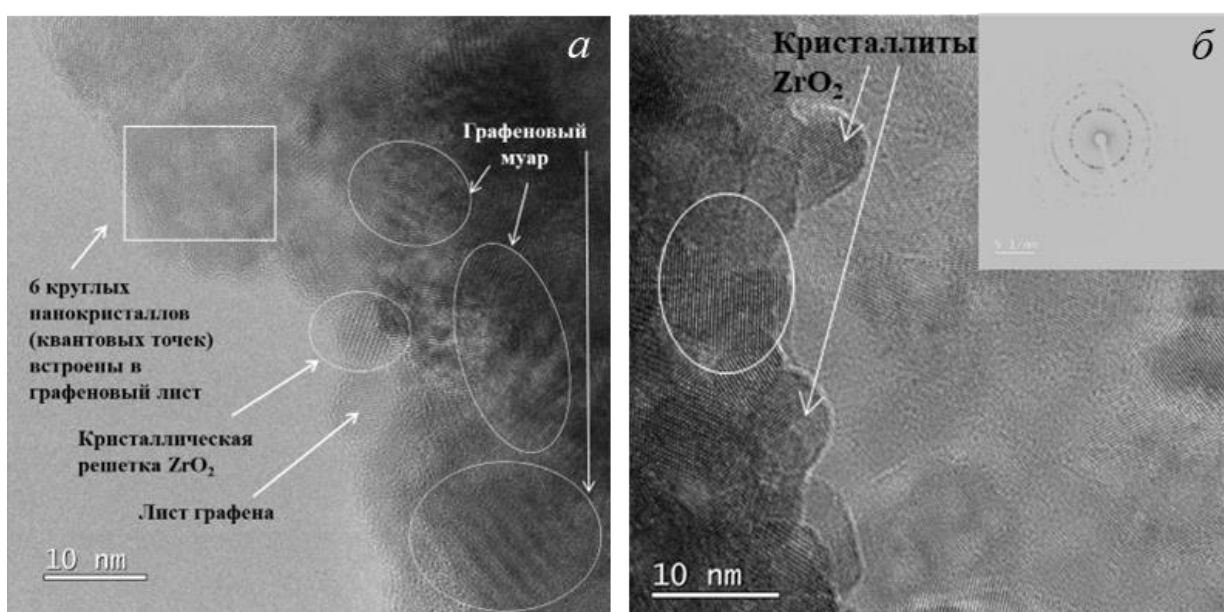


Рис. 6. ПЭМВР для порошков графен- $ZrO_2$  с содержанием углерода  $1,74 \pm 0,03$  (а) и  $1,99 \pm 0,04$  масс. % (б), SAED во вставке

Таблица 4. Данные РФА для порошков графен- $ZrO_2$  с различным содержанием графена

Содержание графена, масс. %	$\bar{D}$ , нм	Параметры решетки, Å		Доля микродеформаций, %
		a	c	
0	16,0	3,593	5,178	$0,182 \pm 0,002$
$0,69 \pm 0,05$	9,4	3,599	5,151	$0,182 \pm 0,006$
$1,74 \pm 0,03$	8,5	3,597	5,172	$0,194 \pm 0,006$
$1,99 \pm 0,04$	8,2	3,599	5,171	$0,192 \pm 0,032$

### Получение композитных порошков из суспензий nano- $ZrO_2$ и бескислородного графена

По данным РФА, синтезированный нанокристаллический  $ZrO_2$ , который в дальнейшем использовали для получения композитных порошков, был представлен моноклинной и тетрагональной модификациями со средним размером кристаллитов 9 и 10 нм соответственно (Таблица 5). По данным ПЭМ, порошок состоял из агломератов с размерами 100-300 нм, образованных кристаллитами с размерами 8-13 нм (Рис. 7а), что согласуется с данными РФА. Агломераты, состоящие из нанокристаллов, имели

мезопористую структуру с размерами пор 3-4 нм (Рис. 7б). БЭТ-поверхность нанопорошка составляла 53 м<sup>2</sup>/г. По данным ДАС, средний размер частиц в порошках составлял 30 нм, что свидетельствует о наличии в них агломератов, состоящих из 2-4 кристаллитов.

Таблица 5. Данные рентгеновской дифракции для nano-ZrO<sub>2</sub>

	Сод., масс. %	$\bar{D}$ , нм	Параметры решетки, Å
mP12	54	9	a = 5,15
			b = 5,20
			c = 5,32
tP6	46	10	a = 3,60
			c = 5,15

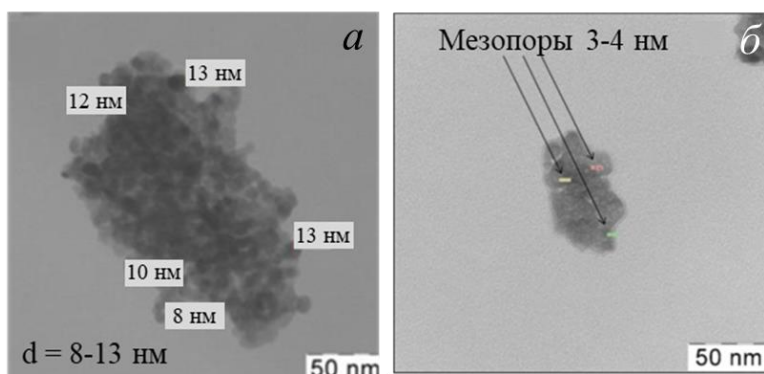


Рис. 7. Данные ПЭМ для nano-ZrO<sub>2</sub>

На ПЭМ-изображении композитного порошка, полученного с использованием суспензий nano-ZrO<sub>2</sub> в смеси изопропанол-вода и графена в изопропанол, хорошо различимы два вида частиц: полупрозрачные листы графена (плоские и скрученные) и агломераты с размерами менее 100 нм, состоящие из нанокристаллов ZrO<sub>2</sub> с размерами не более 10 нм (Рис. 8а,б). Картина дифракции электронов представляет собой суперпозицию группы рефлексов, соответствующих решетке ZrO<sub>2</sub>, и рефлексов, обусловленных множественными листами графена с низкой слоистостью, смещенных друг относительно друга на различные углы (Рис. 8а, вставка). На темнопольном изображении (Рис. 8в) видно, что кристаллиты ZrO<sub>2</sub> распределены дискретно на листах графена, состоящих из 1-2 слоев, о чем свидетельствует муар.

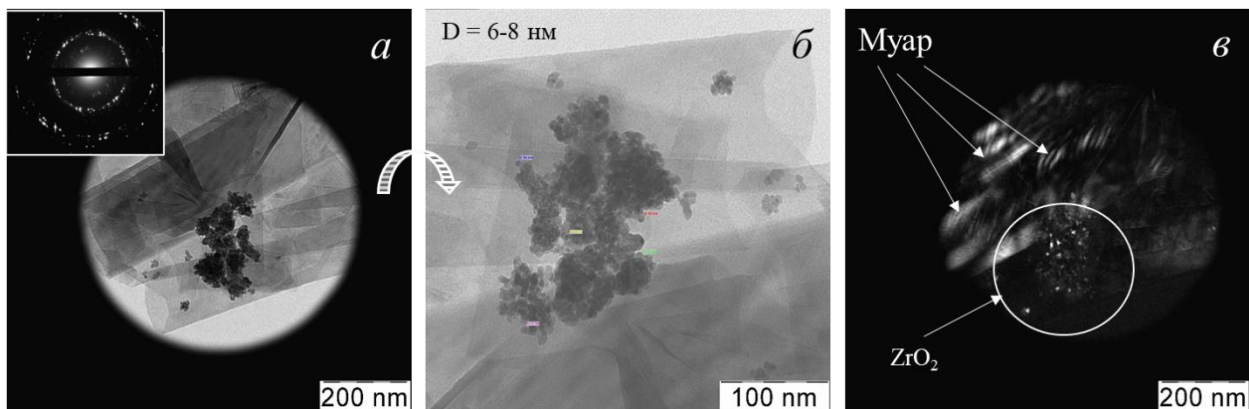


Рис. 8. Данные ПЭМ для порошка графен-ZrO<sub>2</sub> с содержанием углерода 0,635±0,007 масс. %: светлопольные изображения (а, б) и данные SAED (вставка), темнопольное изображение агломерата ZrO<sub>2</sub> (отмечен окружностью) между листами графена (в)

На примере порошка, полученного из суспензий nano-ZrO<sub>2</sub> в смеси этанол-вода и графена в эмульсии ДМОА-вода, исследовано влияние продолжительности УЗ эксфолиации на его морфологию. В синтезе были использованы два вида графеновых суспензий, полученных при 1- и 2-часовом УЗ облучении графита. Содержание углерода в синтезированных

порошках составило 3,6 и 7,7 масс.% соответственно (Рис. 9а,б). Увеличение продолжительности эксфолиации приводило к получению более крупных графеновых листов, и наряду с 2D появлялась 3D форма, о чём свидетельствует наличие графеновой платформы в композитном порошке, полученном из графеновой суспензии после 2-х-часовой эксфолиации (Рис. 9б). На дифрактограмме этого образца наблюдаются рефлексы, соответствующие фазе нестехиометричного оксида циркония  $ZrO_{1,99}$ , и следы турбостратного графена (Рис. 9в). По данным адсорбции-десорбции азота, БЭТ-поверхность  $ZrO_2$  в композитном порошке составляла  $63 \text{ м}^2/\text{г}$ .

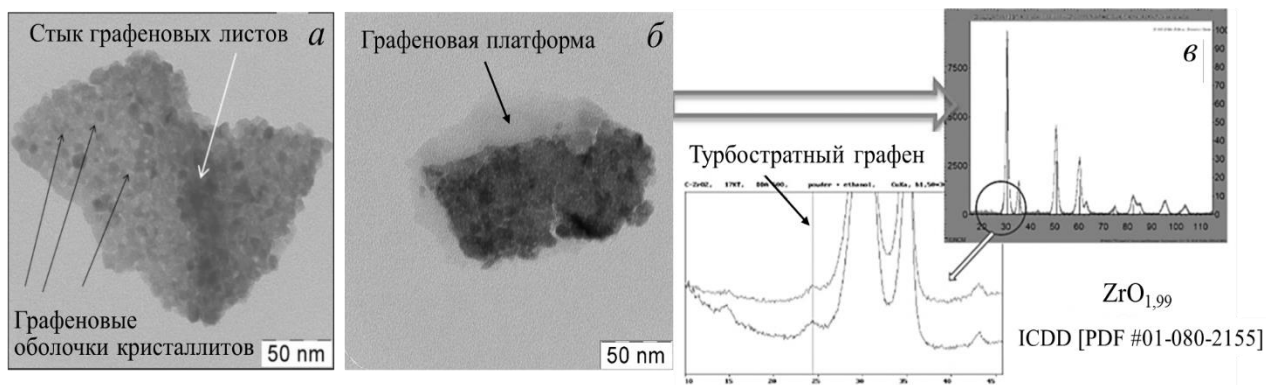


Рис. 9. Данные ПЭМ для порошка графен- $ZrO_2$  с содержанием углерода 3,6 масс.% (а), данные ПЭМ (б) и дифрактограмма (в) для аналога с содержанием углерода 7,7 масс.%

### Механизмы формирования гибридных наноструктур

На основании результатов комплексного исследования нами предложены механизмы формирования гибридных структур для двух описанных способов получения. При соединении  $Zr$ -содержащего золя и суспензии графена частицы золя дискретно распределяются между листами графена, которые создают систему своеобразных нанореакторов, где происходит золь→гель переход на листах графена. При последующей термообработке поверхностный органо-неорганический комплекс разрушается, и кристаллизация  $ZrO_2$  происходит непосредственно на листах графена (Рис. 10а).

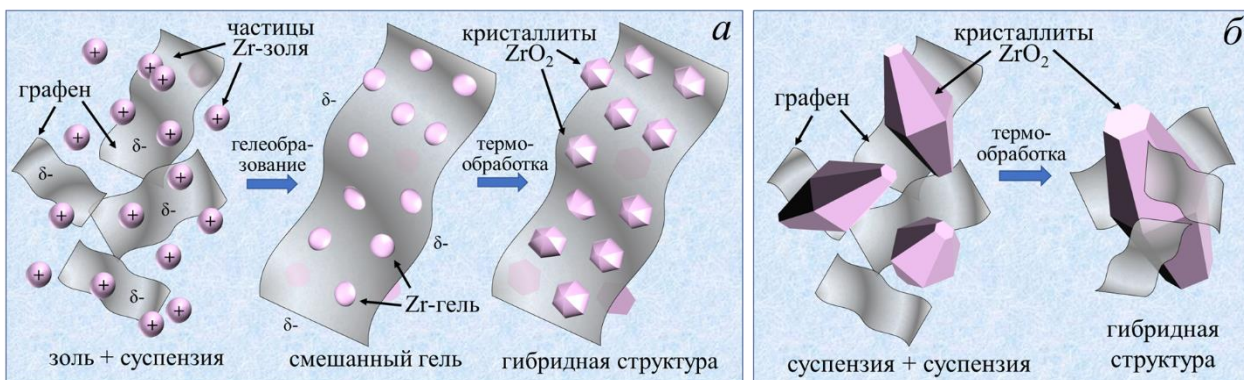


Рис. 10. Механизмы формирования гибридных структур графен- $ZrO_2$  из  $Zr$ -содержащего золя и суспензии графена (а) и суспензий нано- $ZrO_2$  и графена (б)

При смешивании суспензий nano-ZrO<sub>2</sub> и графена листы графена прикрепляются к кристаллитам оксида металла. В ходе последующей термообработки удаляется жидкая фаза, и формируются композитные агломераты (Рис. 10б). Как показано ранее [Trusova E.A. et al. Diam. Relat. Mater., 85, 2018, p. 23], химических связей между графеном и металл-оксидом не возникает, что свидетельствует о ван-дер-ваальсовом взаимодействии компонентов в гибридной структуре. В результате графен сохраняет свои электронные свойства, будучи зафиксированным в структуре гибрида без деформации sp<sup>2</sup>-электронной системы.

### Деформационные особенности композитных наноструктурированных порошков

Поскольку разработанные композитные порошки предназначены для спекания керамики, было проведено сравнительное исследование уплотняемости образцов, полученных из Zr-золя и из nano-ZrO<sub>2</sub>. Анализ реологических данных показывает, что уплотняемость композитных порошков независимо от способа получения, затруднена по сравнению с уплотняемостью порошка nano-ZrO<sub>2</sub>, по-видимому, по причине низкой эластичности графеновых листов. Это проявляется в области упругопластической деформации, когда происходят оптимизация распределения частиц в объеме образца и уплотнение за счет аккомодации и деформации частиц (Рис. 11а,б).

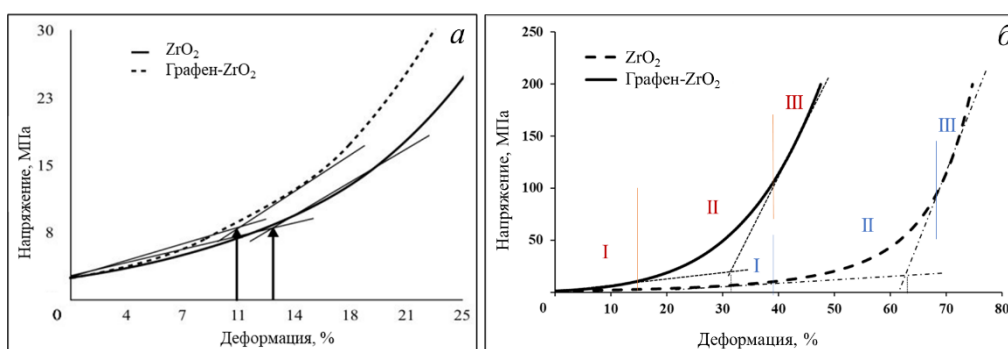


Рис. 11. Зависимости «напряжение-деформация» для графен-ZrO<sub>2</sub> композитных порошков, полученных из Zr-золя (а) и из nano-ZrO<sub>2</sub> (б), и их сравнение с кривыми для nano-ZrO<sub>2</sub>

### Дилатометрическое исследование синтезированных композитных порошков

Для установления оптимальных параметров процесса спекания проведено сравнительное дилатометрическое исследование композитных порошков и nano-ZrO<sub>2</sub>. Анализ результатов (Таблица 6) показывает, что динамика спекания композитных порошков отличается от динамики спекания чистого ZrO<sub>2</sub>, по-видимому, благодаря присутствию листов графена в структуре материала, при этом существенное значение имеет способ синтеза. В случае получения порошка из золя, когда происходит кристаллизация ZrO<sub>2</sub> на листах графена, возникают условия для формирования большего количества дефектов в его кристаллической решетке, что приводит к повышенной чувствительности к нагреву и лабильности решетки.

Таблица 6. Результаты dilatометрического исследования синтезированных порошков

	Термическое расширение на начальном этапе, %	Т-ра начала спекания, °С	Т-ра фазового перехода, °С	Полная усадка, %	Максимальная скорость усадки, %/мин
Графен-ZrO <sub>2</sub> (из nano-ZrO <sub>2</sub> )	1,21	614	1178	24,0	0,85
Графен-ZrO <sub>2</sub> (из Zr-золя)	2,59	584	1117	8,50	0,35
Нано-ZrO <sub>2</sub>	2,06	595	1165	9,25	0,38

В случае получения композитного порошка из суспензии nano-ZrO<sub>2</sub> графеновые листы сдерживают расширение агломератов ZrO<sub>2</sub>, частично предотвращая разупорядочение поверхностных монослоев кристаллитов ZrO<sub>2</sub>, предшествующее спеканию. Графеновые листы снижают скорость поверхностной диффузии атомов, образующих эти кристаллиты, на начальной и средней стадиях спекания до 1000°С.

### Механизмы спекания синтезированных наносистем

На основании анализа dilatометрических данных, а также по результатам кинетического расчета, показано влияние графена на динамику спекания nano-ZrO<sub>2</sub> и механизм массопереноса в этом процессе. Предложены возможные механизмы спекания чистого nano-ZrO<sub>2</sub> (Рис. 12а) и наноструктурированных графен-содержащих порошков на его основе (Рис. 12б, Таблица 7).

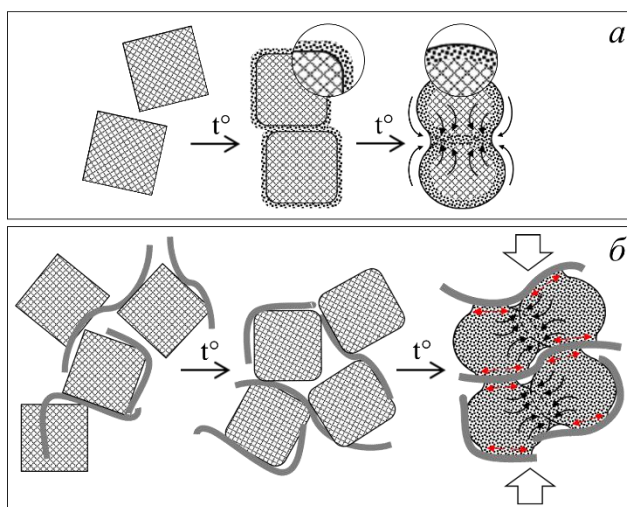


Рис. 12. Возможные механизмы спекания: чистого nano-ZrO<sub>2</sub> (а), порошка графен-ZrO<sub>2</sub> (б)

Таблица 7. Параметры и механизмы спекания nano-ZrO<sub>2</sub> и графен-содержащих порошков на его основе

	Порядок реакции, n	Энергия активации спекания, Q, кДж/моль	Механизм спекания (основные стадии)
Нано-ZrO <sub>2</sub>	1,87	176	Вязкое течение
Графен-ZrO <sub>2</sub> (из nano-ZrO <sub>2</sub> )	0,39	382	Смешанный механизм с преобладанием диффузии по границам зерен
Графен-ZrO <sub>2</sub> (из Zr-золя)	2,09	229	Вязкое течение

По-видимому, графен частично стабилизирует структуру ZrO<sub>2</sub> и препятствует разупорядочению поверхностных монослоев нанокристаллов ZrO<sub>2</sub> и их предплавлению, предшествующим спеканию, что приводит к повышению энергии активации спекания композитного порошка. В присутствии листов графена в структуре гибрида, полученного из суспензии nano-ZrO<sub>2</sub>, его спекание происходит через стадию зернограничной диффузии в отличие от спекания чистого оксида металла, протекающего через вязкое течение; в случае спекания композитного порошка из золя массоперенос происходит посредством также вязкого течения (Таблица 7).

## Получение модельных керамических образцов и исследование влияния листов графена на их микроструктуру

### *Горячее прессование*

Результаты dilatометрического исследования были использованы для разработки режимов горячего прессования модельных малоразмерных блоков. Сравнение их микроструктуры показало, что в случае образца, полученного из композитного порошка из золя с содержанием углерода 0,8 масс.%, размер зерен не превышал 1 мкм, тогда как в керамике из nano-ZrO<sub>2</sub> наблюдался большой разброс по размерам зерен: от 0,5 до нескольких мкм (Рис. 13а,б). В керамике из композитного порошка преобладали зерна с размерами менее 0,4 мкм, а в керамике из nano-ZrO<sub>2</sub> большинство зерен имели размеры более 5 мкм. По данным рентгеновской дифракции, в обоих образцах наблюдался только моноклинный бадделеит ( $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>), средний размер кристаллитов которого в керамике из nano-ZrO<sub>2</sub> составлял 95 нм, а в аналоге из композитного порошка – 70 нм. Таким образом было подтверждено, что ZrO<sub>2</sub> в составе керамики сохраняет нанокристаллическую структуру, по-видимому, благодаря «защитной» роли графеновых листов. Керамика из порошка, синтезированного из суспензии nano-ZrO<sub>2</sub> с содержанием углерода 0,6 масс.%, так же, как и керамика из аналога, синтезированного из золя, достаточно однородна, однако отличалась от нее бóльшими размерами зерен, до 5 мкм, и наличием значительного количества пор (Рис. 13в). Содержание углерода, по данным элементного анализа, в спеченной керамике составляло менее 0,01 масс.%.

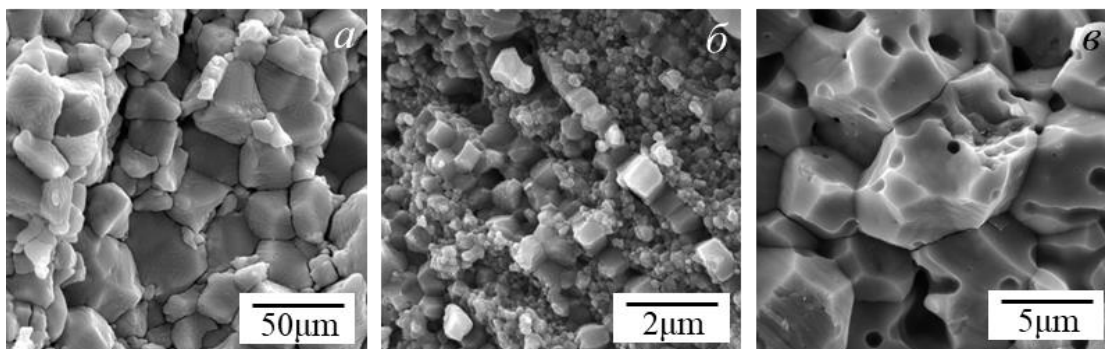


Рис. 13. Данные РЭМ для керамических образцов, спеченных из nano-ZrO<sub>2</sub> (а), порошков графен-ZrO<sub>2</sub>, синтезированных из золя (б) и суспензии nano-ZrO<sub>2</sub> (в)

### *Вакуумное спекание*

Исследовано влияние содержания графена в исходном композитном порошке на микроструктуру керамики, спеченной в вакууме. Для этого использованы порошки с содержанием углерода 0,331-1,605 масс.%, синтезированные из золя, и порошки с содержанием углерода 0,374-1,341 масс.%, синтезированные из nano-ZrO<sub>2</sub>. По данным РЭМ, в керамических образцах, спеченных из композитного порошка с содержанием графена 0,822±0,001 масс.%, синтезированного из Zr-золя, размер зерна составляет

преимущественно 1-2 мкм (Рис. 14а). Зерна выглядят оплавленными, тройные стыки хорошо различимы, однако межзеренная граница сформирована не во всех случаях стыковки зерен. В образце, полученном из композитного порошка с бóльшим содержанием графена ( $1,605 \pm 0,003$  масс.%), наблюдаются также более мелкие зерна округлой формы, с размерами на порядок меньше, чем основные, а также слоистые зерна, с толщиной слоев около 30 нм (Рис. 14б). По данным РФА, в случае более высокого содержания графена наблюдалась дефектность  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> на 10 отн.% выше, при этом размеры кристаллитов в этой керамике различались кратно: 104 и 226 нм, относительная плотность составила 83,1 и 80,4% соответственно.

Керамика, полученная из композитных порошков из нано-ZrO<sub>2</sub> схожа с аналогами из композитных порошков из золя; наблюдаемая толщина слоев в гранулах составляет 20-40 нм, по краям все слои оплавлены (Рис. 14в,г). Сравнение данных РЭМ для образцов, полученных из порошков с разным содержанием углерода ( $1,05 \pm 0,01$  и  $1,341 \pm 0,019$  масс.%), показывает, что низкоплотная керамика, спеченная из первого (Рис. 14в), состоит из пакетов пластин толщиной 30-40 нм и размерами поверхностей 0,4-2,0 мкм. При увеличении содержания графена в исходном порошке на треть микроструктура спеченной керамики изменяется: помимо пластин, уложенных стопками (на Рис. 14г указаны стрелками) появляется большое количество округлых оплавленных плохо спеченных гранул с размерами 100-500 нм. Во всех керамических образцах наблюдается высокая открытая пористость. Для керамических образцов, полученных путем спекания композитных порошков из нано-ZrO<sub>2</sub> с содержанием графена  $1,05 \pm 0,01$  и  $1,341 \pm 0,019$  масс.%, относительная плотность составила 73,8 и 68,7% соответственно. По данным элементного анализа, содержание углерода в полученной керамике составляло 0,023-0,033 масс.%.

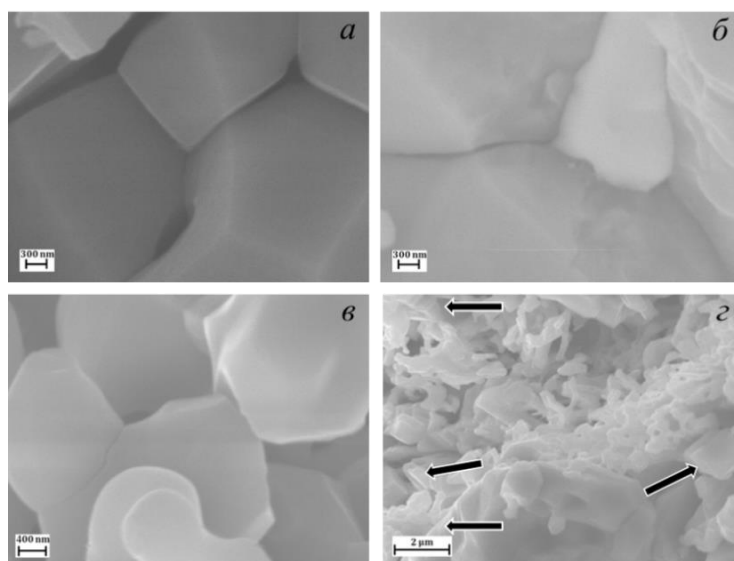


Рис. 14. Данные РЭМ для керамических образцов, спеченных из композитных порошков с содержанием графена  $0,822 \pm 0,001$  (а) и  $1,605 \pm 0,003$  (б) масс.% из Zr-золя и из порошка с содержанием графена  $1,05 \pm 0,01$  (в) и  $1,341 \pm 0,019$  (г) масс.% из нано-ZrO<sub>2</sub>

### *Искровое плазменное спекание*

Микроструктура модельных керамических образцов, полученных методом ИПС, исследована с помощью РЭМ. В качестве исходных использованы нано-ZrO<sub>2</sub> и наноструктурированные композитные порошки, синтезированные из него и из Zr-золя с содержанием графена 0,6 и 0,5 масс.% соответственно (Рис. 15а-в). В керамике из нано-ZrO<sub>2</sub> наблюдался широкий разброс по размерам зерен 4-16 (6-10) мкм (Рис. 15а). В целом керамика получилась достаточно однородной и состояла из слоистых зерен с толщиной слоев 0,6-1,5 мкм; при этом к отличительным признакам можно отнести отсутствие преобладающей ориентации зерен пластинчатой структуры. Керамика из композитного порошка с содержанием графена 0,6 масс.% (Рис. 15б) выглядит более однородной, чем образец на Рис. 15а; отчетливо видны тройные стыки. При получении скола разрушение структуры происходило по границам зерен, механизм роста которых, по-видимому, носил послойный характер. Размеры зерен составляют 7-20 (10-15) мкм, и состоят зерна из регулярно упакованных пластов толщиной не более 1 (0,8-0,9) мкм. Относительная плотность полученной керамики достигала 98,0%. Для керамического образца, спеченного из порошка с содержанием графена 0,5 масс.%, также наблюдается пластинчатая структура зерен (Рис. 15в). Однако в данном случае размер зерна составляет 2-10 (3-5) мкм, и материал выглядит достаточно однородным. Наблюдаются глубокие рельефные межзеренные границы и слабое спекание по ним. На поверхности округлых зерен присутствуют мелкие округлые гранулы ZrO<sub>2</sub>, а также наблюдаются кристаллиты кубической формы. Особенностью полученной керамики является преимущественная ориентация зерен, определяющаяся, по-видимому, присутствием листов графена, на которых были изначально фиксированы кристаллиты ZrO<sub>2</sub>. По данным РФА, во всех образцах наблюдался только  $\alpha$ -ZrO<sub>2</sub>, со средним размером кристаллитов 1 мкм. По данным элементного анализа, содержание углерода в спеченной керамике составляло менее 0,01 масс.%.

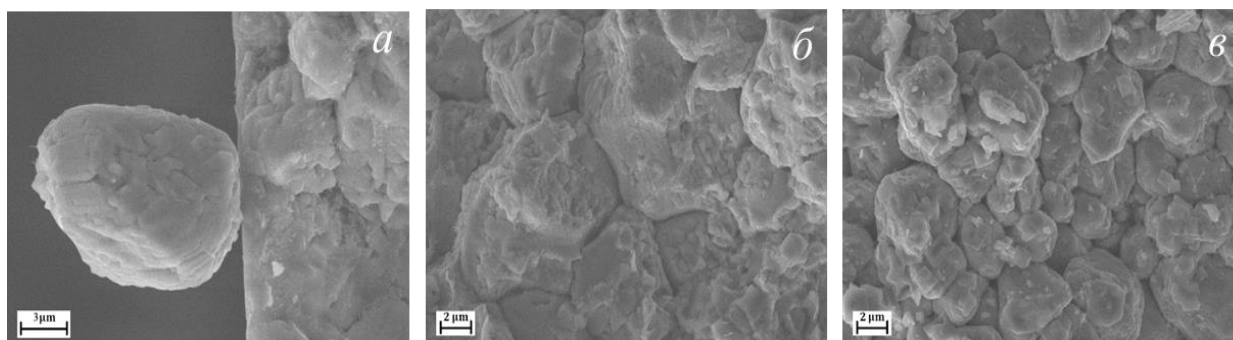


Рис. 15. Данные РЭМ для керамических образцов, спеченных из нано-ZrO<sub>2</sub> (а) и композитных порошков, полученных из нано-ZrO<sub>2</sub> (б) и Zr-золя (в)

## **Перспективы использования разработанной технологии наноструктурированных композитных порошков на основе бескислородного графена и $ZrO_2$**

Ценность полученных результатов заключается в том, что они ориентированы на создание научно обоснованного способа получения широкого спектра современных керамических материалов, востребованных в химической, энергетической и электронной промышленности, приемлемого для технологического воплощения в условиях отечественного производства и не требующего сложного и дорогостоящего оборудования. Анализ результатов серии опытов с использованием реакции окисления СО на порошке графен- $ZrO_2$  в качестве модельной позволил предположить, что листы бескислородного графена на поверхности нанокристаллов  $ZrO_2$  (менее 1 масс.%) способствуют повышению скорости обменных процессов на них. Это позволяет рассматривать разработанные композитные порошки графен- $ZrO_2$  как перспективные исходные для получения материалов для электротехнических устройств (накопители энергии, электрохимические конденсаторы, Li-ионные батареи для слаботочных приборов) и катализаторов.

### **ВЫВОДЫ**

- 1) Разработан способ получения наноструктурированных композитных порошков на основе  $ZrO_2$  и бескислородного графена с содержанием последнего до 2,0 масс.% (условие, при котором углерод не образует примесной 3D фазы) из свежеприготовленного Zr-содержащего золя или суспензии нанопорошка  $ZrO_2$ .
- 2) Установлено определяющее влияние органической среды (ДМОА, ДДА, ДМФА и изопропанола) и присутствия в ней воды на слойность и размеры листов графена при УЗ обработке графита.
- 3) Предложены возможные схемы механизмов формирования суспензий бескислородного графена, получаемого сонохимическим методом в различных (водно)органических средах.
- 4) Показано, что разработанные композитные порошки имеют регулярную структуру и состоят из нанокристаллов  $ZrO_2$  с размерами 6-14 нм, инкорпорированных в листы графена толщиной 5-7 нм с линейными размерами от нескольких нм до нескольких мкм.
- 5) Установлено, что при синтезе разработанным способом листы графена играют роль структурирующего агента в процессе формирования Zr-содержащего геля и текстурирующего компонента при последующем образовании композитной наноструктуры; установлено влияние листов графена и их доли в реакционной смеси на морфологию и физико-химические свойства наноструктурированных порошковых систем; предложены схемы механизмов формирования гибридных наноструктур.
- 6) Установлено, что введение графена в нанопорошок  $ZrO_2$  в количествах, не превышающих 0,7 масс.%, оказывает существенное влияние на формирование

деформационных свойств композитного порошка; при этом происходит снижение коэффициента сжимаемости почти в 2 раза.

7) На основании сравнительного анализа результатов исследования деформационных свойств, динамики спекания и энергии активации спекания полученных разными способами наноструктурированных порошков предложены возможные механизмы спекания. Установлено, что при использовании для получения композитных порошков двух суспензий, nano-ZrO<sub>2</sub> и графена, на начальной стадии спекания листы последнего препятствуют разупорядочению поверхностных монослоев ZrO<sub>2</sub> и их оплавлению. Спекание происходит по смешанному механизму, в котором преобладает диффузия по границам зерен в отличие от спекания композитного порошка, синтезированного с использованием Zr-содержащего золя, протекающего через стадию вязкого течения.

8) На основании результатов исследования дилатометрическим методом процесса консолидации синтезированных композитных порошков разработаны условия их спекания методами горячего прессования, вакуумного спекания и ИПС. На примере малоразмерных блоков показано влияние графена на микроструктуру полученной керамики: установлено, что использование гибридного порошка на основе графена и ZrO<sub>2</sub> позволяет получить мелкозернистую керамику с высокой однородностью структуры.

#### **СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

##### **Статьи в журналах RSCI, приравненных к журналам категории K1 ВАК**

1. Афзал А.М., Трусова Е.А., Коновалов А.А., Получение гибридных наноструктур на основе графена и nano-ZrO<sub>2</sub> // **Перспективные материалы**, 2022, 10, сс. 52-63, DOI:10.30791/1028-978X-2022-10-52-63.

2. Трусова Е.А., Афзал А.М., Шевцов С.В., Никитин Д.С., Насырбаев А., Петракова Н.В., Теплова А.Ю., Сафроненко М.Г., Наноструктурированные гибридные порошки на основе ZrO<sub>2</sub> и бескислородного графена – новые исходные для мелкозернистой керамики // **Перспективные материалы**, 2025, 9, сс. 62-78, DOI: 10.30791/1028-978X-2025-9-62-78.

##### **Статьи в журналах, индексированных в WoS и Scopus, приравненных к журналам категории K1 ВАК**

3. Trusova E., Titov D., Afzal A., Abramchuk S., Influence of graphene sheets on compaction and sintering properties of nano-zirconia ceramics // **Materials**, 2022, 15, 20, 7342, 19p., Q1, DOI:10.3390/ma15207342.

4. Trusova E.A., Afzal A.M., Titov D.D., Rumyantsev B.A., Crystallization of Nano-Zirconia on Graphene Sheets in an Isopropanol-Aqua Medium // **Ceramics International**, 2025, 51, 2, pp. 2577-2588, Q1, DOI:10.1016/j.ceramint.2024.11.241.

5. Trusova E.A., Afzal A.M., Shevtsov S.V., Titov D.D., Microstructure Features of Ceramics Obtained by Vacuum Sintering of Nanostructured Graphene-Zirconia Powders // **Ceramics International**, 2025, 51, pp. 33056-33069, Q1, DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.05.040.

6. Trusova E.A., Titov D.D., Kirichenko A.N., Shelekhov E.V., Trutnev N.S., Afzal A.M., Perezhogin I.A., The phase composition, morphology and compressibility of graphene-zirconia composite nanostructured powder // **RSC Nanoscale Advances**, 2020, 2, pp. 182-189, Q1, DOI:10.1039/c9na00624a.

7. Trusova E.A., Klimenko I.V., Afzal A.M., Shchegolikhin A.N., Jurina L.V., Comparison of oxygen-free graphene sheets obtained in DMF and DMF-aqua media // **RSC New Journal of**

*Chemistry*, 2021, 45, pp. 10448-10458, Q1, DOI:10.1039/d1nj01015h.

8. Trusova E.A., Kirichenko A.N., Zagaynov I.V., Ponomarev I.V., **Afzal A.M.**, Effect of Oxygen-Free Graphene Sheets on the Rate of Surface Exchange Processes in the Composites Based on Transition Metal Oxides // *Energy Technology*, 2025, 2402155, 13p., Q2, DOI: 10.1002/ente.202402155.

#### **Публикации в трудах конференций**

9. Трусова Е.А., Кириченко А.Н., Поликарпов К.В., **Афзал А.М.**, Зорин М.Ю., Трутнев Н.С., Роль графеновых листов в формировании гибридных наноструктур на основе оксидов металлов // *Материалы III Международной научно-практической конференции «Фундаментально-прикладные проблемы безопасности, живучести, надежности, устойчивости и эффективности систем»*, 3-5 июня 2019, г. Елец, часть 2, сс. 418-429, ISBN 978-5-00151-024-6 (РИИЦ).

10. **Афзал А.М.**, Композитные наноструктурированные порошки на основе графена и  $ZrO_2$  для мелкозернистой керамики // *Материалы Юбилейной LXX открытой международной студенческой научной конференции Московского Политеха «СНК-2020»*, 21-24 апреля 2020, г. Москва, сс. 425-429, ISBN 978-5-2760-2585-8 (РИИЦ).

11. **Afzal A.**, Trusova E., Influence of Graphene Sheet Content on Thermal Expansion of  $ZrO_2$  Nanopowders // *Proceedings of the 16th Sino-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies*, 6-9 November 2023, Haikou, China, pp. 109-113, ISBN 978-7-5487-5576-0.

12. **Afzal A.M.**, Trusova E.A., Kirichenko A.N., Titov D.D., Polikarpov K.V., Safronenko M.G., Wet synthesis and characterization of hybrid nanopowders based on oxygen-free graphene and  $ZrO_2$  // *The Fifth Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing»*, 22-26 April 2019, Moscow, RUDN University, vol. 2, p. 60 (РИИЦ).

13. **Афзал А.М.**, Трусова Е.А., Кириченко А.Н., Поликарпов К.В., Сафроненко М.Г., Использование Zr-содержащего золя в синтезе графен-керамического композита // *Сб. тезисов докладов II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов*, 29-31 мая 2019, г. Москва, г. Троицк, сс. 41-43.

14. **Afzal A.M.**, Trusova E.A., Kirichenko A.N., Polikarpov K.V., Safronenko M.G., Synthesis of graphene-zirconia nanocomposites // *«XX International Sol-Gel Conference. The Next Generation»*, 25-30 August 2019, St. Petersburg, ITMO University, p. 142.

15. **Афзал А.М.**, Трусова Е.А., Титов Д.Д., Кириченко А.Н., Трутнев Н.С., Сафроненко М.Г., Графен- $ZrO_2$  наноструктурированный порошок для мелкозернистой керамики // *Сб. тезисов XVIII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева»*, 22-24 ноября 2019, г. Звенигород, сс. 166-167.

16. **Афзал А.М.**, Трусова Е.А., Титов Д.Д., Кириченко А.Н., Сафроненко М.Г., Фазовый состав, морфология и сжимаемость графен- $ZrO_2$  композитного наноструктурированного порошка // *Сб. тезисов докладов 12-ой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»*, 27-28 октября 2020, г. Москва, г. Троицк, сс. 29-30.

17. **Афзал А.М.**, Трусова Е.А., Кириченко А.Н., Сафроненко М.Г., Роль N,N-диметилоктиламина в формировании наноструктур на основе графена и оксидов металлов // *Сб. тезисов докладов 12-ой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»*, 27-28 октября 2020, г. Москва, г. Троицк, сс. 31-32.

18. **Афзал А.М.**, Исследование фазового состава, морфологии и реологических свойств наноструктурированного порошка на основе графена и  $ZrO_2$  // *Сб. трудов XVII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием)*, 10-13 ноября 2020 г., ИМЕТ РАН, г. Москва, сс. 190-191 (РИИЦ).

19. **Афзал А.М.**, Трусова Е.А., Влияние листов графена на структуру и свойства порошкообразных композитов на основе оксида циркония // *Сб. материалов Шестого*

- междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», 23-27 ноября 2020, том I, М: Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР), г. Москва, Российская Академия Наук, сс. 471-473 (РИНЦ).
20. Титов Д.Д., Трусова Е.А., **Афзал А.М.**, Гуменникова Е.А., Лысенков А.С., Влияние графена на реологические свойства нанопорошков оксида алюминия и диоксида циркония // Сб. материалов Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», 23-27 ноября 2020, том I, М: Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР), г. Москва, Российская Академия Наук, сс. 268-269 (РИНЦ).
21. Klimenko I.V., Trusova E.A., **Afzal A.M.**, Shchegolikhin A.N., Jurina L.V., Physicochemical properties of oxygen-free graphene obtained in organic and aqua-organic media // Сб. тезисов II Международной конференции «Физика конденсированных состояний», посвященной 90-летию со дня рождения академика Ю.А. Осипьяна, 31 мая – 4 июня 2021, Черноголовка, с. 313 (РИНЦ).
22. Klimenko I.V., Trusova E.A., **Afzal A.M.**, Jurina L.V., Shchegolikhin A.N., Morphology of graphene obtained in DMF and DMF-aqua media // 15th International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2021), June 28 – July 2, 2021, St. Petersburg, Russia, p. 95 (РИНЦ).
23. Пономарев И.В., **Афзал А.М.**, Трусова Е.А., Кириченко А.Н., Сонохимическое получение бескислородного графена в жидких средах // Сб. тезисов докладов 13-ой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 24-26 ноября 2021, г. Москва, г. Троицк, сс. 162-163.
24. **Афзал А.М.**, Наноструктурированные порошки графен-ZrO<sub>2</sub> для мелкозернистых керамических материалов // Сб. трудов XVIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), 30 ноября – 3 декабря 2021 г., ИМЕТ РАН, г. Москва, сс. 235-236 (РИНЦ).
25. Клименко И.В., Трусова Е.А., **Афзал А.М.**, Юрина Л.В., Синтез и характеристика бескислородного графена, полученного в органической и водно-органической средах // Сб. тезисов докладов 14-ой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 7-9 июня 2022, г. Москва, г. Троицк, сс. 98-99.
26. **Афзал А.М.**, Трусова Е.А., Титов Д.Д., Разработка способа получения и физико-химические особенности композитов на основе графена и ZrO<sub>2</sub> для мелкозернистой керамики // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум», 1-7 июля 2022, г. Улан-Удэ – оз. Байкал, сс. 221-223 (РИНЦ).
27. Титов Д.Д., Трусова Е.А., **Афзал А.М.**, Гуменникова Е.А., Влияние способа введения и количества бескислородного графена на динамику спекания и свойства оксидной керамики // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум», 1-7 июля 2022, г. Улан-Удэ – оз. Байкал, сс. 447-448 (РИНЦ).
28. **Афзал А.М.**, Влияние листов графена на спекаемость нано-ZrO<sub>2</sub> // Сб. трудов XIX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), 18-21 октября 2022 г., ИМЕТ РАН, г. Москва, сс. 226-228 (РИНЦ).
29. **Афзал А.М.**, Пономарев И.В., Трусова Е.А., Роль листов графена в формировании гибридных наноструктур на основе ZrO<sub>2</sub> // Сб. тезисов докладов 15-ой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 7-9 июня 2023, г. Москва, сс. 24-25.
30. Алексеева Л.А., **Афзал А.М.**, Трусова Е.А., Попова Н.А., Влияние листов бескислородного графена на динамику уплотнения и спекания нанопорошка ZrO<sub>2</sub> // Сб.

- тезисов докладов 15-ой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 7-9 июня 2023, г. Москва, сс. 18-19.
31. Клименко И.В., Трусова Е.А., **Афзал А.М.**, Физико-химические особенности бескислородного графена, полученного сонохимическим методом в N,N-диметилформамиде и его смеси с водой // Всероссийская конференция «Поверхностные явления в дисперсных системах» посвященная 125-летию со дня рождения выдающегося советского ученого, академика АН СССР П.А. Ребиндера, 2-6 октября 2023, г. Москва, с. 187 (РИИЦ).
32. **Афзал А.М.**, Исследование сжимаемости порошкообразных композитов на основе бескислородного графена и  $ZrO_2$  // Сб. трудов XX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 17-20 октября 2023, ИМЕТ РАН, г. Москва, сс. 236-238 (РИИЦ).
33. **Афзал А.М.**, Трусова Е.А., Механизмы формирования композитов на основе бескислородного графена и  $ZrO_2$  // Сб. материалов VIII Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2023», 21-24 ноября 2023, г. Москва, ИМЕТ РАН, сс. 63-65 (РИИЦ).
34. Трусова Е.А., **Афзал А.М.**, Пономарев И.В., Артемова А.Д., Графен-керамические наноструктурированные композиты широкого спектра назначения // Сборник тезисов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 7-12 октября 2024, Федеральная территория «Сириус», т. 6, с. 210 (РИИЦ).  
Перевод: Trusova E.A., **Afzal A.M.**, Ponomarev I.V., Artemova A.D., Graphene-ceramic nanostructured composites for a wide range of purpose // XXII Mendeleev congress on general and applied chemistry, 7-12 October 2024, Federal Territory “Sirius”, vol. 6, p. 203.
35. **Афзал А.М.**, Наноструктурированные порошки графен- $ZrO_2$ : формирование и структура // Сб. трудов XXI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 15-18 октября 2024, ИМЕТ РАН, г. Москва, сс. 171-172 (РИИЦ).
36. **Афзал А.М.**, Получение наноструктурированных композитов на основе  $ZrO_2$  и бескислородного графена, новых исходных порошков для производства мелкозернистой керамики широкого спектра назначения // Сб. тезисов IX Всероссийского молодежного научного форума «Наука будущего – наука молодых», 29 октября – 1 ноября 2024, Самара, с. 239 (РИИЦ).
37. **Афзал А.М.**, Теплова А.Ю., Трусова Е.А., Сафроненко М.Г., Кристаллизация нано- $ZrO_2$  на листах бескислородного графена // Сб. тезисов докладов 16-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение и технология», 30 октября – 1 ноября 2024 г., г. Москва, МГУ, сс. 283-284.
38. Теплова А.Ю., **Афзал А.М.**, Пономарев И.В., Исследование механизма формирования гибридной наноструктуры графен- $ZrO_2$  // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2025» [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс., 2025 г.
39. Теплова А.Ю., **Афзал А.М.**, Трусова Е.А., Сафроненко М.Г., Вакуумное спекание наноструктурированных порошков графен- $ZrO_2$  // Сб. тезисов докладов 17-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 4-6 июня 2025 г., г. Москва, г. Троицк, сс. 131-132.
40. Teplova A.Yu., **Afzal A.M.**, Trusova E.A., Safronenko M.G., The influence of graphene on the microstructure of ceramics during vacuum sintering of nanostructured  $ZrO_2$  // The Seventh International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”, 29 September – 3 October 2025, Moscow, RUDN University, p. 234 (РИИЦ).
41. Teplova A., **Afzal A.**, Ponomarev I., Trusova E., Nanostructured composite powders based on oxygen-free graphene and Zr/Ce oxides for advanced ceramics // Proceedings of the 5th International Online Conference on Nanomaterials, 22-24 September 2025, p. 234.
42. **Афзал А.М.**, Особенности микроструктуры керамики, полученной вакуумным

спеканием наноструктурированных порошков на основе графена и  $ZrO_2$  // Сб. тезисов X Всероссийского молодежного научного форума «Наука будущего – наука молодых», 23-26 сентября 2025, г. Саратов, с. 199 (РИИЦ).

43. **Афзал А.М.**, Графен- $ZrO_2$  композит для анода литиевого аккумулятора // Сб. трудов XXII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 11-14 ноября 2025, ИМЕТ РАН, г. Москва, сс. 222-224 (РИИЦ).

#### **Патенты**

44. **Патент RU 2788977 C1** от 26.01.2023. Трусова Е.А., **Афзал А.М.** Способ получения наноструктурированного композита на основе бескислородного графена и  $ZrO_2$ .

45. **Патент RU 2812131 C1** от 23.01.2024. **Афзал А.М.**, Трусова Е.А. Способ получения наноструктурированного порошкового композита на основе графена и диоксида циркония с использованием уротропина.

#### **Переводная статья в журнале, индексируемом в WoS и Scopus, приравненном к журналу категории K1 ВАК**

46. **Afzal A.M.**, Trusova E.A., Konovalov A.A., Obtaining hybrid nanostructures based on graphene and nano- $ZrO_2$  // **Inorganic Materials: Applied Research**, 2023, 14, 2, pp. 526-535, ISSN 2075-1133, DOI:10.1134/S2075113323020028.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Трусовой Е.А., сотрудникам ИМЕТ РАН к.х.н. Загайнову И.В., к.т.н. Титову Д.Д., к.х.н. Шевцову С.В., аспиранту Пономареву И.В., к.т.н. Лысенкову А.С., к.т.н. Румянцеву Б.А., к.т.н. Петраковой Н.В., к.т.н. Алпатову А.В., Проектного центра ИТЭР к.х.н. Кириченко А.Н., НИТУ МИСиС к.х.н. Шелехову Е.В., ТПУ к.т.н. Никитину Д.С., к.т.н. Насырбаеву А., МГУ к.т.н. Абрамчуку С.С. за проведение инструментального анализа и тестирование синтезированных систем, директору Чувилиной Е.Л. и главному технологу Гасанову А.А. компании ООО «Ланхит» за безвозмездно предоставленный нитрат цирконила, а также Фонду содействия инновациям (программа «УМНИК», договор № 17425ГУ/2022 от 22.04.2022) и Фонду поддержки молодых ученых им. Геннадия Комиссарова (договор № 33-М от 28.03.2023).