

В этом выпуске:

НАНОМАТЕРИАЛЫ

Новые 3D пористые наноуглеродные материалы из панцирей морских крабов

Для эффективной работы различных электрохимических устройств необходимы 3D пористые углеродные наноматериалы, которые способны обеспечить быстрый транспорт электролита и реагентов, обладают необходимой электропроводностью и имеют активные центры для электрохимических реакций. Сейчас такие материалы в основном производят путем пиролиза прекурсоров, например, смеси полимерных волокон и биомассы. Для введения активных центров используют последующую обработку в азотсодержащих газовых смесях. Процесс производства довольно сложный. Исследователи из Osaka Univ. (Япония) предложили вместо этого использовать пиролиз биовозобновляемого ресурса – хитина [1]. Хитин – самый распространенный после целлюлозы природный биополимер, а точнее, полисахарид. Он содержится в панцирях крабов, омаров, креветок; наружном покрове насекомых, клеточных стенках грибов и бактерий. Хитин и его производное хитозан представляют большой интерес и для развития науки, и для практического применения*. На их основе разработаны композиты, перспективные для медицины, агробиологии, биотехнологии, экологии, в том числе, для защиты от радионуклидов (*подробнее см. Перст* [2]). Авторы работы [1] получили нановолокна хитина из панцирей морских крабов, сформировали из них так называемую “бумагу” и провели её пиролиз при разных температурах (рис. 1).

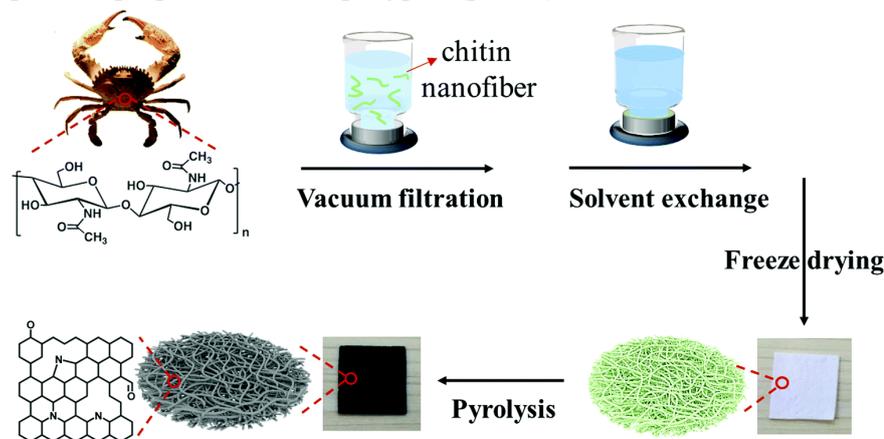


Рис. 1. Схема синтеза 3D углеродного наноматериала из хитиновых нановолокон.

И далее ...

СНОВА К ОСНОВАМ

- 3 Клапан без клапана: как идёт воздух в лёгких у птиц

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 5 Углеродные фуллертрубки: от полупроводников до металлов

СПИНТРОНИКА

- 5 Механическое напряжение и поверхностное натяжение скирмионов

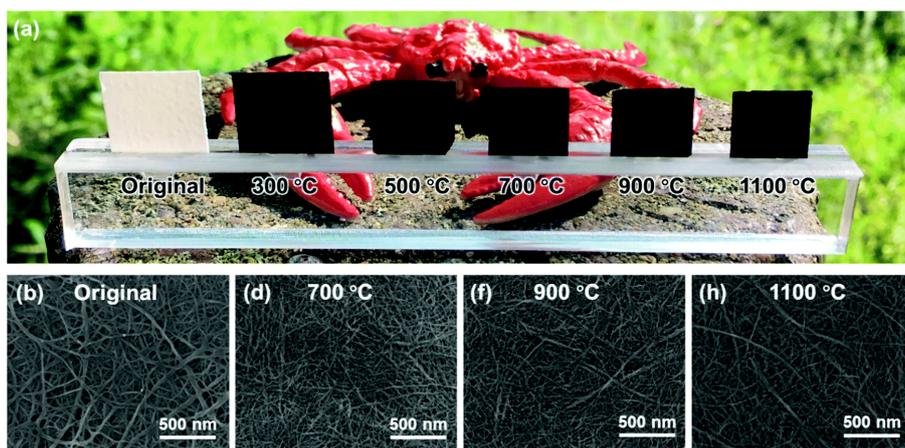


Рис. 2. Хитиновая бумага до и после пиролиза: (a) – фотографии исходной бумаги и образцов бумаги после пиролиза при разной температуре; (b, d, f, h) – SEM изображения сечений исходного образца и образцов после пиролиза при 700, 900 и 1100 °C.

Последующая обработка для формирования активных центров не нужна, поскольку в хитине уже содержится значительное количество азота (~ 6,9 масс.%). После пиролиза при температуре 500, 700, 900 и 1100 °C размеры образцов несколько уменьшились, но 3D слоистая нановолокнистая структура сохранилась (рис. 2).

В результате пиролиза в волокнах возникли нанопоры, в том числе размером менее 10 нм, практически отсутствующие в исходном образце (рис. 3). С ростом температуры пиролиза до 900 °C наблюдали увеличение объема нанопор и удельной поверхности образцов. При температуре пиролиза 1100 °C эти параметры заметно снизились. Таким образом, меняя температуру, можно управлять нанопористой структурой.

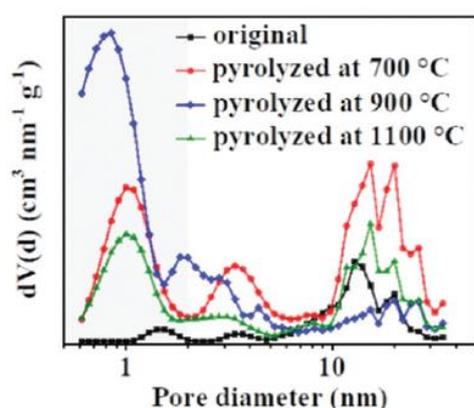


Рис. 3. Распределение пор по диаметру для исходного образца и образцов после пиролиза при разных температурах

Исследования с помощью методов рентгеновской дифракции, РФЭС, рамановской спектроскопии и элементного анализа показали, что образцы после пиролиза имеют графитовую дефектную структуру с внедренными атомами

азота и кислородными функциональными группами. По мере увеличения температуры пиролиза содержание азота и кислорода падает. После пиролиза при температуре выше 900 °C в спектрах РФЭС 1s пиков азота практически не видно. Молекулярная структура образца после пиролиза при 700 °C показана на рис. 4. Присутствуют различные конфигурации азотных примесей (графитоподобный N, пиридиновый N и пиррольный N), которые играют важную роль в создании активных центров катализа.

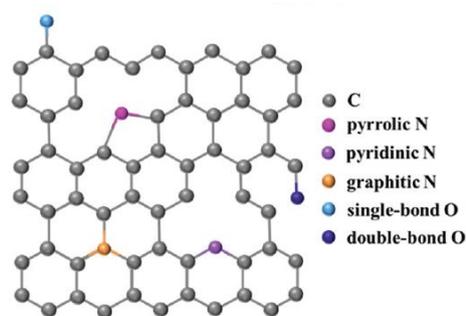


Рис. 4. Молекулярная структура образца после пиролиза при 700 °C

Удельное электросопротивление полученных углеродных наноматериалов также зависит от температуры обработки (рис. 5). Оно падает по мере роста температуры, что, видимо, связано с удалением атомов азота и кислорода и увеличением вклада электропроводных графитовых структур (sp^2 углеродных доменов).

Пористость, удельная поверхность, количество активных центров, электрическое сопротивление зависят от температуры пиролиза хитиновой бумаги.

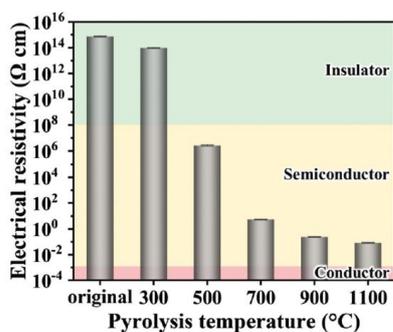


Рис. 5. Электрическое сопротивление исходной хитиновой бумаги и углеродных наноматериалов, полученных в результате пиролиза.

Это позволяет контролируемым образом получать 3D углеродные наноматериалы, необходимые для определенных устройств. Бумагу из нановолокон хитина, обработанную при температурах 700, 900 и 1100°C авторы [1] успешно испытали в качестве электродов суперконденсаторов. Наилучшие результаты показал углеродный материал, полученный при 700°C. Он имеет высокую пористость, большую удельную поверхность, достаточное количество азота, нужную электропроводность. Кроме того, авторы изучили возможность применения 3D углеродных наноматериалов в электронике. Они выяснили, что хитиновая бумага после пиролиза при 700, 900 и 1100°C является светочувствительной и может быть использована для фотосенсоров. Под действием солнечного света быстро повышается температура углеродного наноматериала и снижается его электросопротивление. Самая высокая чувствительность образца, полученного пиролизом при 700°C, обусловлена его нанопористой дефектной структурой и специфической молекулярной структурой.

Авторы надеются на широкое применение предложенного ими метода, ведь он использует возобновляемый ресурс – панцири крабов, которые пока практически полностью попадают в отходы после переработки или употребления в пищу.

О. Алексеева

*Общероссийская конференция с международным участием “Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана” (РосХит-2021) и 10-й съезд Российского хитинового общества пройдут с 15 по 19 сентября 2021 года, в г. Архангельске, на базе ФИЦКИА УрО РАН. www.chitin.ru

1. L.Zhu et al., *J. Mater. Chem. C* **9**, 4444 (2021).

2. *ПерсТ* **22**, вып. 8, с. 2 (2015).

СНОВА К ОСНОВАМ

Клапан без клапана: как идёт воздух в лёгких у птиц

За миллионы лет эволюции природа создала у животных множество приспособлений, которые являются источником вдохновения для инженеров.

Птицам в полете требуется непрерывный поток кислорода, и у них образовалась система двойного дыхания – на вдохе заполняются воздушные мешки, а на выдохе воздух выходит из них и вновь участвует в газообмене. Казалось бы, при движении воздуха туда-обратно должны быть колебательные движения, пульсации. Остается загадкой, каким образом получается непрерывный поток воздуха при обмене кислородом с кровотоком, как сглаживаются пульсации в таком потоке. Выпрямление колеблющихся потоков воздуха обычно осуществляется с помощью клапанов или задвижек, но в дыхательной системе птиц не наблюдается подобных устройств.

Смоделировать, сконструировать и математически исследовать систему сглаживания пульсаций в потоке воздуха взялись исследователи из New York Univ. и New Jersey Inst. of Technology (США) [1]. Это исследование интересно не только орнитологам, но и широкому кругу инженеров, проектирующих системы, связанные с потоками воздуха или жидкости: системы охлаждения или устройства микрофлюидики.

Физическая модель (рис. 1б) представляет собой систему труб с замкнутыми петлями, повторяющую в общих чертах устройство птичьих лёгких. Система сконструирована из резиновых трубочек с T-образными соединителями, и заполнена водой, для того чтобы число Рейнольдса в модельной системе было близко к тому, которое имеет место у птиц. Число Рейнольдса, согласно данным биологических исследований, в лёгких птиц велико – порядка 100-1000. Вместо воздушных мешков авторы сконструировали поршень, который колеблется с контролируемой амплитудой от 3 мм до 8 см, и частотой 0,3 – 3 Гц.

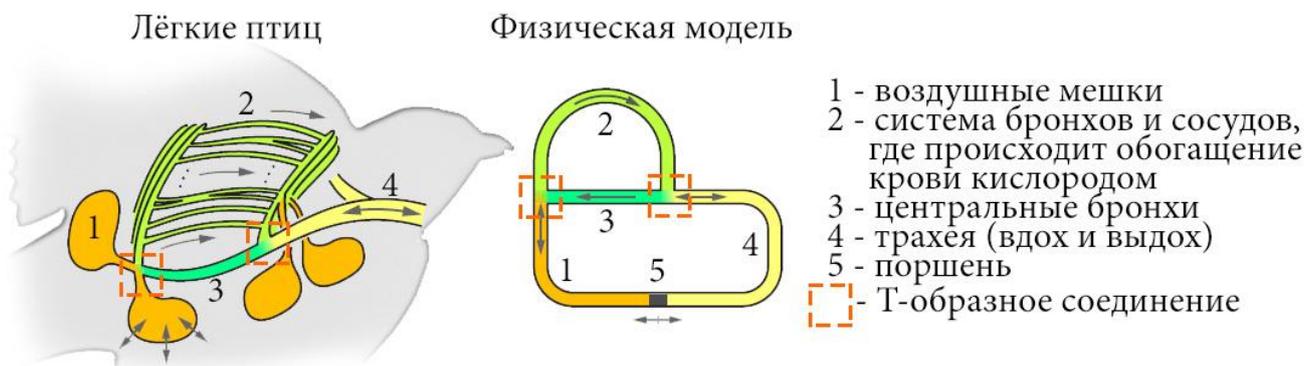


Рис. 1. Схема лёгких у птиц и физической модели, исследованной в [1]

Ключевым фактором было исследование скорости потока и пульсаций в петле 2 (рис. 1). Авторы рассчитали эффективность преобразования скорости – отношение скорости потока на участке 2 к скорости колебательного движения поршня. При числах Рейнольдса выше 500 и амплитуде колебаний, в 5 раз превышающей диаметр трубки, эффективность была уже выше 75%.

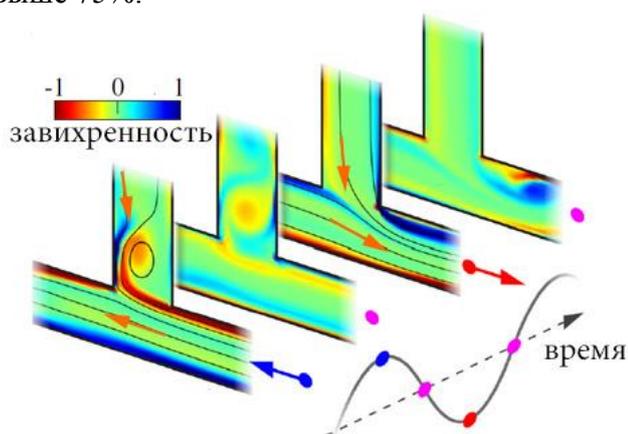


Рис. 2. Моделирование потоков воздуха при пульсации в Т-образном соединении

Численное моделирование динамики процесса демонстрирует, что в момент, когда поршень гонит жидкость в прямом направлении, поток проходит, практически не отклоняясь в стороны и не заходя в петлю 2, по краям потока образуются турбулентные вихри. При пульсации “обратно” поток выходит из петли и попадает на выход практически беспрепятственно. Таким образом, поток через петлю всегда идет в одном направлении, Т-образное соединение работает как клапан просто за счёт инерции потока, без каких-либо специальных задвижек. Результаты эксперимента и расчетов показывают, что выпрямление потока происходит только при больших числах Рейнольдса, при которых инерция преобладает над вязкостью.

Читатель может на простом эксперименте убедиться, что это действительно так. Т-образное соединение нетрудно сделать в домашних условиях, я склеила две пластиковые трубочки для питья (рис. 3). Расположим трубочку горизонтально. Если заливать в нее из шприца воду с большой скоростью, то вода не вытекает через боковое ответвление и вся выплескивается, с другой стороны. Если давить на поршень медленно, то вода будет вытекать сбоку. Можно также дуть в трубочку воздухом и убедиться, что воздух будет выходить через ответвление – у него плотность меньше, значит, и числа Рейнольдса при доступных скоростях задувания будут небольшими. Видео моего эксперимента доступно по ссылке [2].

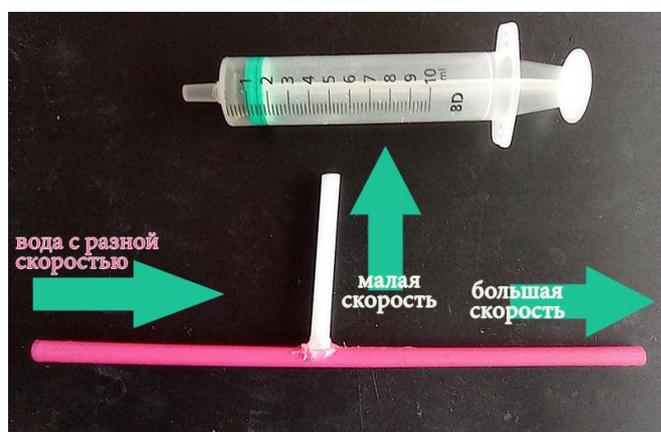


Рис. 3. Приборы и схема простого эксперимента: шприц с поршнем, склеенная трубочка.

Так природа организовала клапан без клапана – простую и надёжную систему организации потока воздуха, и это ещё одна идея в копилку микрофлюидики.

3. Пятакова

1. Q.M.Nguyen et al., *Phys. Rev. Lett.* **126**, 114501 (2021).

2. https://zen.yandex.ru/media/velikiy_shizik/tobraznye-trubochki-i-chislo-reinoldsa-607f2f6ad4fdbb0ea4a45933

ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Углеродные фуллеритрубки: от полупроводников до металлов

Исследователи из Purdue University, National High Magnetic Field Lab и Virginia Tech (США) [1] обратились к проблеме физико-химических характеристик углеродных фуллеритрубок. Фуллеритрубки в терминологии исследователей – это квазиодномерные объекты, которые по сути представляют собой привычные углеродные одностенные нанотрубки (ОУНТ), закрытые с обеих сторон колпачками в виде половинок соответствующих фуллеренов. Получение таких структур, эффективный размер которых превышает C_{90} , до сих пор представляет определенные трудности. Например, содержание сферических и трубчатых высших фуллеренов в фуллереновой саже, полученной с помощью электродугового синтеза, не превышает полпроцента, а структурное многообразие различных изомеров еще больше усложняет задачу их разделения. В то время как классические бакиболы I_h-C_{60} и $D_{5h}-C_{70}$ представлены лишь одним изомером, подчиняющимся правилу изолированных пятиугольников (IPR), то для более крупных систем C_{90} и C_{100} таких изомеров будет уже 46 и 450, соответственно.

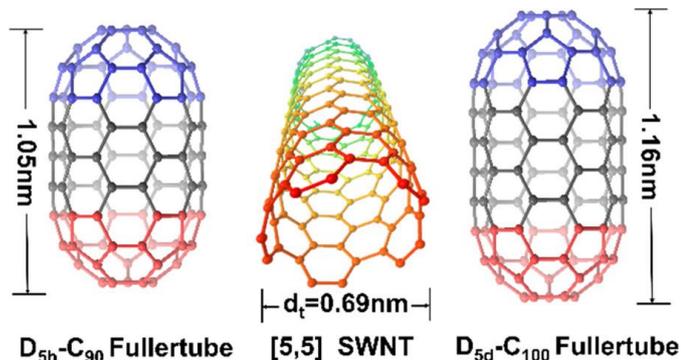


Рис. Одностенная углеродная (5,5) нанотрубка (в центре) и фуллеритрубки $D_{5h}-C_{90}$ (слева) и $D_{5d}-C_{100}$ (справа).

Однако недавно была предложена эффективная стратегия выделения фуллеритрубок [2], и теперь авторы работы [1] решили подробно проанализировать свойства этих нанообъектов. Для этого они обратились как к экспериментальным методам анализа, включая ЯМР-спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и рамановскую спектроскопию, так и к компьютерному моделированию с помощью теории функционала плотности (DFT). Они рассчитали НОМО-LUMO щели, поляризуемость и карты электронной плотности. При этом в работе они ограничились *ПерсТ*, 2021, том 28, выпуск 7/8

рассмотрением представителей семейства фуллеритрубок, построенных на основе кресельной ОУНТ с индексами хиральности (5,5), а именно изомерами $D_{5h}-C_{90}$ и $D_{5d}-C_{100}$ (см. рис.). Результаты исследования, прежде всего, подтверждают эффективность методики синтеза предложенной ранее [2]. Анализ химической реактивности и данные масс-спектрометрии полностью подтверждают действенность метода выделения незамещенных $D_{5h}-C_{90}$ и $D_{5d}-C_{100}$ и более крупных систем. Что касается электронных характеристик, рассматриваемых фуллеритрубок, то на основе результатов ^{13}C ЯМР-спектроскопии, рамановской спектроскопии и данных DFT, исследователи пришли к выводу, что изомер $D_{5h}-C_{90}$ можно условно отнести к полупроводникам, а $D_{5d}-C_{100}$ будет обладать уже металлическими свойствами. В целом это неудивительно, поскольку в пределе “больших длин” семейство (5,5) фуллеритрубок стремиться к традиционной кресельной нанотрубке, которая, как известно, является металлической. Тем не менее, авторы ожидают, что особая металлическая природа (5,5) фуллеритрубок должна обеспечивать исключительные баллистические транспортные свойства, что в перспективе позволит использовать их в качестве элементов полупроводниковых приборов и устройств. Возможно, в дальнейшем разработанная авторами методика будет успешно масштабирована, и получение фуллеритрубок любой длины и диаметра превратится в ординарную процедуру.

М. Маслов

1. S.Stevenson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 4593 (2021).
2. R.M.Koenig et al., *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 15614 (2020).

СПИНТРОНИКА

Механическое напряжение и поверхностное натяжение скирмионов

В недавней работе в [1] исследователи из Tsinghua Univ. (Пекин) и других университетов Китая показали, как с помощью электрического напряжения вызывать рождение, деформацию и аннигиляцию магнитного скирмиона.

Об эффектах зарождения с помощью электрического поля скирмионов и цилиндрических магнитных доменов сообщалось и ранее (см. например, заметки в *ПерсТ* [2,3], однако в этом случае выбран обходной путь, при котором электрическое поле действует не напрямую,

а при посредстве механического напряжения. Дело в том, что ферромагнитные материалы, в которых наблюдаются скирмионы, как правило, являются металлами, и электрическое поле в них экранируется. В то же время, деформация подложки, сделанной из пьезоэлектрика, вызывает механическое напряжение, которое передается по всей толще магнитного слоя.

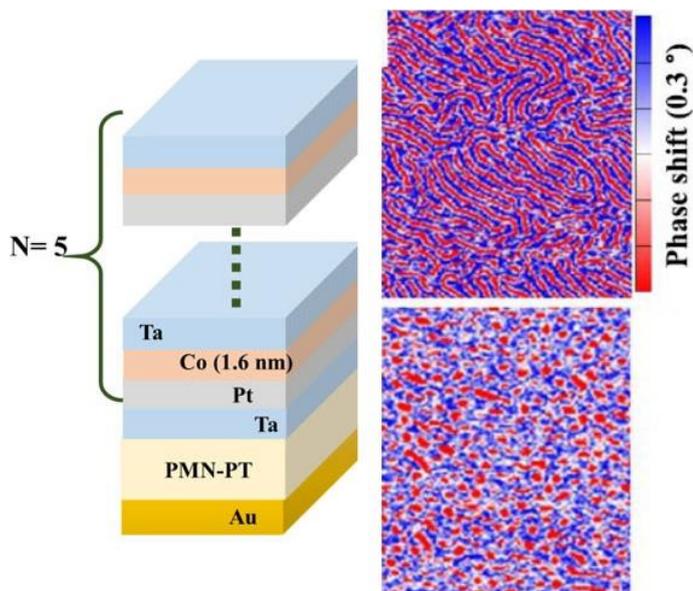


Рис. 1. Слева: гетероструктура [Pt/Co/Ta] на подложке из пьезоэлектрика PMN-PT. Справа: магнитно-силовое изображение лабиринтной доменной структуры и скирмионов в слое Co. (размер кадра – 5мкм) [1].

Научная интрига заключается в том, что не очевиден механизм явления.

Дело в том, что при механической деформации может меняться как магнитная анизотропия, так и взаимодействие Дзялошинского-Мории, стабилизирующее скирмионы. Чтобы разобраться в этом, авторы [1] использовали методы мандельштам-бриллюэновской спектроскопии и ферромагнитного резонанса: асимметрия в расположении стоксовской и антистоксовской линий пропорциональна величине взаимодействия Дзялошинского-Мории, а смещение линии ФМР в магнитном поле, направленном под различным углом к осям кристалла, показывает величину и направление магнитной анизотропии.

Оказалось, что деформация влияет на оба параметра. Растяжение в направлении нормали к слоям увеличивает расстояние между ионами кобальта и ионами платины на границах слоев гетероструктуры Pt/Co и уменьшает величину взаимодействия Дзялошинского-Мории на 30% (в поле 4кВ/см). В то же время магнитная анизотропия за счет магнитострикции при сопутствующем сжатии в плоскости слоя уменьшается еще больше – в три раза. В поверхностную энергию эти два вклада входят с противоположными знаками и в разных степенях: $\sigma = 4\sqrt{(AK)-\pi D}$ (A – обменная жесткость, K – магнитная анизотропия, D – величина взаимодействия Дзялошинского-Мории), но первый, анизотропный, вклад слагаемое пересиливает.

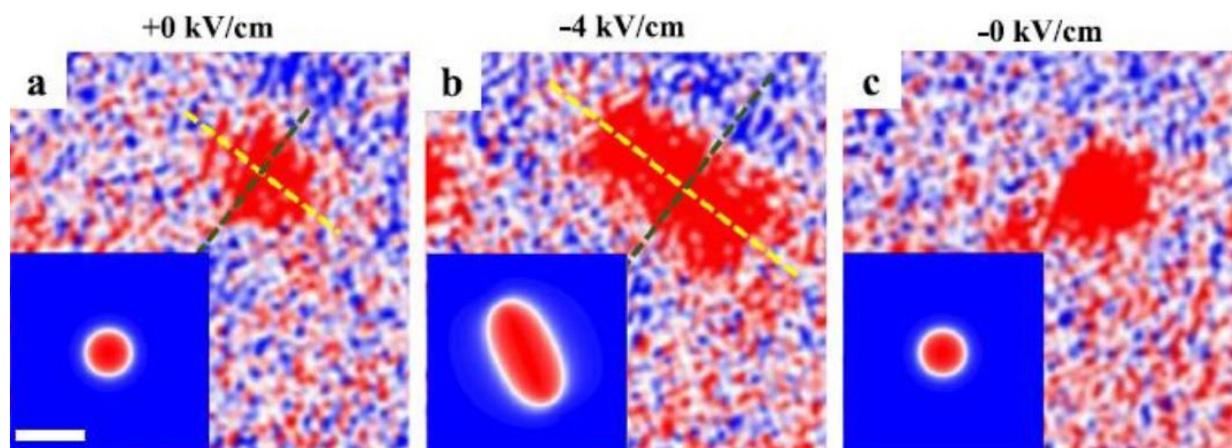


Рис. 2 Экспериментальные изображения процесса деформации скирмиона, полученные с помощью магнитной силовой микроскопии и численно смоделированные (на синих вставках) изображения скирмиона: а - скирмион до подачи напряжения на пьезоэлектрическую подложку; б - после приложения поля 4кВ/см; с - после снятия напряжения (белая масштабная метка соответствует 100нм) [1].

Интересно, что наличие сегнетоэлектрических доменов в пьезоэлектрике приводит к анизотропии деформации, а значит анизотропии поверхностного натяжения скирмиона, и он начинает растягиваться в том направлении, вдоль которого боковая поверхность скирмиона имеет меньшую энергию σ (рис. 2).

Описанные явления интересны не только сами по себе, но и в практическом плане, позволяя создавать гибридные спинтронно-стрейнтронные устройства магнитной памяти и обработки информации.

А. Пятаков

1. You Ba et al., *Nature Commun.* **12**, 322 (2021).
2. [ПерсТ 23, вып. 15-16, с. 4 \(2016\).](#)
3. [ПерсТ 25, вып. 21-22, с. 5 \(2018\).](#)

**Экспресс-бюллетень ПерсТ издается совместной информационной группой
ИФТТ РАН и НИЦ «Курчатовский институт»**

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: ichugueva@yandex.ru

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие О. Алексеева, М.Маслов, А.Пятаков, З.Пятакова

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64