

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

К.В. Ларионов, П.Б. Сорокин

Константин Владимирович Ларионов (ORCID 0000-0003-4771-7220)*, Павел Борисович Сорокин (ORCID 0000-0001-5248-1799)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: konstantin.larionov@phystech.edu *, pbsorokin@tisnum.ru

В работе методами численного моделирования изучены эффекты, связанные с улучшением механических характеристик нанокompозитов на основе алюминия, упрочненных углеродными нанотрубками. Моделирование выполнено в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базиса плоских волн, реализованного в программном пакете VASP. Для учета обменно-корреляционных взаимодействий применялся нелокальный ван-дер-ваальсовый функционал. Для моделирования композитов на основе алюминия с нанотрубками большого диаметра был рассмотрен предельный случай граница раздела вида графен/алюминий. Получены значения $4,3 \text{ мэВ/Å}^2$ и $18,1 \text{ мэВ/Å}^2$ для случая связывания графена с поверхностью алюминия (100) и (111), соответственно, которые по порядку сопоставимы с энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия. Также получено, что значение сдвигового модуля для бездефектной системы графен/алюминий варьируется от 20 МПа до 70 МПа, в зависимости от типа поверхности и направления сдвига «кресло» или «зигзаг». Изучено влияние углеродных моновакансий на механические свойства композита. Для энергетически выгодных конфигураций композитов получены значения критического сдвигового напряжения порядка 1500-2000 МПа, в зависимости от местоположения дефекта, типа поверхности и направления сдвига. Определены значения энергий формирования данных дефектов. Наконец, в работе рассмотрены алюмоматричные композиты с внедренными углеродными нанотрубками малых диаметров. Показано, что с уменьшением размеров нанотрубки наблюдается искривление её поверхности и, как следствие, возникает увеличение энергии связывания на границе раздела с металлической матрицей. Рассчитанные при этом значения критического напряжения достигают значений порядка $\sim 10^3$ МПа.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, композиты, алюминий, теория функционала электронной плотности

STUDY OF AN ALUMINUM-BASED NANOCOMPOSITE REINFORCED WITH CARBON NANOTUBES

K.V. Larionov, P.B. Sorokin

Konstantin V. Larionov (ORCID 0000-0003-4771-7220)*, Pavel B. Sorokin (ORCID 0000-0001-5248-1799)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: konstantin.larionov@phystech.edu *, pbsorokin@tisnum.ru

In this work, the effects related to the improvement of the mechanical characteristics of aluminum-based nanocomposites reinforced with carbon nanotubes were studied by computational calculations. Numerical simulations were performed within the framework of density functional theory using the plane wave basis set implemented in VASP software package. Non-local van der Waals functional was used to describe. For modeling of aluminum-based composites with large-

diameter nanotubes the limiting case of the interface of the graphene/aluminum species was considered. The values of 4.3 meV/Å² and 18.1 meV/Å² respectively, were obtained, which are comparable with the van der Waals interaction energies by order. It is also obtained that the critical shear stress value for the defect-free graphene/aluminum system varies from 20 MPa to 70 MPa, depending on the surface type and "armchair" or "zigzag" shear direction. The influence of carbon monovacancies on mechanical properties of the composite was studied. Critical shear stress values of 1500-2000 MPa were obtained for energetically advantageous configurations of composites, depending on defect location, surface type and shear direction. The formation energies of the defects were determined. Finally, the alumina matrix composites with small diameter embedded carbon nanotubes are considered. It is shown that with a decrease in the size of the nanotube its surface curvature is observed and, as a consequence, the binding energy at the interface with the metal matrix is increased. Calculated values of critical stress reach values of the order of ~10³ MPa.

Key words: carbon nanotubes, composites, aluminum, density functional theory

Для цитирования:

Ларионов К.В., Сорокин П.Б. Исследование нанокompозита на основе алюминия, упрочненного углеродными нанотрубками. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 41–48. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.5y.

For citation:

Larionov K.V., Sorokin P.B. Study of an aluminum-based nanocomposite reinforced with carbon nanotubes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 41–48. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.5y.

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие нанотехнологий в последнее время позволило изучать не только отдельные объемные материалы, но и объединять их свойства в рамках одного вещества. Так, отдельное внимание уделяется области изучения композиционных материалов – систем, каждая из компонент которых может обладать своими уникальными свойствами, которые в свою очередь определяются как подбором упрочняющих наноструктур, так и технологией изготовления исходной матрицы. Так, в настоящее время одним из наиболее распространенных методов получения композиционных материалов является технология порошковой металлургии, а в качестве матрицы, основы композита, помимо магниевой, медной и железной, широкое распространение получил алюминиевый состав. Причиной данного выбора послужила малая плотность алюминия, а также хорошие показатели электро- и теплопроводности [1].

Получение легких, но механически прочных материалов на основе алюминия является крайне важной задачей для дальнейшего увеличения полезной нагрузки, улучшения топливной эффективности, уменьшения загрязнений окружающей среды и для общего снижения стоимости работ в промышленности. К настоящему времени исследованы различные типы наполнителей, способных улучшить свойства нанокompозитов: от металлических и керамических до углеродных. Механические характеристики алюминия потенциально могут быть улучшены посредством армирования

алюминиевой матрицы более прочными материалами, такими как углеродные [2] или нитрид-борные наноструктуры [3], которые имеют высокие механические характеристики, отличную гибкость и низкую равновесную концентрацию дефектов в силу их высокой энергии формирования [4]. Таким образом, углеродные нанотрубки (УНТ), благодаря исключительным механическим свойствам в сочетании с низкой плотностью и высокой долей удельной поверхности, считаются перспективным наполнителем в армирующих нанокompозитах на основе металлов [5] и полимеров [6].

Однако потенциальное применение этих наноструктур затруднено из-за недостаточной дисперсии в матрице [7], а также из-за необходимости формирования прочной границы раздела между УНТ и окружающей матрицей. Это требует продолжения исследований в этой области и поиска способов улучшения соединения поверхности нанотрубок и алюминиевой матрицы.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения теоретических расчетов использовался программный пакет VASP [8, 9]. В качестве базиса был выбран метод присоединенных плоских волн [10], а для учета обменно-корреляционных взаимодействий и ван дер ваальсового связывания применялся нелокальный функционал vdW-DF1 [11]. Величина энергии обрезания плоских волн была выбрана равной 400 эВ, что обеспечило сходимость полной энергии в пределах 0,1 эВ. Для обеспечения достаточной точности при расчетах сверхъядейки был выбран набор k-точек 2×2×1

в двумерной зоне Бриллюэна, что соответствует плотности разбиения $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ в обратном пространстве.

Исследуемая модель композита «алюминий – многостенные углеродные нанотрубки» представляла собой сверхъячейку графена (3×5) и (5×5), расположенную на поверхности алюминия (111) либо (100), соответственно, см. рис. 1. Металлическая подложка алюминия, состоящая из 4 слоев, была представлена в виде сверхъячейки с размерами 4×4 либо 3×3 для случаев поверхности (111) и (100), соответственно. Полученные параметры решетки, а также расстояние между поверхностью алюминия и графеном находятся в хорошем согласии с ранее полученными данными [12].

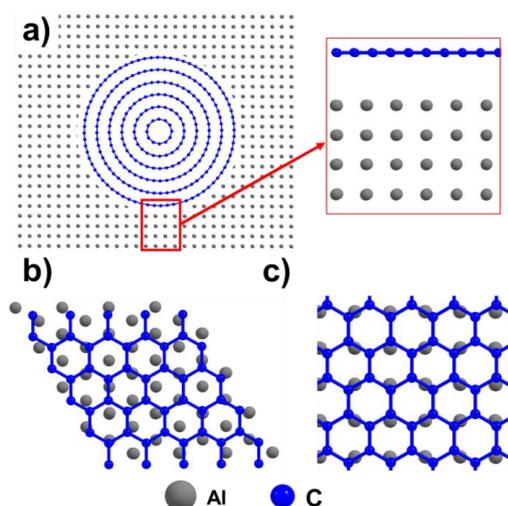


Рис. 1. а) Модель многостенной УНТ большого диаметра в матрице алюминия и дальнейшее её представление в виде композита на основе графена и алюминия с поверхностью б) (111) и с) (100)

Fig. 1. a) a model of a large-diameter multi-walled CNT in an aluminum matrix and its further representation as a composite based on graphene and aluminum with b) (111) and c) (100) surface

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были изучены структура и свойства алюмоматричных композитов с внедренными углеродными нанотрубками. При этом принципиально важным является разделение исследования на две части, в зависимости от типа исследуемых нанотрубок: многостенных большого диаметра и одностенных малого диаметра. Различия в использованных подходах обусловлены тем, что большой диаметр многостенных УНТ (десятки нанометров) позволяет рассматривать участок нанотрубки площадью порядка $15 \times 15 \text{ \AA}^2$ в виде монослоя графена с периодическими условиями (рис. 1), что фактически позволяет использовать первопринципные методы расчета, неприменимые для

систем, содержащих свыше 10^3 атомов. В то же время при исследовании композитов, содержащих одностенные нанотрубки с диаметром порядка $5\text{--}10 \text{ \AA}$, возможно их прямое моделирование в силу малого числа атомов в элементарной ячейке.

Энергия связывания графена с алюминиевой подложкой может быть рассчитана следующим образом:

$$E_b^{\text{tot}} = E[\text{Al} + \text{C}] - (E[\text{Al}] + E[\text{C}]),$$

где $E[\text{Al} + \text{C}]$, $E[\text{Al}]$ и $E[\text{C}]$ – это полные энергии композита алюминий/графен, изолированной поверхности алюминия и изолированного монослоя графена, соответственно. Полученные значения, $4,3 \text{ мэВ/\AA}^2$ и $18,1 \text{ мэВ/\AA}^2$ для случая связывания графена с поверхностью алюминия (100) и (111), соответственно, по порядку сопоставимы с энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия и не могут обеспечить требуемого упрочняющего эффекта. Для оценки данного предположения были выполнены расчеты критических значений сдвигового напряжения, τ_c , часто используемого в качестве характеристики свойств композитных материалов [13]. Для этого ячейка графена последовательно сдвигалась вдоль одного из своих базисных направлений: «кресло» (AC) или «зигзаг» (ZZ). Для каждого шага была рассчитана полная энергия, при этом для исключения релаксации геометрии структуры к исходному виду, оптимизация положения атомов углерода проводилась лишь в поперечном направлении. Дальнейшая численная оценка сдвигового напряжения, τ_c , была получена как отношение максимальной силы (производная энергии по смещению, dE/dx), возникающей при сдвиге, к площади контакта, S , сверхъячеек графена и алюминия:

$$\tau_c = \max\left(\frac{1}{S} \frac{dE}{dx}\right)$$

Так, было получено, что значение сдвигового модуля для системы графен/Al(100) варьируется от 20 до 50 МПа (AC и ZZ, соответственно), а в случае графен/Al(111) – от 20 до 70 МПа. При этом реальные экспериментальные образцы УНТ как правило содержат большое количество точечных дефектов, сформировавшихся в процессе синтеза и способных в дальнейшем создавать дополнительные центры присоединения различных полимерных соединений [14], тем самым упрочняя композиты на их основе. Таким образом, изучение точечных дефектов в предложенной модели графена на поверхности алюминия является одним из потенциальных способов повышения механических свойств и в случае композита на основе углеродных нанотрубок.

Для начала была рассчитана энергия формирования вакансионного дефекта, $E_f[X]$ в монослое графена. Данное значение в общем случае может быть получено по следующей формуле:

$$E_f[X] = E[X] - E[\text{pristine}] + \mu_X,$$

где $E[X]$ и $E[\text{pristine}]$ – это полные энергии систем с отсутствующим атомом и бездефектной системы (находящейся на металлической подложке либо в свободном состоянии), соответственно; μ_X – химический потенциал отсутствующего атома в исследуемой структуре. Для случая вакансии по атому углерода ($X = C$) в свободновисящем графене было получено значение $E_f[C] = 7,5$ эВ. Данные результаты находятся в хорошем согласии с предыдущими расчетами [15, 16].

Если для свободновисящего графена энергия формирования дефекта определяется однозначно, то в случае композита графен/Al ситуация более сложная, поскольку энергия образования моновакансии будет зависеть от ее положения в графене относительно поверхности алюминия. Так, для поверхности Al(111), обладающей упаковкой ABC, рассмотрены три случая расположения центра углеродного гексагона над атомом алюминия, цвет которого определяется глубиной соответствующего металлического слоя (от более темного верхнего слоя, А, к более светлому нижнему, С). Для поверхности Al(100), обладающей упаковкой AA, были рассмотрены две области формирования дефектов: 1 – атом углерода располагается над атомом алюминия; 2 – центр углеродного гексагона располагается над атомом алюминия, см. рис. 2.

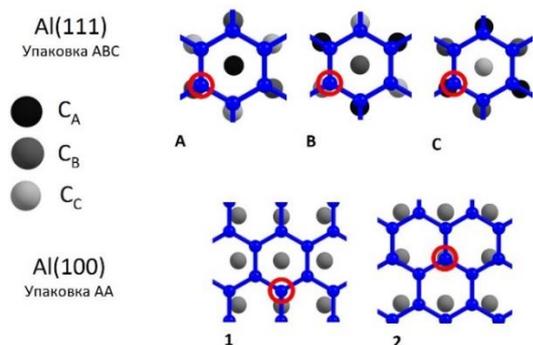


Рис. 2. Различные конфигурации границ раздела между графеном и поверхностью алюминия (111) и (100)

Fig. 2. Different configurations of interfaces between graphene and the aluminum (111) and (100) surface

Стоит отметить, что во избежание проведения ресурсозатратных и малоэффективных расчетов в данной работе были изучены только вакансии, расположенные в высокосимметричных областях. Кроме того, как и для случая композитов на основе алюминия и нитрид-борных нанотрубок

[17], предполагается, что значения энергий образования вакансионных дефектов в любых других промежуточных положениях будут находиться между значениями энергий дефектов в высокосимметричных случаях, и, таким образом, проводимые расчеты позволят получить все экстремальные значения сдвиговых модулей. Дополнительно к введенным ранее ограничениям все дефекты были рассмотрены в рамках электрически нейтральной системы, так как присутствие алюминиевой матрицы должно ликвидировать возможную локализацию заряда.

Для оценки силы взаимодействия между поверхностями дефектного графена и алюминия дополнительно к энергии образования дефекта (E_f) необходимо ввести энергию $E_i[X]$, описывающую непосредственное взаимодействие слоев ввиду наличия вакансии:

$$E_i[X] = E[\text{Al} + \text{графен}; C] - (E[\text{Al}] + E[\text{графен}; C]) - E_b^{\text{tot}},$$

где $E[\text{Al} + \text{графен}; C]$ – это полная энергия системы Al/графен с моновакансией по углероду, $E[\text{Al}]$ и $E[\text{графен}; C]$ – полные энергии отдельно алюминия и графена с вакансией, соответственно. E_b^{tot} – энергия ван дер Ваальсова взаимодействия для алюминия и бездефектного графена, рассчитанная ранее. Таким образом, выполняется $E_i[X] = 0$, если никакого дополнительного взаимодействия со стороны дефекта не наблюдается.

На рис. 3 приведены примеры двух структур после внесения дефекта моновакансии и релаксации атомной геометрии. Так, можно наблюдать, что химически активные атомы углерода с оборванными связями притягивают атом алюминия из верхнего слоя, тем самым уменьшая влияние образовавшегося дефекта и понижая энергию системы в целом.

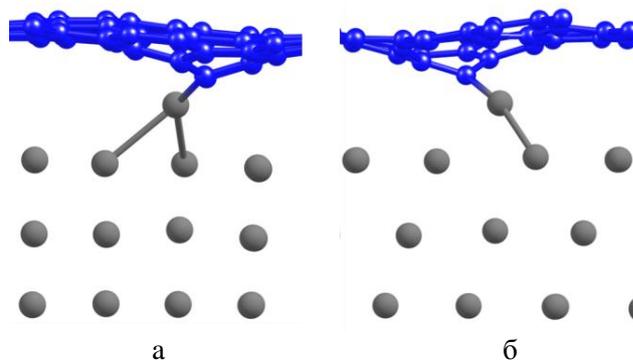


Рис. 3. Оптимизированные структуры графен/алюминий, содержащие моновакансию углерода вида: а) (100) C1 б) (111) CA
Fig. 3. Optimized graphene/aluminum structures containing the carbon monovacancy of a) (100) C1 and b) (111) CA

Поскольку энергия образования вакансии на поверхности алюминия достаточно мала (0,5-0,6 эВ [18]), а также принимая во внимание, что ковалентный радиус атома алюминия больше, чем радиус атома углерода (121 и 77 пм, соответственно), атом металла не может полноценно заполнить вакансию в графене, и в силу своего размера будет выступать из плоскости слоя. Было получено, что энергии образования дефекта при взаимодействии графена с матрицей алюминия равны 4,2-4,6 эВ и 2,7-3,1 эВ для Al(100) и Al(111), соответственно, что ниже аналогичного значения для чистого графена (7,5 эВ). Подобный эффект снижения энергии образования вакансии также наблюдался ранее для вакансий в нитриде бора ([19]) и графене [20] на переходных металлах. При этом энергия взаимодействия поверхности графена с алюминием значительно выше в случае поверхности (111), чем для (100).

Также была выполнена оценка критического сдвигового напряжения, τ_c , с использованием метода, аналогичного ранее рассмотренному случаю бездефектного графена. Концентрация дефектов для обоих случаев поверхностей (111) и (100) была задана равной 2%. Типичные значения τ_c для энергетически выгодных конфигураций составили порядка 1500-2000 МПа, в зависимости от местоположения дефекта, типа поверхности и направления сдвига. Результаты расчетов, включающие в себе оценку дополнительного вклада в энергию взаимодействия Al/графен за счет внесения дефекта, а также значения критического сдвигового модуля для всех рассмотренных конфигураций дефектных композитов, приведены в табл. 1. Значения критических сдвиговых модулей указаны как для случая сдвига графена вдоль «кресельного» (AC), так и вдоль «зигзажного» (ZZ) направлений.

При этом следует учесть, что хотя в работе была рассмотрена лишь одна концентрация дефектов при заданных размерах сверхъядерки, на деле механические характеристики композита сильно зависят от числа дефектов [17], и на практике существует некоторое "оптимальное" значение, как, к примеру, в случае контролируемого облучения пучков углеродных нанотрубок с целью их армирования [21]. Также необходимо отметить, что в реальной многослойной УНТ всегда присутствуют связи между слоями, которые обеспечивают перенос нагрузки на внутренние слои. Кроме того, на практике на границе раздела Al/УНТ могут присутствовать поверхности с индексами, отличными от

рассмотренных (111) и (100). И поскольку высокоиндексные грани ГЦК металлов более химически активны, это может привести к более сильному сцеплению с поверхностью УНТ и последующему росту критического значения сдвигового напряжения.

Помимо вышеописанного эффекта роста механических свойств композита за счет внесения дефектов, еще одним способом увеличения связывания является уменьшение размеров нанотрубки и, соответственно, увеличение радиуса ее кривизны. Так, в работе были рассмотрены структуры, состоящие из алюминиевой матрицы с внедренными в нее углеродными нанотрубками малых диаметров. По аналогии с предыдущим этапом, была выполнена оценка энергии связывания между поверхностью нанотрубки и матрицей для одностенных углеродных нанотрубок различных диаметров (от 2,5 до 6 Å, см. рис. 4), а также для ряда из них получены критические значения сдвигового напряжения. Результаты расчетов представлены в табл. 2. В частности, было получено, что с уменьшением размеров нанотрубки наблюдается искривление ее поверхности и, как следствие, рост связывания с окружающей металлической матрицей. Результирующее значение критического сдвигового напряжения, как и для случая дефектных многослойных УНТ, на два порядка превышает аналогичное значение для чистых бездефектных нанотрубок большого радиуса.

Таблица 1

Вклад в энергию взаимодействия на границе раздела композита Al/УНТ, вызванный наличием дефекта, и соответствующее значение критического сдвигового напряжения

Table 1. Contribution to the energy at the Al/CNT composite interface caused by the presence of the defect and the corresponding critical shear stress value

Конфигурация	E, эВ	τ_c , МПа
Al(100)	0	AC ~ 20 ZZ ~ 50
Al(100)-C ₁	-3,24	AC ~ 1500 ZZ ~ 1500
Al(100)-C ₂	-3,60	AC ~ 1500 ZZ ~ 1200
Al(111)	0	AC ~ 20 ZZ ~ 70
Al(111)-C _C	-2,99	AC ~ 1000 ZZ ~ 1400
Al(111)-C _A	-3,41	AC ~ 2300 ZZ ~ 2200
Al(111)-C _B	-3,55	AC ~ 2300 ZZ ~ 3000

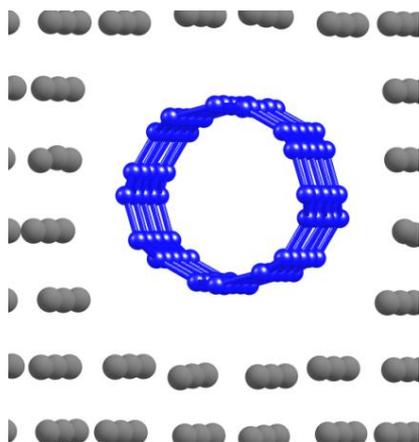


Рис. 4. Атомная модель композита на основе алюминия и УНТ(4,0)

Fig. 4. Atomic model of a composite based on aluminum and CNT(4,0)

Таблица 2

Энергия связи в композите Al/УНТ и значение критического сдвигового напряжения для одностенных углеродных нанотрубок различных диаметров
Table 2. Bonding energy in the Al/CNT composite and critical shear stress value for single-walled carbon nanotubes of different diameters

УНТ(m,n)	E_s , эВ	τ_c , МПа
(2,2)	-19,3	8340
(3,0)	-4,5	2250
(3,3)	-4,2	-
(4,0)	-3,8	980
(4,4)	-1,9	-
(5,0)	-0,5	610

ВЫВОДЫ

В данной работе были изучены эффекты, связанные с улучшением механических характеристик нанокомпозитов на основе алюминия, упрочненных углеродными нанотрубками. Определено влияние дефектов в углеродной нанотрубке и ее диаметра на величину критического сдвигового напряжения. Получено, что наличие вакансионных дефектов приводит к формированию прочной гра-

ницы раздела между металлом и углеродной нанотрубкой и существенному увеличению критического сдвигового напряжения, что говорит о важности структурных дефектов в углеродных нанотрубках при их применении в композиционных материалах. Получено, что узкие углеродные нанотрубки образуют прочную связь с металлической матрицей даже без наличия дефектов в структуре, что позволяет говорить о перспективе таких наноструктур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ). Авторы благодарят межведомственный суперкомпьютерный центр РАН и сотрудников отдела информационных технологий Московского физико-технического института и выражают признательность группе центра обработки данных за помощь в проведении квантово-химических расчетов. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 20-12-00097.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The studies were carried out using the equipment of the Center for Collective Use "Research of nanostructured, carbon and superhard materials" (Center for Collective Use FGBNU TISNUM). The authors are grateful to the Interdepartmental Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences and the staff of the Information Technology Department of the Moscow Institute of Physics and Technology as well as to the data center group for their help in carrying out quantum chemical calculations. The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation within the framework of the scientific project No. 20-12-00097.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Esawi A.M.K., Morsi K., Sayed A., Taher M., Lanka S. Effect of Carbon Nanotube (CNT) Content on the Mechanical Properties of CNT-Reinforced Aluminium Composites. *Compos. Sci. Technol.* 2010. V. 70. P. 2237–2241. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.05.004.
2. Jorio A., Dresselhaus G. Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. Ed. by Mildred S. Dresselhaus. 2008. Berlin: Springer. V. 111. DOI: 10.1007/978-3-540-72865-8.

REFERENCES

1. Esawi A.M.K., Morsi K., Sayed A., Taher M., Lanka S. Effect of Carbon Nanotube (CNT) Content on the Mechanical Properties of CNT-Reinforced Aluminium Composites. *Compos. Sci. Technol.* 2010. V. 70. P. 2237–2241. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.05.004.
2. Jorio A., Dresselhaus G. Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. Ed. by Mildred S. Dresselhaus. 2008. Berlin: Springer. V. 111. DOI: 10.1007/978-3-540-72865-8.

3. **Golberg D., Bando Y., Huang Y., Terao T., Mitome M., Tang C., Zhi C.** Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets. *ACS Nano*. 2010. V. 4. P. 2979–2993. DOI: 10.1021/nn1006495.
4. **Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A.V.** Structural Defects in Graphene. *ACS Nano*. 2011. V. 5. P. 26–41. DOI: 10.1021/nn102598m.
5. **Евдокимов И.А., Овсянников Р.Р., Хайруллин Д.А., Перфилов С.А., Поздняков А.А., Сухоруков Д.В., Ломакин Р.Л., Пахомов И.В.** Транспортные свойства наноструктурных алюмоматричных композиционных материалов, модифицированных углеродными наноструктурами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 12. P. 44–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.4y.
6. **Караева А.Р., Лазарева Е.С., Жукова Е.А., Урванов С.А., Мордкивич В.З.** Углеродные нанотрубки, синтезированные из одноатомных спиртов, для армирования полимеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. V. 60. Вып. 9. P. 17–22. DOI: 10.6060/tcct.2017609.5y.
7. **Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А.** Эффективность использования нанонаполнителей разных типов в полимерных композитах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. V. 63. Вып. 4. P. 81–85. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6158.
8. **Kresse G., Furthmüller J.** Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. P. 11169–11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
9. **Kresse G., Furthmüller J.** Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci*. 1996. V. 6. P. 15–50. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
10. **Blöchl P.E.** Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50. P. 17953–17979. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
11. **Dion M., Rydberg H., Schröder E., Langreth D.C., Lundqvist B.I.** Van Der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett*. 2004. V. 92. P. 246401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.246401.
12. **Vanin M., Mortensen J.J., Kelkkanen A.K., Garcia-Lastra J.M., Thygesen K.S., Jacobsen K.W.** Graphene on Metals: A van Der Waals Density Functional Study. *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. P. 081408. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.081408.
13. **Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A.** Carbon Nanotube Reinforced Metal Matrix Composites - a Review. *Int. Mater. Rev*. 2010. V. 55. P. 41–64. DOI: 10.1179/095066009X12572530170543.
14. **McCarthy B., Coleman J.N., Czerw R., Dalton A.B., in het Panhuis M., Maiti A., Drury A., Bernier P., Nagy J.B., Lahr B., Byrne J., Carroll D.L., Blau W.J.** A Microscopic and Spectroscopic Study of Interactions between Carbon Nanotubes and a Conjugated Polymer. *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 2210–2216. DOI: 10.1021/jp013745f.
15. **El-Barbary A.A., Telling R.H., Ewels C.P., Heggie M.I., Briddon P.R.** Structure and Energetics of the Vacancy in Graphite. *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. P. 144107. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.144107.
16. **Ma Y., Lehtinen P.O., Foster A.S., Nieminen R.M.** Magnetic Properties of Vacancies in Graphene and Single-Walled Carbon Nanotubes. *New J. Phys*. 2004. V. 6. P. 68. DOI: 10.1088/1367-2630/6/1/068.
17. **Krasheninnikov A.V., Berseneva N., Kvashnin D.G., Enkovaara J., Björkman T., Sorokin P., Shtansky D., Nieminen R.M., Golberg D.** Toward Stronger Al–BN Nanotube Composite Materials: Insights into Bonding at the Al/BN Interface from First-Principles Calculations. *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 26894–26901. DOI: 10.1021/jp509505j.

18. **Gillan M.J.** Calculation of the Vacancy Formation Energy in Aluminium. *J. Phys. Condens. Matter.* 1989. V. 1. P. 689-711. DOI: 10.1088/0953-8984/1/4/005.
 19. **Cun H., Iannuzzi M., Hemmi A., Osterwalder J., Greber T.** Two-Nanometer Voids in Single-Layer Hexagonal Boron Nitride: Formation via the “Can-Opener” Effect and Annihilation by Self-Healing. *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 7423–7431. DOI: 10.1021/nn502645w.
 20. **Standop S., Lehtinen O., Herbig C., Lewes-Malandrakis G., Craes F., Kotakoski J., Michely T., Krasheninnikov A.V., Busse C.** Ion Impacts on Graphene/Ir(111): Interface Channeling, Vacancy Funnels, and a Nanomesh. *Nano Lett.* 2013. V. 13. P. 1948–1955. DOI: 10.1021/nl304659n.
 21. **Sammalkorpi M., Krasheninnikov A.V., Kuronen A., Nordlund K., Kaski K.** Irradiation-Induced Stiffening of Carbon Nanotube Bundles. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 2005. V. 228. P. 142–145. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.10.036.
18. **Gillan M.J.** Calculation of the Vacancy Formation Energy in Aluminium. *J. Phys. Condens. Matter.* 1989. V. 1. P. 689-711. DOI: 10.1088/0953-8984/1/4/005.
 19. **Cun H., Iannuzzi M., Hemmi A., Osterwalder J., Greber T.** Two-Nanometer Voids in Single-Layer Hexagonal Boron Nitride: Formation via the “Can-Opener” Effect and Annihilation by Self-Healing. *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 7423–7431. DOI: 10.1021/nn502645w.
 20. **Standop S., Lehtinen O., Herbig C., Lewes-Malandrakis G., Craes F., Kotakoski J., Michely T., Krasheninnikov A.V., Busse C.** Ion Impacts on Graphene/Ir(111): Interface Channeling, Vacancy Funnels, and a Nanomesh. *Nano Lett.* 2013. V. 13. P. 1948–1955. DOI: 10.1021/nl304659n.
 21. **Sammalkorpi M., Krasheninnikov A.V., Kuronen A., Nordlund K., Kaski K.** Irradiation-Induced Stiffening of Carbon Nanotube Bundles. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 2005. V. 228. P. 142–145. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.10.036.

Поступила в редакцию 30.06.2022

Принята к опубликованию 30.08.2022

Received 30.06.2022

Accepted 30.08.2022