



IV Международная научно-практическая конференция
ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ:
СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ

4th International Scientific-Practical Conference
GRAPHENE AND RELATED STRUCTURES:
SYNTHESIS, PRODUCTION, AND APPLICATION

6 - 8 октября 2021 года
г.Тамбов

October 6 - 8, 2021
Tambov

ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



Министерство науки и высшего образования РФ
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»
ФГБУН «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов»
«Институт проблем химической физики» РАН
Российско-Китайский научно-исследовательский институт графена
Белорусский государственный университет ООО «НаноТехЦентр»

ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ (GRS–2021)

Материалы IV Международной научно-практической конференции
(Тамбов, 6 – 8 октября 2021 г.)

Научное электронное издание



Тамбов
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
2021

УДК 620.22-022.532
ББК Ж60-3я43
Г78

Оргкомитет выражает благодарность Партнерам Конференции:
– ООО «НаноТехЦентр» г. Тамбов;
– Производственно-инжиниринговой компании «ЗАВКОМ»;
– ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

Г78 Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение [Электронный ресурс]: материалы IV Международной научно-практической конференции / под общ. ред. оргкомитета ; ФГБОУ ВО «ТГТУ», 6 – 8 октября 2021 г. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2021. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Системные требования : ПК не ниже класса Pentium II ; CD-ROM-дисковод ; 0,00 Mb ; RAM ; Windows 95/98/XP ; мышь. – Загл. с экрана.
ISBN 978-5-8265-2421-3

Опубликованы доклады IV Международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение», содержащие результаты исследований в области промышленного производства, прикладных исследований и применения углеродных наноматериалов: графена, нанографита, углеродных нанотрубок и нановолокон, материалов конструкционного и функционального назначения, а также метрологии, стандартизации и контроля продуктов углеродной nanoиндустрии.

В конференции приняли участие научные работники и преподаватели, докторанты, аспиранты и соискатели ВУЗов, НИИ и предприятий Российской Федерации и Зарубежных стран.

УДК 620.22-022.532
ББК Ж60-3я43

Материалы статей предоставлены в электронном виде и сохраняют авторскую редакцию.

*Все права на размножение и распространение в любой форме остаются за разработчиком.
Нелегальное копирование и использование данного продукта запрещено.*

ISBN 978-5-8265-2421-3

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»), 2021
© Авторы статей, 2021

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

- Бузник Вячеслав Михайлович - д.х.н., академик РАН, профессор, ФГУП «ВИАМ», Москва, Россия;
- Мясоедов Борис Федорович - д.х.н., академик РАН, профессор, Советник при Президиуме РАН, Москва, Россия;
- Краснянский Михаил Николаевич - д.т.н., профессор, ректор ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия;
- Ali Imran - Ph.D., профессор, Джамия Миллиа Исламия – Центральный университет, Дели, Индия

Члены:

- Антипов Евгений Викторович - д.х.н., чл.-корр. РАН, профессор, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
- Бейлина Наталия Юрьевна - д.т.н., профессор, АО «НИИГрафит», Москва, Россия
- Головин Юрий Иванович - д.ф.-м.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГУ им. Г.Р.Державина», Тамбов, Россия
- Гороховский Александр Владиленович - д.х.н., профессор ФГБОУ ВО «СГТУ им. Ю.А. Гагарина», Саратов, Россия
- Запороцкова Ирина Владимировна - д.ф.-м.н., профессор, ФГАОУ ВО «ВолГУ», Волгоград, Россия
- Иванов Виктор Владимирович - д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН, профессор, ФГБОУ ВО «МФТИ (технический университет)», (Москва, Россия)
- Кузнецов Денис Валерьевич - к.т.н., доцент, ФГАОУ ВО «НИТУ «МИ-СиС»», Москва, Россия
- Кульницкий Борис Арнольдович - д.ф.-м.н., профессор, ФГБНУ «ТИСНУМ», Троицк, Новая Москва, Россия
- Матвейкин Валерий Григорьевич - д.т.н., профессор, ОАО «Корпорация «Росхимзащита»», Тамбов, Россия
- Мордкович Владимир Зальманович - д.х.н., ФГБНУ «ТИСНУМ», Троицк, Новая Москва, Россия

- Муромцев Дмитрий Юрьевич - д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия
- Мухин Виктор Михайлович - д.т.н., профессор, ОАО «НПО «Неорганика», Электросталь, Московская обл., Россия
- Насибулин Альберт Галиевич - д.т.н., профессор, АНОО ВО «Сколковский институт науки и технологий», Москва, Россия
- Савин Валерий Васильевич - д.ф.-м.н., профессор, ФГАОУ ВО «Балтийский Федеральный Университет им. И. Канта», Калининград, Россия
- Семин Алексей Алексеевич - к.т.н., Департамент науки и технологий Министерства науки и высшего образования РФ, Москва, Россия
- Теруков Евгений Иванович - д.т.н., профессор, ФГБУН «ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН», Санкт-Петербург, Россия
- Ткачев Алексей Григорьевич - д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия
- Фомкин Анатолий Алексеевич - д.ф.-м.н., профессор, ФГБУН «ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН», Москва, Россия
- Хамизов Руслан Хажсетович - д.х.н., профессор, г.н.с., ФГБУН «ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН», Москва, Россия
- Шилова Ольга Алексеевна - д.х.н., профессор, ФГБУН «ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия
- Шкарупа Игорь Леонидович - к.т.н., АО «ОНПП «Технология им. А.Г. Ромашина», Обнинск, Калужская обл, Россия
- Шульга Юрий Макарович - к.х.н., в.н.с., ФГБУН «ИПХФ РАН», Черноголовка, Московская обл., Россия
- Юрков Глеб Юрьевич - д.т.н., профессор РАН, АО «Наука и Инновации» ГК «Росатом», Москва, Россия
- Захидов Анвар Абдулахадович - Ph.D., профессор, Институт нанотехнологий, Техасский университет, Ричардсон-Даллас, Штат Техас, США.
- Комаров Фадей Фадеевич - д.т.н., чл.-корр. НАН РБ, профессор, Беларуский государственный университет, Минск, Республика Беларусь
- Iniesta Valcarcel Jesus - Ph.D., доцент, Университет Аликанте, Аликанте, Испания
- Nakanishi Kaku - Ph.D., директор Иностранного отдела, Vision Development Co. Ltd., Токио, Япония

- Wu Daming - Ph.D., профессор, Пекинский химико-технологический университет, Пекин, КНР
- Yazdani-Pedram Mehrdad - Ph.D., доцент, Университет Чили, Сантьяго, Чили

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Члены:

- Краснянский Михаил Николаевич - д.т.н., профессор, ректор ФГБОУ ВО «ТГТУ» - **Председатель**
- Ткачев Алексей Григорьевич - д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ» - **Зам. Председателя**
- Бабкин Александр Викторович - к.т.н., с.н.с., ФГБОУ ВО «ТГТУ» - **Ученый секретарь**
- Муромцев Дмитрий Юрьевич - д.т.н., профессор, Проректор по НИД, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
- Молоткова Наталия Вячеславовна - д.п.н., профессор, Первый проректор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
- Мищенко Елена Сергеевна Вячеславовна - д.э.н., профессор, Проректор по международной деятельности, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
- Майстренко Александр Владимирович - к.т.н., доцент, Проректор по РИК, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
- Завражин Дмитрий Олегович - к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
- Буракова Елена Анатольевна - к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
- Шубин Игорь Николаевич - к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
- Пасько Татьяна Владимировна - к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
- Меметов Нариман Рустемович - к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

PROGRAM COMMITTEE

Co-Chairmen:

- Prof. Vyacheslav Buznik, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow, Russia
- Prof. Boris Myasoedov, Academician of the RAS, Full Professor, Advisor of the RAS Presidium, Moscow, Russia
- Prof. Mikhail Krasnyansky, Rector of Tambov State Technical University (TSTU), Tambov, Russia
- Prof. Imran Ali, Jamia Millia Islamia (Central University), New Delhi, India

Members:

- Prof. Fadei Komarov, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Belarus, Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus
- Prof. Wu Daming, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, People's Republic of China
- Prof. Anvar Zakhidov, NanoTech Institute, University of Texas, Richardson-Dallas, Texas, USA
- Dr. Jesus Iniesta Valcarcel, University of Alicante, Alicante, Spain
- Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram, University of Chile, Santiago, Chile
- Dr. Kaku Nakanishi, Vision Development Co. Ltd., Tokyo, Japan
- Antipov Evgeny Viktorovich, Doctor of Chemical Sciences, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Professor, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
- Prof. Natalia Beilina, NIIGrafit JSC, Moscow, Russia
- Prof. Yury Golovin, G.R. Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russia
- Prof. Alexander Gorokhovskiy, Yu.A. Gagarin, Saratov State Technical University, Saratov, Russia
- Prof. Irina Zaporotskova, Volgograd State University, Volgograd, Russia
- Prof. Victor Ivanov, Moscow Institute of Physics and Technology - State University), Moscow, Russia

- Dr. Denis Kuznetsov, National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, Russia
- Prof. Boris Kulnitsky, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Troitsk, New Moscow, Russia
- Prof. Valery Matveikin, Roskhimzaschita Corporation OJSC, Tambov, Russia
- Prof. Vladimir Mordkovich, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Troitsk, New Moscow, Russia
- Prof. Dmitry Muromtsev, TSTU, Tambov, Russia
- Prof. Victor Mukhin, ESPE “Neorganika” JSC, Elektrostal, Moscow Region, Russia
- Prof. Albert Nasibulin, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia
- Prof. Valery Savin, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia
- Dr. Alexey Semin, Department of Science and Technologies, Ministry of Science and Higher Education of the RF, Moscow, Russia
- Prof. Evgeny Terukov, A.F. Ioffe Physical-Technical Institute, RAS, St. Petersburg, Russia
- Prof. Alexey Tkachev, TSTU, Tambov, Russia
- Prof. Anatoly Fomkin, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia
- Prof. Dr. Ruslan Khamizov, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Moscow, Russia
- Prof. Dr. Olga Shilova, V.I. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, RAS, St. Petersburg, Russia
- Shkarupa Igor Leonidovich, Ph.D., JSC “ONPP Technology named after A.G. Romashin”, Obninsk, Kaluga region, Russia
- Dr. Yury Shulga, Institute for Problems of Chemical Physics, RAS, Chernogolovka, Moscow Region, Russia
- Prof. Dr. Gleb Yurkov, Russian Foundation for Advanced Research Projects, Moscow, Russia

ORGANIZING COMMITTEE

Members:

- Prof. Mikhail Krasnyansky, Doctor of Technical Sciences, Professor, Rector of Tambov State Technical University, Tambov, Russia – Chairman
- Prof. Alexey Tkachev, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department, Tambov State Technical University, Tambov, Russia – Vice-Chairman
- Dr. Alexander Babkin, Senior Researcher, Tambov State Technical University, Tambov, Russia – Scientific Secretary
- Prof. Dmitry Muromtsev, Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-Rector for Research and Development, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
- Prof. Natalia Molotkova, Doctor of Pedagogical Sciences, Professor, First Vice-Rector, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
- Prof. Elena Mischenko, Doctor of Economics, Professor, Vice-Rector for International Relations, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
- Dr. Alexander Maistrenko, Vice-Rector for Economic Development, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
- Dr. Dmitry Zavrazhin, Ph.D., Associate Professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
- Dr. Elena Burakova, Ph.D., Associate Professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
- Dr. Igor Shubin, Ph.D., Associate Professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
- Dr. Tatiana Pasko, Ph.D., Associate Professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
- Dr. Nariman Memetov, Ph.D., Associate Professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russia

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Парфимович И.Д., Комаров Ф.Ф., Кольчевская М.Н., Мильчанин О.В., Ткачев А.Г., Щегольков А.В.</i>	
РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ РАССЕИВАЮЩЕГО ТИПА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В БЕЗЭХОВЫХ КАМЕРАХ.....	18
<i>Дьячкова Т.П., Балабанов Р.Д., Гутник И.В., Зеленин А.Д., Буракова Е.А., Туголуков Е.Н.</i>	
КОМПАКТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА И ПОЛИАНИЛИНА.....	23
<i>Захарченко Е.А., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н., Казин В.И., Хлуднева А.О., Колотов В.П.</i>	
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ УЛЬТРАНИЗКИХ КОЛИЧЕСТВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	27
<i>Таикин А.Ю., Савичев И.А., Попов М.А., Шешин Е.П.</i>	
СРАВНЕНИЕ И АНАЛИЗ АВТОЭМИССИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ ПАН-ВОЛОКОН И УНТ-НИТИ.....	31
<i>Волкова Н.Н., Казаков А.И., Чуканов Н.В., Юракова О.Ю., Комаров Б.А., Баскаков С.А., Яновский Л.С.</i>	
ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА.....	34
<i>Шилов М.А., Столбов Д.Н., Савилов С.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.</i>	
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ С ПЛАСТИЧНЫМИ СМАЗОЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.....	39
<i>Сухова С.Р., Алемасова Н.В., Степкина Д.И., Бурховецкий В.В., Савоськин М.В.</i>	
УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР ОКСИДОМ ГРАФИТА РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ.....	44
<i>Аистова А.А., Конькова Т.В., Стоянова А.Д., Гайдукова А.М.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ.....	49
<i>Кубарьков А.В., Тимошина Е.И., Бабкин А.В., Сергеев В.Г.</i>	
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ КОМПОНЕНТ ДЛЯ КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.....	52
<i>Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Алексеева А.М., Рязанцев С.В., Абакумов А.М., Антипов Е.В.</i>	
НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ – МЕТОДЫ СИНТЕЗА И МЕХАНИЗМ ЗАПАСАНИЯ ЭНЕРГИИ.....	55

<i>Осипова А.А., Алексеева А.А., Федоров Ф.С., Насибулин А.Г.</i>	
ОДНОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПЛАЗМОЙ, КАК НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ	59
<i>Хан Ю.А., Дьячкова Т.П., Рухов А.В., Бакунин Е.С., Образцова Е.Ю.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	63
<i>Каманина Н.В., Тойкка А.С., Лихоманова С.В., Зубцова Ю.А., Кужаков П.В.</i>	
ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОПРЯЖЁННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА РЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ	68
<i>Бабаев А.А., Зобов М.Е., Саадиева А.О., Ткачев А.Г., Теруков Е.И.</i>	
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА	71
<i>Гордеева Т.А., Кульницкий Б.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д.</i>	
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЛМАЗЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ	76
<i>Прудченко А.П., Полякова О.Ю.</i>	
ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В CCVD – ПРОЦЕССЕ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА НА МОРФОЛОГИЮ УГЛЕРОДНЫХ ПРОДУКТОВ	81
<i>Буракова Е.А., Татаринцев Е.Ю., Кузнецов М.С., Фомин Н.С., Дьячкова Т.П., Имран Али, Ткачев А.Г.</i>	
УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР	86
<i>Чапаксов Н.А., Столяров Р.А., Зайцев И.А., Прокудин К.А., Меметов Н.Р., Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г.</i>	
АНТИСТАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЙОДОМ	90
<i>Myllymäki Vesa, Vehanen Asko, Долматов В.Ю., Буркат Г.К., Ōsawa Eiji, Алмазова Н.С., Сафронова И.В., Дорохов А.О., Марчуков В.А.</i>	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДЕТОНАЦИОННОГО АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДА	95
<i>Созыкина Е.Р., Миронов Г.И.</i>	
БЕСКОНЕЧНЫЕ ЗОЛОТЫЕ НАНОТРУБКИ В МОДЕЛИ ХАББАРДА	98
<i>Бакунин Е.С., Рухов А.В., Образцова Е.Ю., Жабкина И.А.</i>	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОЛЛОИДНОГО ГРАФИТА	101
<i>Дмитриев А.В., Жеребцов Д.А., Пыхова Н.В.</i>	
ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОМ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАМЕННОУГОЛЬНЫМ ПЕКООМ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА	104

<i>Яковлева Е.В., Яковлев А.В., Брудник С.В., Неверная О.Г., Ольшанская Л.Н.</i>	
СОРБЦИЯ КАТИОНОВ CD (II) И RB (II) ТЕРМОВОССТАНОВЛЕННЫМ МНОГОСЛОЙНЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	107
<i>Мордасов М.Д., Мордасов Д.М.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА	112
<i>Алексеев А.А., Могучих Е.А., Паперж К.О., Павлец А.С., Гутерман В.Е.</i>	
ЭФФЕКТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ	117
<i>Слдозьян Р.Д.А., Буракова И.В., Бураков А.Е., Альджабуubi Д.З.М., Шихаб А.З. Аль-Д.</i>	
ЭФФЕКТИВНАЯ НАНОДОБАВКА В ПЕНОБЕТОННУЮ СМЕСЬ НА ОСНОВЕ ПЕСКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	121
<i>Бабкин А.В., Кубарьков А.В., Мележик А.В., Сергеев В.Г.</i>	
АЛЮМИНИЕВЫЕ ТОКОСЪЕМНИКИ С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	126
<i>Яцишин Н.Ю., Зайцев И.А., Попов А.И., Ягубов В.С., Блохин А.Н., Аль-Халиди М.Т.А.</i>	
ВЛИЯНИЕ ЙОДИРОВАНИЯ ГРАФЕНА НА СТЕПЕНЬ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ	129
<i>Жеребцов И.С., Савин В.В., Чайка В.А., Сериков С.В.</i>	
РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ LI-AL-C-O	133
<i>Возняковский А.А., Возняковский А.П., Калашикова Е.И., Кидалов С.В.</i>	
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ВОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИБРИДНЫМ МАТЕРИАЛОМ СОСТАВА ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ	138
<i>Шапошников С.С.</i>	
МНОГОЭМИТТЕРНЫЕ КАТОДНО-МОДУЛЯТОРНЫЕ УЗЛЫ	143
<i>Подложнюк Н.Д., Возняковский А.А.</i>	
ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИТА АЛЮМИНИЯ С ГИБРИДНЫМ МАТЕРИАЛОМ СОСТАВА ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ / МАЛОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН	148
<i>Шигабаева Г.Н., Якимов А.С., Галунин Е.В., Курбаш А.А., Васькова О.В., Ратанова Е.Н.</i>	
МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОЧВ Г. ТЮМЕНИ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ КАК ЭТАП ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ИХ ОЧИСТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	151
<i>Бахия Тамуна, Хамизов Р.Х., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н.</i>	
УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ	156
<i>Фомкин А.А., Артамонова С.Д., Пулин А.Л., Школин А.В., Меньщиков И.Е.</i>	
АДСОРБЦИЯ КСЕНОНА И КРИПТОНА НА ЩЕЛЕВИДНЫХ ПЛАНАРНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУРАХ ИЗ ОБЕДНЕННЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ	162

<i>Мкртчян Э.С., Курносое Д.А., Бураков А.Е., Буракова И.В., Мележик А.В., Ананьева О.А., Сухарева Я.И., Ткачев А.Г.</i>	
СИНТЕЗ ГРАФЕНОВОГО НАНОКОМПОЗИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНОМ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	167
<i>Новиков И.В., Хабушев Э.М., Красников Д.В., Бубис А.В., Гольдт А.Е., Насибулин А.Г.</i>	
ВРЕМЯ КОНТАКТА КАК ИНСТРУМЕНТ НАСТРОЙКИ АЭРОЗОЛЬНОГО СИНТЕЗА ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	172
<i>Селютин Г.Е., Ткачев А.Г., Першин В.Ф.</i>	
ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ ПЛАСТИН В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ В АВТОМОБИЛЬНОЕ МОТОРНОЕ МАСЛО	177
<i>Баршутина М.Н.</i>	
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБКИХ SERS-ПОДЛОЖЕК НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СИЛИКОНА	182
<i>Шилова О.А., Долматов В.Ю., Копица Г.П., Хамова Т.В., Баранчиков А.Е., Артемьева А.М., Панова Г.Г.</i>	
АЛМАЗНАЯ ШИХТА, ОБОГАЩЕННАЯ БОРОМ – НОВЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА	186
<i>Глебова И.Б., Воциков В.И., Комарова К.А., Долматов В.Ю., Шилова О.А.</i>	
ПРОТИВООБРАСТАЮЩИЕ ЭПОКСИДНО-ТИТАНТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДЕТОНАЦИОННЫМ НАНОАЛМАЗОМ	191
<i>Запороцкова И.В., Борознин С.В., Борознина Н.П., Дрючков Е.С., Запороцков П.А., Кислова Т.В.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ БОРА НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ	196
<i>Галиновский А.Л., Чжоу Мью Хтет, Цзя Чжэньюань, Сюеянь Ли, Абашии М.И.</i>	
ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА МЕТОДОМ УЛЬТРАСТРУЙНОЙ ОБРАБОТКИ	201
<i>Зайцев И.А., Блохин А.Н., Попов А.И., Столяров Р.А., Ягубов В.С., Яцишин Н.Ю.</i>	
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ КОМПОЗИТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВ	205
<i>Толчков Ю.Н.</i>	
АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ «ТАУНИТ» МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА	210
<i>Сизов В.А., Денисюк А.П., Нгуен Зюи Туан, Зар Ни Аунг</i>	
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – ЭФФЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ КОМБИНИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	215

<i>Лобан О.И., Рудакова Н.А., Олихова Ю.В.</i>	
ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, НАПОЛНЕННЫЕ УНТ	220
<i>Шевчук В.В., Горбунова А.А., Свиридов Д.И., Попов В.В.</i>	
ПРОЦЕСС МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ	
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	223
<i>Романенков В.А., Галиновский А.Л., Тарасов В.А.,</i>	
ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫРАЩИВАНИЯ НАНОТРУБОК НА УГЛЕРОДНЫХ	
ВОЛОКНАХ НАПОЛНИТЕЛЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА	227
<i>Саад М., Никитин С.И., Таюрский Д.А., Юсупов Р.В.</i>	
МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ОТКРЫТЫХ КРАЕВ НАНОЧАСТИЦ	
ГРАФИТА ПРИ УМЕРЕННОМ ОТЖИГЕ	232
<i>Аракелян С.М., Бухаров Д.Н., Худайбергенов Т.А., Кучерик А.О.</i>	
ФЕМТОНАНОФОТОНИКА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ УПРАВЛЯЕМЫХ	
НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ СТРУКТУР, ИНДУЦИРОВАННЫХ	
ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И В ТОНКИХ	
ПЛЕНКАХ: ЦИФРОВОЙ СУВЕРЕНИТЕТ РОССИИ	236
<i>Ягубов В.С., Столяров Р.А., Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Прокудин К.А.</i>	
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРОПРЕНОВОГО	
КАУЧУКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	
«ТАУНИТ» И «ТАУНИТ-М»	241
<i>Кульницкий Б.А., Бланк В.Д., Терентьев С.А., Носухин С.А., Кузнецов М.С.</i>	
ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА В МОНОКРИСТАЛЛЕ	
СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА	245
<i>Хан Ю.А., Дьячкова Т.П., Хробак А.В.</i>	
ПОЛУЧЕНИЕ СМЕСЕЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА ГРАФЕНА	
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ	250
<i>Евсеев У.Н., Прокопьев А.Р., Неустроев Е.П.</i>	
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОГРАФИТОВЫХ ПЛЕНОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ	
ОСАЖДЕНИЕМ В ПЛАЗМЕ МЕТАНА И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКОЙ	255
<i>Щегольков А.В.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЙ В НАНОМОДИФИЦИРОВАННОМ	
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОМ КОМПАУНЕ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И КРУЧЕНИИ	260
<i>Мацько М.А., Зданович А.А., Ткачев А.Г., Рыбин М.Г., Захаров В.А.</i>	
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	
ЭТИЛЕНА <i>IN-SITU</i> НА ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ	
НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ	
СТРУКТУРОЙ: ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ЭТИХ	
МАТЕРИАЛОВ И ИХ СВОЙСТВ	265

Бейлина Н.Ю.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ 270

Дмитриев А.С., Михайлова И.А.

ГРАФЕНОВЫЕ СТРУКТУРЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ,
ЭЛЕКТРОНИКИ И ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОЙ ВОДЫ 274

Савилов С.В., Осипов Н.И., Сулова Е.В., Кузнецова Н.Н, Прамод Кумар Сингх

ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ - ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ 279

Комаров Ф.Ф., Ткачев А.Г., Парфимович И.Д., Кольчевская М.Н., Бондарев В.Н.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАПОЛНИТЕЛЕМ
ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СИСТЕМ ЗАЩИТЫ
ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ 284

Кузнецова Т.С., Буракова И.В., Пасько Т.В., Бураков А.Е., Бабкин А.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБОВ СУШКИ НА СТРУКТУРНЫЕ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ КРИО- И АЭРОГЕЛЕЙ
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР 289

Торосян К.С., Московских Д.О., Андреев В.Г.

ВЛИЯНИЕ БАЗОВОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ
НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Al_2O_3-SiC 294

Баскаков С.А., Вольфкович Ю.М., Баскакова Ю.В., Красникова С.С., Шульга Ю.М.

АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА:
СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КАК СОРБЕНТА 299

Дьячкова Т.П., Пасько А.А., Мележик А.В., Балабанов Р.Д.,

Титов Г.А., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
ВЫСШИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ 304

Чижиков А.П., Бажин П.М.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА $Al_2O_3-SiO_2-ZrB_2$ МЕТОДОМ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА 308

Барбин Н.М., Якупова Л.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Фуллерена C_{90} В АТМОСФЕРЕ АЗОТА 313

Ye Min Htwe, Sheshin E.P., Kyaw Moe Aung, Thet Hmue, Chit Phone Paing, Sai Thwin Naing Zaw

DEVELOPED PROTOTYPES OF X-RAY TUBES WITH FIELD EMISSION
CATHODES MADE OF POLYACRYLONITRILE CARBON FIBERS 318

Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Зеленин А.Д.

НОВЫЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ГАЗОВ, В ЧАСТНОСТИ МЕТАНА 321

<i>Смирнова В.Э., Возняковский А.А., Возняковский А.П., Овчинников Е.В., Эйсымонт Е.И.</i>	
ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ DLP 3D ПЕЧАТИ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ	325
<i>Парфенов А.С., Березина Е.В., Волков А.В.</i>	
Трибологические свойства и стабильность суспензий углеродных нанотрубок в промышленном масле	330
<i>Захаров Н.А., Ткачев А.Г., Шелехов Е.В., Алиев А.Д., Матвеев В.В., Киселев М.Р., Коваль Е.М.</i>	
Влияние органических примесей и наночастиц углеродных материалов на формирование биогенных карбонатов и фосфатов в условиях моделирования биоминерализации	334
<i>Стоянова А.Д., Чечерина А.Ю., Конькова Т.В.</i>	
Применение физико-химических методов для извлечения ионов цветных металлов и углеродных наноматериалов	337
<i>Бабкин А.В., Курносов Д.А., Мкртчян Э.С., Кузнецова Т.С., Пасько Т.В., Нескоромная Е.А., Бураков А.Е., Буракова И.В., Ткачев А.Г.</i>	
Влияние режимных параметров синтеза на эксплуатационные свойства композиционного сорбционного материала на основе модифицированного оксида графена	341
<i>Попова А.А., Шубин И.Н., Мишуков Е.Д.</i>	
Определение оптимальных технологических режимов активации углеродного материала	346
<i>Дударев В.И., Рыбарчук О.В.</i>	
Получение углеродных адсорбентов для извлечения благородных металлов из растворов	351
<i>Ульянов А.Н., Сулова Е.В., Маслаков К.И., Максимов С.В., Савилов С.В.</i>	
Морфология и электронные свойства углеродных нанотрубок и сшивок	354
<i>Пушина Е.А., Мордкович В.З., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Урванов С.А.</i>	
Термическая устойчивость углеродных нанотрубок как компонента композиционных материалов	359
<i>Герасимова А.В., Дьячкова Т.П., Мележик А.В., Меметов Н.Р., Чапаксов Н.А.</i>	
Получение высококонцентрированных дисперсий на основе графена	364
<i>Целуйкин В.Н., Джумиева А.С., Яковлев А.В.</i>	
Об электроосаждении и свойствах композиционных покрытий никель-хром-оксид графена	369

Корнилов Д.Ю.

ОКСИД ГРАФЕНА – НОВЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ
ПЕРВИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА 374

*Богданова А.Р., Хабушев Э.М., Матюшкин Я.Е., Федоров Г.Е.,
Красников Д.В., Насибулин А.Г.*

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СИНТЕЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 376

*Рыжков И.И., Харченко И.А., Михлина Е.В., Минаков А.В., Гузей Д.В.,
Коробко А.А., Волочаев М.Н., Немцев И.В., Симунин М.М.*

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МЕМБРАНАХ ПОРИСТОГО
АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ 379

Долматов В.Ю., Озерин А.Н., Myllymäki Vesa, Vehanen Asko, Шамес А.И., Панич А.М.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В МОЛЕКУЛАХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ВЫХОД ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ. О ВОЗМОЖНОСТИ
ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ АЗОТ 384

Богословский В.М., Нурнейис Е., Слепченко Г.Б.

НОВЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР С МЕЗОПОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРОФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БЕТУЛИНА 387

Хантимиров А.Г., Абдрахманова Л.А.

МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ
В СОСТАВЕ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА 392

Свиридов А.С., Климкин И.В.

ПРОЦЕСС МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ 396

*Мкртчян Э.С., Курносов Д.А., Бураков А.Е., Буракова И.В., Мележик А.В.,
Ананьева О.А., Сухарева Я.И., Ткачев А.Г.*

СИНТЕЗ ГРАФЕНОВОГО НАНОКОМПОЗИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНОМ
ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 401

Смирнова В.Э., Возняковский А.А., Возняковский А.П., Овчинников Е.В., Эйсымонт Е.И.

ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ DLP 3D ПЕЧАТИ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ
МАЛОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ 406

Каллаев С.Н., Бакмаев А.Г., Бабаев А.А., Биалалов А.Р., Теруков Е.И.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА 411

Шешин Е.П., Таикин А.Ю.

РАЗРАБОТКА ЭМИССИОННЫХ ЛАМП УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА
НА ОСНОВЕ КАТОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 416

<i>Белова В.В., Захарова О.В., Столяров Р.А., Васюкова И.А., Баранчиков П.А., Меметова А.Е., Чапаксов Н.А., Гусев А.А.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ЙОДОМ, НА КЛЕТКИ АДЕНОКАРЦИНОМЫ МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ И БАКТЕРИИ <i>E. COLI</i>	418
<i>Данилаев М.П., Дробышев С.В., Карандашов С.А., Куклин В.А., Пудовкин М.С.</i>	
ПЛЕНКА ПОЛИАНИЛИНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ОДНОВРЕМЕННО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	422
<i>Охлопкова Л.Б., Хицова Л.М., Исмагилов З.Р.</i>	
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С НАНЕСЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА: ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРА МЕТАЛЛА И НОСИТЕЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМИЧЕСКОМУ РАЗЛОЖЕНИЮ	427
<i>Созыкин С.А.</i>	
АДСОРБЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БИСФЕНОЛА ГРАФЕНОМ И УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ	432
<i>Панина Л.В., Ефимова О.С., Попова А.Н.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПЕНОГРАФИТА, МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ	435
<i>Самойлов В.М., Находнова А.В., Ельчанинова В.А., Борисова Е.А.</i>	
РАЗРАБОТКА МЕТОДА КОНТРОЛЯ КОЛИЧЕСТВА ГРАФЕНОВЫХ СЛОЕВ В СУСПЕНЗИЯХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	440
<i>Мухин В.М., Наинг Зо Е, Клушин В.Н.</i>	
КАМЕННЫЕ УГЛИ – ОСНОВНОЙ ТИП СЫРЬЯ ДЛЯ МНОГОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ	445
<i>Белонегов Е.К, Ахмедов А.В, Ахмедов В.Ю., Голощанов Д.Л., Середин П.В., Тураева Т.Л.</i>	
ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ И РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ХАРАКТЕРИЗАЦИИ МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ГРАФЕН	450
<i>Понаморева О.Н., Абдуллатыпов А.В., Панковская В.И., Алферов С.В., Коломыцева М.П., Алферов В.А.</i>	
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С КОРОНЕНОМ: ТЕСТИРОВАНИЕ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ И БИОЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ	455
<i>Алхило З., Аль-Джарах Р., Мансур В., Альдавуд С., Аль-Маихадани А., Жумагалиева Г., Першин В.Ф.</i>	
ТЕХНОЛОГИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК ГРАФЕНОВЫМИ ПЛАСТИНАМИ	460
<i>Земцова Н.В., Щегольков А.В.</i>	
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО КОМПАУНДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МУНТ	465

**РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
РАССЕИВАЮЩЕГО ТИПА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ
В БЕЗЭХОВЫХ КАМЕРАХ**

Парфимович Иван Дмитриевич*

аспирант

НИИПФП им А.Н. Севченко

Беларусь, г. Минск

Комаров Фадей Фадеевич

Чл.-корр. НАНБ, д.ф.-м.н., профессор,

заведующий лабораторией

НИИПФП им А.Н. Севченко

Беларусь, г. Минск

Кольчевская Мария Николаевна

Магистрант

БГУ

Беларусь, г. Минск

Мильчанин Олег Владимирович

Старший научный сотрудник

НИИПФП им А.Н. Севченко

Беларусь, г. Минск

Ткачев Алексей Григорьевич

д.т.н., профессор, заведующий кафедрой

ФГБОУ ТГТУ

Россия, г. Тамбов

Щегольков Александр Викторович

к.т.н., доцент

ФГБОУ ТГТУ

Россия, г. Тамбов

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: irongrivus71@gmail.com

Ivan Parfimovich*

Graduate student

IAPP named after A.N. Sevchenko

Belarus, Minsk

Fadey Komarov

Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Doctor of physical and mathematical sciences, Professor,

Head of laboratory,

IAPP named after A.N. Sevchenko

Minsk, Belarus

Mary Kolchevskaya

Undergraduate student

BSU

Minsk, Belarus

Oleg Milchanin

Senior Researcher,

IAPP named after A.N. Sevchenko

Minsk, Belarus

Alexey Tkachev

Doctor of Technical Sciences

Head of the Department

Tambov State Technical University

Tambov, Russia

Alexander Shchegolkov

PhD, assistant professor

Tambov State Technical University

Tambov, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: irongrivus71@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработаны, изготовлены и исследованы акриловые суспензии углеродных нанотрубок для создания радиопоглощающих материалов рассеивающего типа. Установлено влияние геометрических параметров углеродных нанотрубок на стабильность дисперсий. Сформирована и исследована серия радиопоглощающих композитов с рассеивающей геометрией поверхности для применений в безэховых камерах.

Ключевые слова: дисперсия; углеродные нанотрубки; радиопоглощающий материал; рассеивание.

При проектировании антенн и других приемопередающих устройств, радиоинженерам очень важно получить точные экспериментальные данные диаграмм направленности, в тоже время фоновое электромагнитное излучение будет эти данные искажать. С целью устранения влияния стороннего электромагнитного излучения (ЭМИ), подобного рода эксперименты проводятся в специализированных помещениях – т.н. радиочастотных безэховых камерах (БЭК) [1].

В качестве основных рабочих элементов таких камер используются радиопоглощающие материалы пирамидального типа на основе пенополиуретановых матриц, пропитанных специальным составом углеродных и ферритовых частиц.

Механизм работы таких материалов заключается в ослаблении коротковолнового ЭМИ за счет многократного отражения волны в полостях пирамид. В длинноволновой части диапазона, когда размеры пирамид много меньше длины волны падающего излучения, подобные РПМ по своим характеристикам ничем не отличаются от однослойных поглотителей [2].

Изготовление радиопоглощающих материалов для дальнейшего их промышленного применения требует технологичной и воспроизводимой методики их получения. Формирование пирамидальных РПМ подразумевают пропитку полиуретанового изделия специальной дисперсией. Соответственно, при производстве больших объемов образцов РПМ, пропитка должна оставаться устойчивой, без образования осадка УНТ на протяжении длительного времени.

На рис. 1 представлены результаты измерения поглощающей способности кювет водных суспензий ПАВ ОП-7 концентрацией 100 мМ с различными типами УНТ на момент их изготовления и спустя 5 суток.

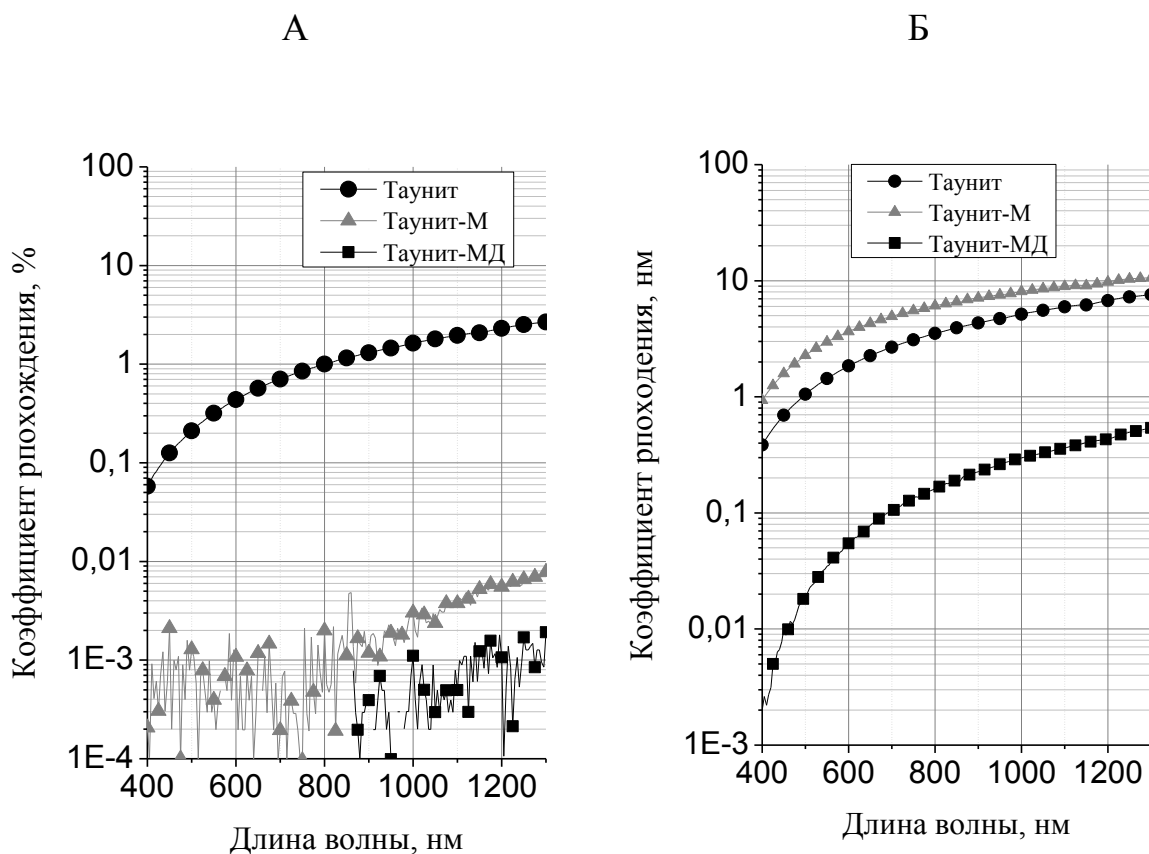


Рис. 1. Зависимость коэффициента прохождения ЭМИ через кюветы суспензий с УНТ различных типов: А – после изготовления, Б – через 5 суток после изготовления.

Анализ представленных результатов демонстрирует сохранение приемлемого уровня поглощения излучения образцом с УНТ «Таунит-МД», спустя 5 суток, менее 0,5 % падающего излучения способно пройти сквозь образец. На момент изготовления суспензии, данный образец также обладает наилучшими показателями поглощения.

На основе полученных данных, были сформированы радиопоглощающие композитные материалы рассеивающего типа, пропитанные суточной и 5-ти суточной суспензией на основе акрилового полимера, водного раствора ПАВ и многостенных углеродных нанотрубок «Таунит-МД». Концентрация УНТ в конечном изделии не превышала 2 масс. %.

Исследование процесса взаимодействия электромагнитного излучения с образцами рассеивающих РПМ проводились в диапазоне 18 – 50 ГГц с исполь-

зованием векторного анализатора цепей N5290A Keysight Technologies и антенной линии передачи, состоящей из двух приемо-передающих рупорных антенн и системы позиционирования.

На рис. 2 представлены результаты исследования ослабления отраженного электромагнитного излучения образцами РПМ пирамидального типа. В качестве основной характеристики выступал параметр S_{11} – отношение величины отраженного излучения к падающему. Прошедшее электромагнитное излучение полностью нивелировалось за счет применения металлического экранирования тыльной стороны РПМ. Таким образом, на приемную антенну будет падать дважды пройденное через образцы РПМ излучение.

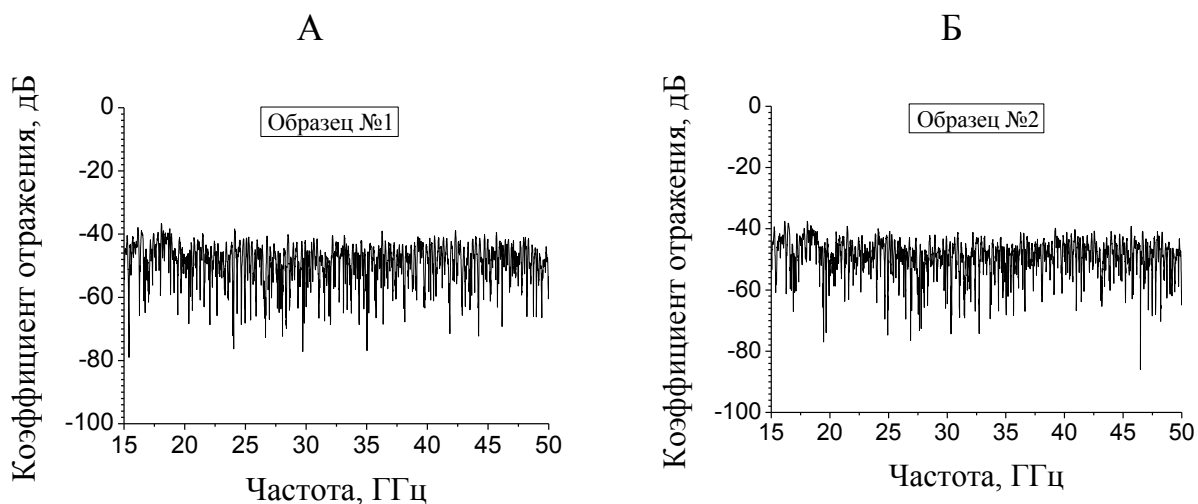


Рис. 2. Частотная зависимость ослабления отраженного излучения образцами РПМ на металлической подложке.

Как можно заметить, изготовленные образцы РПМ с использованием суточной и 5-ти суточной дисперсий, демонстрируют близкие значения ослабления отраженного сигнала, составляющий порядка – 40 дБ. Данные показатели сравнимы с образцами промышленно выпускаемых РПМ, однако обладающих гораздо большей концентрацией наполнителя, что негативно сказывается на упругих и износостойких характеристиках изделий.

Подводя итог проведенным исследованиям, в качестве основных результатов стоит отметить создание оптимальных по составу пропитывающих суспен-

зий и изготовлении на их основе эффективных радиопоглощающих материалов рассеивающего типа.

Список литературы

1. Структурная оптимизация радиопоглощающих покрытий пирамидального типа / А.Г. Будаи, В.П. Кныш, Н.Н. Алешкевич, А.В. Громько, В.А. Светлов, С.В. Малый, А.С. Рудницкий, С.В. Курило // Международная научно-практическая конференция «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния», 27-28 февраля 2013 г.: материалы конференции / Минск: НИИ ПФП имени А.Н.Севченко, 2013. – С. 130 - 132.
2. Безэховые камеры СВЧ / М.Ю. Мицмахер, В.А. Торганов // Москва: Радио и связь, 1982. – 128 с.

SCATTERING RADIO ABSORBING COMPOSITE MATERIALS FOR ANECHOIC CHAMBERS APPLICATION

ABSTRACT

The acrylic suspensions of carbon nanotubes for scattering radio absorbing materials fabrication were created and investigated. The influence of the geometric parameters of carbon nanotubes on the stability of dispersions has been carried out. Samples of radar absorbing materials with a scattering surface geometry for anechoic chambers application were manufactured and investigated.

Keywords: dispersion; carbon nanotubes; radio-absorbing material; scattering.

КОМПАКТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА И ПОИАНИЛИНА

Дьячкова Татьяна Петровна
д.х.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Балабанов Роман Дмитриевич*
студент
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Гутник Ирина Владимировна
к.т.н., доцент
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Зеленин Андрей Дмитриевич
инженер
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Буракова Елена Анатольевна
к.т.н., доцент
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Туголуков Евгений Николаевич
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: balabanoff98@gmail.com

Tatiana Dyachkova
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Roman Balabanov*
Student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Irina Gutnik
Ph.D in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Andrew Zelenin
engineer
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Elena Burakova
Ph.D in Engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Evgeny Tugolukov
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: balabanoff98@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Композиционные материалы для использования в системах сорбционной очистки и обезвреживания воздуха от вирусов и бактерий получены двумя способами: посредством модифицирования мезопористого углерода (МПУ) полианилина (ПАНИ) и смешением готового ПАНИ и МПУ с последующим компактированием. Установлено, что ПАНИ в форме эмеральдинового основания обладает лучшим компактирующим действием. При этом удается получить материал с достаточной механической прочностью и величиной удельной поверхности $1100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Ключевые слова: мезопористый углерод; полианилин; композит; адсорбент.

Как известно, полианилин (ПАНИ), обладает способностью подавлять вирусы и бактерии и имеет перспективы использования в системах обеззараживания воды и воздуха [1 – 2]. Однако величина его удельной поверхности ($S_{уд}$) невелика, что делает целесообразным нанесение этого материала на подложки с развитой поверхностью, в качестве которых используют углеродные нанотрубки, графеновые нанопластинки и мезопористый углерод (МПУ) [3 – 4]. МПУ в этом плане предпочтителен, так как его $S_{уд}$ достигает 2000 – 2500 м²/г [5]. При этом одной из проблем использования МПУ в качестве сорбента заключается в трудности компактирования или гранулирования.

Целью настоящего исследования явилась разработка компактного композита на основе МПУ и ПАНИ с максимальной величиной удельной поверхности. Для этого применялись два способа совмещения этих материалов. В первой экспериментальной серии слой ПАНИ формировался на поверхности МПУ в ходе окислительной полимеризации анилина. При этом получены образцы композитов, содержащие 30 – 90 масс. % ПАНИ. Они охарактеризованы методами ИК- и рамановской спектроскопии. Полианилин в форме эмеральдиновой соли обнаруживается в образцах, содержащих ≥ 40 масс. % ПАНИ. Механически прочная таблетированная форма получена с использованием пресса VANEON 40 Fluxana из композита, содержащего ≥ 60 масс. % ПАНИ. Максимальная удельная поверхность этого материала составляет 801 м²/г, что намного превосходит $S_{уд}$ композитов на основе многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных полианилином [3].

Вторая серия экспериментальных образцов получена из смеси готового порошка ПАНИ в форме эмеральдинового основания и протонированной эмеральдинговой соли с МПУ. Обнаружено, что ПАНИ в протонированной форме неэффективен в качестве компактирующего связующего, в то время, как с использованием основания удается получить механически прочную таблетированную форму композита при содержании ПАНИ, равном 50 масс. %. Величина удельной поверхности этого материала составляет 1100 м²/г. Кроме того, сохраняется пористая структура МПУ и распределение пор по размерам, харак-

терное для исходного материала. Таким образом, полианилин может быть использован в качестве связующего при изготовлении компактных механически прочных сорбционных материалов на основе МПУ как для обеззараживания воды и воздуха от вирусов и бактерий, так и для систем хранения и транспортировки газов.

Список литературы

1. Polyaniline and its composites as sorbents of influenza viruses / I.Yu. Sapurina, M.V. Ivanova, V.T. Ivanova, E.I. Burtseva, S.V. Trushakova, E.I. Isaeva, E.S. Kirilova, Ya.E. Kurochkina, A.A. Manykin, L.V. Uryvaev // Polymer Science Series A, 2014, Vol. 56, pp. 450-458.
2. Polyaniline colloids stabilized with bioactive polysaccharides: Non-cytotoxic antibacterial materials / V. Kasparkova, D. Jasenska, Z. Capakova, N. Makarova, J. Stejskal, P. Bober, M. Lehocky, P. Humpolicek // Carbonhydrate Polymers, 2019, Vol. 219, pp. 423-430.
3. Synthesis of Composites from Functionalized Carbon Nanotubes and Polyaniline / T.P. Dyachkova, I.V. Anosova, A.G. Tkachev, N.A. Chapaksov // Inorganic Materials: Applied Research, 2018, Vol. 9, no. 2, pp. 305-310.
4. Synthesis of Composites Based on Polyaniline-Modified Dispersed Nanocarbon Supports and Prospects of their Application as Sorbents / I.V. Anosova, T.P. Dyachkova, E.V. Galunin, N.V. Orlova, A.G. Tkachev // Nano Hybrids and Composites, 2017, Vol. 13, pp. 135-141.
5. Strategies for post-synthetic functionalization of mesoporous carbon nanomaterial surfaces / N.C. Kovach, G. Russell-Parks, B.G. Trewin // Microporous and Mesoporous materials, 2021, pp. 111453.

COMPACT COMPOSITES BASED ON MESOPOROUS CARBON AND POLYANILINE

ABSTRACT

Composite materials for use in systems for sorption purification and neutralization of air from viruses and bacteria were obtained in two ways: by modifying mesoporous carbon (MPC) with polyaniline (PANI) and mixing the finished PANI and MPC with subsequent compaction. It was found that PANI in the emeraldine base form has the best compacting effect. In this case, it is possible to obtain a material with sufficient mechanical strength and a specific surface area of 1100 m²/g.

Keywords: mesoporous carbon; polyaniline; composite; adsorbent.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ УЛЬТРАНИЗКИХ КОЛИЧЕСТВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Захарченко Елена Александровна*

*к.х.н., старший научный сотрудник,
ГЕОХИ РАН,
Россия, г. Москва*

Жилкина Арина Владимировна

*научный сотрудник,
ГЕОХИ РАН,
Россия, г. Москва*

Догадкин Денис Николаевич

*к.х.н., научный сотрудник,
ГЕОХИ РАН,
Россия, г. Москва*

Казин Владислав Игоревич

*студент,
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
Россия, г. Москва*

Хлуднева Анастасия Олеговна

*старший лаборант,
ГЕОХИ РАН,
Россия, г. Москва*

Колотов Владимир Пантелеймонович

*д.х.н., ВрИО директора,
ГЕОХИ РАН,
Россия, г. Москва*

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: e-zakharchenko@yandex.ru

Elena Zakharchenko*

*PhD in Chemistry, Senior Researcher,
GEOKHI RAS,
Moscow, Russia*

Arina Zhilkina

*Researcher,
GEOKHI RAS,
Moscow, Russia*

Denis Dogadkin

*PhD in Chemistry, Researcher,
GEOKHI RAS,
Moscow, Russia*

Vladislav Kazin,

*Student
D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia*

Moscow, Russia

Anastasiya Khludneva

*Senior Assistant
GEOKHI RAS,
Moscow, Russia*

Vladimir Kolotov

*Doctor of Science, Acting Director
GEOKHI RAS,
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: e-zakharchenko@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Получены данные о сорбционных свойствах углеродных наноматериалов (УНМ) разных типов: нанотрубок, окисленных графенов, мезопористых углеродных материалов и композитов на их основе, разработанных в ООО Нанотехцентр (Тамбов), а также их производных, синтезированных непосредственно в ГЕОХИ РАН. Установлена высокая эффективность УНМ для сорбционного концентрирования ультранизких содержаний РЗЭ с последующим определением методом МС-ИСП.

Ключевые слова: углеродные наноструктурированные материалы (УНМ); углеродные нанотрубки; окисленные углеродные нанотрубки; твердофазные

экстрагенты; редкоземельные элементы; определение; МС-ИСП; анализ геологических образцов.

Углеродные наноструктурированные материалы (УНМ) представляют интерес как одни из наиболее перспективных сорбентов для использования в аналитической химии [1, 2]. Это объясняется их сорбционной активностью, обусловленной особенностями наноструктуры, развитой поверхностью, возможностью иммобилизации различных функциональных групп для повышения селективности и полноты выделения, возможностью обеспечения высокой степени чистоты сорбентов, а также постоянно расширяющимся спектром доступных наноматериалов и композитов на их основе, благодаря совершенствованию технологии их получения.

Одной из наиболее сложных задач аналитической химии является определение ультраследовых (с содержанием менее 10^{-7} %) количеств редкоземельных элементов с приемлемыми метрологическими параметрами при проведении анализа геологических образцов, минералов и др. Несмотря на высокую чувствительность современных инструментальных методов, таких, как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и низкие пределы обнаружения элементов, в такой ситуации процедура пробоподготовки, включающая предварительное концентрирование РЗЭ с использованием эффективных сорбционных материалов, является, пожалуй, единственно-возможным решением. Использование для этих целей УНМ позволяет обеспечить относительно высокие коэффициенты концентрирования РЗЭ как за счет их высокой сорбционной способности и отделения РЗЭ от макрокомпонентов, так и за счет возможности использования кислотной минерализации УНМ, позволяющей упростить последующий анализ методом МС-ИСП.

В докладе представлены результаты исследования сорбционных свойств УНМ разных типов: нанотрубок, окисленных графенов, мезопористых углеродных материалов и композитов на их основе, разработанных в ООО Нанотехцентр (Тамбов), а также их производных, синтезированных непосредственно в

ГЕОХИ РАН: окисленных углеродных нанотрубок и твердофазных экстрагентов (ТФЭ), полученных путем нековалентного закрепления на наноуглеродных носителях селективного реагента тетраоктилдигликольамида (ТОДГА). Сорбционная способность по отношению к РЗЭ наиболее эффективных из исследованных материалов приведена в табл. 1.

Табл. 1. Степень извлечения РЗЭ углеродными наноматериалами разных типов из многоэлементных растворов.

<i>УНМ</i>	<i>Условия сорбции</i>	<i>R, %</i>
Мезопористый углерод МПУ S-043		31-41
Мезопористый углерод окисленный G-132	Стандартный раствор	48-57
Оксид графена	для масс-спектрометрии	46-61
Аэрогель на основе оксида графена, декорированный оксидами железа	ICP-MS-68A, 48 элементов; pH = 2,2 (буферный раствор (гидроксиметил)трисаминометан/2 % HNO ₃ /H ₂ O _{б.д.}).	45-48
УНТ Таунит/УНТ G-183	раствор (гидроксиметил)трисаминометан/2 %	3-5
УНТ, окисленные в заводских условиях		22-28
УНТ G-183, окисленные HNO ₃		92-95
УНТ Таунит, окисленные HNO ₃		82-90
ТФЭ G-183–ТОДГА	Стандартный раствор	80-100
ТФЭ МПУ S-043–ТОДГА	для масс-спектрометрии ICP-MS-68A, 48 элементов; 1M HNO ₃	75-100

Рассмотрены свойства УНМ применительно к их использованию для анализа методом МС-ИСП: химическая чистота материалов, особенности отделения УНМ с различной гидрофильностью от раствора, получены данные о структуре методами электронной микроскопии. Выбраны условия процедуры сорбционного концентрирования РЗЭ с использованием УНМ в схемах анализа горных пород. Определена степень извлечения РЗЭ при различных условиях и влияние матричных элементов на эффективность выделения. Приведены при-

меры использования УНМ для концентрирования РЗЭ при анализе образцов горных пород.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования УНМ для сорбционного концентрирования ультранизких содержаний РЗЭ с последующим определением методом МС-ИСП.

**Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 19-03-00953.*

Список литературы

1. Recovery of Rare Earth Elements by Carbon-Based Nanomaterials – A Review / Celso E. D. Cardoso, Joana C. Almeida, Cláudia B. Lopes, Tito Trindade, Carlos Vale, Eduarda Pereira // *Nanomaterials*. 9(6). 814.
2. Graphene-based materials: fabrication and application for adsorption in analytical chemistry / Xin Wang, Bo Liu, Qipeng Lu, Qishu Qu // *J Chromatogr A*. 2014; V.1362. P. 1-15.

CARBON-BASED NANOMATERIALS FOR PRECONCENTRATION OF TRACE AMOUNTS OF RARE EARTH ELEMENTS

ABSTRACT

The data about sorption properties of carbon-based nanomaterials of the different types was obtained. The materials examined included the carbon nanotubes, oxidized graphenes, mesoporous carbon and different composites developed by Nano-TechCenter LTD (Tambov), as well as their derivatives synthesized in GEOKHI RAS. Carbon-based nanomaterials demonstrate the high efficiency for the sorption preconcentration of ultra-low amounts of rare earth elements combined with following ICP-MS detection.

Keywords: carbon-based nanomaterials; carbon nanotubes; oxidized carbon nanotubes; solid-phase extractants; rare earth elements; determination; ICP-MS; analysis of geological samples.

СРАВНЕНИЕ И АНАЛИЗ АВТОЭМИССИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ ПАН-ВОЛОКОН И УНТ-НИТИ

Таикин Андрей Юрьевич*

студент,

МФТИ,

Россия, г. Долгопрудный

Савичев Илья Алексеевич

аспирант,

МФТИ,

Россия, г. Долгопрудный

Попов Максим Андреевич

аспирант,

МФТИ,

Россия, г. Долгопрудный

Шешин Евгений Павлович

д.ф.-м.н., профессор,

МФТИ,

Россия, г. Долгопрудный

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: taikin.ayu@phystech.edu

Andrey Taikin *

student,

MIPT,

Dolgoprudny, Russia

Ilya Savichev

graduate student,

MIPT,

Dolgoprudny, Russia

Maxim Popov

graduate student,

MIPT,

Dolgoprudny, Russia

Evgeny Sheshin

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,

Professor, MIPT,

Dolgoprudny, Russia

** Corresponding author (participant):*

E-mail: taikin.ayu@phystech.edu

АННОТАЦИЯ

В данной работе проводилось экспериментальное сравнение автоэмиссионных характеристик двух различных катодов, изготовленных на основе ПАН-волокон и УНТ-нити. Основная цель работы заключалась в выборе материала для катодно-модуляторного узла катодолюминесцентной лампы.

Ключевые слова: автоэмиссия; ПАН-волокна; УНТ-нить.

В настоящее время не существует готовых к промышленной эксплуатации оптимизированных конструкций ламп общего и специального (ультрафиолетовые лампы) назначения с автоэмиссионным катодом. Поэтому ключевой задачей является разработка прототипа высокоэффективного автоэмиссионного катодно-модуляторного узла [1]. Наиболее перспективными материалами для эмиссионных катодов являются углеродные нанотрубки [2]. В данной работе в качестве катодов были использовано углеродное волокно диаметром 30 мкм, полученное агломерацией углеродных нанотрубок (УНТ-нить) и пучок полиак-

рилонитриловых волокон диаметром 5 – 7 мкм каждое. В пучке насчитывалось около 300 отдельных волокон.

Все измерения проводились в диодной (двухэлектродной) конфигурации. Расстояние между анодом и катодом составляло 1 см, а диаметр анода был равен 6,5 см. Внутренняя поверхность анода была покрыта катодлюминофором с длиной волны люминесценции 520 нм. Давление в вакуумной камере составляло 10^{-6} Торр.

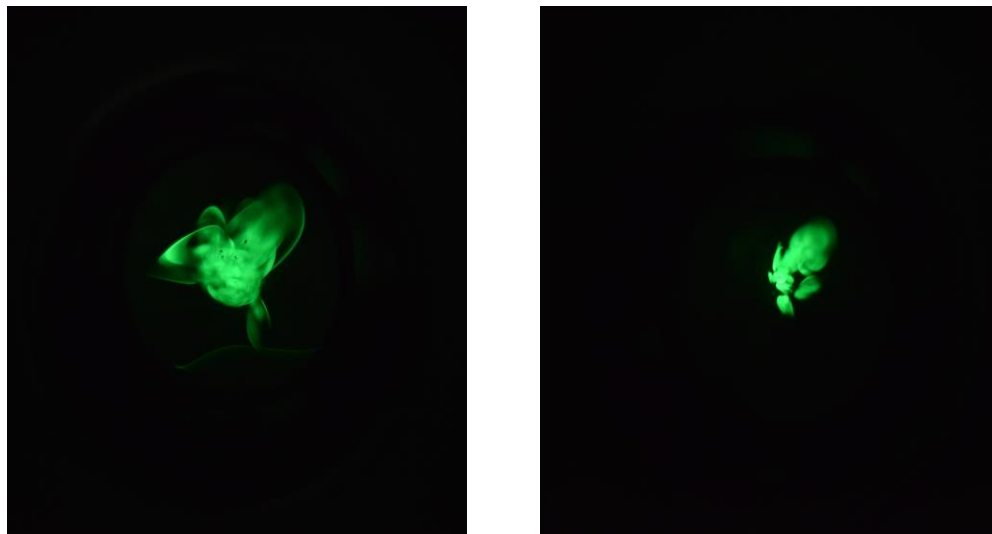


Рис. 1. Свечение люминофора в системе с катодом из УНТ-нити (слева) и ПАН-волокон (справа).

Катоды сравнивались по поведению вольтамперных характеристик и по характеру засветки люминофора при одинаковых режимах работы катодов.

Было показано, что при использовании катода, изготовленного из УНТ-нити излучающая площадь люминофора больше, чем в случае использования катода изготовленного из ПАН-волокон (рис. 1). Более того, сравнение вольтамперных характеристик двух исследованных катодов показывает, что минимальное поле возникновения автоэмиссионного тока для катода из УНТ-нити примерно в 2 раза ниже, чем для катода из ПАН-волокон (рис. 2).

Таким образом, по итогам данной работы был сделан вывод, что для использования в катодлюминоесцентных лампах лучше подходят катоды, изготовленные из УНТ-нити.

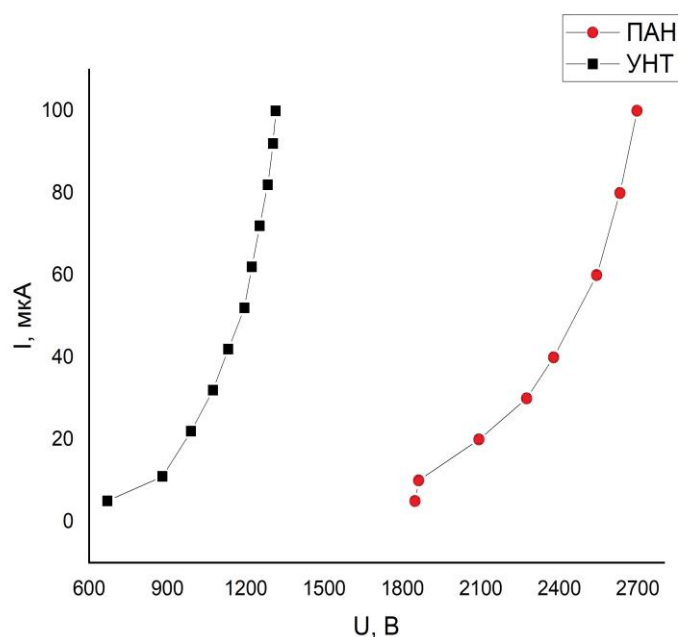


Рис. 2. Вольтамперные характеристики для катодов из ПАН-волокон и УНТ-нити.

Список литературы

1. Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы: учебник-монография. / Н.В. Егоров, Е.П. Шешин // Долгопрудный: Интеллект, 2011. – 504 с.
2. C₆₀: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley // Nature, 1985. № 318. Pp. 162.

COMPARISON AND ANALYSIS OF AUTO-EMISSION CHARACTERISTICS OF CARBON CATHODES BASED ON PAN-FIBERS AND CNT-YARNS

ABSTRACT

In this work, an experimental comparison was made of the field emission characteristics of two different cathodes made on the basis of PAN fibers and CNT filaments. The main goal of the work was to select a material for the cathode-modulator unit of a cathodoluminescent lamp.

Keywords: auto emission; PAN fibers; CNT thread.

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА

Волкова Нина Николаевна*
к.х.н., старший научный сотрудник,
ИПХФ РАН,
Россия, г. Черноголовка

Казачков Анатолий Иванович
д.х.н., заведующий лабораторией,
ИПХФ РАН,
Россия, г. Черноголовка

Чуканов Никита Владимирович
главный научный сотрудник,
ИПХФ РАН,
Россия, г. Черноголовка

Юракова Ольга Юрьевна
студентка,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Комаров Борис Александрович
к.х.н., старший научный сотрудник,
ИПХФ РАН,
Россия, г. Москва

Баскаков Сергей Алексеевич
к.х.н., старший научный сотрудник,
ИПХФ РАН,
Россия, г. Москва

Яновский Леонид Самойлович
д.т.н., заведующий отделом,
ИПХФ РАН,
Россия, г. Черноголовка

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: nnnvolkova@rambler.ru

Nina Volkova*
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
IPCP RAS,
Chernogolovka, Russia

Anatoliy Kazakov
DScChem, Head of the Laboratory,
IPCP RAS,
Chernogolovka, Russia

Nikita Chukanov
DScChem, Chief Researcher,
IPCP RAS,
Chernogolovka, Russia

Olga Yurakova
student
M. V. Lomonosov MSU
Moscow, Russia

Boris Komarov
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
IPCP RAS,
Chernogolovka, Russia

Sergey Baskakov
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
IPCP RAS,
Chernogolovka, Russia

Leonid Yanovskiy
DScTech, Head of the Department,
IPCP RAS,
Chernogolovka, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: nnnvolkova@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

В условиях пониженного давления ($P \sim 0.1$ Па) исследована кинетика тепловыделения и потери массы при термическом превращении оксида графена в интервале температур 20 – 350 °С. Показано, что при непрерывном вакуумировании реактора в интервале температур 90 – 160 °С может происходить спонтанное разложение оксида графена, сопровождающееся резким выделением газов и тепла. Высказана гипотеза, что критический характер разложения вызван резким нарастанием внутренних механических напряжений в структуре оксида

графена в результате схлопывания графеновых слоев после удаления критического количества молекул воды и функциональных групп окисленного углерода. Этот процесс может быть описан в терминах теории перколяции.

Ключевые слова: оксид графена; механические напряжения; кинетика тепловыделения; спонтанное разложение; перколяция.

При исследовании образцов оксида графена (ОГ) было замечено, что свойства последних изменяются во времени. Предполагается, что при этом происходит самовосстановление окисленных фрагментов ОГ. Представляет интерес проследить за такими процессами количественно в течение длительного времени. В настоящей работе проведен термогравиметрический анализ и изучена кинетика тепловыделения образцов окисленного графенового материала, полученного из водной суспензии оксида графена в виде лиофилизированного губчатого материала после камерной лиофильной сушки [1].

Эксперименты по изучению кинетики разложения ОГ проводили при пониженном давлении ($P \sim 0.1$ Па) в интервале температур 20 – 350 °С. За изменением массы ОГ в процессе линейного нагрева (ТГА в вакууме) следили с помощью автоматических электронных вакуумных термовесов АТВ-14. Скорость тепловыделения определяли, используя дифференциальный автоматический микрокалориметр ДАК-1-2. Оба прибора разработаны и изготовлены в ИПХФ РАН. Навески вещества составляли 10 – 20 мг.

При исследовании кинетики разложения ОГ в условиях непрерывного вакуумирования появляются и определенные трудности. Из-за малого размера и низкой плотности частиц порошкообразного ОГ возможны потери массы исследуемого образца в результате образования кипящего слоя и выброса частиц из реактора. Для того, чтобы предотвратить механические потери вещества, в экспериментах использовали ОГ в виде лиофилизированного губчатого материала. И, тем не менее, при проведении ТГА в вакууме не удалось избежать механического выброса губчатого ОГ при обычно используемых скоростях линейного нагрева. Провести полный ТГ анализ образцов ОГ удалось только при скорости нагрева 0,8 град/мин и только для свежеприготовленных образцов.

На рис. 1 представлены кривые ТГА лиофилизированного ОГ (кривая 1) и образцов ОГ той же партии после хранения в течение 1 года на воздухе (кривые 2 – 4). Состав газов на каждой из стадий разложения ОГ скрупулезно проанализирован в [2].

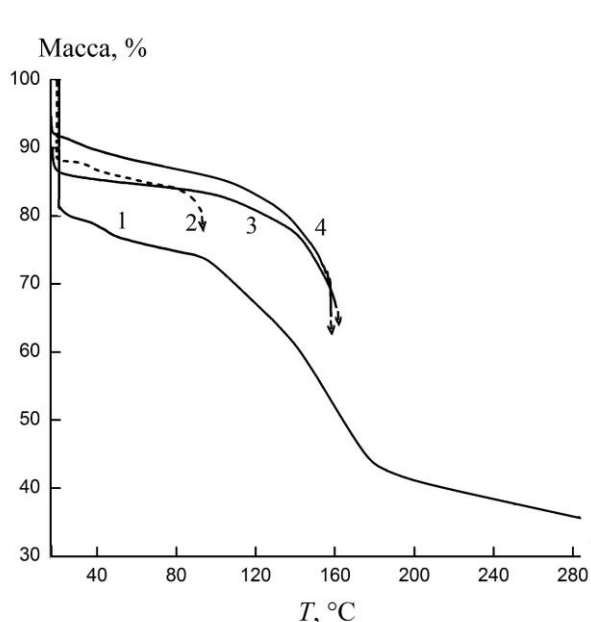


Рис. 1. Кривые ТГА свежеприготовленного лиофилизированного ОГ (1); после 1 года хранения и предварительного вакуумирования при $T = 20^{\circ}\text{C}$ в течение суток (2, 3) и в течение 10 минут (4).

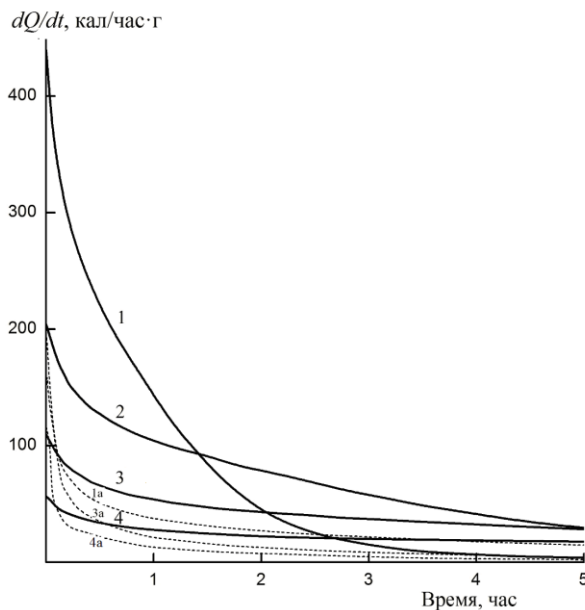


Рис. 2. Кинетические кривые скорости тепловыделения при разложении лиофилизированного ОГ при температурах 140.2 (1 и 1а); 129.0 (2); 119.0 (3 и 3а) и 108 $^{\circ}\text{C}$ (4 и 4а) в герметизированных ампулах (1 – 4); при непрерывном вакуумировании (1а – 4а).

ТГ-анализ образцов лиофилизированного ОГ, хранившихся на воздухе в течение 1 года, показал, что в процессе хранения в образцах происходит значительное уменьшение доли адсорбированной воды (с 20 до 8 %) и некоторое уменьшение доли кислородсодержащих функциональных групп (рис.1, кривая 4). Следует отметить, что для хранившихся длительное время образцов ОГ не удалось выполнить ТГА в широком интервале температур даже при самой низкой скорости нагрева. Резкий выброс газов и диспергирование твердых частиц ОГ происходил при температуре 160 $^{\circ}\text{C}$ и глубине разложения 30 % (рис. 1, кривые 3 и 4) независимо от длительности предварительного вакуумирования реактора. Такие явления при линейном нагреве ОГ были замечены и ранее, но

при более высоких температурах. Объяснения этому явлению пока не было дано, отмечалось лишь, что понижение давления в системе способствует проявлению подобных эффектов.

Вполне вероятно, что при удалении из межслойного пространства ОГ определенного количества молекул H_2O и фрагментов окисленного углерода, плоские графеновые поверхности сближаются в тех положениях, где эти молекулы уже отсутствуют. При некотором критическом значении убыли H_2O и кислородсодержащих функциональных групп наступает «пробой», аналогичный перколяционному эффекту, при котором графеновые поверхности схлопываются. По мере удаления подвижных молекул из межплоскостных слоев и, главное, в момент коллапса, возникают значительные внутренние напряжения, катастрофически ускоряющие процесс разложения ОГ. Данные ИК-спектроскопии подтверждают этот вывод, демонстрируя исчезновение полос поглощения, соответствующих молекулам H_2O и кислородсодержащим группам ОГ.

Результаты исследования продуктов спонтанного распада ОГ с помощью Рамановской спектроскопии указывают на рост доли упорядоченных фрагментов в структуре углеродного материала.

Быстрое разложение ОГ сопровождается резким увеличением скорости тепловыделения, которую в изотермических условиях не удастся зафиксировать с помощью дифференциального микрокалориметра, поскольку основное тепловыделение происходит уже во время прогрева.

На рис. 2 представлены кинетические кривые тепловыделения лиофилизированного ОГ при разных температурах. Кривые 1 – 4 соответствуют разложению ОГ в замкнутой системе – стеклянные ампулы, в которых находился образец, после вакуумирования были герметизированы. Кривые 1, а – 4, а относятся к разложению ОГ в условиях непрерывного вакуумирования. Скорость разложения ОГ в этом случае изменяется очень резко, что не позволяет корректно определить ее начальное значение даже при низкой температуре, равной $108^{\circ}C$. При температурах, превышающих $140^{\circ}C$ режим разложения резко изменялся и происходил резкий выброс графеновых чешуек из измерительной зоны реактора.

**Работа выполнена по темам государственного задания, №№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9 и АААА-А19-119092390076-7 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.*

Список литературы

1. Б.А. Комаров, А.И. Албулов, М.А. Фролова, А.В. Гринь. // Материалы международной конференции «Экстракция органических соединений». Воронеж. – 2010. – С. 90.
2. Влияние низкотемпературного нагрева на свойства аэрогеля из оксида графена / С.А. Баскаков, Ю.В. Баскакова, Л.Н. Блинова, Е.Н. Кабачков, Н.Н. Дремова, Ю.М. Шульга // Химия высоких энергий. – 2018. – Т. 52. – №4. – С. 340-341.

INFLUENCE OF INTERNAL MECHANICAL STRESSES ON THE KINETICS AND MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF GRAPHENE OXIDE

ABSTRACT

The kinetics of heat release and weight loss during thermal transformation of graphene oxide in the temperature range of 20 – 350 °C was studied under conditions of reduced pressure ($P \sim 0.1$ Pa). It is shown that with continuous evacuation of the reactor in the temperature range of 90 – 160 °C, spontaneous decomposition of graphene oxide can occur, accompanied by a sharp release of gases and heat. It is hypothesized that the critical nature of decomposition is caused by a sharp increase in internal mechanical stresses in the structure of graphene oxide as a result of collapse of graphene layers after the removal of a critical amount of water molecules and functional groups of oxidized carbon. This process can be described in terms of percolation theory.

Keywords: graphene oxide; mechanical stress; heat release kinetics; spontaneous decomposition; percolation.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ С ПЛАСТИЧНЫМИ СМАЗОЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Шилов Михаил Александрович* к.т.н., доцент, ст. науч. сотрудник, центра компетенций «Полимерные материалы», ВятГУ Россия, г. Киров НИИ Наноматериалов, ИвГУ, Россия, г. Иваново	Mikhail Shilov* PhD in Technical science, senior scientist, “Polymeric materials” Competence Center, VyatSU, Kirov, Russia Nanomaterials Research Institute, IvSU Ivanovo, Russia
Столбов Дмитрий Николаевич аспирант, ИвГУ, Россия, г. Иваново	Dmitry Stolbov PhD student, Nanomaterials Research Institute, IvSU Russia, Ivanovo
Савилов Сергей Вячеславович д.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва	Sergey Savilov DScChem, Associate Professor, leading scientist, MSU named after M.V. Lomonosov, Russia, Moscow
Смирнова Антонина Игоревна к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник НИИ Наноматериалов, ИвГУ, Россия, г. Иваново	Antonina Smirnova PhD in Physics and maths, leading scientist, Nanomaterials Research Institute, IvSU Ivanovo, Russia
Усольцева Надежда Васильевна д.х.н., профессор, директор НИИ Наноматериалов, ИвГУ, Россия, г. Иваново	Nadezhda Usol'tseva DScChem, Full Professor, Director Nanomaterials Research Institute, IvSU Russia, Ivanovo
*Автор-корреспондент (участник): E-mail: Mshilov@yandex.ru	*Corresponding (participant) author: E-mail: Mshilov@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Методом осцилляционных деформаций изучены вязкоупругие характеристики трех пластичных смазочных материалов (ПСМ) и дисперсий на их основе с присадками малослойных графитовых фрагментов (МГФ) и их азот-допированных аналогов (N-МГФ). При концентрациях присадок до 0,5 масс. % вязкоупругие свойства дисперсий сохраняются, а свыше 0,5 масс. % дисперсии проявляют вязкие свойства. Изменение абсолютных значений тангенса угла потерь в дисперсиях ПСМ/МГФ и ПСМ/N-МГФ с концентрациями добавок 1,0 и 1,5 масс. % зависит как от структуры присадки, так и базовой смазки.

Ключевые слова: малослойные графитовые фрагменты; пластичная смазка; реология; вязкоупругость; дисперсии.

Углеродные наноструктуры (УНС), благодаря их уникальным физическим и физико-химическим свойствам, находят широкое применение в оптике, электрохимии, катализе, трибологии и других важных практических приложениях. Что касается трибологических исследований, то в научной литературе наиболее широко представлены исследования по влиянию углеродных наночастиц в технических маслах. Влияние углеродных наноструктур на эффективность пластичных смазочных материалов исследовано не столь широко и систематично. Наиболее часто применяемыми присадками в этих исследованиях стали углеродные нанотрубки и окисленные многослойные графены [1]. Изучение реологии смазок является независимым подходом к описанию структуры смазочных слоев в процессе сдвиговых деформаций.

Целью представленной работы является определение влияния особенностей строения и концентрации двух типов УНС (МГФ и N-МГФ) на вязкоупругие свойства промышленно выпускаемых пластичных смазочных материалов с применением неразрушающего (осцилляционного) теста. Полученные результаты будут способствовать оптимизации трибологических характеристик имеющихся на рынке отечественных ПСМ.

В качестве базовых пластичных смазочных материалов (ПСМ) использовались одна импортная – Claas AGRIGREASE EP2 (I) и две отечественные смазки – Газпромнефть LX EP2 (II) и Литол-24 (III). Синтез МГФ и N-МГФ проводили методом химического осаждения из паровой фазы на матрице MgO в соответствии с процедурой, описанной в [2]. Массовая доля присадок МГФ и N-МГФ варьировалась от 0,1 до 1,5 масс. %. Дисперсии готовили механическим перемешиванием ПСМ с УНС. Реологические характеристики регистрировались по методике, представленной в [3].

Прямое измерение вязких и упругих свойств дисперсий УНС в ПСМ проводили на линейном участке частотной развертки. Получены значения модулей

накопления и потерь (G' и G'' , соответственно), на основании которых рассчитывался тангенс угла потерь ($tg\delta$). Хотя все три исследованные ПСМ имеют значения, характеризующие их вязкоупругое состояние ($tg\delta < 1$), модули накоплений отличаются в 1,5 – 2 раза (I – 4000 Па, II – 2730 Па, III – 6200 Па). Введение в ПСМ I – III малослойных графитовых фрагментов привело к снижению величины G' во всем диапазоне концентраций по сравнению с базовыми ПСМ (рис. 1). Исключением является увеличение G' при введении 0,5 масс. % обеих УНС в ПСМ II. Максимальное снижение показателя G' с 6200 до 50 Па наблюдается при введении 1,0 масс. % обеих УНС в ПСМ III. Основные различия в реологическом поведении исследуемых дисперсий ПСМ/МГФ и ПСМ/N-МГФ проявляются в диапазоне концентраций добавок от 0,1 до 0,5 масс. % (рис. 1).

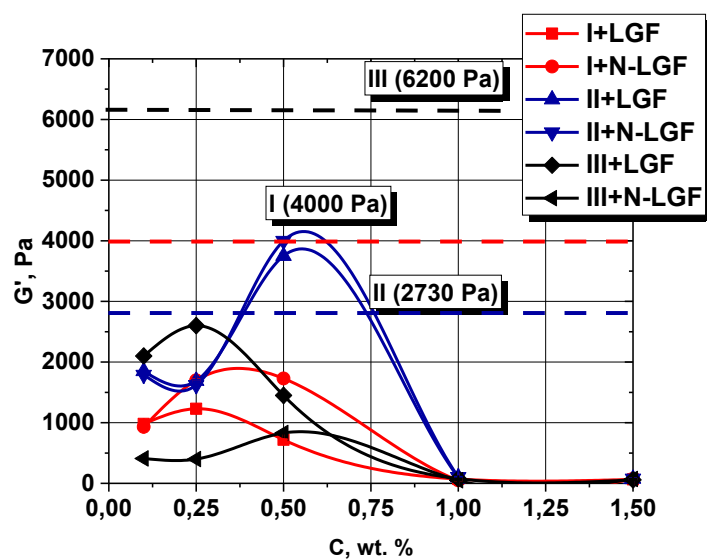


Рис. 1. Зависимости модуля накопления G' от концентрации присадок УНС. Штриховыми линиями обозначены значения G' для соответствующих ПСМ.

Анализ значений тангенса угла потерь для всех изученных дисперсий показал, что в диапазоне концентраций от 0,1 до 0,5 масс. % добавки как МГФ, так и N-МГФ не нарушают вязкоупругие свойства ПСМ. Увеличение концен-

трации УНС свыше 0,5 масс. % приводит к повышению значения $tg\delta$, что свидетельствует о переходе дисперсий из вязкоупругого состояния в вязкое. Полученные результаты хорошо согласуются с данными для этих же ПСМ с добавкой других УНС [3]. Изменение абсолютных значений $tg\delta$ в дисперсиях ПСМ/УНС с концентрациями добавки 1,0 и 1,5 масс. % зависит как от структуры УНС, так и от базовой ПСМ, понижая или повышая их величины. Для базовых ПСМ наблюдается уменьшение G' в следующем ряду: **I** > **II** > **III**, что свидетельствует о более структурированном состоянии импортной смазки по сравнению с отечественными продуктами. Наибольшее снижение величины G' отмечено в системе ПСМ **III**/N-МГФ (1,0 масс. %). Резкое снижение упругих свойств ПСМ **I**, **II** и **III** при введении УНС в концентрациях 1,0 и 1,5 масс. % может свидетельствовать о разрушении каркаса загустителя смазочного материала при таких концентрациях малослойных графитовых фрагментов.

Методом осцилляционных деформаций получены данные по вязкоупругим характеристикам дисперсий малослойных графитовых фрагментов (МГФ) и их азот-допированных аналогов (N-МГФ) в концентрациях от 0,1 до 1,5 масс. % с тремя промышленно выпускаемыми пластичными смазочными материалами. При концентрациях до 0,5 масс. % УНС *вязкоупругие* свойства дисперсий сохраняются, в то время как при концентрациях свыше 0,5 масс. % УНС дисперсии проявляют *вязкие* свойства. Повышение или понижение абсолютных значений $tg\delta$ в дисперсиях ПСМ/МГФ и ПСМ/N-МГФ с концентрациями добавки 1,0 и 1,5 масс. % зависит как от структуры присадки, так и базовой смазки.

**Работа поддержана РФФИ (гранты № 18-29-19150_мк, № 20-33-90043_асп) и Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2020-0006 для ИвГУ).*

Список литературы

1. Advances in carbon nanomaterials as lubricants modifiers / I. Ali, A.A. Basheer, A. Kucherova, N. Memetov, T. Pasko, K. Ovchinnikov, V. Pershin, D.

Kuznetsov, E. Galunin, V. Grachev, A. Tkachev // Journal of Molecular Liquids, 2019, Vol. 279, pp. 251–266.

2. Effect of synthesis conditions on morphology, structure, and defectiveness of few-layer graphene nanoflakes / S.A. Chernyak, D.N. Stolbov, K.I. Maslakov, S.V. Maksimov, O.Y. Isaikina, S.V. Savilov // Russian Journal of Physical Chemistry, 2021, no 95, pp. 558–564.

3. Реология пластичных смазочных материалов с присадками углеродных наноструктур различного типа / М.А. Шилов, А.И. Смирнова, А.А. Гвоздев, Н.Н. Рожкова, Т.П. Дьячкова, А.А. Бурков, Д.Н. Столбов, С.В. Савилов, Н.В. Усольцева // Трение и износ. – 2019. – Т.40. – № 6, С. 720–730.

INFLUENCE OF STRUCTURE AND CONCENTRATION OF FEW-LAYER GRAPHITE FRAGMENTS ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF DISPERSIONS WITH PLASTIC LUBRICANTS

ABSTRACT

The viscoelastic characteristics of the dispersions on the base of three plastic lubricants with the additives of few-layer graphite fragments (LGF) and the nitrogen-doped analogue (N-LGF) have been studied by the method of oscillatory deformations. At concentrations of the additives up to 0.5 wt. %, the viscoelastic properties of dispersions preserve, while when the concentrations were over 0.5 wt. %, the dispersions exhibit viscous properties. The change in the absolute values of the loss angle tangent of the studied PLM/LGF and PLM/N-LGF dispersions with additive concentrations of 1.0 and 1.5 wt. % depend on both the structure of the additive and the base lubricant.

Keywords: few-layer graphite fragments; plastic lubricants; rheology; viscoelasticity; dispersions.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР ОКСИДОМ ГРАФИТА РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Сухова Светлана Романовна*
младший научный сотрудник,
ГУ «Институт физико-органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
Украина, г. Донецк

Алемасова Наталья Витальевна
к.х.н., старший научный сотрудник,
ГУ «Институт физико-органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
Украина, г. Донецк

Степкина Дарья Игоревна
младший научный сотрудник,
ГУ «Институт физико-органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
Украина, г. Донецк

Бурховецкий Валерий Викторович
научный сотрудник,
ГУ «Донецкий физико-технический ин-
ститут им. А.А. Галкина»,
Украина, г. Донецк

Савоськин Михаил Витальевич
к.х.н., старший научный сотрудник,
ГУ «Институт физико-органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
Украина, г. Донецк

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: suhovasveta169@gmail.com

Svetlana Sukhova*
Junior Researcher,
L.M. Litvinenko Institute
of Physical Organic and Coal Chemistry,
Donetsk, Ukraine

Natalya Alemasova
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
L.M. Litvinenko Institute
of Physical Organic and Coal Chemistry,
Donetsk, Ukraine

Daria Stepkina
Junior Researcher,
L.M. Litvinenko Institute
of Physical Organic and Coal Chemistry,
Donetsk, Ukraine

Valeriy Burkhovetskiy
Researcher,
L.M. Litvinenko Institute
of Physical Organic and Coal Chemistry,
Donetsk, Ukraine

Michael Savoskin
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
L.M. Litvinenko Institute
of Physical Organic and Coal Chemistry,
Donetsk, Ukraine

*Corresponding (participant) author:
E-mail: suhovasveta169@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Изучены условия образования трёхмерных структур из оксидов графита по Хаммерсу и Броди путем восстановления тиомочевинной (концентрация реагирующих веществ, температура, способы перемешивания, действие ультразвука). Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности полученных восстановленных оксидов графита.

Ключевые слова: оксид графита; гидрогель; восстановленный оксид графита; тиомочевина.

Трёхмерные (3D) структуры, образующиеся в результате самосборки листов оксида графена под действием восстановителей, сшивающих агентов, по-

лимеров или в результате гидротермального восстановления, обладают уникальными физико-химическими и электрохимическими характеристиками и являются перспективными альтернативами применяемым сейчас порошкам на основе пористого углерода для производства электродов в суперконденсаторах [1]. В качестве предшественника для получения 3D-структур исследователи применяют оксид графита, полученный по методу Хаммерса. О трехмерных структурах, полученных из оксида графита по методу Броди, нами упоминаний в литературе не найдено. Целью представленной работы было выяснение условий образования оксидами графита по Хаммерсу и Броди 3D-структур при их восстановлении тиомочевинной.

Синтез оксида графита по Хаммерсу (OG-H) проводили по методике с удлиненной стадией взаимодействия интеркалированного серной кислотой графита с перманганатом калия [2]. Для синтеза оксида графита по Броди (OG-B) использовали более безопасную версию классической методики [3]. Диспергирование водных суспензий OG проводили в ультразвуковой ванне Codyson CD-4800 (42 кГц, 70 Вт) в течение 30 мин. Восстановленные оксиды графита (rOG-H, rOG-B) получали выдержкой водных суспензий OG с тиомочевинной при 80 °С в течение 1 часа. Было поставлено три серии опытов: первая – без перемешивания, вторая – при перемешивании магнитной мешалкой (механическое перемешивание) и третья – при перемешивании с помощью ультразвука (42 кГц, 70 Вт). Продукты восстановления OG склонны к агрегации частиц, но формирование гидрогеля наблюдается только в случае взаимодействия с тиомочевинной OG-H и только при воздействии ультразвука.

Были установлены концентрации тиомочевинны и суспензии OG, достаточные для образования гидрогеля. Варьировали концентрации суспензии OG (от 1 до 8 мг/см³) и массового соотношения OG и тиомочевинны (от 1:1 до 1:16). Восстановление проводили при воздействии ультразвука, степень агрегации частиц rOG оценивали визуально. Выяснено, что данные о массовых соотношениях исходных реагентов не дают возможности прогнозировать, насколько сильно агрегируют частицы при восстановлении OG тиомочевинной – важно концен-

трационное соотношение. Для формирования плотного гидрогеля необходимо, чтобы концентрация OG-Н в суспензии была не ниже 2 мг/см^3 , а концентрация тиомочевины – не ниже $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Причем из OG-В в исследованном диапазоне концентраций гидрогель не образовывался.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована морфология поверхности полученных rOG после их сублимационной сушки (рис. 1).

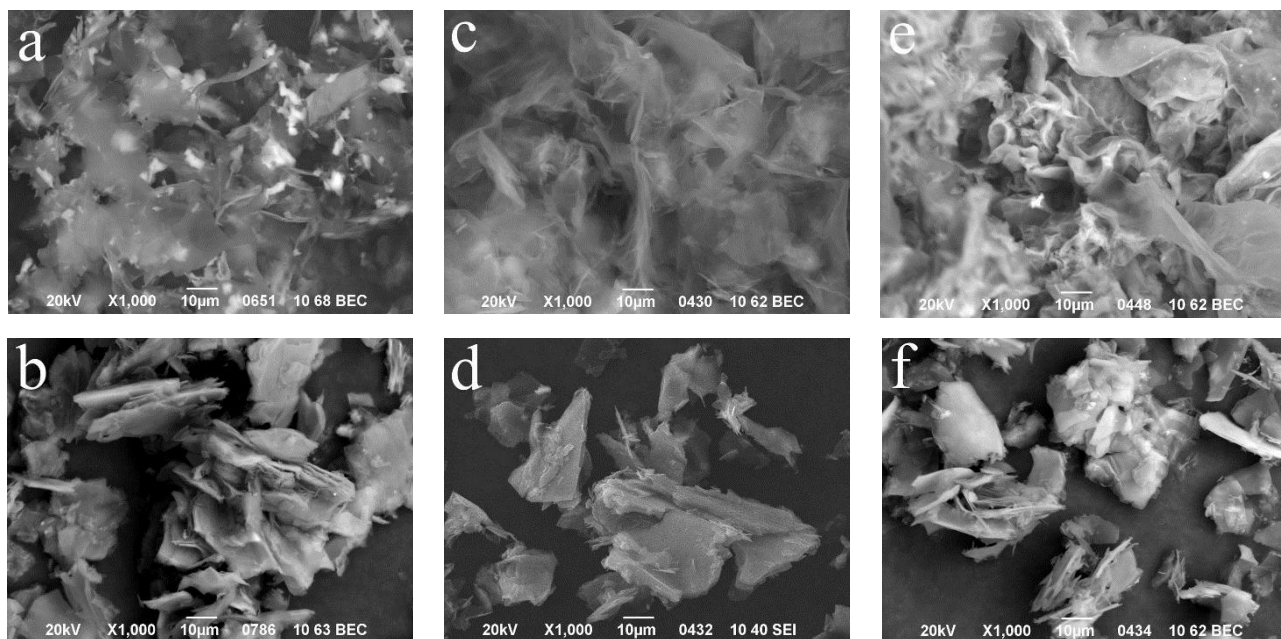


Рис. 1. СЭМ-изображения представительных участков поверхности лиофилизатов суспензий rOG, полученных при восстановлении тиомочевинной: без перемешивания OG-Н (a) и OG-В (b); при механическом перемешивании OG-Н (c) и OG-В (d); при воздействии ультразвука OG-Н (e) и OG-В (f).

Морфология частиц rOG-В слабо зависит от условий проведения процесса. Хотя по мере усиления механического воздействия наблюдается некоторое разрушение частиц, во всех случаях образуются расслоенные частицы, сохраняющие форму и размеры чешуек исходного графита. При восстановлении OG-Н наблюдается иная картина. При проведении процесса без перемешивания и при механическом перемешивании поверхность продукта имеет вид измятой шифоновой ткани, состоящей из соединенных графеноподобных пластинок, на которой все еще можно различить отдельные пластинки, сохранившие форму и раз-

меры чешуек исходного графита. В отличие от этого, при обработке ультразвуком частицы rOG-H формируют структуру, напоминающую хаотично смятую и частично скомканную шифоновую ткань. Таким беспорядочным смятием, переплетением, скручиванием частиц rOG-H можно объяснить образование им объемного гидрогеля.

При взаимодействии OG-B с тиомочевинной не удалось подобрать условия процесса, при которых образуется гидрогель. Можно предположить, что способность образовывать гидрогель при восстановлении зависит от свойств исходных суспензий OG-H и OG-B. На рис. 2 приведены изображения поверхности частиц OG-H и OG-B после сублимационной сушки их водных суспензий.

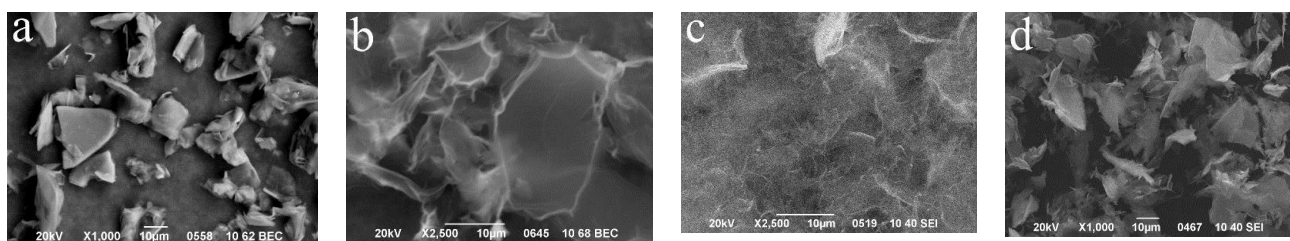


Рис. 2. СЭМ-изображения частиц а) - исходного графита Formula BT 2935APH Superior Graphite Co, USA (содержание углерода 99,95 %, преобладающий размер частиц – менее 32 мкм) и лиофилизатов суспензий б) - OG-H (механическое перемешивание); в) - OG-H (ультразвук); г) - OG-B (ультразвук).

Если суспензию из OG-H готовят путем механического перемешивания, образуются тонкие листы оксида графена с закрученными краями, их латеральный размер соответствует размерам чешуек исходного графита (рис. 2, а; 2, б). Обработка водной суспензии OG-H ультразвуком приводит к сцеплению закрученных краев листов OG в единое полотно и отдельные частицы уже невозможно различить (рис. 2, в). Обработка ультразвуком суспензии OG-B к такому результату не приводит – остаются достаточно толстые «пакеты» частиц OG (рис. 2, г).

Таким образом, способ получения оксида графита существенно влияет на успешность формирования из него гидрогеля. Восстановление тиомочевинной OG-H в определенном концентрационном соотношении и при воздействии ульт-

тразвука ведет к получению объемного гидрогеля с развитой поверхностью. Продукт OG-B при взаимодействии с тиомочевинной гидрогель не образует.

Список литературы

1. 3D graphene based materials for energy storage / Xueliu Fan, Xuli Chen, Liming Dai // Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2015, Vol. 20, no. 5-6, p. 429-438.
2. Влияние ультразвука на структуру восстановленного тиомочевинной оксида графита / Н.В. Алемасова, С.Р. Сухова, В.В. Кравченко // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Выпуск 12. – С. 765-774.
3. Оксид графита – стадии формирования и новый взгляд на структуру / Е.С. Папаянина, М.В. Савоськин, А.Н. Вдовиченко // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2013. – Т. 49. – №2. – С. 81-87.

CONDITIONS FOR THREE-DIMENSIONAL STRUCTURES FORMATION BY GRAPHITE OXIDE OF DIFFERENT NATURE

ABSTRACT

The conditions for the three-dimensional structures formation from Hammers and Brody graphite oxides by reduction with thiourea were studied (the concentration of reactants, temperature, methods of mixing, the effect of ultrasound). The surface morphology of the obtained reduced graphite oxides has been studied by scanning electron microscopy.

Keywords: graphite oxide; hydrogel; reduced graphite oxide; thiourea.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Аистова Алёна Александровна* <i>студентка 1 курса магистратуры РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва</i>	Alena Aistova* <i>1st year student of the magistracy Mendeleev University of Chemical Technology Moscow, Russia</i>
Конькова Татьяна Владимировна <i>д.т.н., профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва</i>	Tatiana Kon'kova <i>Doctor of Technical Sciences, Professor Mendeleev University of Chemical Technology Moscow, Russia</i>
Стоянова Алена Дмитриевна <i>к.п.н., старший преподаватель РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, г. Москва</i>	Alena Stoyanova <i>Ph.D., senior Lecturer Mendeleev University of Chemical Technology Moscow, Russia</i>
Гайдукова Анастасия Михайловна <i>к.т.н., доцент РХТУ им. Д.И. Менделеева Россия, г. Москва</i>	Anastasia Gaydukova <i>PhD in Technology, Associate Professor Mendeleev University of Chemical Technology Moscow, Russia</i>
*Автор-корреспондент (участник): <i>E-mail: aleenkaa_a@mail.ru</i>	* Corresponding author (participant): <i>E-mail: aleenkaa_a@mail.ru</i>

АННОТАЦИЯ

Исследована активность углеродных наноматериалов в процессах очистки сточных вод от органических красителей (на примере кармуазина). Углеродные нанотрубки марок «Таунит», «Таунит-М», «Таунит-МД» являются малоэффективными катализаторами процесса Фентона, очистка раствора от кармуазина происходит преимущественно за счет адсорбции.

Ключевые слова: углеродные материалы; процесс Фентона; очистка сточных вод.

Существуют различные способы очистки сточных вод. Процесс Фентона (совместное действие пероксида водорода и солей железа Fe(II)) считается одним из эффективных методов для очистки сточных вод, содержащих множество не разлагаемых микроорганизмами органических соединений.

В качестве катализаторов Фентона могут быть использованы углеродные материалы. Широкое применение углерода в качестве носителя в катализаторах

связано с двумя важными характеристиками: большой удельной поверхностью и химической инертностью, особенно в среде сильных кислот и оснований.

Углеродные нанотрубки имеют широкий спектр применения, в том числе и для экологических целей. Присутствие переходных металлов кобальта и железа в составе нанотрубок может позволить использовать данный материал в качестве катализатора для процесса Фентона.

Целью исследования являлось исследование активности углеродных наноматериалов в каталитической очистке сточных вод от органических красителей с помощью пероксида водорода. В качестве катализаторов процесса Фентона были исследованы нанотрубки («Таунит», «Таунит-М», «Таунит-МД»).

Текстурные характеристики (табл. 1) исследуемых образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции-десорбции (рис. 1) азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200е. Все образцы обладали развитой мезопористой структурой

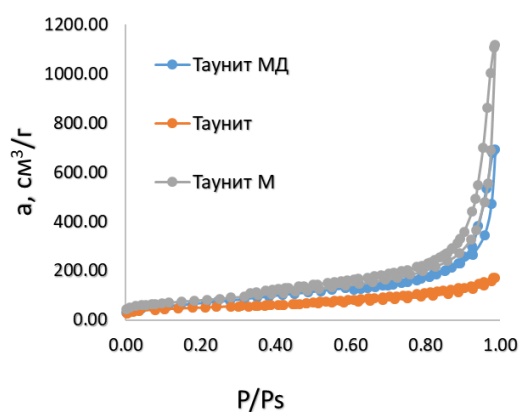


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота при температуре 77 К на нанотрубках.

Табл. 1. Текстурные характеристики углеродных наноматериалов.

Образец	$S_{уд},$ м ² /г	$V_{\Sigma},$ см ³ /г	$D_{ме},$ Нм
Нанотрубки «Таунит-М»	288	1,37	3,21
Нанотрубки «Таунит-МД»	264	1,072	30,7
Нанотрубки «Таунит»	119	0,270	4,34

В качестве модельного вещества был выбран анионный краситель Азурин. Концентрация красителя составляла 20 мг/л, содержание катализатора 4 г/л, количество пероксида водорода стехиометрическое для полного окисления кармуазина.

Степень очистки раствора за полчаса контакта составила порядка 80 – 90 %. Вид кинетических кривых, а также сравнительное исследование адсорбции-

онного процесса с каталитическим свидетельствует о том, что очистка раствора от красителя в присутствии углеродных нанотрубок осуществляется главным образом за счет процесса адсорбции, катализ протекает в меньшей степени. Вероятно, переходные металлы, присутствующие в нанотрубках, находятся в местах, недоступных для пероксида водорода, либо в неактивной форме.

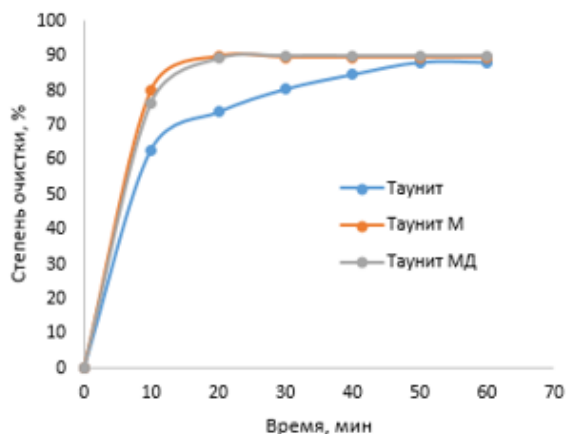


Рис. 2. Зависимость степени

очистки раствора красителя от времени в результате процессе Фентона.

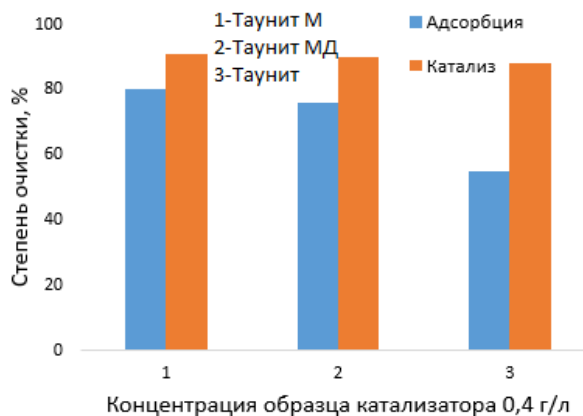


Рис. 3. Сравнительный анализ сте-

пени очистки раствора в процессах адсорбции и катализа.

Таким образом, можно заключить, что использование углеродных наноматериалов в качестве катализаторов в процессе Фентона для очистки сточных вод нецелесообразно.

RESEARCH OF CARBON NANOMATERIALS FOR PURIFICATION OF WASTE WATER FROM ORGANIC DYES

ABSTRACT

The activity of carbon nanomaterials in the processes of wastewater treatment from organic dyes is studied (using the example of carmoisine). Carbon nanotubes of the brands «Taunit», «Taunit-M», «Taunit-MD» are ineffective catalysts of the Fenton process, the solution is purified from carmoisine mainly due to adsorption.

Keywords: carbon materials; Fenton process; waste water treatment.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ КОМПОНЕНТ ДЛЯ КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Кубарьков Алексей Владимирович*

к.х.н., м.н.с.,

МГУ имени М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Тимошина Екатерина Игоревна

студент,

МГУ имени М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Бабкин Александр Викторович

к.т.н., н.с.,

МГУ имени М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Сергеев Владимир Глебович

д.х.н., заведующий кафедрой, МГУ имени

М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: aleksei.kubarkov@gmail.com

Aleksei Kubarkov*

PhD in Chemistry, Junior Researcher,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Ekaterina Timoshina

MSc student,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Alexander Babkin

PhD in Engineering, Researcher,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Vladimir Sergeyev

DScChem, Head of the Chair,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: aleksei.kubarkov@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработаны катоды на основе феррофосфата лития для литий-ионных аккумуляторов, содержащие одностенные или многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) в качестве электропроводящего компонента. Замена традиционно используемой сажи на УНТ позволяет снизить содержание проводящего углерода в катодах до 0.1 – 0.2 масс. %, повысить их электропроводность и удельную емкость. Природа используемого полимерного связующего оказывает влияние на устойчивость дисперсий УНТ в катодных суспензиях, равномерность распределения УНТ в составе получаемых катодов, их удельную емкость и циклическую устойчивость.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; устойчивость дисперсии; литий-ионные аккумуляторы; феррофосфат лития.

Литий-ионные аккумуляторы являются перспективными источниками тока для электромобилей и систем хранения возобновляемой энергии. При создании высокочастотных аккумуляторов важной задачей является увеличение удельной ем-

кости и плотности энергии их электродов [1, 2]. Одним из подходов к решению данной задачи служит снижение содержания вспомогательных (электрохимически неактивных) компонентов в составе электродов, а именно полимерного связующего и электропроводящего компонента [2].

В данной работе в качестве электропроводящих компонентов для катодов на основе феррофосфата лития (LiFePO_4) использовали одностенные или многостенные углеродные нанотрубки (УНТ). В качестве связующих использовали различные полимеры, перерабатываемые из растворителей на водной основе с целью последующего отказа от использования токсичного и дорогостоящего N-метилпирролидона.

Предложена методика получения катодов на основе LiFePO_4 и УНТ. На первой стадии готовили дисперсии УНТ в растворах полимерных связующих путем ультразвуковой обработки, после чего смешивали их с активным компонентом (LiFePO_4). Из полученных суспензий изготавливали катоды по стандартной методике.

Установлено, что введение частиц LiFePO_4 в состав композитов связующее-УНТ может приводить к увеличению электропроводности последних на 1 – 5 порядков за счет выделения УНТ в отдельную микрофазу; определены составы композитных катодов с наибольшей электропроводностью.

Меньший порог перколяции УНТ по сравнению с традиционно используемой сажей позволил уменьшить содержание углерода в катодах до 0.1 – 0.2 масс. %, а также повысить электропроводность и удельную емкость катодов при высоких скоростях заряда/разряда.

Показано, что природа полимерного связующего влияет на характер распределения УНТ в составе получаемых катодов. Использование в качестве связующих поливинилпирролидона или полисульфокислот обеспечивает более равномерное распределение УНТ по сравнению с традиционным связующим (поливинилиденфторидом), что позволяет достичь более высоких значений электропроводности и удельной емкости катодов. При этом циклическая устой-

чивость катодов коррелирует с силой адгезии полимерного связующего к алюминиевому токосъемнику.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30006).*

Список литературы

1. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density / T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, M. Winter // Journal of Solid State Electrochemistry, 2017, Vol. 21, no. 7, pp. 1939-1964.
2. On the use of carbon nanotubes in prototyping the high energy density Li-ion batteries / F. Napolskiy, M. Avdeev, M. Yerdauletov, O. Ivankov, S. Bocharova, S. Ryzhenkova, B. Kaparova, K. Mironovich, D. Burlyayev, V. Krivchenko // Energy Technology, 2020, Vol. 8, no. 6, pp. 2000146.

CARBON NANOTUBES AS AN ELECTRICALLY CONDUCTIVE COMPONENT FOR THE Li-ION BATTERY CATHODES

ABSTRACT

LiFePO₄-based cathodes for Li-ion batteries have been developed using single- or multi-walled carbon nanotubes (CNT) as an electrically conducting component. Replacement of conventionally used carbon black with CNT enabled to reduce the loading of the conductive carbon down to 0.1 – 0.2 wt. % to attain higher cathode conductivity and specific capacity. Chemical composition of the polymeric binder used was found to affect the dispersion stability of CNT in the cathodic slurries, the distribution of CNT within the cathodes as well as their specific capacity and cyclability.

Keywords: carbon nanotubes; dispersion stability; Li-ion battery; lithium iron phosphate.

НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ – МЕТОДЫ СИНТЕЗА И МЕХАНИЗМ ЗАПАСАНИЯ ЭНЕРГИИ

Бобылёва Зоя Владимировна*

аспирант Факультета наук о материалах
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Дрожжин Олег Андреевич

к.х.н., ведущий научный сотрудник, Химиче-
ский факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Центр по электрохимическому хранению
энергии, Сколковский институт науки и
технологий
Россия, г. Москва

Алексеева Анастасия Михайловна

к.х.н., с.н.с.,
Химический факультет МГУ
им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Рязанцев Сергей Викторович

к.х.н.,
Центр по электрохимическому хранению
энергии, Сколковский институт науки и
технологий
Россия, г. Москва

Абакумов Артем Михайлович

к.х.н., профессор, директор Центра по элек-
трохимическому хранению энергии, Сколков-
ский институт науки и технологий
Россия, г. Москва

Антипов Евгений Викторович

д.х.н., профессор, заведующий кафедры
электрохимии Химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Центр по электрохимическому хранению
энергии, Сколковский институт науки и
технологий
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: zoyamostovik@gmail.com

Zoya Bobyleva*

PhD student, Department of Materials Science,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Oleg Drozhzhin

PhD in Chemistry, Leading Researcher,
Department of Chemistry, Lomonosov Moscow
State University,
Moscow, Russia

Center for Energy Science and Technology,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Anastasia Alekseeva

PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Department of Chemistry,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Sergey Ryazantsev

PhD in Chemistry,
Center for Energy Science and Technology,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Artem Abakumov

PhD in Chemistry, Full Professor,
Head of Center for Energy Science
and Technology,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Evgeny Antipov

DSc in Chemistry, Full Professor,
Head of the Department of Electrochemistry,
Department of Chemistry,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Center for Energy Science and Technology,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: zoyamostovik@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Был синтезирован и охарактеризован с помощью различных методов ис-
следования ряд неграфитизируемых углеродных материалов (hard carbon), как

перспективных анодных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Показано, как оптимизация синтеза влияет на электрохимические характеристики материала. Была предложена модель, по которой осуществляется механизм накопления энергии для неграфитизируемого углерода в натрий-ионном аккумуляторе.

Ключевые слова: натрий-ионные аккумуляторы; неграфитизируемый углерод.

Неграфитизируемый углерод (в англоязычной литературе “hard carbon”) является одним из самых перспективных анодных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Данные материалы отличаются высокой емкостью (выше 250 мАч/г) и стабильным циклированием, простотой синтеза и недорогой стоимостью прекурсоров [1]. Наибольший интерес данный материал представляет в области натрий-ионных аккумуляторов (НИА), так как графит, известный материал в технологии литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), отличается низкой емкостью в случае с НИА [2].

Для неграфитизируемых углеродных материалов характерна турбостратно-разупорядоченная структура, где на стыке графеноподобных слоев присутствуют закрытые микропоры со средним диаметром до 2 нм [3]. Предполагается, что такие материалы включают в себя несколько позиций для взаимодействия с ионами щелочных металлов [4]. Существует несколько моделей, которые по-разному интерпретируют процессы, происходящие в ходе зарядно-разрядного циклирования неграфитизируемого углерода [1]. Выявление особенностей взаимодействия неграфитизируемого углерода и катионов различных щелочных металлов остается актуальной научной задачей.

Данная работа посвящена синтезу неграфитизируемых углеродов из глюкозы. Показано, как методика предобработки глюкозы влияет на морфологию неграфитизируемого углерода. Электроды из полученных материалов были исследованы методом гальваностатического циклирования в электрохимической ячейке с противоэлектродом из металлического натрия/лития. Было продемон-

стрировано, что оптимизация синтеза неграфитизируемых углеродов способствует увеличению кулоновской эффективности до 89 % с удельной емкостью до 330 мАч/г в натрий-ионной полуячейке и с удельной емкостью до 480 мАч/г в литий-ионной полуячейке.

Механизм внедрения ионов натрия в структуру неграфитизируемого углерода был исследован с помощью линейной вольтамперометрии, *in operando* КР-спектроскопии, *in operando* порошковой дифракции, *ex situ* просвечивающей электронной микроскопии и *ex situ* малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Комбинация данных методов позволила установить взаимосвязь между электрохимическими характеристиками и физическими параметрами неграфитизируемого углерода. Предложена модель запасания энергии в неграфитизируемом углероде. Так, первая стадия процесса условно может быть разделена на поверхностно-контролируемые процессы, в которые может входить адсорбция на дефектах в графеноподобных слоях, и внутренние: помимо адсорбции на наклонном участке осуществляется интеркаляция ионов натрия в наиболее доступные участки между слоями в графитоподобной упаковке. На участке плато интеркаляция становится энергетически более затрудненной (вероятно, из-за уменьшения концентрации доступных позиций) и может быть сопряжена с внедрением ионов натрия в микропоры материала.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30006-П).*

Список литературы

1. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization / Saurel D. Orayech, B., Xiao, B., Carriazo, D., Li, X., & Rojo, T. // *Advanced Energy Materials*, 2018. Т. 8. №. 17. P. 1703268.
2. Why is sodium-intercalated graphite unstable? / H. Moriwake, A. Kuwabara, C.A. Fisher, Y. Ikuhara // *RSC Advances*, 2017. Т. 7. №. 58. Pp. 36550-36554.

3. Structural analysis of sucrose-derived hard carbon and correlation with the electrochemical properties for lithium, sodium, and potassium insertion / K. Kubota, S. Shimadzu, N. Yabuuchi, S. Tominaka, S. Shiraishi, M. Abreu-Sepulveda, S. Komaba // *Chemistry of Materials*, 2020. T. 32. №. 7. Pp. 2961-2977.

4. Correlating local structure and sodium storage in hard carbon anodes: insights from pair distribution function analysis and solid-state NMR / Stratford J. M. et al. // *Journal of the American Chemical Society*, 2021.

NON-GRAPHITIZABLE CARBON MATERIALS AS ANODES FOR METAL-ION BATTERIES – THE SYNTHESIS AND THE CHARGE STORAGE MECHANISM

ABSTRACT

Non-graphitizable carbon materials (hard carbon) are promising anode materials for metal-ion batteries. Hard carbons were synthesized from glucose and characterized by means of various techniques. It was shown the influence of synthesis conditions on the electrochemical characteristics of the material. A charge storage mechanism was investigated.

Keywords: sodium-ion batteries; non-graphitizable carbon; hard carbon.

ОДНОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПЛАЗМОЙ, КАК НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Осипова Алеся Андреевна *

*Сколковский институт науки и технологий,
Россия, Москва*

Алексеева Алена Александровна

*Сколковский институт науки и технологий,
Россия, Москва*

Федоров Федор Сергеевич

с.н.с.,

*Сколковский институт науки и технологий,
Россия, Москва*

Насибулин Альберт Галиевич

*профессор, Лаборатория Наноматериалов
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, Москва*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: alesya.osipova@skoltech.ru*

Alesia Osipova*

*Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia*

Alena Alekseeva

*Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia*

Fedor Fedorov

senior scientist

*Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia*

Albert Nasibulin

*professor, Laboratory of Nanomaterials
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia*

** Corresponding (participant) author:
E-mail: alesya.osipova@skoltech.ru*

АННОТАЦИЯ

В работе приведены результаты исследования сенсорных характеристик для образцов на основе пленок однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) при их обработке азотной плазмой. Показано, что при увеличении дозы обработки плазмой пленок ОУНТ, сенсорный отклик по отношению как к аналитам-акцепторам, так и аналитам-донорам электронов значительно увеличивается, что связано увеличением количества дефектов на поверхности углеродных нанотрубок.

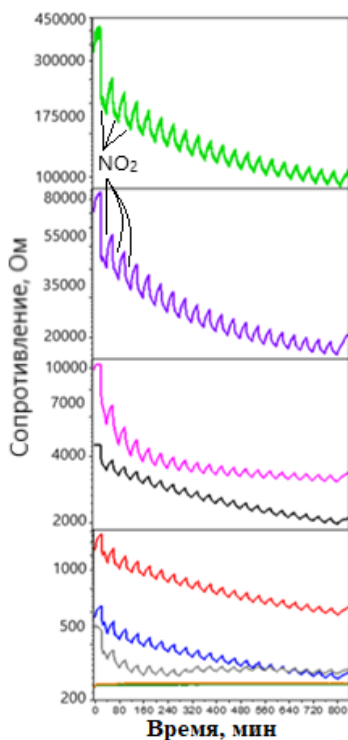
Ключевые слова: сенсор; сенсорные характеристики; газоаналитическая система; аналит; ОУНТ.

Введение в ОУНТ дефектов, терминированных различными атомами, приводит к изменению электронных свойств нанотрубок, а также может существенно влиять на специфическую адсорбцию аналитов [1 – 3]. Тем не менее, сильное связывание аналита с поверхностными функциональными группами, образующимися при обработке плазмой, может оказывать влияние на такую

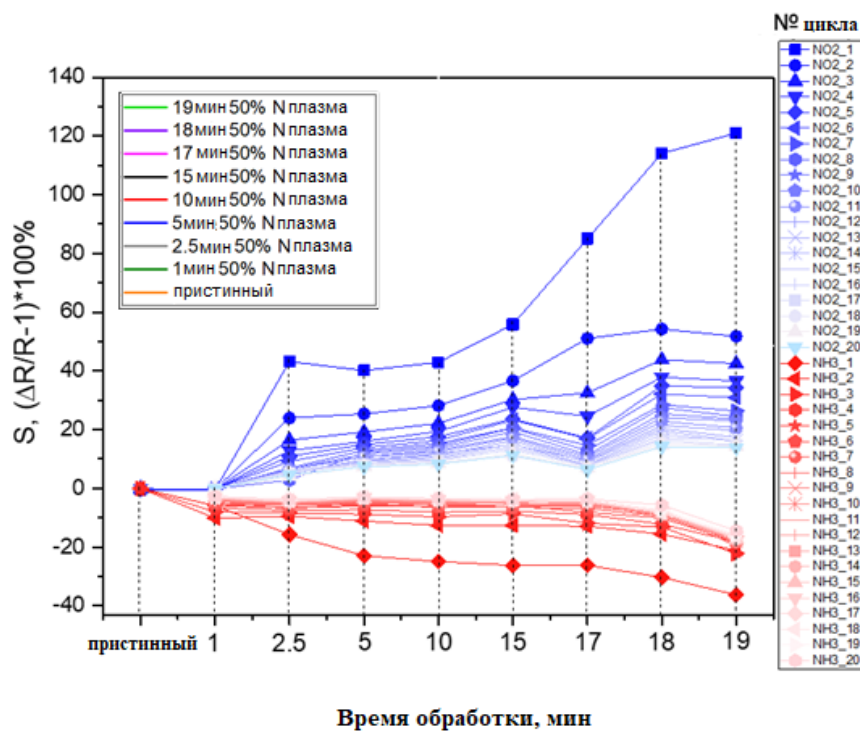
сенсорную характеристику, как обратимость, при вероятном увеличении селективности и чувствительности [3]. В данной работе мы систематически исследовали эффект дозы обработки азотной плазмой на сенсорные характеристики пленок ОУНТ.

В результате проведенной работы были изготовлены сенсорные образцы на основе ОУНТ, обработанные при постоянной мощности азотной плазмой (50 Вт) в интервале времени от 1 до 19 мин (Diener Electronic PiCO SL Low Pressure Plasma System, 100 кГц, 0.3 мбар). Сенсорный отклик полученных образцов исследовался в атмосфере азота с добавкой аммиака или оксида азота (IV) в концентрации от 10 до 50 ppm. Сенсоры закрепляли в камере Linkam THMS600 Stage, в которую подавался поток (50 мл/мин) азота, и азота с добавкой аналита с интервалами 20 мин. Цикл повторяли в течение 20 раз, для определения стабильности обработанного сенсора. В качестве аналитического сигнала использовалось сопротивление (Keysight 34972A LXI Data Acquisition/Switch, 34901A 20-channel Armature Multiplexer).

Результаты показывают, что с увеличением времени обработки плазмой увеличивается сопротивление пленок ОУНТ, что связано как с увеличением количества центров рассеяния (дефектов), так и с травлением углеродных нанотрубок, т.е. уменьшением толщины пленки ОУНТ. При появлении аналита, например, оксида азота (IV), заметно уменьшение сопротивления (рис. 1, а), в то время как для аммиака – зависимость носит обратный характер. Стоит отметить, что при первом цикле наблюдается максимальный сенсорный отклик; на протяжении первых 10 – 12 циклов наблюдается существенный дрейф, при этом значение сенсорного отклика снижается с циклом напуска аналита (рис. 1, б).



(a)



(б)

Рис. 1. Сенсорный отклик пленок ОУНТ, обработанных в азотной плазме при различном времени. (а) Транзиент сопротивления от времени при экспонировании сенсора к NO_2 , 50 ppm, в смеси с азотом (обозначения представлены на рис. 1, б). (б) Изменение сенсорного отклика для каждого из обработанных образцов на каждом из 20 циклов для NO_2 (синий) и NH_3 (красный) аналитов, в концентрации 50 ppm, в смеси с азотом.

Показано, что при большем времени обработки плазмой, сенсорный отклик ($R_{\text{air}}/R_{\text{gas}} - 1$ для NO_2 , $R_{\text{gas}}/R_{\text{air}} - 1$ для NH_3) значительно увеличивается, в тоже время как стабильность изготовленного сенсора на основе ОУНТ повышается. Это связано с большим количеством образовавшихся вакансий на поверхности. Для образцов с максимальной степенью обработки (19 мин) наблюдались наибольшие отклики сенсора как для NO_2 , так и для NH_3 , 50 ppm в смеси с азотом, в плоть до значений 121 % и 36 % соответственно. Полученные результаты показывают возможность создания универсальных и высокочувствительных сенсоров на основе углеродных нанотрубок.

**Авторы благодарят РФФИ за поддержку исследования в рамках гранта 20-03-00804.*

Список литературы

1. High-Performance Ammonia Gas Sensors Based on Plasma Treated Carbon Nanostructures / A.G. Bannov, O. Jašek, A. Manakhov, M. Márik, D. Nečas & L. Zajíčková // IEEE Sensors Journal, 2017, Vol. 17, no. 7, pp. 1964–1970.
2. Effect of Plasma Treatment on the Gas Sensor with Single-Walled Carbon Nanotube Paste / K.Y. Dong, D.J. Ham, ... & B.K. Ju // Talanta, 2012, Vol. 89, pp. 33–37.
3. Multivariable Sensors for Ubiquitous Monitoring of Gases in the Era of Internet of Things and Industrial Internet / R.A. Potyrailo // Chemical Reviews, 2016, Vol. 116, no. 19, pp. 11877–11923.

PLASMA-MODIFIED SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES AS A NEW MATERIAL FOR GAS SENSORS

ABSTRACT

The sensor performance for samples based on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) films treated with nitrogen plasma are presented. It is shown that with an increase both in power and treatment time of plasma, the SWCNT sensor response to acceptor analytes and electron donor analytes significantly increases, which is associated with an increase in the number of defects on the surface of carbon nanotubes.

Keywords: sensor; sensor characteristics; gas analytic system; analyte; SWCNT.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Хан Юлиан Александрович**

аспирант

Дьячкова Татьяна Петровна

д.х.н., профессор, научный руководитель

Рухов Артем Викторович

д.т.н., профессор

Бакунин Евгений Сергеевич

к.т.н., доцент

Образцова Елена Юрьевна

к.т.н., доцент

Тамбовский государственный

технический университет

Россия, Тамбов

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: khantermail@gmail.com

*Yulian Khan**

postgraduate student

Tatyana Dyachkova

DScChem, Full Professor, Research Supervisor

Artyom Rukhov

DScTech, Full Professor

Evgeniy Bakunin

PhD in Engineering, docent

Elena Obratsova

PhD in Engineering, docent

Tambov State Technical University

Tambov, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: khantermail@gmail.com

АННОТАЦИЯ

На основании данных ИК- и КР-спектроскопии проведена оценка характеристик нанографитов, полученных методом электрохимической эксфолиации при различных условиях. Обнаружено, что с ростом температуры процесса заметно увеличивается количество графеновых слоев в формирующихся чешуйках нанографита, при этом их дефектность падает. Повышение концентрации щелочного электролита способствует формированию кислородсодержащих групп на поверхности нанографита и стабилизации малослойных фрагментов. Также установлено, что при использовании в качестве исходного материала фольги графлекс образуется продукт с меньшим количеством структурно целостных слоев, чем из отходов троллейбусных графитовых контактных вставок.

Ключевые слова: нанографит; электрохимическая эксфолиация; структурные характеристики

Нанографиты представляют собой целую группу материалов с различными физико-химическими характеристиками, зависящими от условий их получения [1, 2]. Метод электрохимической эксфолиации графитов является довольно произво-

дительным и позволяет получать продукты, различающиеся по количеству графеновых слоев, составу поверхностных функциональных групп и степени дефектности [3].

Целью настоящего исследования явилось исследование структурных характеристик образцов наноматериалов, полученных при электрохимической эксфолиации графитов в щелочном электролите при различных условиях.

Процесс осуществлялся в 0.5 и 1.0 М в растворах КОН при температурах 50 и 70 °С в двухэлектродной ячейке. Длительность катодных и анодных импульсов составляла 1 с, плотность тока поддерживалась на уровне 0,1 А/см². В качестве исходных материалов использованы фольга графлекс и отходы троллейбусных графитовых контактных вставок (именуемые здесь троллейбуситом).

Полученную после электрохимического процесса суспензию центрифугировали, осадок многократно промывали дистиллированной водой, для удаления остатков электролита до рН = 7, а затем подвергали ультразвуковой обработке в течение 8 часов и сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение 24 часов при температуре 40 °С.

На рис. 1 представлены ИК-спектры исходных материалов и полученных образцов нанографитов. Наличие пика при 1558 см⁻¹ указывает на образование графенового материала. На спектрах образцов 1.0М присутствует при 1715 см⁻¹, обусловленный наличием связей С = О и указывающий на формирование в этих условиях карбоксильных и кетонных групп.

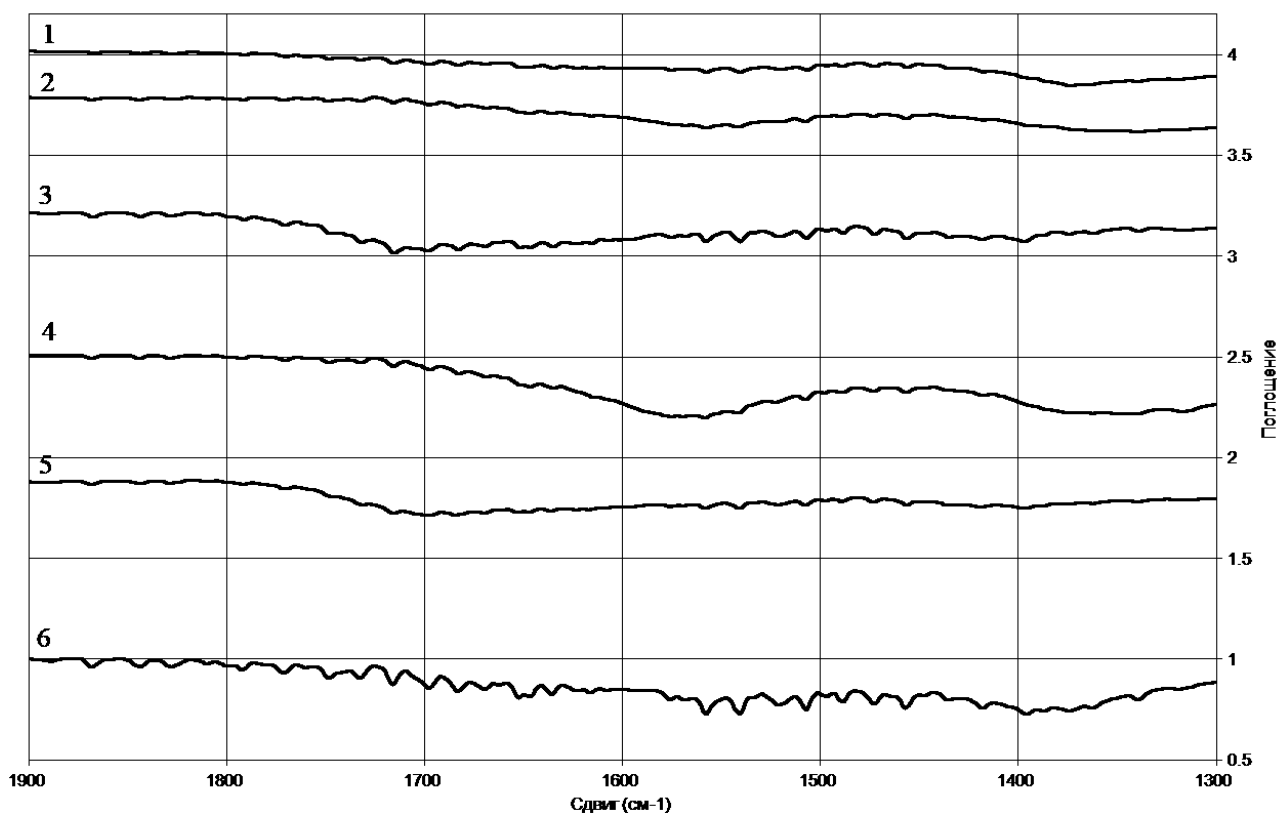


Рис. 1. ИК-спектры экспериментальных образцов нанографитов и 0.5M50 (1), 0.1M50 (2), 1.0M50 (3), 0.5M70 (4), 1.0M70 (5) и троллейбусита (6). В наименовании образцов отражены концентрация использованного щелочного электролита и температура процесса.

По данным ИК-спектроскопии можно сделать вывод о том, что использование электролита большей концентрации способствует образованию нанографитов с большим содержанием карбоксильных групп. Использование электролита средней концентрации приводит к образованию более структурно упорядоченного материала с ОН-группами.

В целом заметно, что изменение температуры не приводит к значительным изменениям химического состава поверхности образующихся нанографитов. Гораздо большее влияние на характеристики продуктов оказывает концентрация используемого электролита, при ее увеличении образуется менее структурированный материал с большим количеством кислородсодержащих групп.

Результаты обработки КР-спектров экспериментальных образцов нанографитов представлены в табл. 1.

Табл. 1. Данные КР-спектроскопии образцов, полученных методом электрохимической эксфолиации.

Образец	Положение пиков, см ⁻¹				Соотношение интенсивностей пиков	
	<i>D</i>	<i>G</i>	<i>D`</i>	<i>2D</i>	<i>D/G</i>	<i>2D/G</i>
1.0-50	1355	1574	1601	2704	0.57	0.19
0.5-70	1340	1569	1605	2676	1.01	0.07
1.0-70	1352	1569	1597	2697	0.24	0.26
Графлекс	1355	1582	1623	2694	0.19	0.24
Троллейбусит	1350	1577	1605	2651	0.87	0.11

Положение пика *G* на спектрах КР зависит от того, при какой температуре был получен образец графита. При повышении температуры образуется материал с большим количеством графеновых слоев. Кроме того, рост температуры способствует снижению соотношения *D/G*, что указывает на получение менее дефектного материала.

Также при изменении концентрации при 70 °С образуются материалы с различным положением на КР-спектрах пиков *D*, *D`* и *2D*.

Продукт, полученный граффлекса, характеризуется меньшим количеством гораздо более структурированных слоев, что подтверждается как сдвигами пиков, так и соотношениями их интенсивностей. Из троллейбусита ввиду особенностей его химического состава и структуры образуется продукт с наибольшим количеством дефектов.

Список литературы

1. Nanographites, their compounds, and film structures / A.M. Ziatdinov // Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2015, Vol. 64, no.1, pp.1-14.
2. Nanographite Films: Structure and Properties / Yu.M. Nikolenko, A.M. Ziatdinov // Solid State Phenomena, 2016, Vol. 247, pp.17-23.

3. Adsorption characteristics of nanographite oxide obtained from thermally expanded graphite / E.Yu. Obraztsova, M.N. Barshutina, E.S. Bakunin, A.V. Rukhov, A.A. Shipovskaya, A.V. Shuklinov // *Ceramics International*, 2021, Vol. 30, Is. 2, pp.174-176.

STUDY OF CHARACTERISTICS OF NANOPRODUCTS OF ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION OF GRAPHITE MATERIALS

ABSTRACT

Based on the data of IR and Raman spectroscopy, the characteristics of nanographites obtained by electrochemical exfoliation under various conditions have been evaluated. It was found that with an increase in the process temperature, the number of graphene layers in the forming nanographite flakes noticeably increases, while their defectiveness decreases. An increase in the concentration of an alkaline electrolyte promotes the formation of oxygen-containing groups on the surface of nanographite and the stabilization of low-layer fragments. It was also found that when using graflex foil as a starting material, a product is formed with a smaller number of structurally integral layers than from waste of trolleybus graphite contact inserts.

Keywords: nanographite; electrochemical exfoliation; structural characteristics.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОПРЯЖЁННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА РЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ

Каманина Наталья Владимировна*
д.ф.-м.н., нач. лаб. «Фотофизика сред
с нанообъектами»,
АО НПО ГОИ/АО ГОИ им. С.И. Вавилова,
Институт Ядерной физики - ПИЯФ;
Санкт-Петербургский Электротехнический
институт «ЛЭТИ»
Россия, Санкт-Петербург

Тойка Андрей Сергеевич
студент-магистр СПбЭТУ «ЛЭТИ»,
Институт Ядерной физики - ПИЯФ
Россия, Санкт-Петербург

Лихоманова Светлана Владимировна
АО НПО ГОИ/АО ГОИ им. С.И. Вавилова,
Институт Ядерной физики - ПИЯФ
Россия, Санкт-Петербург

Зубцова Юлия Александровна
АО НПО ГОИ/АО ГОИ им. С.И. Вавилова;
Институт Ядерной физики - ПИЯФ
Россия, Санкт-Петербург

Кужаков Павел Викторович
АО НПО ГОИ/АО ГОИ им. С.И. Вавилова;
Институт Ядерной физики - ПИЯФ
Россия, Санкт-Петербург

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: nvkamanina@mail.ru

Natalia Kamanina*
Dr.Sci., PhD, Head of the lab for Photophysics
of media with nanoobjects,
Vavilov State Optical Institute
Nuclear Physics Institute,
Electrotechnical University
St.- Petersburg, Russia

Andrey Toikka
Saint-Petersburg Electrotechnical University;
Nuclear Physics Institute
St.- Petersburg, Russia

Svetlana Likhomanova
PhD, researcher, Vavilov State Optical Institute,
Nuclear Physics Institute
St.- Petersburg, Russia

Yulia Zubtcova
Researcher, Vavilov State Optical Institute,
Nuclear Physics Institute
St.- Petersburg, Russia

Pavel Kuzhakov
PhD, researcher, Vavilov State Optical Institute,
Nuclear Physics Institute
St.- Petersburg, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: nvkamanina@mail.ru

АННОТАЦИЯ

На основе органической модельной сопряженной полиимидной матрицы установлена тенденция существенного влияния процентного содержания сенсибилизатора (фуллерена) на поверхностные свойства. Приведен анализ экспериментов по измерению угла наклона молекул воды на поверхности структурированного полимера; предложено использование установленной тенденции для ориентирования молекул жидкого кристалла и в качестве дополнительного механизма ограничения оптического излучения.

Ключевые слова: органический материал; полиимид; фуллерен.

Известно, что фуллерены C_{60} и C_{70} широко используются для сенсбилизации (допирования) сопряжённых органических материалов, включая жидкие кристаллы. Уникальные свойства фуллеренов связаны с их системой энергетических уровней, разветвлённой поверхностью, большим сродством к электрону и способностью захватывать не один (как при *внутри*молекулярном взаимодействии), а 6 электронов, формируя межмолекулярные комплексы с переносом заряда [1 – 4]. Однако, фуллерены за счёт своего каркаса способны существенно изменять поверхность сенсбилизированного ими материала [5].

В данной работе обсуждается наблюдаемая тенденция изменения поверхностных свойств сопряженного органического материала на примере полиимидной матрицы при варьировании концентрации фуллерена C_{70} в объёме среды. Приведены картины увеличения угла наклона молекул воды на таких структурированных поверхностях при изменении содержания фуллерена C_{70} внутри объёма матрицы от 0 до 2 масс. %. Вариант влияния каркаса фуллеренов на ориентационную способность жидкокристаллических молекул показан на рис. 1.

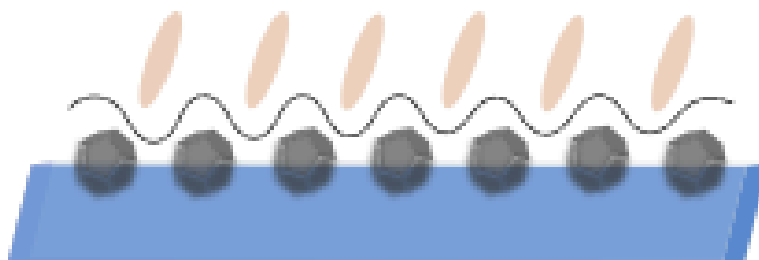


Рис. 1. Возможный вариант ориентирования жидкокристаллических молекул на структурированной поверхности органического материала.

В заключение, сделан прогноз по использованию установленного эффекта не только в качестве способа ориентации молекул жидкого кристалла, но и как один из механизмов ограничения оптического излучения, что важно при защите глаз человека и оптоэлектронных датчиков при воздействии излучения с высокой плотностью энергии.

Список литературы

1. Concentration and wavelength dependence of the effective third-order susceptibility and optical limiting of C₆₀ in toluene solution / S.Couris, E.Koudoumas, A.A.Ruth, S. Leach // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 1995, vol.8, pp. 4537-4554.
2. Photoinduced electron transfer processes of C₆₀-doped poly(N-vinylcarbazole) films as revealed by picosecond laser photolysis / A.Itaya, I.Sizzuki, Y.Tsuboi, H.Miyasaaka // J. Phys. Chem. B, 1997, no.101(26), pp. 5118-5123.
3. Photovoltaic properties of conjugated polymer/methanofullerene composites embedded in a polystyrene matrix / C. J. Brabec, F. Padinger, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen // Journal of Applied Physics, 1999, vol. 85(9), pp. 6866-6872.
4. Polyimide-fullerene nanostructured materials for nonlinear optics and solar energy applications / N.V. Kamanina, S.V. Serov, N.A. Shurpo, S.V. Likhomanova, D.N. Timonin, P.V. Kuzhakov, N.N. Rozhkova, I.V. Kityk, K.J. Plucinski, D.P. Uskokovic // J Mater Sci: Mater Electron, 2012, no. 23(8), pp. 1538-1542.
5. Nanoparticles doping influence on the organics surface relief / Natalia V. Kamanina // Journal of Molecular Liquids, 2019, vol. 283, pp. 65–68.

INFLUENCE OF THE SENSITIZATION PROCESS OF ORGANIC CONJUGATED MATERIALS ON THE SURFACE RELIEF

ABSTRACT

Based on an organic model conjugate polyimide matrix, the tendency of a significant influence of the percentage of the sensibilizer (fullerene) on the surface properties is established. The analysis of experiments of the water molecules wetting angle measuring on the surface of a structured polymer is presented; the use of the established trend for the liquid crystal molecules orienting and as an additional mechanism for the optical radiation limiting is proposed.

Keywords: organic materials; polyimide; fullerene.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ЛАТЕКСА

Бабаев Ариф Азимович*

*д.ф.-м.н., проф., заведующий лабораторией
ДФИЦ ИФ РАН
Россия, г. Махачкала*

Зобов Марат Евгеньевич

*к.ф.-м.н., с.н.с.,
ДФИЦ ИФ РАН
Россия, г. Махачкала*

Саадиева Асият Омаровна

*аспирант
ДФИЦ ИФ РАН
Россия, г. Махачкала*

Ткачев Алексей Григорьевич

*д.т.н., профессор, заведующий кафедрой
ФГБОУ ВО ТГТУ
Россия, г. Тамбов*

Теруков Евгений Иванович

*д.т.н., профессор
ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: babaev-arif@mail.ru*

Arif Babaev*

*PhD in Physics, Senior Researcher,
Dagestan Federal Research Center RAS,
Makhachkala, Russia*

Marat Zobov

*Ph.D. senior scientist,
Dagestan Federal Research Center RAS,
Makhachkala, Russia*

Saadueva Asiyat Omarovna

*graduate student
Dagestan Federal Research Center RAS,
Makhachkala, Russia*

Alexey Tkachev

*PhyD Tech, Full Professor,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia*

Evgeny Terukov

*Doctor of Technical Sciences, Professor
Ioffe Physico-Technical Institute of the RAS,
St. Petersburg, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: babaev-arif@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследования морфологии поверхности, электропроводности, поглощения и отражения сверхвысокого частотного (СВЧ) излучения полимерного композита с концентрацией до 90 % многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ). Выявлены аномалия поведения электропроводности композита при концентрации МСУНТ 43 – 52 % в полимере бутадиен-стирольном латексе, которая коррелирует с морфологией поверхности, поглощением и отражением СВЧ излучения композитных слоев. Предложена модель, объясняющая полученные результаты исследования.

Ключевые слова: композиты; многостенные углеродные нанотрубки; электропроводность.

Высоким коэффициентом поглощения микроволнового излучения в широком диапазоне частот характеризуется макроскопический графит. Естественно ожидать наличия этого качества и у углеродных нанотрубок. К общим требованиям относятся высокая смачиваемость полимерным материалом, химическая и термическая стойкость, хорошая диспергируемость в полимере, нетоксичность. Авторы [1] рассматривали проблемы исследования электрофизических характеристик более 250 композитных материалов, полученных в результате добавления в полимерную матрицу углеродных нанотрубок в основном от 0,01 до ≈ 20 %. Механизм транспорта электронов между УНТ с различной хиральностью исследовали авторы [2]. Впервые исследовали электрофизические свойства [5], под давлением 9 ГПа в процессе компрессии и декомпрессии, [6], теплофизические свойства полимерного композита с большим содержанием многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) 95 %, где в качестве полимера использовался фторопластовый лак 5 % [3, 4]. Обнаруженные при $300 \leq T < 450$ К аномалии ответственны за структурные фазовые переходы первого рода. Электрофизические, теплофизические свойства, эластичность, упругость важны при создании композитов для радиозащитных покрытий.

Для создания композитных материалов, содержащих наноразмерные углеродные образования, представляется целесообразным использование недорогих материалов, доступных и вводимых в больших количествах в полимер. К таким материалам можно отнести многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ) – Таунит-М и бутадиен-стирольный латекс, который является хемо-терморадационно стойким полимером. Через 2000 секунд жидкий полимер становится твердым. Для получения композита использованы МСУНТ с диаметром от 10 до 30 нм и длиной 2 мкм, толщина слоя композита 200 мкм. Для исследования поверхности были созданы две серии композитов в которых концентрация МСУНТ менялась от 8 % до 35 % по массе в жидкой фазе. На рис. 1 приведены фотографии поверхностей образцов высушенных композитов с различным содержанием МСУНТ в масс %. Четко видно появление сильно неоднородного рельефа вблизи концентрации 15 – 20 % по массе в жидкой фазе.

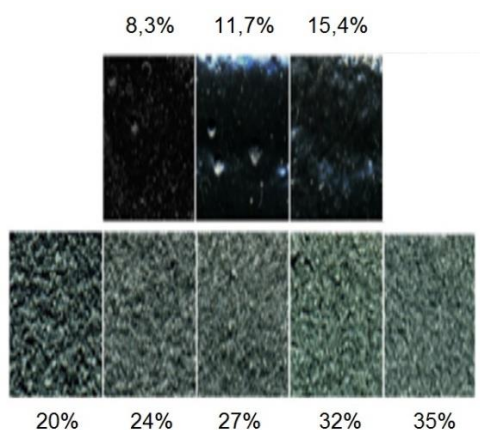


Рис. 1. Фотографии рельефа поверхности высушенных слоёв композита (размер кадра 8 x 6 мм, указаны концентрации МСУНТ, масс. % в жидкой фазе).

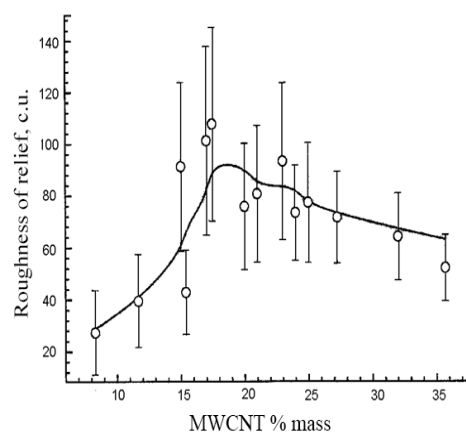


Рис. 2. Концентрационная зависимость неоднородности рельефа композита МСУНТ в полимере.

По мере увеличения концентрации МСУНТ пространство долин постепенно начинает заполняться углеродными нанотрубками, таким образом, средний рельеф становится более однородным. Благодаря взаимодействию сил Ван-дер-Ваальса образуются кластеры, в которых нанотрубки слипаются друг с другом. Как видно из рис. 1 и рис. 2, в интервале 15 – 20 % поверхность из гладкой превращается в сильно шероховатую с характерным размером неоднородностей 150 – 500 мкм, средняя величина которых медленно уменьшается с дальнейшим ростом концентрации МСУНТ.

На рис. 3 приведён график концентрационной зависимости электропроводимости (σ) образцов, измеренной на малом постоянном токе. Концентрации здесь заданы в массовых процентах по твёрдой фазе. Критическая концентрация МСУНТ, соответствовавшая резкому изменению характера изменения поверхности, при 15,4 – 20 % по массе в жидкой фазе, соответствует концентрации 43 – 52 % по массе в твёрдой фазе. Изменение концентрации МСУНТ в полимере от 40 – 43 % масс, приводит к резкому уменьшению проводимости на 5 порядков за счет образования кластеров МСУНТ, при этом в зазоре между кластерами находится высокоомный полимер. При дальнейшем росте концентрации МСУНТ происходит заполнение зазора МСУНТ и σ увеличивается на 5 – 6

порядков до насыщения.

На рис. 4 приведены значения коэффициента отражения и поглощения СВЧ излучения композита. Отметим, что шкала концентраций МСУНТ пересчитана в массовые проценты по твёрдой фазе.

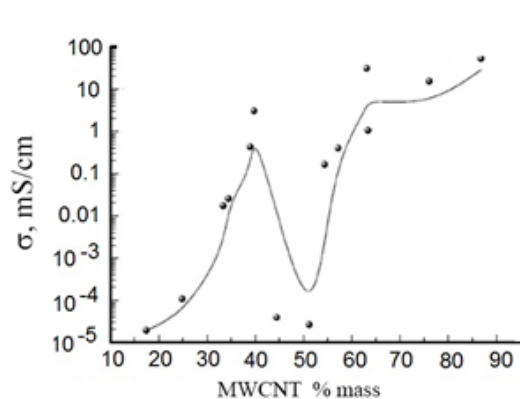


Рис. 3. Концентрационная зависимость электропроводности композита на основе МСУНТ и полимера.

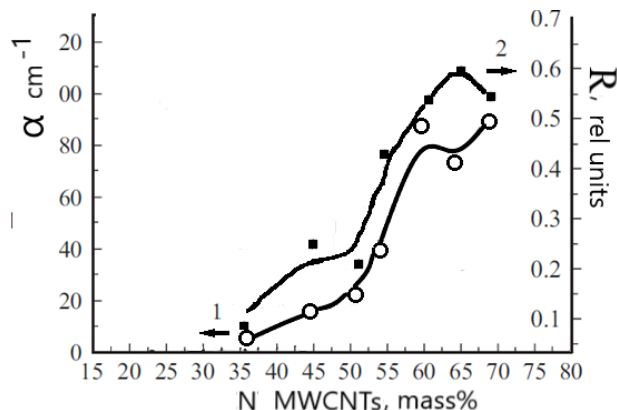


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения (1) и отражения (2) СВЧ излучения от концентрации МСУНТ в полимере.

Кривые на рис. 4 имеют не сильно выраженные, но всё же заметные точки перегиба как по поглощению, так и по отражению СВЧ излучения при концентрации, близкой к критической.

Зависимости и корреляции электропроводности, поглощения и отражения СВЧ излучения, морфологии композитных слоёв от концентрации МСУНТ позволяет в широких пределах управлять их электрическими и радиопоглощающими свойствами.

Список литературы

1. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий, А.А. Книжник, Б.В. Потапкин и др. // УФН. 2015. Т.85. №3. С. 225.
2. Improving the conductance of carbon nanotube networks through resonant momentum exchange / R. Bell, M.C. Payne, A.A. Mostofi // Phys. Rev. 2014. В 89. P. 145426.

3. Thermophysical and electrophysical properties of composite films based on multi-layer graphene and modified hydrocarbon multi-wall nanotubes / A.A. Babaev, A.M. Aliev, P.P. Khokhlachev et al. // *Graphene Science Handbook: Size-Dependent Properties*, Boca Raton, Florida, USA 2016. V5. P 505

4. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок композита на основе углеродных многостенных нанотрубок. / А.А. Бабаев, П.П. Хохлачев, Е.И. Теруков, Ю.А. Николаев, А.Б. Фрейдин, Р.А. Филиппов, А.К. Филиппов // *ФТТ*. 2015. Т. 57. №2. С. 404 - 409.

5. High-pressure resistance reversibility of polymer composites based on multiwalled carbon nanotubes / T. R. Arslanov, A. A. Babaev, R. K. Arslanov. P. P. Khokhlachev. E.I.Terukhov and A. K. Filippov // *Applied Physics Letters* 2014. 105, 203 103-1-4 2014.

6. Теплофизические свойства полимерного композита на основе углеродных многостенных нанотрубок, полученного методом электроспиннинга / А.А. Бабаев, А.М. Алиев, Е.И. Теруков, А.К. Филиппов // *ТВТ*, 2017. Т. 55. №2. С. 513 - 517.

FUNCTIONAL COMPOSITE BASED ON CARBON NANOTUBES AND STYRENE BUTADIENE POLYMER

ABSTRACT

The results of a study of surface morphology, electrical conductivity, absorption and reflection of ultrahigh frequency (microwave) radiation of a polymer composite with a concentration of up to 90 % of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) are presented. An anomaly was revealed in the behavior of the electrical conductivity of the composite at a concentration of MWCNTs of 43 – 52 % in the polymer styrene-butadiene latex, which correlates with the surface morphology, absorption and reflection of microwave radiation of the composite layers. A model is proposed that explains the results of the study.

Keywords: composites; multi-walled carbon nanotubes; electrical conductivity.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЛМАЗЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Гордеева Татьяна Андреевна* аспирантка, МФТИ; стажер-исследователь, ФГБНУ ТИСНУМ, Россия, г. Москва, г. Троицк	Tatyana Gordeeva* Postgraduate, MIPT, Moscow, Russia; Trainee researcher, TISNCM, Troitsk, Moscow, Russia
Кульницкий Борис Арнольдович д.ф.-м.н., главный научный сотрудник, ФГБНУ ТИСНУМ, Россия, г. Москва, г. Троицк	Boris Kulnitskiy DSc Phys-Maths, chief scientific officer, TISNCM, Troitsk, Moscow, Russia
Овсянников Данила Алексеевич к.ф.-м.н., научный сотрудник, ФГБНУ ТИСНУМ, Россия, г. Москва, г. Троицк	Danila Ovsyannikov PhD in Phys-Maths, scientific officer, TISNCM, Troitsk, Moscow, Russia
Попов Михаил Юрьевич д.ф.-м.н., профессор, зав.лабораторией функциональных наноматериалов, ФГБНУ ТИСНУМ, Россия, г. Москва, г. Троицк	Mikhail Popov DSc Phys-Maths, Head of the Laboratory for functional nanomaterials, TISNCM, Troitsk, Moscow, Russia
Бланк Владимир Давыдович д.ф.-м.н., научный руководитель, ФГБНУ ТИСНУМ, Россия, г. Москва, г. Троицк	Vladimir Blank DSc Phys-Maths, Scientific Director, TISNCM, Troitsk, Moscow, Russia
*Автор-корреспондент (участник): E-mail: gordeeva.ta@phystech.edu	*Corresponding (participant) author: E-mail: gordeeva.ta@phystech.edu

АННОТАЦИЯ

Структурные особенности деформации наночастиц алмаза исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения после обработки в планетарной мельнице Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 Premium Line с керамическим барабаном и стальными шарами диаметром 10 мм в смеси с кремнием. В данной работе была обнаружена пластическая деформация алмаза механическим двойникованием. Было установлено, что при увеличении длительности измельчения на краю наночастиц алмаза образовывались фрагменты с межплоскостным расстоянием 0,255 нм, а также онионоподобные структуры.

Ключевые слова: пластическая деформация; электронная микроскопия; фазовые превращения.

Алмаз – один из немногих материалов, прочность которых равна: значению теоретического предела текучести (51 ГПа); экспериментальному значению предела текучести (55 ГПа) [1, 2]; напряжению, при котором начинается движение дислокаций (54 ГПа) [1, 3].

Одним из возможных механизмов пластической деформации материалов с решеткой типа алмаза является двойникование [4, 5]. Однако, как и в случае дислокационной пластичности, пластическая деформация в результате механического двойникования ранее наблюдалась только при высоких (1300 К) температурах [6]. Таким образом, механизм пластической деформации алмаза при «низких» (ниже 1200 К) температурах экспериментально не исследовался кроме случая фазового перехода [2].

Порошкообразная смесь, содержащая пластически деформированный алмаз, была получена при обработке в планетарной мельнице Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 Premium Line со стальным барабаном и со стальными шарами. Цикл обработки в рабочем режиме состоял из 1 минуты шлифования и 3 минут охлаждения. Время измельчения составляло 2,5, 5 и 10 ч. После этого порошок подвергали обработке в смеси кислот HNO_3 и HF для растворения кремния, а затем исследовали с помощью электронного микроскопа JEOL JEM-2010 TEM. В работе использовался порошок детонационных алмазов со средним размером 25 нм, произведенный в компании Microdiamant AG.

При обработке частиц алмаза в планетарной мельнице в течение двух часов, наблюдается образование двойников по плоскости (111). На рис. 1, а показана частица алмаза, содержащая двойниковую границу $\Sigma = 9$, образовавшуюся из двух двойников первого порядка ($\Sigma = 3$). При более длительной обработке в планетарной мельнице (после десяти часового измельчения) на поверхности частиц алмаза (рис. 1, б) образуются искривленные графитовые слои.

Также встречались частицы, в которых фазовое превращение графит-алмаз не произошло (рис. 2).

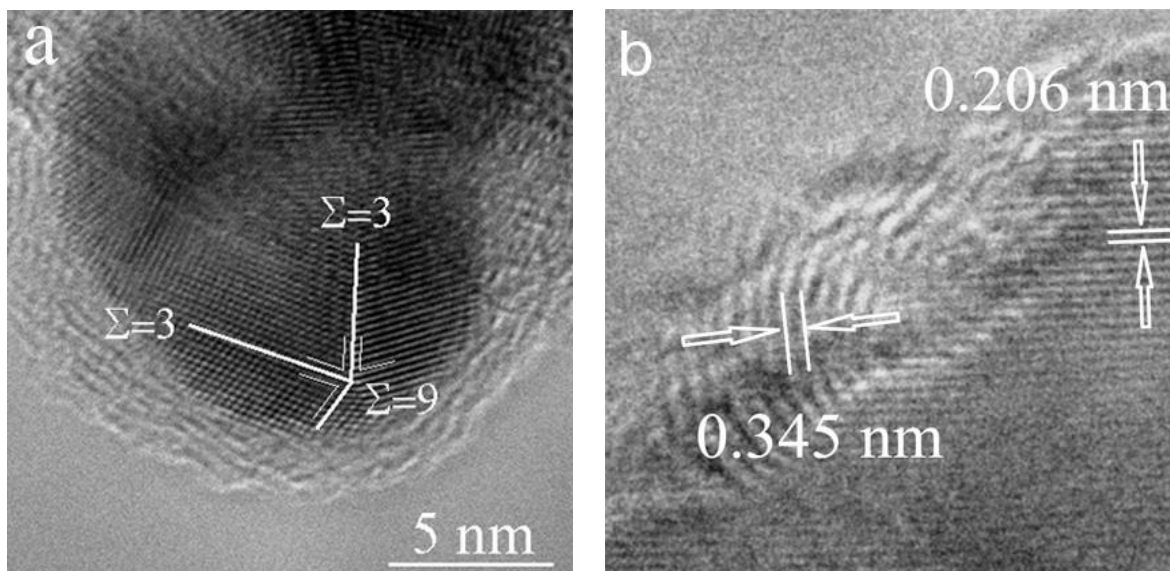


Рис. 1. а) Двойниковая граница $\Sigma = 9$ в частице алмаза после обработки в планетарной мельнице; б) Переход плоскости (111) алмаза в искривленные слои (002) графита.

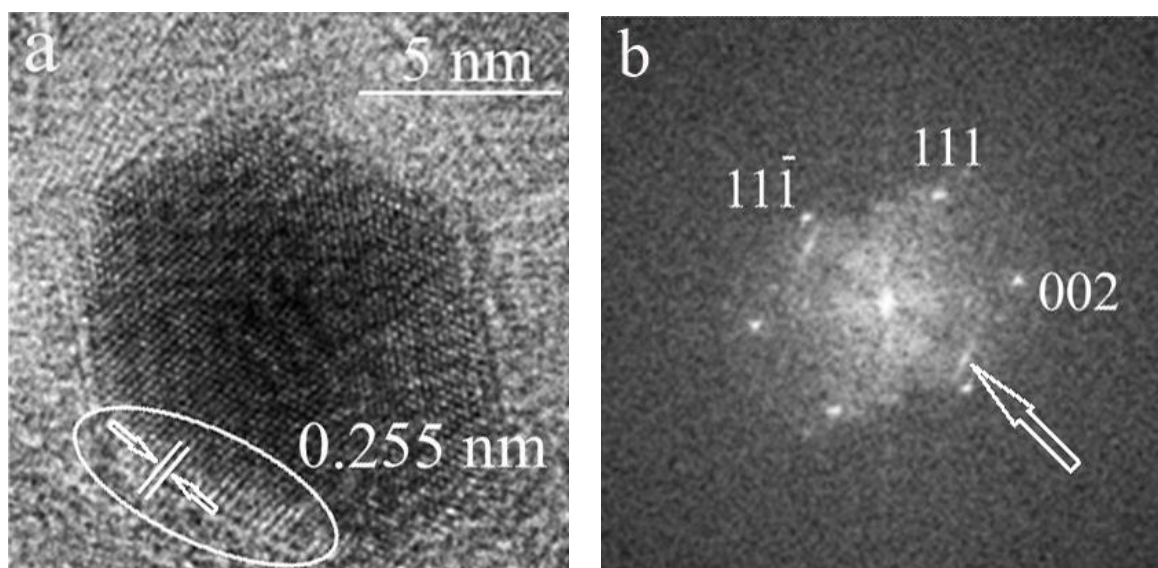


Рис.2. а) Изображение частицы алмаза, на краю которой имеется фрагмент с межплоскостным расстоянием 0.255 нм, выделенный овалом; б) БФП от а) стрелкой обозначен рефлекс, соответствующий показанному фрагменту. Угол разориентировки с плоскостями (111) равен 8° .

При этом нарушалась структура алмаза: появлялись плоскости, имеющие межплоскостное расстояние 0,255 нм, составляющие 8° с плоскостями (111) алмаза. То есть образуется промежуточная структура между алмазом и графитом.

Подобная структура была обнаружена в работе [3], промежуточная фаза между алмазом и графитом, имеющая триклинную решетку ($a = b = 0.51$ нм, $c = 0.745$ нм, $\alpha = \beta = 82^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) была обнаружена при облучении кристалла алмаза нейтронами.

При продолжении измельчения происходит образование онионоподобных структур радиусом менее ~ 5 нм.

Таким образом, началом фазового превращения алмаз-графит является пластическая деформация механическим двойникованием. При более длительном измельчении происходит образование малоугловых и высокоугловых границ.

В результате обработки порошка алмаза в планетарной мельнице были обнаружены двойники, при более длительном измельчении образовывались фрагменты на краю алмазных частиц с межплоскостными расстояниями 0.255 нм, а также онионоподобные структуры.

Список литературы

1. Chemistry and physics of mechanical hardness / J.J. Gilman // Wiley Series on Processing of Engineering Materials (V. 5) – Н.: Wiley. 2009. – 232 P.
2. Superhard materials based on fullerenes and nanotubes / M. Popov, B. Kulnitskiy, V. Blank // Compr. Hard Mater. Elsevier, 2014. Vol. 3. P. 515-538.
3. A new phase of carbon / V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy, Ye.V. Tatyaniin, O.M. Zhigalina // Carbon. Elsevier, 1999. Vol. 37, № 4. P. 549-554.
4. Механическое двойникование кристаллов / М.В. Классен-Неклюдова // Издательство академии наук СССР, Москва, 1960.– С. 262.
5. Deformation twinning / J.W. Christian, S. Mahajan // Prog. Mater. Sci. Elsevier, 1995. Vol. 39, № 1–2. P. 1–157.
6. Impurity diffusion and microstructure in diamonds deformed at high pressures and temperatures / A.A. Shiryayev, D.J. Frost, F. Langenhorst // Diam. Relat. Mater. Elsevier, 2007. Vol. 16, № 3. P. 503–511.

PHASE TRANSFORMATIONS IN DIAMOND AS A RESULT OF PROCESSING IN A PLANETARY MILL

ABSTRACT

The structural features of the deformation of diamond nanoparticles were studied by high-resolution transmission electron microscopy after processing in a Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 Premium Line with a ceramic drum and steel balls with a diameter of 10 mm mixed with silicon. In this work, the plastic deformation of the diamond by mechanical twinning was discovered. It was found that with an increase in the grinding time, fragments with an interplane distance of 0.255 nm were formed at the edge of diamond nanoparticles, as well as onion-like structures.

Keywords: plastic deformation; transmission electron microscopy; phase transformations.

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ССVD – ПРОЦЕССЕ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА НА МОРФОЛОГИЮ УГЛЕРОДНЫХ ПРОДУКТОВ

*Прудченко Анатолий Павлович**

*к.х.н., старший научный сотрудник
ГУ «ИнФОРУ им. Л.М. Литвиненко».*

Украина, г. Донецк

Полякова Оксана Юрьевна

*младший научный сотрудник
ГУ «ИнФОРУ им. Л.М. Литвиненко».*

Украина, г. Донецк

** E-mail: prudchenko.a@yandex.ru*

*Anatoliy Prudchenko**

*PhD in Chemistry, Senior Researcher,
SI “IPOCC”,*

Donetsk, Ukraine

Oksana Poliakova

junior research fellow

SI “IPOCC”,

Donetsk, Ukraine

** E-mail: prudchenko.a@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ

С использованием метода полимеризованных комплексных предшественников (ПКП) разработана стандартная методика получения высокопористых носителей и металлоксидных катализаторов (МОК) роста УНТ. Установлено, что эффективность ССVD – процесса с использованием катализаторов общего состава $Fe_2 Co/CaCO_3$ (CaO , MgO , Al_2O_3 , $NaCl$) уменьшается в ряду $CaCO_3$ (CaO) > MgO > Al_2O_3 > $NaCl$. На основании анализа качественного состава продуктов установлено, что природа носителя, используемого для получения МОК методом ПКП, является определяющим фактором, влияющим на морфологию УНТ.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; наноуглерод; темплат; нанотехнология; металлоксидные катализаторы, CVD.

Введение. Графен, наноуглерод (НУ), нанографит (НГ), одностенные (ОУНТ) и многостенные (МУНТ) углеродные нанотрубки, гибридные материалы на их основе прочно вошли в перечень самых перспективных функциональных углеродных наноматериалов 21-го столетия [1]. Уже сейчас создано больш-

шое количество устройств с применением этих углеродных наноматериалов (УНМ) и интерес к развитию данного направления нанотехнологии возрастает с каждым годом. Одним из направлений исследований является разработка эффективных методов синтеза УНМ методом осаждения углерода из газовой фазы (CVD – метод) с использованием подходов темплатного синтеза – процесса, происходящего при влиянии тех или иных факторов пространственного ограничения, которые позволяют управлять структурой образующейся фазы, задаваемой с помощью своеобразного шаблона – темплата. В данном случае образующийся в процессе синтеза углеродный наноматериал после удаления темплата (нанесенного металлооксидного катализатора (МОК)) является инверсной репликой и повторяет форму исходного шаблона с той лишь разницей, что размер микро-, мезо-, макропор в продукте будет определяться толщиной стенок пор исходного шаблона.

Целью настоящей работы является исследование влияния природы и структуры темплата на эффективность CVD – синтеза УНМ (УНТ) и морфологию частиц углеродных нанопродуктов.

Экспериментальная часть. Для проведения исследований в качестве модельных носителей были выбраны $\text{CaCO}_3(\text{CaO})$, MgO , Al_2O_3 , NaCl , как наиболее часто используемые. Очевидно, что для корректного сравнительного анализа влияния структуры темплата (с учетом особенностей текстуры, типа кристаллической решетки) на производительность CVD – процесса и морфологию частиц УНМ необходима стандартная процедура предорганизации темплата (носителя МОК).

Исходя из этих соображений, мы разработали методику получения МОК роста УНТ, предполагающую стадию предорганизации системы с формированием 3d-матрицы предкатализатора в твердом виде, определяющей морфологию, пористость и дисперсность катализатора. В основе методики лежит метод полимеризованных комплексных предшественников (ПКП), являющийся, по сути, разновидностью хелатного метода золь – гель технологии. Суть данного метода заключается в использовании способности катионов металлов 3d-

группы образовывать устойчивые комплексы с углеводами (моно-, ди- и полисахаридами) состава $Me(NO_3)_xL$, где L – органический лиганд. Термолиз такого комплекса выше $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит в результате реакции полиэтерификации к образованию трёхмерной полимерной органической матрицы, в которой ионы металлов, входящих в состав катализатора, равномерно распределены по всему её объёму. В общем случае синтез МОК состоит из нескольких последовательных стадий:

- 1) растворение компонентов, гомогенизация, нагрев до $70 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (образование комплекса углеводов – Me^{n+} , окислительно-восстановительная реакция);
- 2) дегидратация, получение вязких сиропов при $100 - 115\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 3) термоокисление в щадящих условиях при $130 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (формирование твердой матрицы предкатализатора);
- 4) термоокисление (горение) углеродной матрицы и разложение предкатализатора ($250 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- 5) отжиг, удаление остатков органической углеродной матрицы при $550 - 650\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- б) механоактивация.

Металлоксидные катализаторы (МОК – ПКП) общего состава $Fe_2Co/CaCO_3$ (CaO , MgO , Al_2O_3 , $NaCl$) с мольным соотношением Fe , $Co/CaCO_3$ (CaO , MgO , Al_2O_3 , $NaCl$) равным $0,12 : 1$ были получены методом ПКП по описанной выше методике, и по сравнению с катализаторами, полученными другими методами, отличаются малыми значениями насыпной плотности $\rho_n = 0,01 - 0,25\text{ г/см}^3$.

CVD – синтез УНМ с использованием указанных носителей проводили в трубчатом реакторе при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (газ-носитель – Ar , $60\text{ см}^3/\text{мин}$; газ-прекурсор углерода – коммерческая пропан-бутановая смесь, $30\text{ см}^3/\text{мин}$) по описанной ранее методике [2]. Морфология частиц УНМ, состоящих в основном из многослойных углеродных нанотрубок, представлена на рис. 1.

Из зависимости удельного выхода УНМ от природы носителя, представленной на гистограмме (рис. 1, д) видно, что эффективность МОК – ПКП

уменьшается в ряду $\text{CaCO}_3(\text{CaO}) > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NaCl}$, что, по нашему мнению, связано с различием в кислотно-основных свойствах носителей, величинах удельной площади поверхности, плотности упаковки кристаллической решетки и связанных с этим величинами насыпной плотности МОК, которая увеличивается в ряду $\text{MgO} < \text{CaCO}_3(\text{CaO}) < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{NaCl}$.

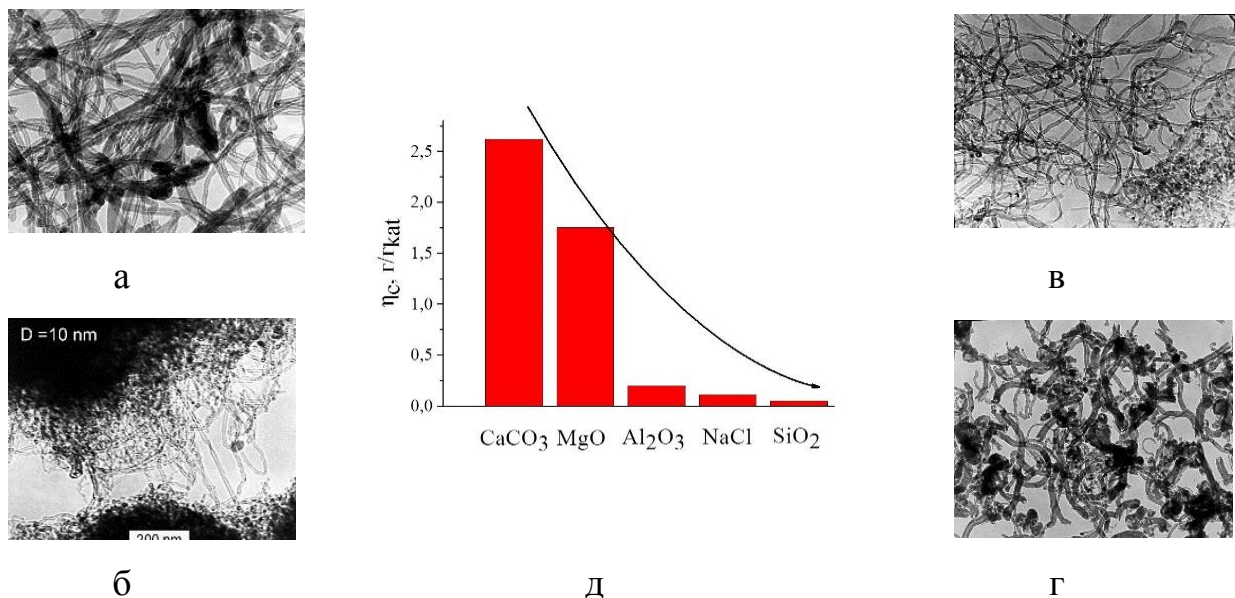


Рис. 1. Влияние природы носителя на эффективность МОК. ПЭМ изображения МУНТ, полученных с использованием МОК на основе $\text{CaCO}_3(\text{CaO})$, (а); MgO , (б); Al_2O_3 , (в); NaCl , (г); гистограмма, (д).

Из полученных нами данных РФА средние значения ОКР для исследованных образцов МУНТ находились в пределах 5 – 15 нм, что свидетельствует об очень малых размерах нанокристаллитов. Так, если ОКР для МОК ($\text{CaCO}_3(\text{CaO})$) имеет величину 5,7 – 7,3 нм, а диаметр МУНТ 25 – 40 нм, то для МОК (MgO) при значениях ОКР 2,2 нм диаметр МУНТ составляет 7 – 15 нм (рис. 1, а, б), диаметры МУНТ (МОК на Al_2O_3) при значениях ОКР 5,7 нм в пределах 12 – 28 нм. Таким образом, прослеживается прямая связь между природой носителя катализатора, удельной производительностью катализатора и качественным составом УНМ.

Полученные данные о влиянии природы носителя на производительность МОК в CCVD – процессе заставляют по-новому взглянуть на роль носителя

МОК и обозначить ее если не главной, то определяющей. В этом смысле синтез МОК, основанный на методе ПКП с получением твердотельного промежуточного предкатализатора и его дальнейшего термического разложения, представляется перспективным, рациональным и легко масштабируемым. Более того, имея разработанный универсальный алгоритм синтеза МОК, но применяя различные носители или их смеси, становится возможным управлять процессом с целью получения необходимых по структуре УНМ.

Список литературы

1. Функциональные материалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин // М.: Физматлит, 2010. 456 с.
2. Прудченко А.П. Закономерности процесса темплатного синтеза пористых углеродных материалов методом CVD / А.П. Прудченко [и др.] // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля, 2018. №5(11). С. 299–303.

TEMPLATE SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES IN THE CCVD - PROCESS: EFFECT OF THE NATURE THE CATALYST SUPPORT ON THE MORPHOLOGY OF CARBON PRODUCTS

ABSTRACT

Using the method of polymerized complex precursors (PCP), a standard procedure for the preparation of highly porous supports and metal oxide catalysts (MOC) for the growth of CNTs has been developed. It was found that the efficiency of the CCVD process using catalysts of the general composition $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{CaCO}_3$ (CaO , MgO , Al_2O_3 , NaCl) decreases in the series CaCO_3 (CaO) > MgO > Al_2O_3 > NaCl . Based on the analysis of the qualitative composition of the products, it has been established that the nature of the support used to obtain MOC by the PCP method is the determining factor influencing for the CNTs morphology.

Keywords: carbon nanotubes (MWCNTs); nanocarbon; templates; nanotechnology; metal oxide catalysts; CVD.

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Буракова Елена Анатольевна *

*к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов*

Татаринцев Евгений Юрьевич

*магистрант,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов*

Кузнецов Максим Сергеевич

*магистрант,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов*

Фомин Никита Сергеевич

*магистрант,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов*

Дьячкова Татьяна Петровна

*д.х.н., профессор,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов*

Имран Али^{1,2}

PhD, Professor, C Chem, FRSC (UK),

¹*Отделение химии, Колледж наук,
Университет Тайба, Медина,
Саудовская Аравия*

²*Отделение химии, Джамия Миллия
Исламия (Центральный университет),
Джамия Нагар, Дели, Индия*

Ткачев Алексей Григорьевич

*д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов*

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: elenburakova@yandex.ru

Elena Burakova*

*PhD in Technical Sciences, Assistant professor
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Evgeniy Tatarintsev

*undergraduate,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Maxim Kuznetsov

*undergraduate,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Nikita Fomin

*undergraduate,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Tatyana Dyachkova

*Doctor of Chemical Sciences, Professor
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Imran Ali^{1,2}

PhD, Professor, C Chem, FRSC (UK),

¹*Department of Chemistry, College of Sciences,
Taibah University, Al-Madinah Al-Munawarah,
Saudi Arabia,*

²*Department of Chemistry, Jamia Millia Is-
lamia (Central University),
Jamia Nagar, New Delhi, India*

Alexey Tkachev

*Doctor of Technical Sciences, Professor
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: elenburakova@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Предложен способ управления процессом формирования катализатора, обеспечивающего синтез углеродных наноструктурных материалов с характеристиками, близкими заданным.

Ключевые слова: управление; катализатор; синтез; углеродные наноструктуры.

В настоящее время расширения ассортимента производимых углеродных наноструктур достигают путем изменения условий их синтеза и состава катализатора – вещества, необходимого для их формирования. Так в процессе синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) методом газофазного химического осаждения морфологию формируемых нанообъектов преимущественно регулируют путем изменения состава катализатора. Существующий подход «один состав катализатора – один тип УНТ» не всегда приемлем для производителя, так как при создании многоассортиментного производства требует разработки или приобретения новых рецептов и методик получения катализаторов, что является достаточно затратным.

Для решения данной проблемы предложен новый научный подход к управлению процессом формирования катализатора без изменения его состава, основанный на пред- и посттермической обработке катализатора и его предшественника физическим воздействием. Несмотря на то, что данные методы активации широко используют в процессах формирования различных катализаторов, применение их в производстве катализаторов синтеза углеродных наноструктурных материалов оказалось абсолютно новым.

Предварительные исследования показали, что предтермическая обработка раствора исходных компонентов катализатора ультразвуком [1], электромагнитным и микроволновым полем [2] и посттермическая обработка катализатора оказывает влияние не только на характеристики формируемого катализатора, но и на морфологию синтезированных наноструктур. Так, например, посттермическая обработка катализатора высокими температурами способствует уменьшению диаметра синтезированных УНТ [3, 4]. Таким образом, пред- и посттермическая обработка катализатора и его предшественника является новым способом управления процессом синтеза УНТ, но, чтобы его полноценно использовать в производстве, необходимо знать механизмы этих процессов.

Так как природа наблюдаемых эффектов на данный момент не до конца изучена, то для описания процесса формирования катализатора с использованием стадии активации физическими воздействиями было проведено значительное

количество экспериментов по влиянию состава и режимов его активации на характеристики синтезируемых наноструктур. Полученные результаты были использованы при составлении математических моделей, что позволило создать математическое обеспечение, устанавливающее связь между условиями физического воздействия на катализатор/его предшественники и характеристиками синтезируемых наноструктур.

На базе разработанного математического обеспечения, с использованием программных продуктов SupaSoft 1.10, Borland Delphi 7, Maple14, TableCurve 2D v5.01, была создана проблемно-ориентированная система сопровождения и поддержки принятия решения для промышленного производства катализатора, обеспечивающая реализацию синтеза УНТ с характеристиками, наиболее близкими заданным. Апробация данной системы позволила без проведения дополнительных экспериментов определить состав и условия формирования катализатора, обеспечивающего синтез коаксиальных УНТ с заданными внешним ($D_0 = 9,0$ нм), внутренним ($d_0 = 5,0$ нм) диаметрами, удельным выходом ($\gamma_0 \geq 11$ г_с/г_{кат}) и степенью дефектности ($D_0/G \leq 1,2$). Полученные результаты были использованы при разработке базовой химико-технологической схемы производства катализатора синтеза УНТ. Ее реализация обеспечила получение катализатора, способного формировать наноструктуры с диаметром, отклонение значения которого от заданного не превышает 10 %.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19150 мк.*

Список литературы

1. Effect of ultrasound on a mixed oxide-based catalyst for synthesis of nanostructured carbon materials / E.A. Burakova, E.V. Galunin, A.V. Rukhov, N.R. Memetov, A.G. Tkachev // Research on Chemical Intermediates, 2016, 42(9), pp. 7045-7055.
2. Novel and economic method of carbon nanotubes synthesis on a nickel magnesium oxide catalyst using microwave radiation / E.A. Burakova, T.P. Dyach-

kova, A.V. Rukhov, E.N. Tugolukov, E.V. Galunin, A.G. Tkachev, A.A. Basheer, Imran Ali // *Journal of Molecular Liquids*, 2018, Vol. 253, pp. 340-346.

3. Влияние термообработки на свойства катализатора синтеза углеродных нанотрубок / Е.А. Буракова, Г.С. Бесперстова, М.А. Неверова, А.Г. Ткачев, Н.А. Чапаксов, А.В. Рухов // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. – 2020. – Т. 82. – № 1 (83). – С. 237-246.

4. The effect of catalyst calcination temperature on the diameter of carbon nanotubes synthesized by the decomposition of methane / Siang-Piao Chai, Sh. Hussein, Sh. Zein, A.R. Mohamed // *Carbon*, 2007, Vol. 45(7), pp. 1535-1541.

CONTROL OF THE PROCESS OF FORMATION OF A CATALYST FOR THE SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES

ABSTRACT

A method is proposed for controlling the process of catalyst formation, which ensures the synthesis of carbon nanostructured materials with characteristics close to the specified ones.

Keywords: control; catalyst; synthesis; carbon nanostructures.

АНТИСТАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЙОДОМ

Чапаксов Николай Андреевич* аспирант, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов	Nikolay Chapaksov* Graduate student, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Столяров Роман Александрович к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов	Roman Stolyarov PhD. associate Professor Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Зайцев Игорь Анатольевич аспирант, ФГБОУ ВО "ТГТУ", Россия, г. Тамбов	Igor Zaytsev Graduate student, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Прокудин Кирилл Алексеевич студент, ФГБОУ ВО «ТГТУ» Россия, г. Тамбов	Kirill Prokudin Student, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Меметов Нариман Рустемович к.т.н., заведующий кафедрой, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов	Nariman Memetov PhD., head of the Department, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Дьячкова Татьяна Петровна д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов	Tatyana Dyachkova DSc Chem, Full Professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Ткачев Алексей Григорьевич д.т.н., заведующий кафедрой, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов	Aleksey Tkachev DSc of technology, head of the Department, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
*Автор-корреспондент (участник): E-mail: tchapaхov.nikolaj@yandex.ru	*Corresponding (participant) author: E-mail: tchapaхov.nikolaj@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Получены антистатические полимерные композиционные материалы, модифицированные оксидом графена, предварительно обработанного йодом. Установлено, что для полученных нанокomпозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и акрилового лака, в зависимости от концентрации модификатора электропроводность возрастает на несколько порядков с $3,4 \cdot 10^{-8}$ до $2,6 \cdot 10^{-5}$ и с $6,4 \cdot 10^{-18}$ до $8,6 \cdot 10^{-10}$ См/см соответственно. Обработка оксида графена йодом способствует удалению поверхностных кислородсодержащих

групп, формированию комплексов с переносом заряда и повышению электропроводности композитов на его основе.

Ключевые слова: композиты; оксид графена; йод; электропроводность.

В настоящее время огромное внимание уделяется исследованию свойств графеновых материалов ввиду их большой удельной поверхности, высокой электропроводности, подвижности носителей заряда, а также уникальных механических свойств [1, 2]. Галогенизированные формы графенов в зависимости от типа и концентрации галогена демонстрируют изменяющиеся в широком диапазоне электрические, электронные и электрокаталитические характеристики и могут применяться в качестве компонентов нанокompозитов. В частности, йодированный графен обладает высокой электропроводностью [3], благодаря чему может применяться для придания полимерным материалам антистатических свойств.

В настоящем исследовании в качестве исходного материала применялась 5 % водная паста углеродного наноматериала «Таунит-ГМ» производства ООО «НаноТехЦентр» г. Тамбов, полученная посредством модифицированного метода Хаммерса. Для ее обработки использован йод квалификации ЧДА (ГОСТ4159-79, ООО «Компонент реактив»). Модифицируемыми полимерными матрицами являлись сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) и акриловый лак (АЛ) White House (ТУ 2313-005-32998388, ООО «Предприятие ВГТ»).

По данным, представленным на рис. 1, можно проанализировать влияние модифицирования оксида графена йодом на электропроводящие свойства композитов с СВМПЭ. Концентрация йода, представленная на графике, выражена в процентах относительно массы оксида графена, подвергнутого предварительной обработке.

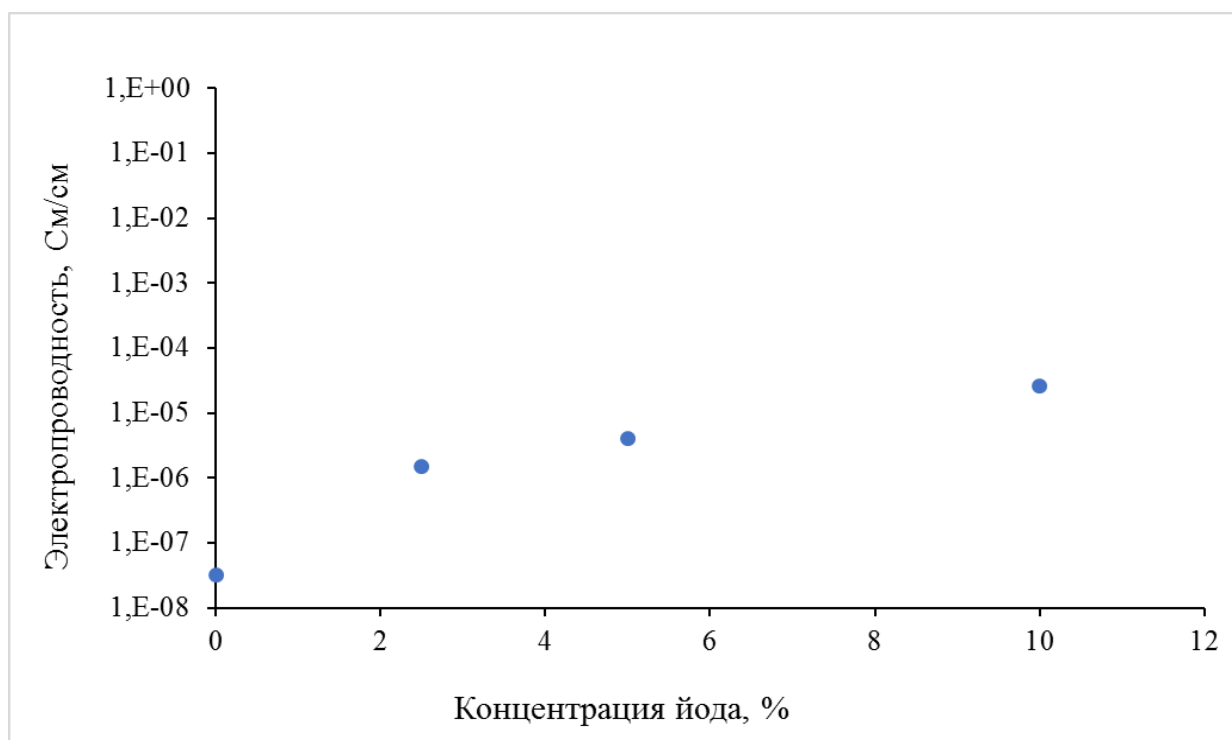


Рис. 1. Электропроводность высокомолекулярного полиэтилена, содержащего 1 масс. % восстановленного оксида графена, модифицированного йодом.

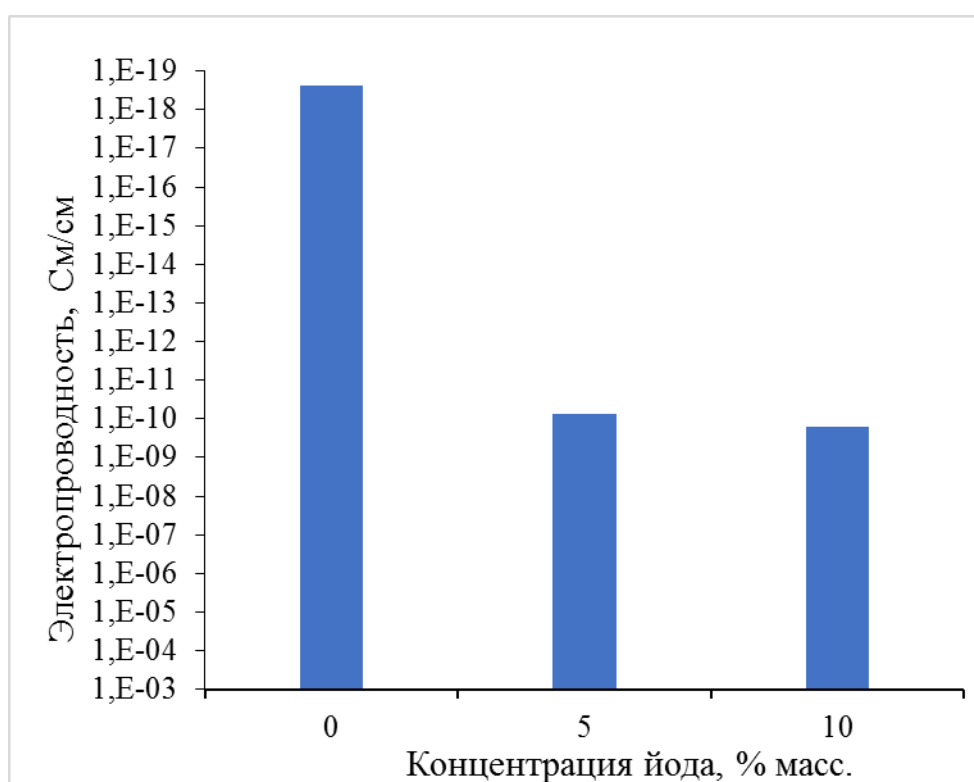


Рис. 2. Электропроводность акрилового лака, содержащего 1 масс. % восстановленного оксида графена, модифицированного йодом.

С увеличением концентрации йода увеличивается электропроводность нанокomпозиционных полимерных образцов. Объяснить данный эффект возможно лишь предположив, что при спекании образцов происходит не только удаление с поверхности оксида графена окисных образований в результате термообработки при температуре 170 °С, но и образование в его структуре комплексов с переносом заряда Γ^{-3} и Γ^{-5} .

Аналогичный результат был получен для акрилового лака, содержащего оксид графена, предварительно модифицированный йодом (рис. 2).

Таким образом, модифицирование оксида графена йодом способствует увеличению электропроводности материала. Это выражается в росте электропроводности полимерных композитов (на основе СВМПЭ и акрилового лака), содержащих 1 % графена, на несколько порядков. Полученные впервые полимерные композиты, содержащие оксид графена, предварительно модифицированный йодом, могут эффективно использоваться в качестве антистатических материалов и покрытий.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19121.*

Список литературы

1. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review / R. Shuai, R. Ping, Y. Qi // *Ceramics International*, 2018, Vol.44, no 11, pp. 11940-11955.
2. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites / J. Phiri, P. Gane, T.C. Maloney // *Materials Science and Engineering: B*, 2017, Vol. 215, pp. 9-28.
3. Iodine-steam doped graphene films for high-performance electrochemical capacitive energy storage / Y. Zhu, X. Ye, H. Jiang, L. Wang, P. Zhao, Z. Yue, Z. Wan, C. Jia // *Journal of Power Sources*, 2018, Vol. 400, pp. 605-612.

ANTISTATIC POLYMER COMPOSITES BASED ON GRAPHENE OXIDE MODIFIED WITH IODINE

ABSTRACT

Antistatic polymer composite materials modified with graphene oxide pretreated with iodine have been obtained. It was found that for the obtained nanocomposites based on ultra-high molecular weight polyethylene and acrylic varnish, depending on the concentration of the modifier, the electrical conductivity increases by several orders of magnitude from $3.4 \cdot 10^{-8}$ to $2.6 \cdot 10^{-5}$ and from $6.4 \cdot 10^{-18}$ to $8.6 \cdot 10^{-10}$ S/cm respectively. The treatment of graphene oxide with iodine promotes the removal of surface oxygen-containing groups, the formation of charge transfer complexes, and an increase in the electrical conductivity of composites based on it.

Keywords: composites; graphene oxide; iodine; electrical conductivity.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ
АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДЕТОНАЦИОННОГО
АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДА**

Myllymäki Vesa
*PhD, генеральный директор,
Carbodeon Ltd. Oy,
Финляндия, г. Вантаа*

Vehanen Asko
*PhD, директор,
Carbodeon Ltd. Oy,
Финляндия, г. Вантаа*

Долматов Валерий Юрьевич*
*д.т.н., начальник научно-исследовательской
лаборатории,
ФГУП СКТБ «Технолог»,
Россия, г. Санкт-Петербург*

Буркат Галина Константиновна
*к.х.н., доцент
СПбГТИ (ТУ)
Россия, г. Санкт-Петербург*

Ōsawa Eiji
*PhD, президент
NanoCarbon Research Institute Limited,
Shinshu University
Япония, Уэда*

Алмазова Наталья Сергеевна
*Ведущий инженер-исследователь
ФГУП СКТБ «Технолог»,
Россия, г. Санкт-Петербург*

Сафронова Ирина Викторовна
*к.х.н., ведущий инженер-исследователь
ФГУП СКТБ «Технолог»,
Россия, г. Санкт-Петербург*

Дорохов Александр Олегович
*Главный инженер,
АО «Завод «Пластмасс»
Россия, г. Копейск*

Марчуков Валерий Александрович
*к.х.н., ведущий инженер-конструктор
ФГУП СКТБ «Технолог»,
Россия, г. Санкт-Петербург*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: diamondcentre@mail.ru*

Myllymäki Vesa
*PhD, CEO,
Carbodeon Ltd. Oy,
Finland, Vantaa*

Vehanen Asko
*PhD, director,
Carbodeon Ltd. Oy,
Finland, Vantaa*

Valerii Dolmatov*
*Doctor of Technical Sciences,
Head of Research Laboratory,
FSUE SDTB "Technolog",
Russia, St. Petersburg*

Galina Burkat
*Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor
SPbSTI (TU)
Russia, St. Petersburg*

Ōsawa Eiji
*PhD, president
NanoCarbon Research Institute Limited,
Shinshu University
Japan, Ueda*

Natalia Almazova
*Lead Research Engineer
FSUE SDTB "Technolog",
Russia, St. Petersburg*

Irina Safronova
*Candidate of Chemical Sciences,
Lead Research Engineer
FSUE SDTB "Technolog",
Russia, St. Petersburg*

Alexander Dorokhov
*Chief Engineer,
JSC "Zavod "Plastmass"
Russia, Kopeysk*

Valerii Marchukov
*Candidate of Chemical Sciences,
Leading Design Engineer
FSUE SKTB "Technologist",
Russia, St. Petersburg*

** Corresponding author (participant):
E-mail: diamondcentre@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Разработан новый способ получения электрохимического анодного оксидирования алюминия в присутствии детонационного алмазосодержащего углерода, определены оптимальные условия проведения процесса и рекомендован состав электролита. Ресурс покрытия увеличен в 2 – 3 раза.

Ключевые слова: анодное оксидирование; алюминий; алмазосодержащий углерод; коррозионная стойкость; износостойкость.

Для получения анодного покрытия авторы использовали сернокислый электролит и детонационный углерод (ДВ), полученный при взрыве тротил-гексогеновой смеси и содержащий 56 % детонационных наноалмазов (ДНА).

В условиях испытания оксидный слой ДВ не истирается.

При выдержке образцов с ДВ в климатической камере в течении 220 часов следов коррозии не обнаружено, а без ДВ – после 96 часов выдержки имеются следы коррозии.

Выводы:

1. В работе впервые изучено влияние детонационного алмазосодержащего углерода (ДВ) на процесс анодирования в сульфатном электролите с целью исключения из технологической цепочки операции пропитки покрытия.

2. При концентрации АШ 2 г/л обеспечивается высокая микротвердость оксидного покрытия – до 10 ГПа /мм².

3. Коррозионная стойкость оксидного слоя, полученного в электролите с 3 г/л АШ, как минимум, в 2,4 раза выше, чем у пленки, полученной в стандартных условиях с пропиткой в воде.

4. Пористость пленок, полученных в электролите с 3 г/л АШ в 2,5 раза ниже, чем у пленок, полученных в стандартных условиях.

5. Для получения анодно-оксидированного покрытия алюминия или его сплавов с высокими эксплуатационными характеристиками рекомендуется следующий состав электролита:

- Серная кислота – 200 г/л,

- Алмазосодержащая шихта – 2,0 ÷ 3,0 г/л
 - Остальное – вода.
- Температура процесса – не выше + 12 °С.

ELECTROCHEMICAL ANODE OXIDATION OF ALUMINUM IN THE PRESENCE OF DETONATION DIAMOND-CONTAINING CARBON

ABSTRACT

A new method of electrochemical anodic oxidation of aluminum in the presence of detonation diamond-containing carbon has been developed, the optimal conditions for the process have been determined, and the composition of the electrolyte has been recommended. The coverage resource has been increased by 2 – times.

Keywords: anodic oxidation; aluminum; diamond-containing carbon; corrosion resistance; wear resistance.

БЕСКОНЕЧНЫЕ ЗОЛОТЫЕ НАНОТРУБКИ В МОДЕЛИ ХАББАРДА

*Созыкина Елена Рудольфовна**

преподаватель, ЮУрГУ,

Россия, г. Челябинск

*Миронов Геннадий Иванович***

д.ф.-м.н., профессор,

МарГУ,

Россия, г. Йошкар-Ола

**Автор-корреспондент (участник):*

** E-mail: sozykinaer@susu.ru*

*** E-mail: mirgi@marsu.ru*

*Elena Sozykina **

Lecturer, SUSU,

Chelyabinsk, Russia

*Gennady Mironov***

DSc Phys.-Math., Professor,

MarSU,

Yoshkar-Ola, Russia

**Corresponding (participant):*

** E-mail: sozykinaer@susu.ru*

*** E-mail: mirgi@marsu.ru*

АННОТАЦИЯ

В модели Хаббарда изучены электронные и термодинамические свойства бесконечно протяженных золотых нанотрубок хиральности (5, 0) и (10, 0). В рамках приближения статических флуктуаций были вычислены и исследованы энергетические спектры.

Ключевые слова: золотая нанотрубка; модель Хаббарда.

Золото – мягкий, очень пластичный, тягучий металл, хорошо проводит тепло и электричество, устойчив к химическому воздействию [1]. Наночастицы золота занимают промежуточное положение между отдельными атомами и «массивным» металлом. Благодаря ряду особенностей, связанных с их размерами и внутренним строением, они обладают уникальным сочетанием электрических, магнитных, оптических, каталитических и других свойств, не характерных для макро материалов [2]. Из всех возможных типов структур золотых наночастиц нас в первую очередь будут интересовать нанотрубки из атомов золота различной хиральности.

Экспериментальное и теоретическое исследование протяженных наночастиц золота началось в конце прошлого века. Так, в 1997 г. Y. Kondo и K. Takayanagi получили стабильные нанопровода из атомов золота с помощью электронно-лучевого облучения тонкой пленки золота в сверхвысоком вакууме просвечивающего электронного микроскопа [3].

Моделирование атомной структуры играет огромную роль для металлических нанопроводов, так как их транспортные свойства очень чувствительны к изменениям на атомном уровне. В данной работе использовали модель Хаббарда для исследования свойств одностенных золотых нанотрубок (5, 0) и (10, 0) бесконечной длины (рис. 1).

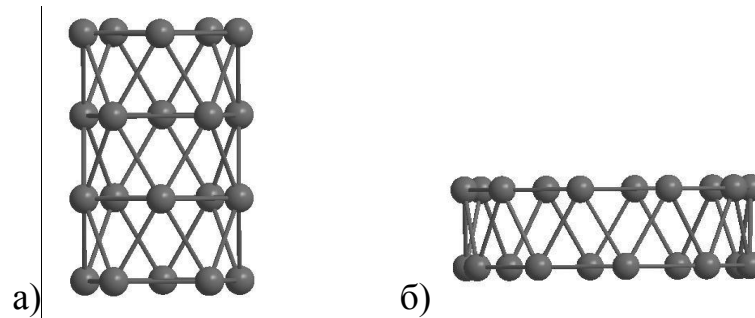


Рис. 1. Фрагменты атомных структур золотых нанотрубок хиральностей: а) (5, 0), б) (10, 0).

Рассмотрим конечный фрагмент одностенной золотой нанотрубки, при моделировании которого применим периодические граничные условия. Гамильтониан для этой системы имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \varepsilon (\hat{n}_{i\uparrow} + \hat{n}_{i\downarrow}) + \sum_{i \neq j, \sigma} B_{ij} (\hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{j\sigma} + \hat{a}_{j\sigma}^+ \hat{a}_{i\sigma}) + U \sum_{i=1}^N \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow},$$

где N – количество атомов во фрагменте SWGT, ε – собственная энергия электрона, $B_{ij}(i-j)$ – интеграл переноса, описывающий перескоки электронов за счет кинетической энергии и кристаллического поля на ближайший соседний узел, U – энергия кулоновского отталкивания электронов на одном узле, $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{a}_{i\sigma}^+ \hat{a}_{i\sigma}$ – оператор числа частиц, $\hat{a}_{i\sigma}^+$ и $\hat{a}_{i\sigma}$ – ферми-операторы рождения и уничтожения электронов на узле i со спином σ .

Для определения электронных и термодинамических свойств золотых нанотрубок в модели Хаббарда решались уравнения движения для операторов рождения частиц в гейзенберговском представлении.

Использование приближения статических флуктуаций [4] с учетом особенностей исследуемых атомных структур позволило получить систему замкнутых дифференциальных уравнений для операторов вторичного квантова-

ния, при этом каждая наноразмерная структура характеризуется своей системой замкнутых уравнений.

В рамках выбранного приближения были вычислены и исследованы энергетические спектры различных типов нанотрубок из атомов золота, полученные спектры элементарных возбуждений в модели Хаббарда позволяют объяснить свойства экспериментально синтезированных золотых нанотрубок.

Список литературы

1. Золото. Химическая энциклопедия / А.В. Стрижко, В.С. Стрижко, М.А. Меретуков // М.: Советская энциклопедия. –1990. –Т. 2. – С. 171-173.
2. The weird world of nanoscale gold / M. B. Cortie // Gold Bulletin, 2004, Vol. 37, pp. 12-19.
3. Gold nanobridge stabilized by surface structure / Y. Kondo, K. Takayanagi // Phys. Rev. Lett, 1997, Vol. 79, pp. 3455-3458.
4. Приближение статических флуктуаций для модели Хаббарда / В. В. Лоскутов, Г. И. Миронов, Р. Р. Нигматуллин // ФНТ. – 1996. – Т. 22. – №. 3. – С. 282-286.

INFINITE GOLD NANOTUBES IN THE HUBBARD MODEL

ABSTRACT

The electronic and thermodynamic properties of infinitely extended gold nanotubes of chirality (5, 0) and (10, 0) are studied in the Hubbard model. The energy spectra were calculated and investigated within the static fluctuation approximation.

Keywords: gold nanotube; Hubbard model.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОЛЛОИДНОГО ГРАФИТА

Бакунин Евгений Сергеевич
к.т.н., доцент
Рухов Артем Викторович
д.т.н., профессор
Образцова Елена Юрьевна
к.т.н., доцент
Жабкина Инна Александровна
аспирант
Тамбовский государственный
технический университет
Россия, г. Тамбов
E-mail: Jack1400@yandex.ru

Evgeniy Bakunin
PhD in Engineering, Associate Professor
Artem Rukhov
D.Sc.Tech., Professor
Elena Obraztsova
PhD in Engineering, Associate Professor
Inna Zhabkina
PhD Student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia
E-mail: Jack1400@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена вопросам получения и применения коллоидных частиц графита методом электрохимической эксфолиации графитовых электродов в растворах электролитов при наложении переменного и постоянного тока.

Ключевые слова: графен; коллоидный графит; нанографит; электрохимическая эксфолиация.

Графен – двумерная аллотропная форма углерода, в которой объединённые в гексагональную кристаллическую решётку атомы образуют слой толщиной в один атом, в последнее время привлек большое внимание для его возможного применения в электронных устройствах нового поколения, композитных материалах, устройствах хранения энергии и других сферах благодаря своим уникальным электрическим, механическим и химическим свойствам. В то же время, малослойные структуры, образованные количеством слоев графена до 150, суспензии которых в данной работе будем называть коллоидным графитом, также имеют широкий спектр возможного применения.

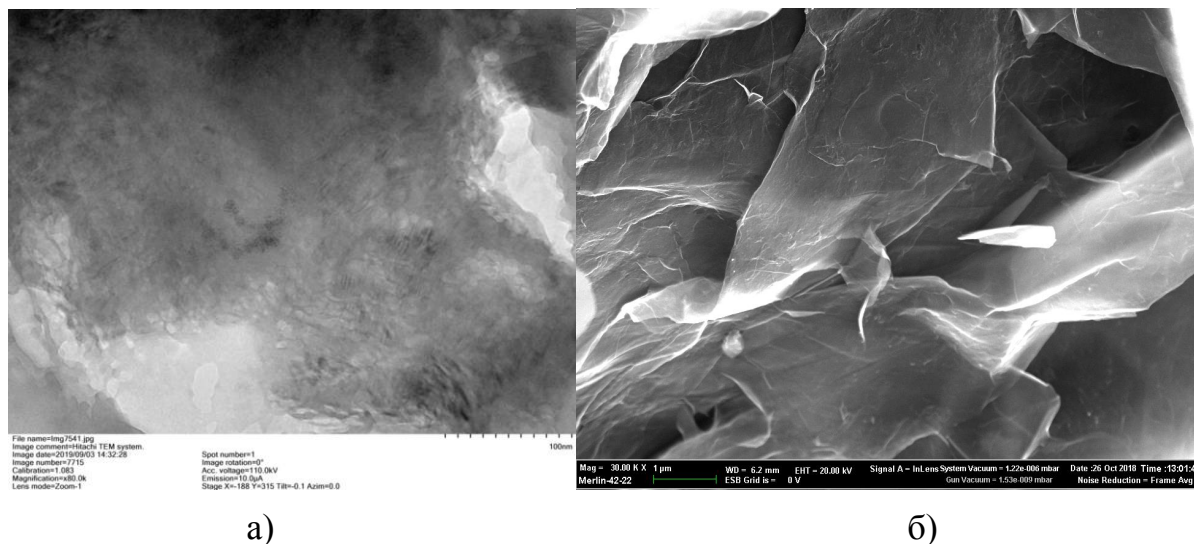
Одним из перспективных способов получения коллоидного графита является электрохимическая эксфолиация графита. В отличие от широко используемого для таких целей химического метода Хаммерса и его модификаций электрохимический синтез экологичен, не требует применения концентрированных кислот и опасных реагентов, сопряжен со значительно меньшими затратами энергии, позволяет управлять синтезом дополнительными параметрами – частотой, скважно-

стью и формой тока. Данный метод основан на использовании электрохимических реакций, происходящих в пространстве между слоями графита, заполненном электролитом. Процедура электрохимической эксфолиации графита содержит две стадии, первая из которых соответствует интеркаляции ионов из раствора электролита в пространство между графеновыми слоями с образованием ковалентных или ионных связей, а вторая включает расслоение материала в результате протекания электрохимической реакции.

Авторами разработаны и собраны лабораторная и пилотная установки, дающие возможность проводить электрохимический синтез коллоидного графита в различных электролитах при температуре от 30 до 70 °С. Пилотная установка позволяет подавать на электроды прямоугольный, синусоидальный, и трапециевидный переменный ток, а также постоянный ток до 100 А с напряжением до 12 В. Лабораторная установка позволяет подавать токи до 3 А, она оснащена фотометрическим датчиком для исследования кинетики процесса синтеза. Обе установки управляются программируемым микроконтроллером.

В настоящее время проводятся исследования кинетики синтеза коллоидного графита в растворах гидроксида натрия и калия, а также сульфатов и серной кислоты. Описание электросинтезов на основе сульфатных электролитов широко представлено в литературе, что связано с более высокой эффективностью процессов в таких растворах. Недостаток синтезов с применением сульфатов – загрязнение материала серой, что в некоторых областях применения недопустимо, а также избыточное окисление по краям пластинок. Кроме того, при высоких концентрациях наблюдается отслаивание сравнительно крупных частиц, что загрязняет продукт и приводит в конечном итоге к порче электродов. Большой интерес представляют ведущиеся коллективом авторов исследования в области синтеза на щелочных электролитах. В качестве электродов применяются графитовая пластина марки «Графлекс» – графитовая фольга, изготовленная из обогащенного кристаллического графита специальными методами химической и термической обработки с последующей прокаткой без связующего материала, а также фасонный электроконтактный графитсодержащий материал, имеющий в своем составе связующее. Синтез проводится на постоянном и импульсном токе. Суспензия коллоидного графита при необходимости подвергается ультразвуковой обработке и нейтрализации электролита, однако эти стадии не являются обязательными.

На рис. 1 представлены снимки материала, полученные методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Число графеновых слоёв в частицах коллоидного графита, представленного на снимках, не превышает 50, а латеральный размер частиц находится в пределах от 17 до 100 мкм.



а)

б)

Рис. 1. Снимки частиц коллоидного графита, полученные методами просвечивающей (а) и сканирующей (б) электронной микроскопии.

Коллективом авторов ведется работа по поиску возможных сфер применения коллоидного графита. Хорошие результаты получены при использовании материала в пластичных кальциевых смазках: уменьшение пятна износа при испытаниях смазки на четырехшариковой машине трения, уменьшение пенетрации и повышение температуры каплепадения по сравнению с контрольным образцом без добавки материала. Ведутся работы по изучению влияния добавок коллоидного графита на свойства смазывающе-охлаждающих жидкостей для металлорежущих станков, по созданию пылеотталкивающих и антикоррозионных покрытий.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF COLLOIDAL GRAPHITE

ABSTRACT

The work is devoted to the production and application of colloidal graphite particles by electrochemical exfoliation of graphite electrodes in electrolyte solutions with the application of alternating and direct current.

Keywords: graphene, colloidal graphite, nanographite, electrochemical exfoliation.

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОМ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАМЕННОУГОЛЬНЫМ ПЕКООМ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

*Дмитриев Антон Владимирович**

к.т.н., ЧелГУ,

Россия, г. Челябинск

Жеребцов Дмитрий Анатольевич

д.х.н., начальник лаборатории ЮУрГУ,

Россия, г. Челябинск

Пыхова Надежда Владимировна

к.т.н., доцент, ЧелГУ,

Россия, г. Челябинск

**Автор-корреспондент:*

E-mail: avdm@ya.ru

*Anton Dmitriev**

PhD in Technology,

Chelyabinsk State University

Chelyabinsk, Russia

Dmitry Zherebtsov

DScChem, Head of the Laboratory,

South Ural State University

Chelyabinsk, Russia

Nadezhda Pyhova

PhD in Chemistry, Professor

Chelyabinsk State University

Chelyabinsk, Russia

**Corresponding author:*

E-mail: avdm@ya.ru

АННОТАЦИЯ

Исследовали измельчение частиц терморасширенного графита после утолщения стенок сот каменноугольным пекООм. Определили характер распределения пека по поверхности стенок пор и на поверхности измельченного материала. Провели анализ дисперсности измельченного материала.

Ключевые слова: терморасширенный графит; каменноугольный пек; слои пека; поверхность стенок сот; ультразвук; измельчение; листочки.

Листочки графита нанометровой толщины получают, используя ультразвуковое разрушение сотовой структуры червеобразных частиц терморасширенного графита [1, 2]. Разрушение проводят в суспензии, измельченный продукт в виде фрагментов стенок сот состоит из графитовых листочков микронного размера в параллельном слоеам направлении [3]. Толщина листочков задается толщиной стенок сот терморасширенного графита. Отмечается, что графитовые листочки тонкие и липкие. Увеличение толщины графитовых листочков ограничено условиями получения терморасширенного графита из чешуек интеркалированного природного графита методом термоудара. Поэтому важно увеличить толщину стенок для управления агрегацией частиц. Для проведения

исследования использовали порошок терморасширенного графита, полученный термоударом окисленного графита марки ОГ4. Для утолщения стенок сот использовали среднетемпературный каменноугольный пек по методике, приведенной в работе [4]. Отверждение пека проводили окислением кислородом воздуха при нагреве. При исследовании дисперсного состава использовали анализатор размера частиц в суспензии Nanotrac 253 Ultra. Микроструктуру наблюдали с использованием сканирующего микроскопа Jeol JSM 700IF. Общий вид продуктов измельчения приведен на рис. 1.

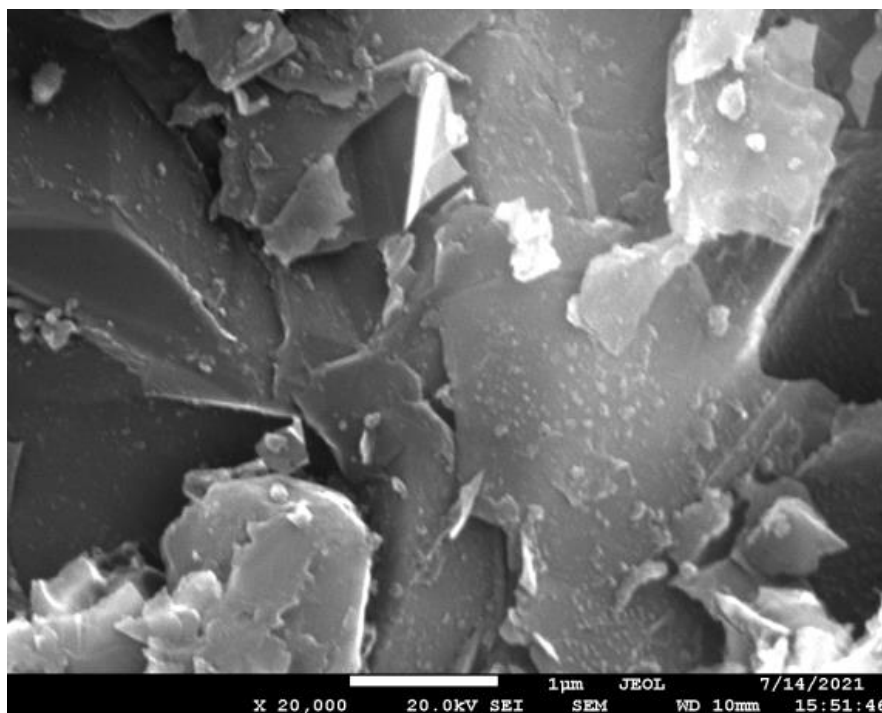


Рис. 1. Изображение СЭМ продуктов измельчения модифицированного пеком терморасширенного графита.

Результаты исследования характеризуют дисперсность продуктов измельчения модифицированного каменноугольным пеком терморасширенного графита. Выполнен анализ состояния поверхности стенок сот в частицах терморасширенного графита после модификации пеком, и поверхности продуктов ультразвукового измельчения. Проведен анализ дисперсности и дана характеристика агрегации частиц измельченного материала.

Список литературы

1. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique / G. Chen, W. Weng, D. Wu, C. Wu, J. Lu, P. Wang, X. Chen // Carbon, 2004, Vol. 42, no. 4, pp. 753-759.
2. Exfoliation of Graphite Flake and Its Nanocomposites / G. Chen, D. Wu, W. Weng // Carbon, 2004, Vol. 41, no. 3, pp. 579-625.
3. Heavy Oil Sorption by Using exfoliated Graphite-New Application of Exfoliated Graphite to Protect heavy Oil Pollution / M. Toyoda, M. Inagaki // Carbon, 2000, Vol. 38, no. 1, pp. 199-210.
4. Особенности микроструктуры углеродного материала на основе каменноугольного пека, отвержденного на поверхности листочков ТРГ / А.В. Дмитриев // ХТТ, 2013. Т. 47. № 6. С. 54–58.

ULTRASONIC CRUSHING OF THE THERMAL EXPANDED GRAPHITE MODIFIED BY COAL TAR PITCH

ABSTRACT

A study of the grinding of thermally expanded graphite particles after thickening of the honeycomb walls with coal tar pitch was carried out. For curing, the pitch was oxidized with atmospheric oxygen when heated. The character of pitch distribution over the surface of the pore walls and on the surface of the crushed material was determined. An analysis of the fineness of the crushed material was carried out.

Keywords: thermally expanded graphite; coal tar pitch; pitch layer; honeycomb wall surface; ultrasound; grinding; leaflets.

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ CD (II) И PB (II) ТЕРМОВОССТАНОВЛЕННЫМ МНОГОСЛОЙНЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Яковлева Елена Владимировна*

к.х.н., доцент,

Яковлев Андрей Васильевич

д.т.н., профессор,

Брудник Сергей Витальевич

Аспирант,

Неверная Ольга Геннадьевна

к.х.н., доцент

Ольшанская Любовь Николаевна

д.х.н., профессор,

Elena Yakovleva*

PhD in Chemistry, Senior Researcher,

Andrey Yakovlev

DScTechn, Full Professor,

Sergey Brudnik

Post graduate student,

Olga Nevernaya

PhD in Chemistry, Senior Researcher,

Lubov Ol'shanskaya

DScChem, Full Professor,

*ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет им. Гагарина Ю.А.»*

Россия, г. Саратов

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: elenayakovleva1977@list.ru

*Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: elenayakovleva1977@list.ru

АННОТАЦИЯ

Определена сорбционная емкость термовосстановленного оксида графена по ионам Cd (II) ≈ 14 мг/г и ионам Pb (II) ≈ 6 мг/г, эффективность очистки воды составила ~ 91 % и ~ 87 % соответственно.

Ключевые слова: углеродные сорбенты; наноструктурированный углерод; термовосстановленный оксид графена; очистка воды; катионы металлов.

Углеродные материалы традиционно широко используются в процессах водоочистки и водоподготовки. Наибольшее распространение получили пористые углеродные материалы (ПУМ), обладающие высокой адсорбционной и каталитической активностью, возможностью варьирования удельной поверхности в диапазоне $0.1 - 10^3$ м²/г и эффективного размера пор от ангстрем до сотен микрон [1].

Ионы тяжелых металлов являются распространенными загрязнителями сточных вод и их извлечение представляет собой важную экологическую и технологическую задачу.

Способность термовосстановленного оксида графена адсорбировать различные частицы определяется его строением, природой и концентрацией поверхностных реакционноспособных групп.

Структура частиц термовосстановленного оксида графена, представляет собой последовательность упорядоченных слоев, толщина отдельных слоев составляет до 0.01 мкм (рис. 1). Удельная поверхность порошка термообработанного оксида графена составляет 170 м²/г.

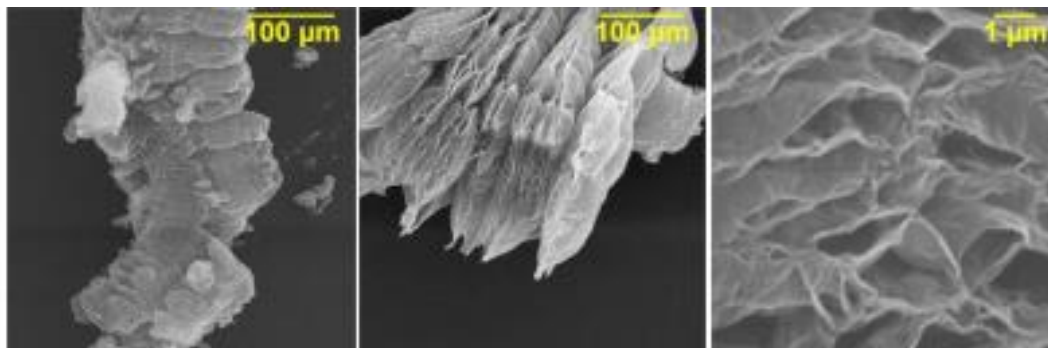


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия термовосстановленного оксида графена.

Развитая пористая структура, большая удельная поверхность и наличие кислотных функциональных групп создают предпосылки для применения термовосстановленного оксида многослойного графена для сорбции катионов металлов из водных растворов.

Для проведения анализа из стандартных государственных образцов ГСО 7472-98 (водного раствора ионов кадмия) и 7252-96 (водного раствора ионов свинца) готовились растворы Pb²⁺ и Cd²⁺, с концентрациями 0.01 – 250 моль/л. Аликвоты вносили пипетдозатором «ЭКОХИМ» на 50 мкл в колбы на 50 мл и разводили до метки водой питьевой негазированной «Аква Минерале» ГОСТ Р 54316 – 2011 с общей минерализацией: 0.05 – 0.5 г/л. Концентрацию растворов определяли на вольтамперометрическом анализаторе ТА–Lab и на спектрофотометре ЮНИКО 1200 (1201).

В исследованиях использовали навески термовосстановленного оксида графена массой 0.0065 г ($d_{\text{ТОГ}}=1.4 \text{ г/дм}^3$). В пробирки с помощью цилиндра отбирали аликвоты по 10 мл из приготовленных растворов, сверху засыпали приготовленную навеску сорбента. По истечении 2-х часов данные растворы отфильтровывали через слой обеззоленного фильтра «Белая лента» ГОСТ 12026 – 76. ТУ 2642 – 001 – 68085491 – 2011.

Табл. 1. Значения эффективности очистки модельных растворов от ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} термовосстановленным оксидом графена.

Исходная концентрация раствора, (мг/л)	Равновесная концентрация раствора, (мг/л)		Эффективность, Э %	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
0.01	0.0000	0.0007	100.00	92.52
0.05	0.0021	0.0067	95.84	86.60
0.07	0.0063	0.0090	91.00	87.16
0.10	0.0230	0.0120	77.00	88.00
0.30	0.0250	0.0510	91.67	83.00
0.50	0.0410	0.1700	91.80	66.00
1.00	0.1700	0.4800	83.00	52.00
2.00	0.4700	0.9400	76.50	53.00
3.00	0.9620	1.5900	67.93	47.00
5.00	1.6700	2.5700	66.60	48.60
8.00	2.9800	4.0400	62.75	49.50
10.00	3.9000	4.8500	61.00	51.50
15.00	7.4000	11.3000	50.67	24.67
20.00	13.5000	18.0800	32.50	9.60
50.00	22.6500	28.2100	54.70	43.58
100.00	50.4800	62.4500	49.52	37.55
150.00	98.5400	108.6500	34.31	27.56
200.00	111.0000	134.6300	44.50	32.82
250.00	150.5700	152.2000	39.77	39.12

Эффективность (Э, %) очистки модельных растворов (табл. 1) была рассчитана по уравнению $\text{Э} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$, где C_0 — исходная концентрация иона металла в растворе, мг/дм³; C_e — равновесная концентрация иона металла в жидкой фазе после сорбции, мг/дм³.

Как видно из табл. 1, эффективность очистки с концентрацией модельного раствора выше 1.0 мг/л для Cd^{2+} и 0.5 мг/л для Pb^{2+} резко уменьшается, это связано с тем, что для сорбции растворов с большими концентрациями, данного количества сорбента (0.0065 г) недостаточно. В связи с этим, для большего извлечения ионов металлов из растворов необходимо увеличить количество исследуемого сорбента. Равновесную адсорбционную емкость по ионам металлов рассчитывали по формуле: $q_e = (C_0 - C_e) V / m$, где C_0 исходная концентрация иона, мг/л; C_e равновесная концентрация иона, мг/л; V — объем раствора, л; m — масса адсорбента, г.

По результатам расчета равновесной адсорбционной емкости по ионам Cd (II) и Pb (II) строили изотермы адсорбции ионов термовосстановленным оксидом графена (рис. 2). Для описания процессов адсорбции полученных изотерм пользова-

лись классификацией Гильса и Смита [2]. Согласно полученным результатам изотермы адсорбции для Cd (II) и Pb (II) на термовосстановленном оксиде многослойного графена имеют вид характерный для изотерм класса H2, и характеризуются прямолинейным крутовосходящим начальным участком, что свидетельствует о большом сродстве адсорбата к адсорбенту с образованием химических соединений. Вероятно, происходит взаимодействие ионов Cd^{2+} и ионов Pb^{2+} с карбоксильными функциональными группами, что подтверждается незначительным увеличением pH раствора. Изотермы аппроксимированы прямыми линиями (рис. 3, 4), что позволяет использовать их для описания процесса адсорбции модели Ленгмюра.

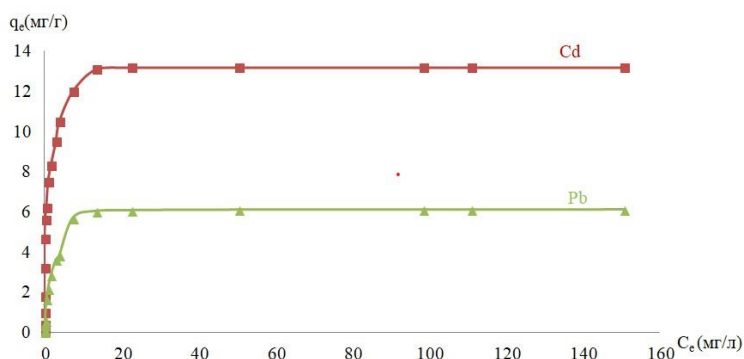


Рис. 2. Изотерма адсорбции Cd (II) и Pb (II) термовосстановленным оксидом графена.

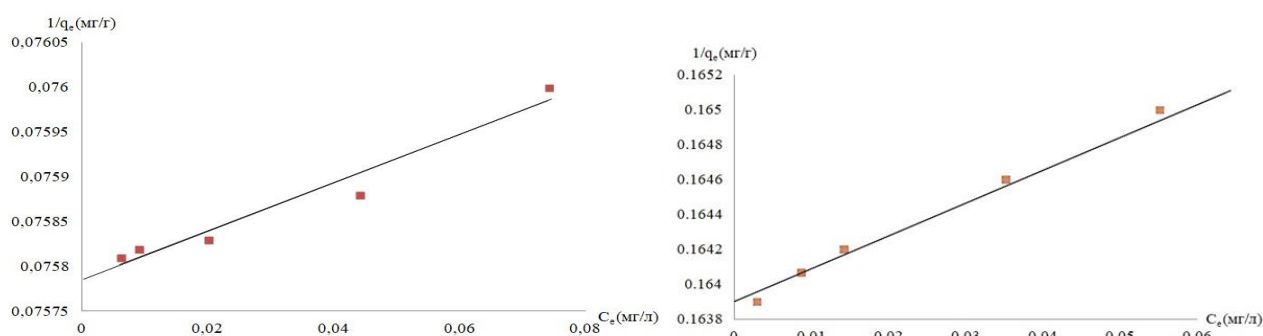


Рис. 3. Изотермы адсорбции Cd (II) (а) и Pb (II) (б) термовосстановленным оксидом многослойного графена, Ленгмюра.

Максимальная сорбционная способность термовосстановленного оксида графена по ионам Cd (II) составила ≈ 14 мг/г, что превышает значения на 10 – 15 %

сорбционной емкости для активированного угля, по ионам Pb (II) \approx 6 мг/г, что измеримо с показателями для активированного угля. Эффективность очистки воды от ионов тяжелых металлов термовосстановленным оксидом графена массой 0.0065 г и концентрацией раствора до 1.0 мг/л для Cd²⁺ и 0.5 мг/л для Pb²⁺ составила \sim 91 % и \sim 87 % соответственно. Необходимо увеличить массу сорбента для лучшего извлечения ионов металлов из растворов.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048.*

Список литературы

1. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков // М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
2. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер // М.: Мир, 1986. 126 с.

SORPTION OF Cd (II) AND Pb (II) CATIONS BY THERMALLY REDUCED MULTILAYER GRAPHENE OXIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

The sorption capacity of thermally reduced graphene oxide for Cd (II) ions 14 mg/g and Pb (II) ions 6 mg/g was determined, the efficiency of water purification was \sim 91 % and \sim 87 %, respectively.

Keywords: carbon sorbents; nanostructured carbon; thermally reduced graphene oxide; water purification; metal cations.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

*Мордасов Михаил Денисович**

*магистрант 2 курса,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, Тамбов*

Мордасов Денис Михайлович

*д.т.н., профессор, зав. кафедрой
«Материалы и технология»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, Тамбов*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: makaveli.mordasov@yandex.ru*

*Mikhail Mordasov**

*2nd year undergraduate student,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov*

Denis Mordasov

*Doctor of Technical Sciences, Professor, Head
of the Department of Materials and Technology,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: makaveli.mordasov@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ

Проведено исследование влияния концентрации нанодисперсии полимера на физико-механические свойства полимерминерального композиционного материала. Найдено оптимальное полимерцементное отношение, способствующее увеличению прочностных характеристик цементного камня более чем в 2 раза.

Ключевые слова: цемент; нанодисперсия; сополимер; композиционный материал; эпоксидная смола; трепел.

В настоящее время в строительстве широкое применение для формирования защитно-декоративных покрытий находят полимерсодержащие композиционные материалы. Большинство отечественных сухих смесей приготавливают по технологиям ведущих иностранных фирм, рецептура которых предусматривает содержание целого комплекса различных импортных добавок, стоимость которых составляет до 97 % от всех затрат на сырьё. Исходя из этого, актуальной является задача разработки отечественных качественных и недорогих полимерминеральных материалов. При создании таких материалов происходит совмещение минеральных и органических вяжущих, что в свою очередь, оказывает влияние на структурообразование каждого компонента. В присутствии полимерных добавок изменяется динамика гидратации клинкерных ми-

нералов, при этом продукты гидратации также оказывают влияние на отверждение полимера. Такие многокомпонентные системы приводят к формированию композиционного материала с матричной структурой, физико-механические свойства которого определяются полимерцементным отношением (П/Ц).

Настоящая работа посвящена разработке и физико-механическим испытаниям строительного материала. В состав материала входят: эпоксидная смола ЭД-20, отвердитель аминного типа ЭТАЛ-45М, водная нанодисперсия сополимера стирола, акриловой кислоты и бутилакрилата, суперпластификатор С-3, цемент, песок и термически обработанный трепел. Результаты исследований по выбору оптимального соотношения компонентов полимерной и, отдельно, минеральной составляющей проведены в работах [1 – 3].

Проведены испытания образцов с отношением П/Ц изменяющимся в диапазоне от 0 до 0,25 на трёхточечный изгиб по ГОСТ Р 56810-2015 «Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов» и ударную вязкость по ГОСТ 4647-2015 «Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи». Отливка образцов с геометрическими параметрами, соответствующими требованиям ГОСТ, производилась в специально подготовленные силиконовые формы, распалубка проводилась через сутки после заливки, а физико-механические испытания – через 30 суток.

На рис. 1 и 2 приведены результаты испытаний.

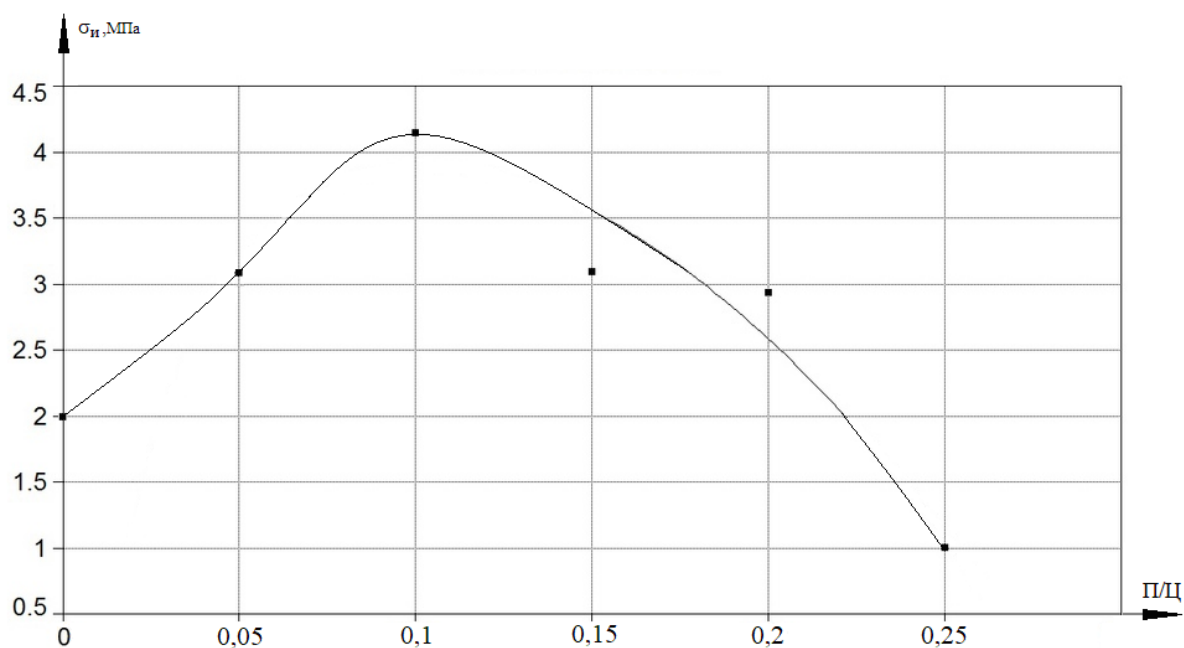


Рис. 1. Зависимость изгибающего напряжения (σ_n) при трёхточечном изгибе от полимерцементного отношения (П/Ц): • – экспериментальные данные; — – аппроксимирующая кривая

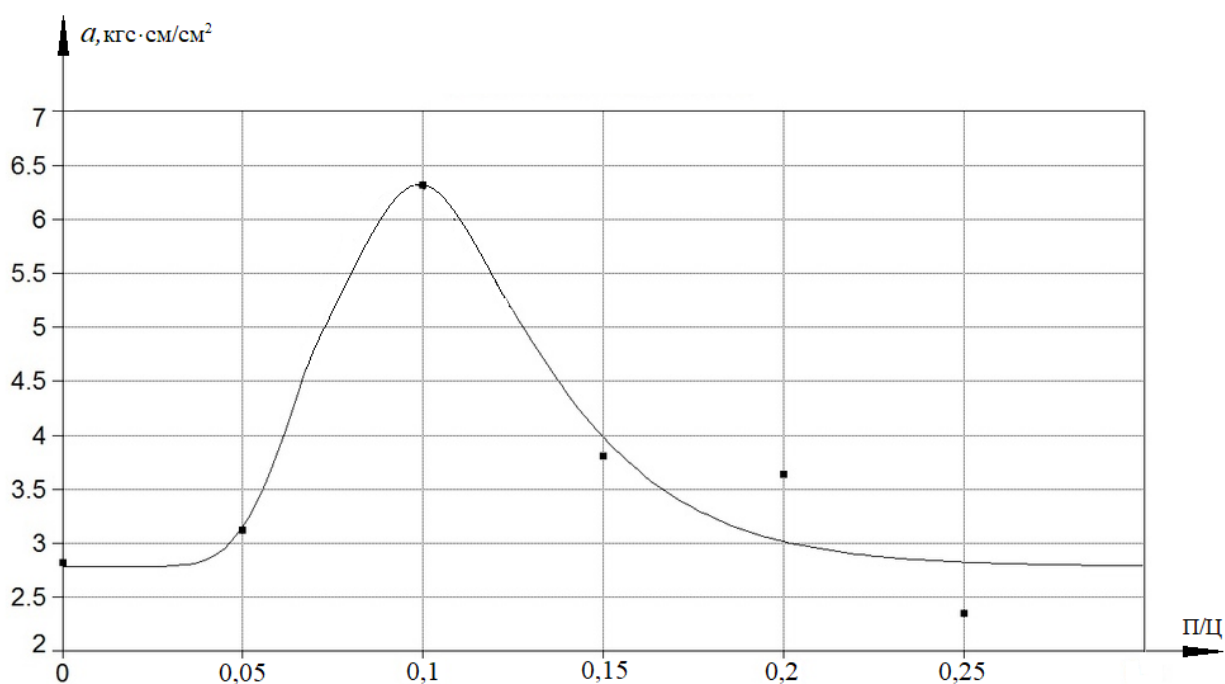


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости (a) от полимерцементного отношения (П/Ц): • – экспериментальные данные; — – аппроксимирующая кривая

На участке концентраций от $P/C = 0$ до $P/C = 0,05$ (рис. 2.) происходит незначительный рост ударной вязкости, это связано с формированием отдельных несвязанных полимерных кластеров в цементной матрице. Такая структура при ударных нагрузках не способствует увеличению прочности, но при изгибе (рис. 1) возрастает прочность, в данном случае малые концентрации полимера способствуют заполнению пор в цементном камне, выполняя роль пластифицирующей добавки.

Снижение прочностных свойств при концентрациях полимера $P/C > 0,1$ (рис. 1 и 2) происходит вследствие избытка полимерного компонента, который препятствует протеканию процесса гидратации цемента. При дальнейшем увеличении полимерной составляющей происходит отделение зерен цемента друг от друга толстыми полимерными прослойками, вследствие чего не образуется цементная матрица, а полученный материал становится полимерным композитом с вкраплениями минеральных частиц.

При полимерцементном соотношении $P/C = 0,1$ происходит формирование оптимальной структуры. Гидратация цементного клинкера способствует образованию взаимопроникающей полимерцементной матрицы, сочетающей в себе прочность цементного камня, пластичность и устойчивость к деформациям, физико-механические свойства которого являются наилучшими среди рассмотренных концентраций.

В результате проведенных исследований выявлено оптимальное полимерцементное отношение для полимерминерального материала. Доказано, что использование комплексной наноразмерной полимерной добавки способствует увеличению прочностных характеристик цементного камня более чем в 2 раза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Тамбовской области в рамках научного проекта № 19-43-680003.

Список литературы

1. Влияние отвердителя на механические свойства эпоксидной смолы ЭД-20 / М.Д. Мордасов // Современные твердофазные технологии: теория,

практика и инновационный менеджмент. Материалы XI Международной научно-инновационной молодёжной конференции. – 2019. – С. 104-106.

2. Влияние содержания аморфного кремнезема на физико-механические свойства полимер-минерального композиционного материала / М.Д. Мордасов, Д.М. Мордасов, В.С. Верченев // Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития. – 2012. – С. 909-915.

3. Исследование структуры полимерного композиционного материала на основе смолы ЭД-20 и нанодисперсии сополимера стирола и акриловой кислоты / Д.М. Мордасов, М.Д. Мордасов, Д.Л. Полушкин, П.В. Макеев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2019. – Т. 25. – №1. – С. 136-141.

STUDY OF THE INFLUENCE OF POLYMER NANODISPERSION CONCENTRATION ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERMINERAL MATERIAL

ABSTRACT

The study of the influence of the concentration of polymer nanodispersion on the physical and mechanical properties of the polymer-mineral composite material has been carried out. The optimal polymer-cement ratio was found, which contributes to an increase in the strength characteristics of a cement stone by more than 2 times.

Keywords: cement; nanodispersion; copolymer; composite material; epoxy resin; tripoli.

ЭФФЕКТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Алексеенко Анастасия Анатольевна*

*к.х.н., ведущий научный сотрудник,
Южный федеральный университет
ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»,
Россия, г. Ростов-на-Дону*

Могучих Елизавета Антоновна

*м.н.с., ЮФУ,
Россия, г. Ростов-на-Дону*

Паперж Кирилл Олегович,

*м.н.с., ЮФУ,
ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»,
Россия, г. Ростов-на-Дону*

Павлец Ангелина Сергеевна

*м.н.с., ЮФУ,
Россия, г. Ростов-на-Дону*

Гутерман Владимир Ефимович

*д.х.н., профессор,
главный научный сотрудник ЮФУ,
Россия, г. Ростов-на-Дону*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: an-an-alekseenko@yandex.ru*

Anastasia Alekseenko *

*PhD in Chemistry, Leading Researcher,
Southern Federal University,
LLC "PROMETHEUS RD",
Rostov-on-Don, Russia*

Elizaveta Moguchikh

*Junior Researcher, SFedU,
Rostov-on-Don, Russia*

Kirill Paperzh

*Junior Researcher, SFedU,
LLC "PROMETHEUS RD",
Rostov-on-Don, Russia*

Angelina Pavlets

*Junior Researcher, SFedU,
Rostov-on-Don, Russia*

Vladimir Guterman

*DScChem, Full Professor,
Chief Researcher, SFedU,
Rostov-on-Don, Russia*

**Corresponding author (participant):
E-mail: an-an-alekseenko@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ

Изучено поведение электрокатализаторов Pt/C-N, полученных нанесением платины на углеродные носители, легированные азотом. Катализаторы на основе модифицированного носителя характеризуются равномерным пространственным распределением Pt наночастиц, в результате чего демонстрируют высокие значения функциональных характеристик.

Ключевые слова: платиносодержащие электрокатализаторы; углеродный носитель; допирование азотом.

Пористые углеродные материалы наиболее часто используются в качестве носителей для платиносодержащих электрокатализаторов, применяемых в низкотемпературных топливных элементах с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) [1]. Основные требования, предъявляемые носителю для электрокатализаторов, включают высокую площадь поверхности, оптимальную пори-

стость, позволяющую обеспечить подвод реагентов и отвод продуктов токообразующих реакций к/от наночастиц платины, высокую электронную проводимость, а также приемлемую коррозионную стойкость в условиях эксплуатации ПОМТЭ [1]. Одним из наиболее широко используемых носителей является углеродная сажа Vulcan XC-72. Тем не менее, поиск носителей, которые позволили бы получить Pt/C катализаторы, более устойчивые к деградации по сравнению с Pt/Vulcan XC-72 является весьма актуальным. Более того, предполагается, что разработка новых углеродных материалов с особыми физико-химическими свойствами может привести к повышению не только стабильности, но и активности Pt/C катализаторов [1].

Среди различных путей решения проблемы долговечности Pt/C катализаторов важное место занимает поиск более стабильных углеродных носителей, в качестве которых часто рассматриваются графитизированные или модифицированные углеродные материалы, углеродные нанотрубки или различные виды графена. Так же в последнее время растет интерес исследователей к повышению стабильности «обычных» дисперсных углеродных материалов за счет допирования их поверхностных слоев гетероатомами N, P, S.

Нами была изучена активность в РВК и стабильность в кислых электролитах платиносодержащих электрокатализаторов на основе новых N-легированных носителей: допированного азотом графитизированного углерода KetjenBlack EC DJ-600 (Pt/C-N1) и N-легированного графена (Pt/C-N2) [2].

Полученные Pt/C материалы на основе N-углеродных носителей характеризовались равномерным распределением наночастиц платины на поверхности носителей (рис. 1). Образец Pt/C-N1 продемонстрировал заметно более высокие активность в реакции электровосстановления кислорода и стабильность по сравнению не только с другими синтезированными материалами, но и с коммерческим аналогом [2]. Учитывая, что допирование носителей азотом улучшает взаимодействие каталитического слоя с иономером, можно полагать, что такой катализатор будет эффективен в мембрано-электродном блоке.

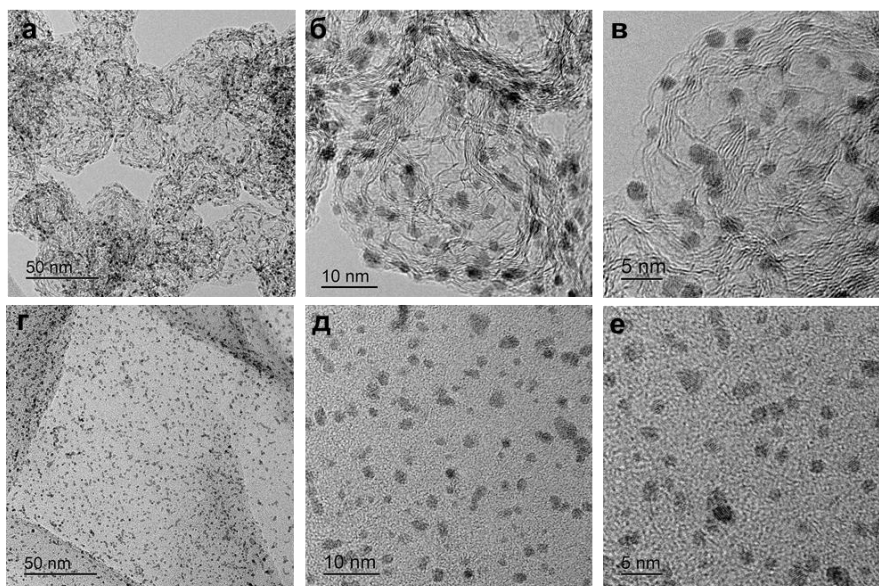


Рис. 1. Просвечивающая электронная микроскопия различных участков поверхности платиноуглеродных катализаторов: Pt/C-N1 (а – в), Pt/C-N2 (г – е).

Углеродные материалы для исследования были предоставлены сотрудниками Тамбовского государственного технического университета (Ткачев А.Г., Нескоромная Е.А., Мележик А.В.) и Институтом катализа СО РАН (Грибов Е.Н., Мальцева Н.В.).

**Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.*

Список литературы

1. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing / S. Khodabakhshi, P. Fulvio, E. Andreoli // *Carbon*, 2020, Vol. 162, pp. 604–649.
2. Platinum Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbons as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction / E.A. Moguchikh, K.O. Paperzh, A.A. Alekseenko, E.N. Gribov, N.V. Maltseva, A.G. Tkachev, E.A. Neskormnaya, A.V. Melezhhik, V.E. Guterman // *Journal of Applied Electrochemistry*, 2021, Vol. 52.

EFFECTIVE CARBON SUPPORTS FOR PLATINUM CONTAINING ELECTROCATALYSTS

ABSTRACT

The behavior of Pt/C-N electrocatalysts obtained by platinum deposition on nitrogen-doped carbon supports has been studied. The catalysts based on the modified support are characterized by a uniform spatial distribution of Pt nanoparticles, as a result of which they demonstrate high values of functional characteristics.

Keywords: platinum-containing electrocatalysts; carbon carrier; doping with nitrogen.

ЭФФЕКТИВНАЯ НАНОДОБАВКА В ПЕНОБЕТОННУЮ СМЕСЬ НА ОСНОВЕ ПЕСКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

¹*Слдоэрян Рами Джозеф Агаджан**
аспирант

¹*Буракова Ирина Владимировна*
к.т.н., доцент

¹*Бураков Александр Евгеньевич*
к.т.н., доцент

¹*Альджабуubi Дхафер Зейд Мохаммед*
аспирант

²*Шихаб Ахмед Зайдан Аль-Джубури*
д.т.н., профессор

¹*Rami Sldozyan **
Postgraduate Student

¹*Irina Burakova*
PhD in Engineering, Associate Professor

¹*Alexander Burakov*
PhD in Engineering, Associate Professor

¹*Dhafer Aljabubi*
Postgraduate Student

²*Ahmed Shihab*
DScEng, Professor

¹ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет»
Россия, г. Тамбов

²Иракский технологический университет,
Ирак, г. Багдад

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: rami_j_ag@yahoo.com

, ¹Tambov State Technical University,
Russia, Tambov

²University of Technology,
Iraq, Baghdad

*Corresponding (participant) author:
E-mail: rami_j_ag@yahoo.com

АННОТАЦИЯ

Разработана эффективная добавка в пенобетонную смесь на основе песка, модифицированного углеродными нанотрубками. В работе были исследованы параметры получения и внесения наномодифицированной добавки и определены механические характеристики пенобетонов. Максимальный прирост прочности на сжатие (~ 35 %) и прочности на изгиб (~ 32 %) наблюдается при внесении 1 % масс. нанодобавки фракцией 0,16 мм.

Ключевые слова: пенобетон; песок; углеродные нанотрубки; прочность на сжатие и на изгиб.

В результате интенсивной урбанизации стремительно увеличиваются объемы городского строительства, поэтому объективно встает проблема обеспечения высокого качества применяемых строительных композиций. Важным направлением повышения эффективности и оптимизации свойств строительных смесей является применение в качестве модификаторов различных наноматери-

алов, а именно, углеродных нанотрубок (УНТ). Механическая прочность, ударная вязкость и удельная поверхность УНТ намного превосходят таковые для других нановолокон [1]. Sedaghatdoost et al. [2] сообщили, что 0,1 масс. % УНТ может повысить прочность на сжатие, прочность на разрыв, и прочность цементного раствора на изгиб до 35 %, 8 % и 11,2 %, соответственно, после 28 дней отверждения. УНТ покрыта гидратированным продуктом, который связан по всей ее поверхности в целом. В связи с чем, УНТ способна ускорять реакции гидратации за счет эффекта зародышеобразования. Более того, УНТ уменьшает общий объем пор и средний диаметр пор цементирующих материалов в результате эффекта заполнения [3]. Предположительно, УНТ выступают в качестве соединяющих мостов между трещинами и пустотами в пористых матрицах на основе цемента. Однако, плохая диспергируемость является большим недостатком УНТ [4]. Более того, агломерация УНТ приводит к образованию концентрации напряжений, что приводит к проявлению трещин. Следовательно, важно получить однородное распределение УНТ [5]. Для достижения этой цели процессы введения УНТ в материалы на основе цемента приходится усложнять, в частности, обязательным использованием присадок или поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также предварительной химической функционализацией УНТ.

Однако, существует возможность использования принципиально иного подхода к решению задачи эффективного гомогенного внедрения УНТ в цементные матрицы. Он заключается в реализации процесса предварительного выращивания УНТ на частицах песка перед его добавлением в цементный раствор. Синтез УНТ на песчинках возможно осуществить методом CVD, предварительно пропитав песок катализатором роста нанотрубок и используя в качестве углеродсодержащего сырья пропан-бутановую смесь. Ключевым преимуществом данного подхода является реальная возможность промышленного производства наномодифицированных цементных материалов, обладающих комплексом улучшенных физико-механических и эксплуатационных характеристик, без использования трудоемких и экономически затратных стадий хи-

мической функционализации УНТ, использования ПАВ и иных функциональных присадок.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке составов и методик получения нанонаполнителей на основе песчаного наполнителя, модифицированного углеродными нанотрубками, для улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик пенобетонов. В работе приведен сравнительный анализ двух предлагаемых технологий наномодифицирования песка (табл. 1), основанных на разных методах получения катализатора роста УНТ (термического разложения (ТР) и золь-гель (ЗГ)).

Табл. 1. Технологии наномодифицирования песка.

	Вариант 1	Вариант 2
Состав катализатора	<i>CoMo-(MgOAl₂O₃)</i>	<i>NiCo-MgO</i>
Режимные параметры	<ul style="list-style-type: none"> - смешение компонентов катализатора при 60 °С; - прокаливание песка при 200 °С; - пропитка песка раствором катализатора (140 °С 1 час); - прокаливание импрегнированного песка (600 °С 1 час); - синтез УНТ на поверхности песка (газовая смесь – пропан-бутан, время пиролиза – 30 мин, температура процесса – 650 °С); - измельчение и просеивание конечного продукта. 	<ul style="list-style-type: none"> - смешение исходных компонентов катализатора при 80 °С 3 часа; - прокаливание песка при 200 °С; - пропитка песка раствором катализатора (140 °С 1 час); - прокаливание импрегнированного песка (500 °С – 550 °С 1 час); - синтез УНТ на поверхности песка (газовая смесь – пропан-бутан, время пиролиза – 30 мин, температура процесса – 650 °С); - измельчение и просеивание конечного продукта.

Для получения пенобетона использовали портландцемент типа (М500) (Евроцемент, Белгород, Россия), градиентный песок (Stone Flower Co., Москва, Россия), пенный агент (МАХРЕН, Россия). В смесь вносили процент наномодифицированного песка – 0,2, 0,5, 1, 2 % (от общей массы песка) фракцией 0,63, 0,315, 0,16 мм. Соотношение "вода/цемент" составляло 0,4. Процесс приготовления осуществляли путем смешивания 700 г цемента с 700 г песка, с последу-

ющим добавлением воды для приготовления раствора и пенообразователя. Бетон помещали в призматическую форму (40x40x160 мм). Образцы извлекали через 24 ч после литья и погружали в воду для отверждения при температуре (23 ± 2 °С) по ГОСТ 31108-2016. Прочность на изгиб и на сжатие определяли по ГОСТ 310.4-76 с использованием одноосной испытательной машины мощностью 2000 кН и применяемой нагрузкой 0,4 МПа/с.

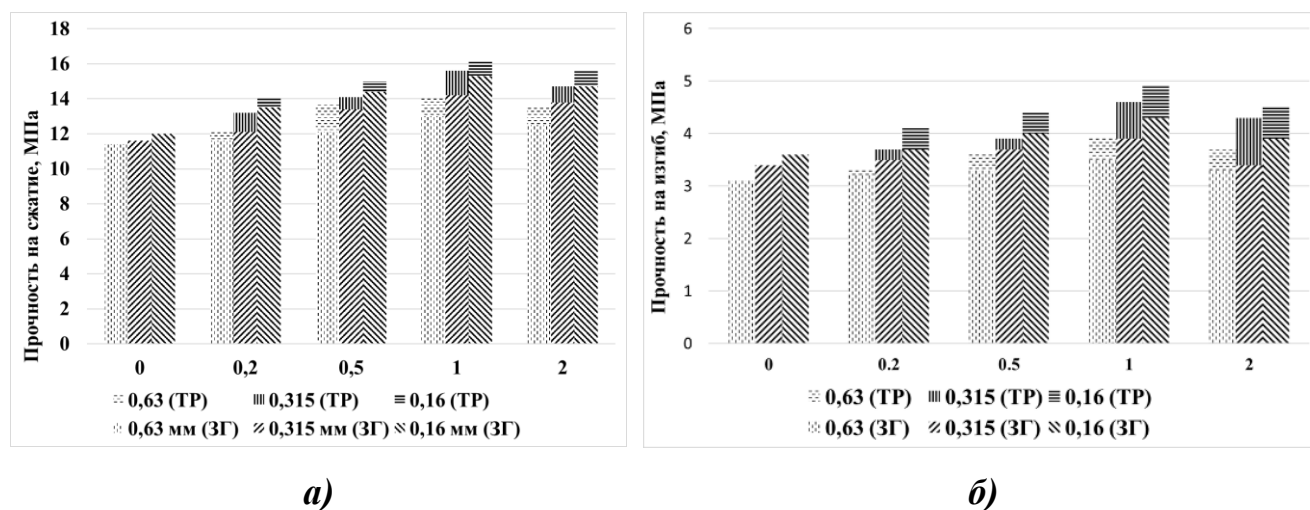


Рис. 1. Влияние технологии катализатора роста УНТ, процента внесения и фракции песка на прочность на сжатие (а) и на изгиб. (б)

Максимальный прирост прочности на сжатие наблюдается при внесении 1 % масс. наномодифицированного песка фракции 0,16 мм и использовании метода термического разложения: прочности на сжатие ~ 35 %, прочности на изгиб ~ 32 %. Таким образом, экспериментально доказано, что технология термического разложения предкатализатора позволяет синтезировать на поверхности песчаного носителя углеродный наноматериал, который способствует наибольшему приросту показателей прочности пенобетонов.

Список литературы

1. Experimental and mechanical analysis of cement-nanotube nanocomposites / J.H. Lee, B.G. Lee // Bulletin of Materials Science, 2017, Vol. 40(4), pp. 819-829.

2. Mechanical properties of Portland cement mortar containing multi-walled carbon nanotubes at elevated temperatures / A. Sedaghatdoost, K. Behfarnia // *Construction and Building Materials*, 2018, Vol. 176, pp. 482-489.
3. A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites / O.A. Mendoza, R. Reales, T. Filho // *Construction and Building Materials*, 2017, Vol. 154, pp. 697-710.
4. The effect of compatibility and dimensionality of carbon nanofillers on cement composites / A. Amr, M. Birenboim, R. Nativ, M. Buzaglo, S. Peretz-Damari, A. Peled, O. Regev // *Construction and Building Materials*, 2020, Vol. 232, 117141.
5. Dispersability and particle size distribution of CNTs in an aqueous surfactant dispersion as a function of ultrasonic treatment time / K. Beate, M. Mende, P. Pötschke, G. Petzold // *Carbon*, 2010, Vol. 48(10), pp. 2746-2754.

EFFECTIVE FOAM CONCRETE NANO-ADDITIVE BASED ON SAND MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

An effective foam concrete additive based on sand modified with carbon nanotubes was developed. In the work, the obtaining parameters and inputting a nanomodified additive were investigated and the foam concrete mechanical characteristics were determined. The maximum increase in compressive strength (~ 35 %) and flexural strength (~ 32 %) was observed with the introduction of 1 wt. % nanoadditives with a 0.16 mm fraction.

Keywords: foam concrete; sand; carbon nanotubes; compressive and flexural strength.

АЛЮМИНИЕВЫЕ ТОКОСЪЕМНИКИ С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Бабкин Александр Викторович*

*к.т.н., научный сотрудник
МГУ имени М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва*

Кубарьков Алексей Владимирович

*к.х.н., младший научный сотрудник
МГУ имени М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва*

Мележик Александр Васильевич

*к.х.н., старший научный сотрудник
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет»
Россия, г. Тамбов*

Сергеев Владимир Глебович

*д.х.н., заведующий кафедрой
МГУ имени М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва*

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: A.V.Babkin93@yandex.ru

Alexander Babkin*

*PhD in Engineering, Researcher
Lomonosov Moscow State University
Moscow, Russia*

Aleksei Kubarkov

*PhD in Chemistry, Junior Researcher
Lomonosov Moscow State University
Moscow, Russia*

Alexander Melezhik

*PhD in Chemistry, Senior Researcher
Tambov State Technical University
Tambov, Russia*

Vladimir Sergeev

*DScChem, Head of the Chair
Lomonosov Moscow State University
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: A.V.Babkin93@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Изучено влияние модификации алюминиевых токосъемников углеродом на электрохимические характеристики катодов для литий-ионных аккумуляторов. Установлено, что нанесение тонкого покрытия сажи или углеродных нанотрубок на поверхность токосъемника приводит к снижению сопротивления получаемых на них катодов на основе LiFePO_4 и увеличению их удельной емкости при высоких скоростях заряда/разряда. Нанесение углерода на поверхность токосъемника позволяет значительно снизить общее содержание углерода в катодном композите, тем самым повысив удельную энергоемкость аккумулятора.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; литий-ионные аккумуляторы; феррофосфат лития; токосъемник; удельная емкость.

Литий-ионные аккумуляторы относятся к наиболее перспективным электрохимическим источникам тока для электротранспорта и промышленных накопителей электроэнергии. Ключевым элементом аккумулятора является ка-

тод, в состав которого входит электрохимически активный компонент, а также связующие и электропроводящие добавки. Для создания высокочастотных аккумуляторов требуется обеспечивать не только высокий уровень электропроводности катода, но и его эффективный электрический контакт с токосъемником.

В данной работе изучены характеристики катодов на основе феррофосфата лития (LiFePO_4), полученных на различных токосъемниках – традиционно используемой алюминиевой фольге и алюминиевой фольге, покрытой тонким слоем сажи или углеродных нанотрубок (0.01 мг/см^2). Электрохимические свойства катодов исследовали в полуячейках с металлическим литием.

Модификация токосъемников различными формами углерода приводила к увеличению удельных емкостей катодов при высоких плотностях тока (рис. 1), что позволяет сократить время заряда/разряда аккумулятора.

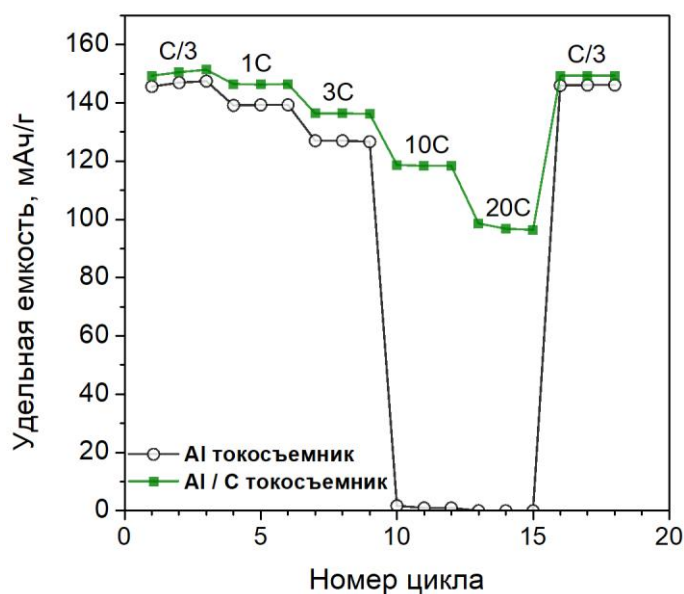


Рис. 1. Удельная емкость катодов на основе LiFePO_4 , полученных на немодифицированном и покрытом углеродом алюминиевом токосъемнике в зависимости от скорости заряда/разряда ($C/3$ – 3 часа, $20C$ – $1/20$ часа).

Полученные катоды дополнительно охарактеризованы методом электрохимической импедансной спектроскопии и измерениями внутреннего сопротивления. Результаты указывают на снижение сопротивления катодов в результате модификации токосъемников углеродом.

Влияние типа токосъемника изучено для катодов различного состава, отличающихся морфологией частиц LiFePO_4 , типом и количеством используемых полимерных связующих и электропроводящих компонентов. Влияние природы токосъемника в наибольшей степени проявлялось для катодов, содержащих низкие количества проводящих компонентов и характеризующихся низкими значениями электропроводности. Таким образом, распределение углерода в виде тонкого слоя на поверхности токосъемника позволяет многократно снизить общее содержание углерода катоде без ухудшения его электрохимических характеристик, что может лежать в основе получения аккумуляторов с повышенной удельной энергоемкостью.

**Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30006).*

CARBON-COATED ALUMINUM CURRENT COLLECTORS FOR THE Li-ION BATTERY CATHODES

ABSTRACT

We report that coating aluminum current collectors with carbon results in the enhancement the electrochemical performance of Li-ion battery cathodes. Thin carbon black or carbon nanotube layers deposited on the current collectors reduces the resistance of the LiFePO_4 -based cathodes prepared on them resulting in the increase in specific capacity at high charge/discharge rates. Deposition of the carbon to the current collector allows to reduce the total amount of carbon in the composite cathode, thereby enhancing the specific energy density of the battery.

Keywords: carbon nanotubes; Li-ion battery; lithium iron phosphate; current collector; specific capacity.

ВЛИЯНИЕ ЙОДИРОВАНИЯ ГРАФЕНА НА СТЕПЕНЬ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ

Яцишин Николай Юрьевич*

аспирант
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов

Зайцев Игорь Анатольевич

аспирант
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов

Попов Андрей Иванович

к.п.н., доцент
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов

Ягубов Виктор Сахибович

с.н.с.
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов

Блохин Александр Николаевич

к.т.н., доцент
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов

Аль-Халиди Мустафа Тамер Али

аспирант
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: inikola1997@mail.ru

Nikolay Yashchishin*

Graduate student,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Igor Zaytsev

Graduate student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Andrey Popov

PhD in pedagogy, Associate
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Victor Yagubov

Senior researcher
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Alexander Blokhin

PhD in engineering, Associate Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Al'-Halidi Mustafa Tamer Ali

Graduate student
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: inikola1997@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе рассматривается методика исследования степени отверждения эпоксидных образцов с использованием графена, обработанного йодом. Суть метода заключается в изучении измельченного материала и растворении материала, у которого в ходе реакции процесс отверждения не закончился.

Ключевые слова: «Таунит-ГМ»; степень отверждения; полимер; отвердитель; образец.

Альтернатива использования графена и углеродного наноматериала в целом, на сегодняшний день выглядит впечатляюще. Данный материал не только очень прочный, но и устойчивый к износу. Применяя и добавляя небольшое ко-

личество УНМ, можно улучшить не только механические, но и электропроводящие характеристики.

Исследовано влияние нативных и йодированных УНТ «Таунит-ГМ» на степень отверждения эпоксидно-диановой смолы марки «BFE–170» с ускорителем полимеризации аминного типа, используемого в качестве отвердителя марки «УП606/2». Степень отверждения готовых образцов определяли экстракцией остаточных мономеров и низкомолекулярных соединений из измельчённого полимера ацетоном.

Навеску (1,0000 г) измельченного материала заливают 20 мл ацетона и экстрагируют в течение 24 ч. По истечении времени экстрагирования оставшийся ацетон сливается, материал промывается ацетоном (20 мл) и высушивается при температуре 80 °С. Перед взвешиванием образец высушивается в сушильном шкафу до стабилизации массы. После чего высушенный остаток взвешивают с точностью до 0,0001 г. Изменение массы рассчитывают по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_{\text{н}} - m_{\text{к}}}{m_{\text{н}}} \times 100\%,$$

где $m_{\text{н}}$ и $m_{\text{к}}$ – начальная и конечная масса навески.

Степень отверждения рассчитывается по формуле: $X = 100 - \Delta m$.

Исходя из полученных данных, можно судить о влиянии добавок на степени отверждения эпоксидной смолы с добавками «Таунит-ГМ» + йод разных концентраций, учитывая, что чистая смола имеет степень отверждения порядка 98 %.

В нашем эксперименте мы исследовали:

- 1) эпоксидная смола + «Таунит-ГМ» – 1,5 % I (рис. 1);
- 2) эпоксидная смола + «Таунит-ГМ» – 3 % I (рис. 2).

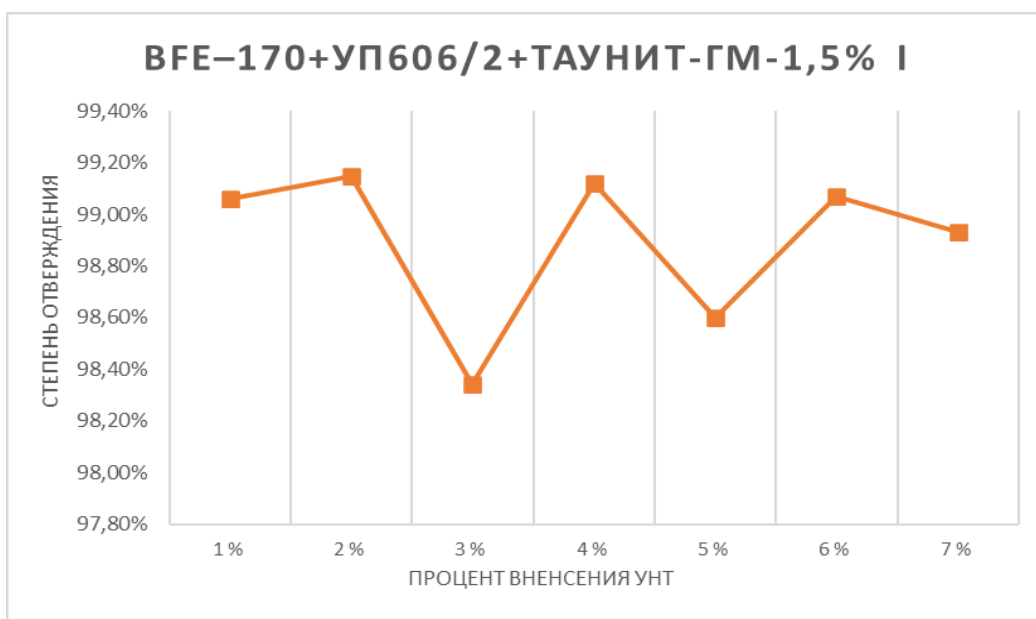


Рис. 1. Влияние концентрации УНТ «Таунит-ГМ», обработанных йодом (1,5 %) на степень отверждения эпоксидной смолы ВФЕ-170 с отвердителем УП606/2

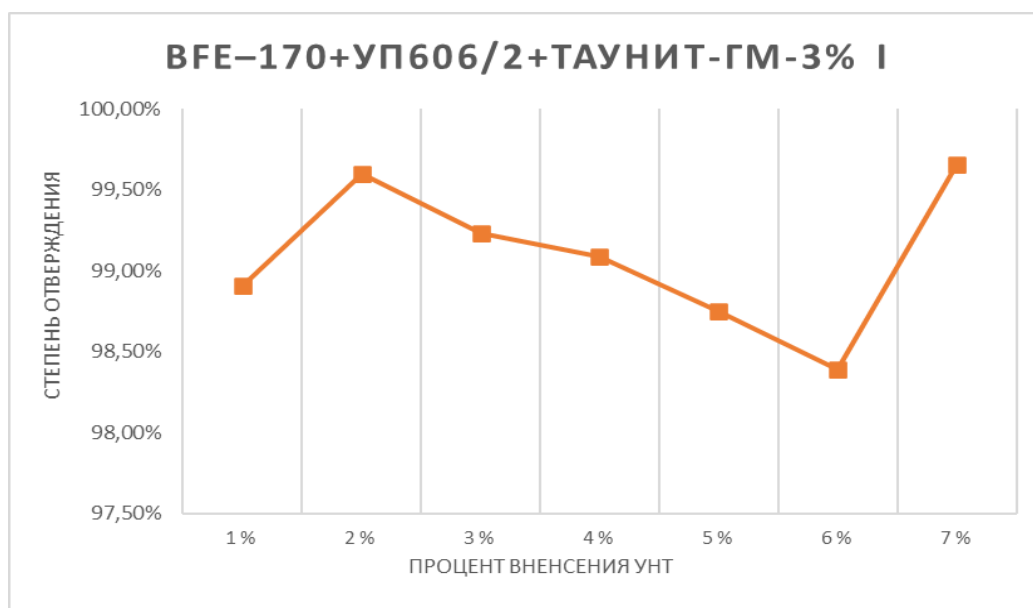


Рис. 2. Влияние концентрации УНТ «Таунит-ГМ», обработанных йодом (3 %) на степень отверждения эпоксидной смолы ВФЕ-170 с отвердителем УП606/2.

Нативные УНТ «Таунит-ГМ» практически не влияют на степень отверждения, которая составляет около 98 % как в чистом полимере, так и в наполненном. Однако, УНТ «Таунит-ГМ» после обработки йодом в среднем на про-

цент увеличивают степень отверждения, что должно положительно сказаться на прочностных характеристиках.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19121.*

INFLUENCE OF GRAPHENE IODIZATION ON THE DEGREE OF CURING OF THE EPOXY MATRIX

ABSTRACT

The paper considers a technique for studying the degree of curing of epoxy samples using carbon nanotubes treated with iodine. The essence of the method is to study the crushed material and dissolve the material in which the curing process did not end during the reaction.

Keywords: «Тауните-GM»; degree of curing; polymer; hardener; carbon nanotubes; sample.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ LI-AL-C-O

Жеребцов Иван Сергеевич* <i>аспирант, ведущий инженер БИЦМ БФУ им. И. Канта Россия, Калининград</i>	Ivan Zherebtsov* <i>graduate student, leading engineer of BEC IK BFU Kaliningrad, Russia</i>
Савин Валерий Васильевич <i>д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией БФУ им. И. Канта Россия, Калининград</i>	Valeriy Savin <i>Doctor of Physics and Mathematics, professor Head of the Laboratory of the IK BFU Kaliningrad, Russia</i>
Чайка Виктория Афанасьевна <i>к.т.н., доцент, ст. научный сотрудник ООО «Сура ЛТД» Украина, Днепр</i>	Viktoriia Chaika <i>Cand. of Tech. Sc., Associate Professor senior Researcher of LLC «Sura LTD» Dnipro, Ukraine</i>
Сериков Сергей Владимирович <i>д.т.н., профессор, генеральный директор ООО «Сура ЛТД» Украина, Днепр</i>	Sergey Serikov <i>Dc. of Tech. Sc., Professor General Director of LLC «Sura LTD» Dnipro, Ukraine</i>
<i>*Автор-корреспондент (участник): E-mail: zheredcov@mail.ru</i>	<i>*Corresponding (participant) author: E-mail: zheredcov@mail.ru</i>

АННОТАЦИЯ

Нанокompозитные материалы с разнообразными физико-химическими свойствами приобретают все большую популярность. Одним из перспективных направлений их применения является преломляющая рентгеновская оптика для источников нового поколения. Синтез нанокompозитных материалов с повышенной терморadiационной стойкостью и распределением средней электронной плотности, обеспечивающей требуемые параметры рассеяния рентгеновского излучения, является весьма актуальной и практически значимой задачей. В работе предложена технология получения легированных углеродных композиционных материалов из графита марки МПГ-7 путем длительной механохимической обработки в шаровых мельницах.

Ключевые слова: механохимический синтез; нанокompозит; рентгеновское излучение.

В работе рассматривалась возможность получения нанокompозитов на основе графита путем длительной обработки в шаровых мельницах шихтовой по-

рошковой смеси в составе (вес. %): 10 % графита марки МПГ-7, 45 % Li_2CO_3 и 45 % $\text{Al}(\text{OH})_3$. Обработка велась в высокоэнергетической шаровой мельнице E_{max} (Retch Technology, Hamburg, Germany) и планетарной мельнице РМ-100 (Retch Technology, Hamburg, Germany) со стальной и агатовой гарнитурой. Продолжительность обработки достигала 24 часов. Для получения заданных структур применялась остановка процесса на фиксированное время. Оптимальные результаты были получены при остановке каждые 4 часа.

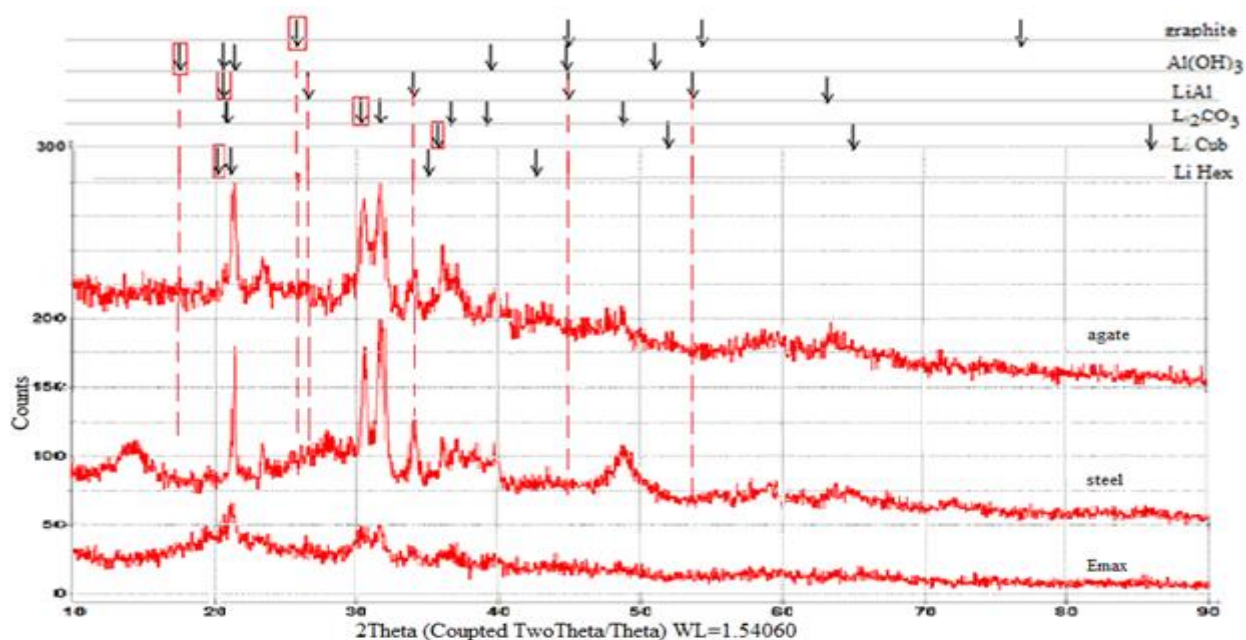


Рис. 1. Дифрактограммы порошковых образцов легированных литием и алюминием.

Как показывают рентгеновские исследования (ДРОН-3М, $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение), на дифрактограммах порошков наблюдается ослабление и уширение дифракционных максимумов графита подобно дифракции от аморфного материала (рис. 1), особенно после обработки в высокоэнергетической вибрационной мельнице E_{max} . После обработки в шаровой планетарной мельнице типа РМ-100 со стальной и агатовой гарнитурой на дифрактограммах обнаруживаются максимумы, присущие β -фазе (ОЦК, структурный тип NaTl) [1], которая на равновесной диаграмме состояния системы Al-Li существует в широком диапазоне концентраций (до 10 ат.-% при 600°C и несколько ат. % при комнатной температуре). Фаза плавится конгруэнтно вблизи 700°C . Соответственно,

при комнатной температуре в различных образцах в зависимости от состава и состояния фазы ее период решетки может меняться $a = 0,637 \dots 0,638$ нм [2]. Обращает на себя внимание, что температура плавления β -фазы выше температуры плавления чистого AL более чем на 20 °С. При этом в ее составе содержится до 50 ат. % Li (атомарный номер 3, атомная масса 6,97). Последний фактор существенно понижает среднее атомарное поглощение (рассеяние) рентгеновского излучения образцом из такого сплава, так как оно пропорционально величине Z^2 , где Z – средневзвешенный атомный номер элемента в сплаве [3].

В работе из МХС порошков методом гидравлического прессования были изготовлены компакты в виде таблеток диаметром $10,0 \pm 0,1$ мм и толщиной $1,5 \pm 0,5$ мм (в зависимости от количества синтезированного порошка). Рентгенографически на УНУ (уникальная научная установка) «Научно-образовательный многофункциональный комплекс подготовки и проведения синхротронных исследований» («Synchrotron Like») с применением рентгеновского источника на жидком аноде (Excillum MetalJet D2, производитель Excillum AB, Swedish corporation) были исследованы свойства поглощения (пропускания) синтезированного материала (таблетки). Спектр материала после обработки в Емах совпадает со спектром материала после обработки в РМ-100 со стальной гарнитурой.

Поглощающие свойства таблеток были рассчитаны для ослабления интенсивности излучения $Ga_{K\alpha 1}$ и приведены в табл. 1.

Для исследуемой смеси были рассчитана средневзвешенная атомарная масса сплава (таблетки) ≈ 16 а.е. Это значение очень близкое к значению химического элемента кислорода 15.999 а.е.

Согласно данным источника [4] массовый коэффициент поглощения кислорода $(\mu/\rho) = 11,5$ см²/г для $\lambda_{\alpha_{cp}}(Cu) = 1,54178$ Å, $\mu/\rho = 1,24$ см²/г для $\lambda_{\alpha_{cp}}(Mo) = 0,71069$ Å. В перерасчете на $\lambda_{\alpha_{cp}}(Ga) = 1,34377$ Å получаем $\mu/\rho = 7,50$ см²/г. Это меньше экспериментальных значений $\mu/\rho_{\max} = 9,457$ см²/г, $\mu/\rho_{\text{сталь}} = 10,086$ см²/г и $\mu/\rho_{\text{агат}} = 9,257$ см²/г.

Табл. 1. Характеристики материала после МХС, легированного литием и алюминием.

Характеристики	Обработка в E_{max}	Обработка в РМ-100 со стальной гарнитурой	Обработка в РМ-100 с агатовой гарнитурой
Поглощение, $1-I/I_0, \pm 0,005$	0,949	0,946	0,929
Плотность, $\pm 0,01$ г/см ³	1,94	2,00	1,91
Показатель поглощения $k, \pm 0,01, 1/см$	18,35	20,17	17,68
Массовый коэффициент ослабления $\mu/\rho, \pm 0,01, см^2/г$	9,45	10,09	9,26

Для оценки средневзвешенной атомной массы примесных элементов оценит суммарную атомную массу загрузки, соответствующую экспериментальным значениям. Воспользуемся таблицей и двойной корреляцией. Получим для экспериментальных значений $\mu/\rho_{max} = 9,457 \text{ см}^2/г$, $\mu/\rho_{сталь} = 10,086 \text{ см}^2/г$ и $\mu/\rho_{агат} = 9,257 \text{ см}^2/г$ соответствующие средневзвешенные атомные веса 17,228; 17,102; 17,623 а.е.

Теоретический компьютерный расчет с использованием специальной программы и базы данных [5], дает поглотительную способность для графита, соответствующую полученной экспериментальной плотности порядка 45 – 50 %, что почти в 2 раза меньше полученного в работе значения.

Методом механохимической (МХО) обработки смесей на основе графита с добавками веществ содержащих атомы Al, Li и кислород, удалось синтезировать порошковый материал, содержащий β -фазу системы Li-Al. Полученный наноклекомпозиционный материал обладает рассеивающими/поглощающими свойствами рентгеновского излучения (с длиной волны характерной для Га-источника), превосходящими (по поглощению) аналогичные свойства образцов из графита.

Список литературы

1. Новые тенденции в использовании алюминатов лития (обзор) / А.Н. Кропачев, И.С. Калабский, А.А. Абдухамитулы // Технология металлов, 2019. № 8. С. 2-8.
2. Структура и свойства металлов и сплавов. (Справочник) / О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль // Киев: Наукова Думка, 1986. С. 170-171.
3. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов // М.: Металлургия, 1982. 632 с.
4. Рентгенографический и электронно-микроскопический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев // М.: МИСиС, 1994. С.304-308.
5. X-Ray Interactions With Matter // http://henke.lbl.gov/optical_constants/

X-RAY STUDIES OF NANOCOMPOSITES OF THE LI-AL-C-O SYSTEM

ABSTRACT

Nanocomposite materials with various physical and chemical properties are becoming increasingly popular. One of the promising areas of their application is refractive X-ray optics for new generation sources. The synthesis of nano-carbon composite materials with increased thermal radiation resistance and an average electron density distribution that provides the required X-ray scattering parameters is a very urgent task. The paper proposes a technology for obtaining alloyed carbon composite materials from graphite of the MPG-7 brand by long-term mechanochemical processing in ball mills.

Keywords: mechanochemical synthesis; nanocarbon composite; X-ray radiation.

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ВОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ГИБРИДНЫМ МАТЕРИАЛОМ СОСТАВА
ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ**

Возняковский Алексей Александрович*

*к.х.н., младший научный сотрудник,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург*

Возняковский Александр Петрович

*д.х.н., заведующий сектором,
ФГУП "НИИСК",
Россия, г. Санкт-Петербург*

Калашникова Екатерина Игоревна

*магистр, и.о. м.н.с.,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург*

Кидалов Сергей Викторович

*к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург*

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: alexey_inform@mail.ru

Aleksei Vozniakovskii*

*PhD in Chemistry, research assistant,
Ioffe Institute Russian Academy of Sciences,
Saint Petersburg, Russia*

Alexander Vozniakovskii

*Doctor of Chemical Sciences, sector manager,
FSUE "NIISK",
Saint Petersburg, Russia*

Ekaterina Kalashnikova

*master student, research assistant,
Ioffe Institute Russian Academy of Sciences,
Saint Petersburg, Russia*

Sergey Kidalov

*PhD in Physics and Mathematics,
Senior Researcher,
Ioffe Institute Russian Academy of Sciences,
Saint Petersburg, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: alexey_inform@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Установлено, что используя гибридный материал состава детонационный наноалмаз-углеродные нанотрубки в качестве добавок, возможно получение устойчивых наножидкостей на основе воды без использования ПАВ. Было показано, что при максимальной концентрации гибридного материала, которая составила 0,5 масс. % для воды возможно получить рост теплопроводности при 50 °С до 2 раз без изменения вязкости.

Ключевые слова: наножидкости; гибридный материал; детонационный наноалмаз; углеродные нанотрубки; теплопроводность; вязкость.

Вода уже давно используется в различных областях техники в качестве теплоносителя в охлаждающих системах. Причиной этому служат как превосходные теплофизические свойства (так, теплопроводность воды при 50 °С со-

ставляет $0,648 \text{ Вт}/(\text{м}^*\text{К})$, а её теплоемкость $4180 \text{ Дж}/(\text{кг}^*\text{К})$), так и низкая вязкость, которая составляет $550 \text{ мПа}^*\text{с}$. Однако, с развитием техники, объемы тепла, которые необходимо отводить, все увеличиваются, что приводит к необходимости увеличения размеров системы охлаждения.

Одним из наиболее перспективных путей решения данной проблемы считается создание т.н. наножидкостей, которые представляют из себя устойчивые суспензии различных материалов. В качестве добавок активно используются углеродные наноматериалы, такие как детонационные наноалмазы (ДНА) и углеродные нанотрубки (УНТ). Интерес к этим материалам обусловлен в первую очередь их высокими теплофизическими свойствами. Так, теплопроводность ДНА оценивается в $2000 \text{ Вт}/(\text{м}^*\text{К})$, а теплопроводность УНТ оценивается до $5000 \text{ Вт}/(\text{м}^*\text{К})$. Однако, эти материалы обладают и своими недостатками. Например, УНТ сложно диспергируются в жидкостях без использования ПАВ, кроме того, и УНТ, и ДНА склонны к образованию агрегатов. Для устранения данных проблем, а также с целью получения синергетического эффекта исследователи активно пытаются синтезировать гибридные материалы состава ДНА-УНТ, однако, в большинстве случаев такие материалы представляют из себя обычные механические смеси.

В данной работе представлены результаты исследования влияния гибридного материала состава ДНА-УНТ, где УНТ синтезированы на поверхности агрегатов ДНА, на вязкость и теплопроводность воды.

Многостенные УНТ были синтезированы на поверхности агрегатов коммерческого ДНА (производства СКТБ “Технолог”, Россия) методом CCVD. Массовая доля УНТ составила 30 масс. %. Подробно методика синтеза описана в [1].

Синтез наножидкостей осуществлялся путем ультразвуковой обработки жидкости с гибридным материалом при температуре $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут. Методика приготовления наножидкостей показана на рис. 1.

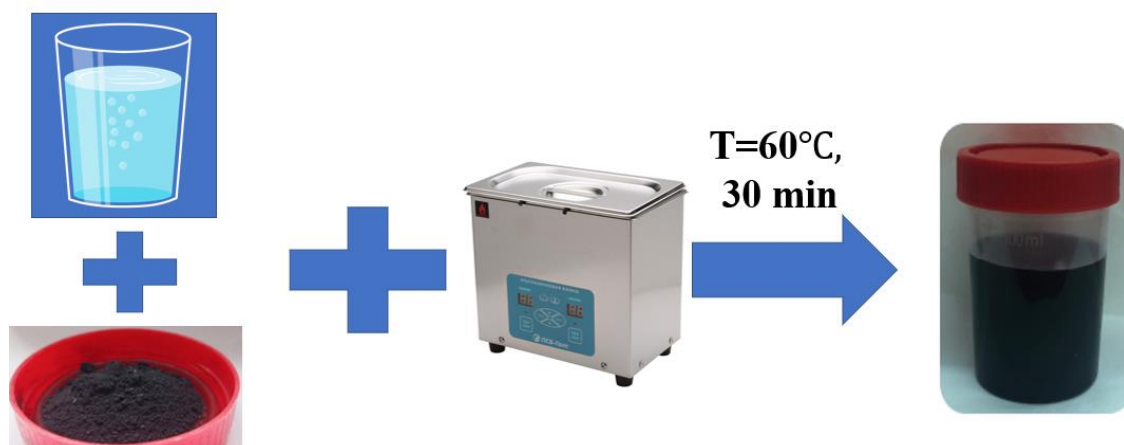


Рис. 1. методика приготовления наножидкостей на основе воды с гибридным материалом состава ДНА-УНТ.

Используемая методика позволила получить устойчивые наножидкости без использования ПАВ со средним размером частиц в 50 – 60 нм (рис. 2).

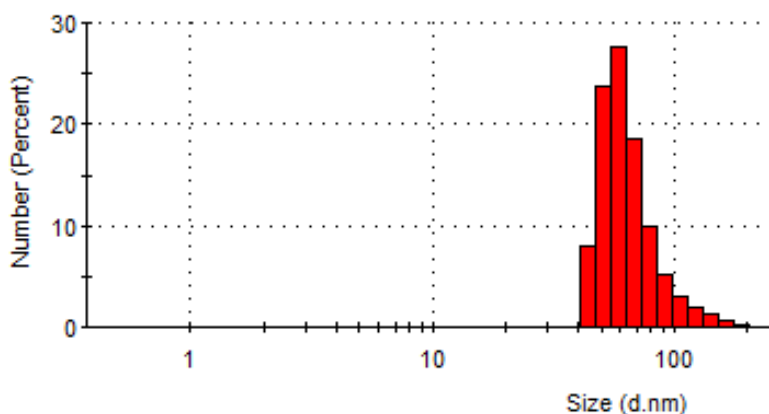
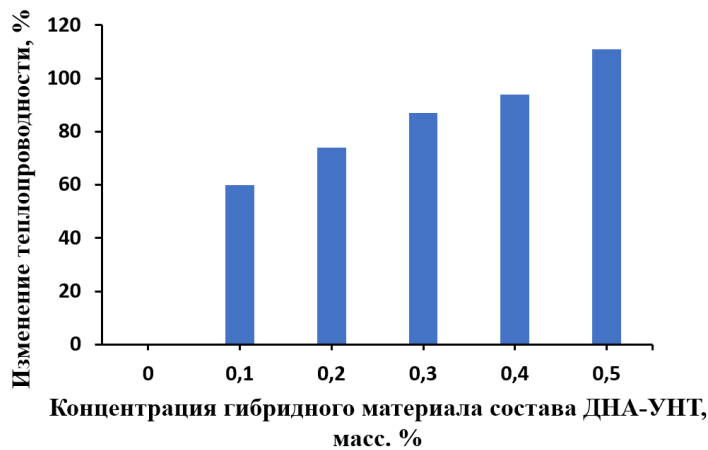
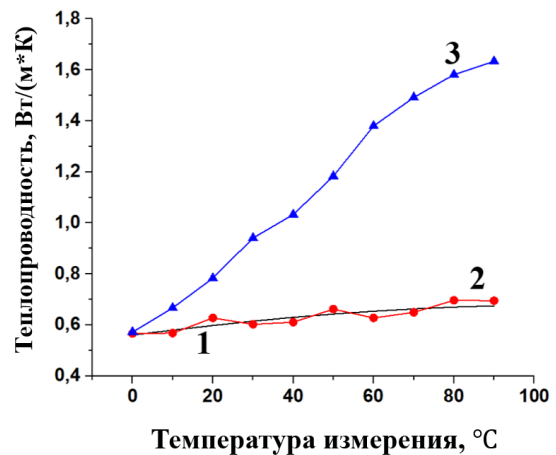


Рис. 2. Размер частиц гибридного материала состава ДНА-УНТ в наножидкости на основе воды (0,5 масс. %).

На рис. 3 представлены результаты измерения теплопроводности полученных наножидкостей.



а



б

Рис. 3. Теплофизические свойства наножидкости на основе воды, модифицированной гибридным материалом ДНА-УНТ. а – зависимость теплопроводности наножидкости от концентрации гибридного материала (при 50 °С); б - зависимость теплопроводности наножидкости от температуры измерения где 1 – теплопроводность воды (справочные данные), 2 - теплопроводность воды (экспериментальные данные), 3 – теплопроводность наножидкости с 0,5 масс. % гибридного материала.

Как видно из рис. 3 введение гибридного материала позволило повысить теплопроводность наножидкости при 50 °С (средняя рабочая температура охлаждающей жидкости) до 2 раз. За счет своих характеристик, а также за счет отсутствия необходимости использования ПАВ данные наножидкости показывают перспективность использования гибридных углеродных наноматериалов при создании эффективных охлаждающих жидкостей.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ в рамках научного проекта № 20-58-00056.*

Список литературы

1. Powder hybrid nanomaterial: Detonation nanodiamonds–Carbon nanotubes and its stable reversible water nanofluids / A. A. Vozniakovskii, T.S. Kol'tsova,

A.P. Voznyakovskii, A.L. Kumskov, S.V. Kidalov // Journal of colloid and interface science, 2020, Vol. 565, pp. 305-314.

**THERMAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF WATER-BASED
NANOFLUIDS, MODIFIED WITH A HYBRID MATERIAL DETONATION
NANODIAMOND-CARBON NANOTUBES**

ABSTRACT

It has been established that using a hybrid material detonation nanodiamond-carbon nanotube as additives, it is possible to obtain stable nanofluids based on water without using a surfactant. It was shown that at the maximum concentration of the hybrid material, which was 0,5 wt. % for water, it is possible to obtain an increase in thermal conductivity at 50 °C up to 2 times without changing the viscosity.

Keywords: nanofluids; hybrid material; detonation nanodiamond; carbon nanotubes; thermal conductivity; viscosity.

МНОГОЭМИТТЕРНЫЕ КАТОДНО-МОДУЛЯТОРНЫЕ УЗЛЫ

*Шапошников Сергей Сергеевич**

аспирант,

*Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),*

Россия, г. Москва

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: sergey.shaposhnikov@phystech.edu

*Sergey Shaposhnikov**

Post-graduate student,

*Moscow Institute of Physics and Technology
(National Research University),*

Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: sergey.shaposhnikov@phystech.edu

АННОТАЦИЯ

Рассмотрено решение проблемы создания альтернативы существующим источникам света, состоящее в разработке экологически безопасных энергосберегающих катодолюминисцентных источников света нового поколения, основанных на свечении люминофора под действием электронов, полученных при автоэлектронной эмиссии с автокатода с большим количеством эмиссионных центров. Для создания катодолюминисцентных источников света предложено использовать автоэмиссионный многоэмиттерный катод, включающий ряд отдельных катодов из полиакрилонитрильных углеродных волокон, расположенных на одной общей плоской поверхности. Обоснована техническая возможность использования данных многолучевых электронных пушек в катодолюминисцентных лампах.

Ключевые слова: Автоэлектронная эмиссия; автокатоды; многоэмиттерный катод.

В настоящее время актуально создание стабильных катодов, способных длительное время работать в условиях высокого вакуума ($10^{-6} - 10^{-7}$ мм рт. ст.). Преимущества автоэлектронных катодов по сравнению с другими источниками свободных электронов известны: отсутствие накала, высокая плотность тока автоэмиссии, устойчивость к колебаниям температуры, малая чувствительность к внешней радиации, безинерционность, экспоненциально высокая крутизна вольт-амперных характеристик.

Автоэлектронная эмиссия чувствительна к изменению геометрии катода и состоянию его поверхности, что представляет собой основную трудность при создании стабильных автоэлектронных катодов. Работа автокатада в приборе сопровождается катодным распылением материала, изменением формы эмиттирующей поверхности, изменением количества и расположения микровыступов, изменением работы выхода электронов, разогревом катода, механическим напряжением. Эти эффекты могут вызвать ухудшение основных параметров автокатада и конкретного электронного прибора.

Таким образом, материалы автокатодов, предназначенных для работ в условиях высокого технического вакуума, должны обладать специфической совокупностью свойств, таких, как низкие и стабильные значения работы выхода электронов и коэффициента катодного распыления, а также высокие значения механической прочности, электро- и теплопроводности. Кроме того, оптимальная электронно-оптическая система с автокатодом должна обладать максимальным токопрохождением через управляющий электрод, минимизированными управляющими напряжениями, миниатюрными размерами и сфокусированным электронным потоком на выходе.

Исследования углеродных материалов показали их перспективность, в частности, предложено использовать полиакрилонитрильные углеродные волокна. Данный тип автокатодов получил широкое распространение благодаря наличию фибрильной структуры углеродного волокна. Эмиссионными центрами у такого вида автокатада являются многочисленные микровыступы, образованные выходящими на торцевую поверхность волокна фибриллами и их совокупностями. При работе разрушение отдельных микровыступов не приводит к существенному изменению эмиссионного тока, так как среднее число микровыступов остаётся постоянным. Это определяет высокую стабильность эмиссионного тока и большой срок службы данных катодов в условиях технического вакуума.

При расчете вольт-амперной характеристики простая теория Фаулера-Нордгейма слабо применима для многоэмиттерных систем. Поэтому для более

точного выражения тока автоэмиссии рекомендуется использовать теорию Мерфи-Гуда. Для аппаратной реализации методики испытаний используется стенд с цифровым осциллографом, благодаря которому данные передаются в компьютер, где можно проводить их дальнейшую обработку.

Эмиссионные параметры катода стабилизируются при тренировке методом увеличения токовой нагрузки, после которой исследуемые автоэмиссионные катоды практически не подвержены деградации. Формовка заключалась в работе катода при постоянном токе 100 мкА в течение 5 часов. Для придания пучку волокон формы, уменьшающей влияние электростатических сил, отклоняющих периферийные волокна пучка, необходимо использовать плазмохимический метод травления пучка углеродных волокон коронным разрядом на воздухе.

Катодно-модуляторный узел состоит из следующих элементов: штампованного цилиндра модулятора, катода из остеклованного пучка углеродных волокон и обечайки заднего контакта. Надежность и ресурс работы многоэмиттерных катодов определяется ресурсом работы отдельных его эмиттеров. Первоначально эмиттеры имеют одинаковый вид цилиндров с торцевой поверхностью, образованной в результате скола волокна в направлении, перпендикулярном его оси, с расположенными на этой плоскости микровыступами порядка 0,01 – 0,1 мкм. После длительной бомбардировки ионами остаточного газа в результате катодного распыления происходит нарушение боковой и торцевой поверхности волокна в виде большого количества углублений порядка 0,5 мкм, появляется размывание кромки и заострение волокна. В дальнейшей работе происходит интенсивное развитие микрорельефа поверхности автокатодов и поверхность достигает некоторой равновесной конфигурации, наиболее устойчивой к бомбардировке и воздействию внешнего поля. Эта конфигурация близка к сферической с равномерным распределением микровыступов по поверхности.

По результатам исследования подтверждена гипотеза о том, что многоэмиттерная система из пучков полиакрилонитрильных углеродных волокон является перспективным материалом для автоэмиссионного катода. Необходи-

мо отметить, что автоэмиссионный ток формируется одновременно многочисленными нановыступами на поверхности волокон пучка.

Существенную роль в нестабильности рабочих напряжений и распределения плотности автоэмиссионного тока играет отклонение периферийных волокон в пучке под действием электростатических сил. Проблемы распыления материала и изменения формы эмиттирующей поверхности решает обработка коронным разрядом. Проблему стабильности эмиссии решает токовая тренировка.

Простота конструкции и дешевизна элементной базы катодно-модуляторного узла повышают вероятность коммерческого успеха при создании таких излучателей.

Список литературы

1. Егоров Н.В., Шешин Е.П. Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы: учебник-монография. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 508 с.
2. Шешин Е.П., Колодяжный А.Ю. Исследование автоэмиссионных свойств массивов радиально-ориентированных массивов многослойных нанотрубок // Нано- и микросистемная техника. - 2014. - № 10. - С. 7.
3. Каданцева А.И., Тверской В.А. Углеродные волокна: учебное пособие. М.: МИТХТим. М.В. Ломоносова, 2008. 47 с.
4. Бугаев А.С., В.Б. Киреев, Е.П. Шешин, Колодяжный А.Ю. Катодолюминесцентные источники света (современное состояние и перспективы) // Успехи физических наук. - 2015. - Т. 185. - № 8. - С. 853-883.
5. Baturin A.S., Eskin I.N., Trufanov A.I. Electron gun with field emission cathode of carbon fiber bundle. J. Vac. Sci. Technol. 2003. Vol. 21, no 1, pp. 354–357.

MULTI-EMITTER CATHODE-MODULATOR UNITS

ABSTRACT

The solution to the problem of creating an alternative to existing light sources is considered, consisting in the development of environmentally friendly energy-saving cathodoluminescent light sources of a new generation based on the glow of a phosphor under the action of electrons obtained by field emission from an autocathode with a large number of emission centers. To create cathodoluminescent light sources, it is proposed to use a field-emission multi-emitter cathode, which includes a number of separate cathodes made of polyacrylonitrile carbon fibers located on one common flat surface. The technical feasibility of using these multibeam electron guns in cathodoluminescent lamps has been substantiated.

Keywords: autoelectronic emission; autocathodes; multi-emitter cathode.

ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИТА АЛЮМИНИЯ С ГИБРИДНЫМ МАТЕРИАЛОМ СОСТАВА ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ / МАЛОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН

*Подложнюк Никита Денисович**
магистрант 2 курса кафедры
теоретических основ материаловедения,
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет),
Россия, г. Санкт-Петербург

Возняковский Алексей Александрович
м.н.с.,

Физико-технический институт
имени А. Ф. Иоффе РАН,
Россия, г. Санкт-Петербург

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: podloznuknikita@gmail.com

*Nikita Podlozhnyuk**
undergraduate student of the Department of
Theoretical Foundations of Materials Science,
Saint Petersburg State Technological Institute
(Technical University),
St. Petersburg, Russia

Aleksei Vozniakovskii
researcher,
Ioffe Physico-Technical Institute of the Russian
Academy of Sciences,
St. Petersburg, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: podloznuknikita@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Гибридный углеродный материал состава детонационный наноалмаз/малослойный графен, синтезированный в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, был впервые испытан в качестве модифицирующей добавки при создании композиционного материала на основе алюминия. Было установлено, что использование гибридного материала позволило повысить твердость композита до 2 раз по сравнению с исходным алюминием, сохранив идентичную исходному алюминию плотность, а также сохранив высокую теплопроводность (200 Вт/(м*К)), масса добавки при этом составляла не более 0,25 масс. %.

Ключевые слова: гибридный материал; малослойный графен; детонационные наноалмазы; композиционные материалы; алюминий; твердость; теплопроводность.

Известно, что введение нанокремнезема в металлы приводит к улучшению их теплофизических свойств, и прочностных показателей. Но их недостатки такие как: склонность к агрегации, неустойчивость в жидких средах, наличие

примесей и т.д., сильно ограничивают возможности их применения, что также отражается на их цене. Таким образом, в нашей работе мы попытались решить проблему агрегации частиц путем синтеза гибридного материала.

Мы получили гибридный материал состава малослойный графен / детонационный наноалмаз (МГ/ДНА) в соотношении 1/1 методом СВС. Гибрид представляет собой графеновые нанопластинки на которых расположены кристаллы наноалмаза (рис. 1). Удельная площадь поверхности гибрида составляет 320 м²/г.

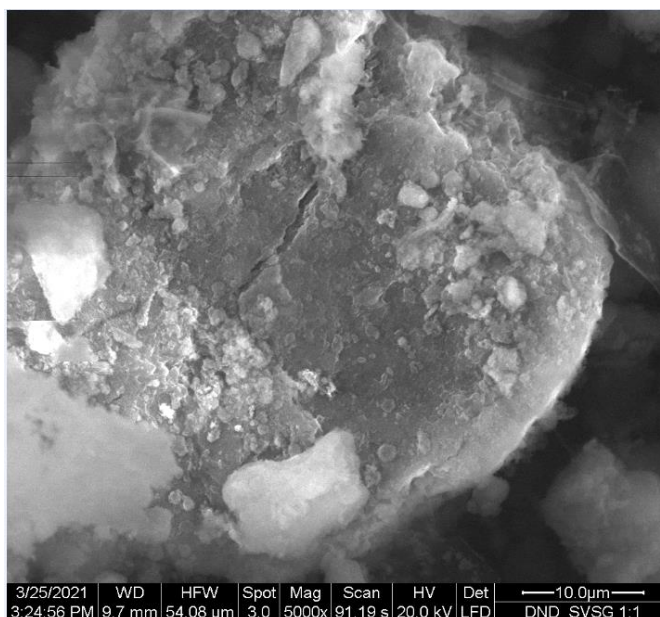


Рис. 1. СЭМ гибридного материала состава МГ/ДНА.

Также на основе синтезированного гибридного материала был получен металлокомпозит с алюминием. Введение гибрида в алюминий привело к росту твердости на 111 % (с 27 до 57 по Бринеллю) (рис. 2, а) при этом теплопроводность полученного композита в сравнении с чистым алюминием уменьшилась всего на 15 % (рис. 2, б). Определено оптимальное время спекания для получения композита от 30 до 60 секунд при давлении в 2 ГПа. Данные показатели были достигнуты при минимальной концентрации добавки равной 0,25 масс. %.

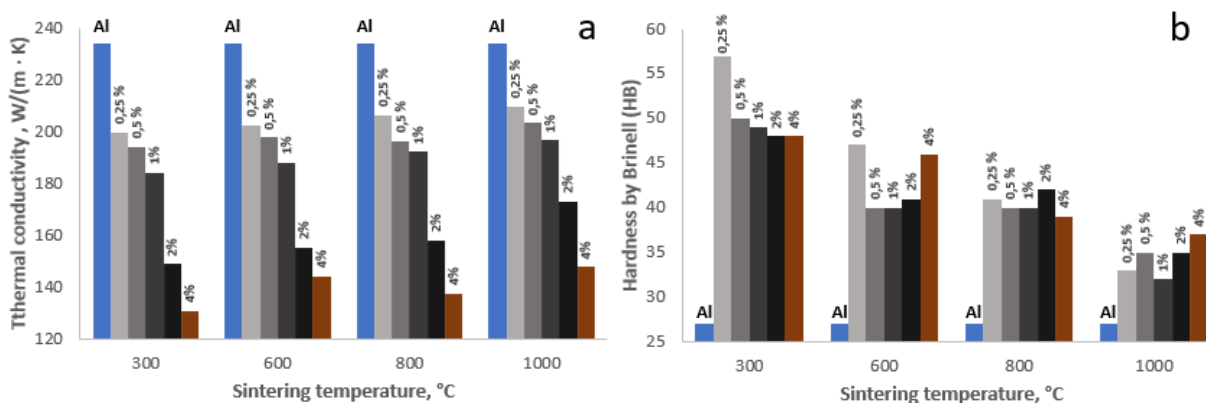


Рис. 2. Зависимость теплопроводности (а) и твердости (б) от температуры спекания композита состава алюминий / гибридный материал.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ в рамках научного проекта №20-58-00056.*

STUDY OF HARDNESS AND THERMAL CONDUCTIVITY OF ALUMINUM COMPOSITE WITH A HYBRID MATERIAL OF DETONATION NANODIAMOND / LOW-LAYER GRAPHENE COMPOSITION

ABSTRACT

A hybrid carbon material of the composition detonation nanodiamond / few-layer graphene, synthesized under the conditions of self-propagating high-temperature synthesis, was first tested as a modifying additive in the creation of a composite material based on aluminum. It was found that the use of a hybrid material made it possible to increase the hardness of the composite up to 2 times compared to the pure aluminum, while maintaining the density identical to the pure aluminum, as well as maintaining high thermal conductivity (200 W/(m·K)), the mass of the additive was no more than 0,25 mass. %.

Keywords: hybrid material; few-layer graphene; detonation nanodiamonds; composite materials; aluminum; hardness; thermal conductivity.

МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОЧВ Г. ТЮМЕНИ ТЯЖЁЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ КАК ЭТАП ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ИХ ОЧИСТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

¹*Шигабаева Гульнара Нургаллаевна**

к.т.н., профессор

²*Якимов Артём Сергеевич*

к.г.н., в.н.с.

¹*Галунин Евгений Валерьевич*

Ph.D., доцент

¹*Курбаш Анна Андреевна*

ассистент

¹*Васькова Оксана Витальевна*

студент

¹*Ратанова Елизавета Николаевна*

студент

¹*ФГАОУ ВО «Тюменский*

государственный университет»,

г. Тюмень, РФ

²*ФГБУН ФИЦ Тюменский научный центр*

СО РАН, г. Тюмень, РФ

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: g.n.shigabaeva@utmn.ru

¹*Gulnara Shigabaeva**

PhD in Engineering, Professor

²*Artem Yakimov*

PhD in Geography, Leading Researcher

¹*Evgeny Galunin*

Ph.D., Associate Professor

¹*Anna Kurbash*

Assistant

¹*Oxana Vaskova*

Bachelor Student

¹*Elizaveta Ratanova*

Bachelor Student

¹*University of Tyumen,*

Tyumen, Russia

²*Tyumen Scientific Centre SB RAS,*

Tyumen, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: g.n.shigabaeva@utmn.ru

АННОТАЦИЯ

Проведён мониторинг почв в пробах, взятых в различных районах г. Тюмени на предмет содержания в них тяжёлых металлов (свинца). Сделаны выводы о степени загрязнённости этих почв. В дальнейшем предполагается для их очистки использовать высокоэффективные наносорбенты (например, графены, мезопористый углерод и наноконкомпозиты на их основе).

Ключевые слова: почва; тяжёлые металлы; свинец; мониторинг загрязнений; углеродные наноматериалы.

Охрана окружающей среды (в том числе, почв) от загрязнения – глобальная экологическая проблема для человечества. В результате градостроительной деятельности почвы подвержены значительному техногенному давлению, которое заключается в дополнительном поступлении различного рода поллютантов. Среди таких веществ особое место занимают тяжелые металлы (ТМ) из-за

высокой распространенности, токсичности и наличия кумулятивного эффекта [1]. Они являются крайне опасными не только для человека, но и для природных и сельскохозяйственных экосистем, поскольку аккумулируются растениями, что создаёт экологическую угрозу в последующей передаче по пищевым цепям [2].

При поступлении ТМ в почву её физико-химические и биологические свойства заметно меняются, приводя к ухудшению плодородия. Содержание ТМ в почвах зависит от окислительно-восстановительных и кислотно-основных характеристик. Как правило, с повышением кислотности почвы увеличивается их подвижность и токсичность [3]. В организм человека ТМ поступают с продуктами питания, наибольший вклад при этом вносят растения, выращиваемые на полях вблизи автомагистралей.

Одним из наиболее токсичных ТМ является свинец. В почву свинец может поступать, например, входя в состав удобрений, с выхлопными газами, а также с выбросами различных промышленных предприятий [4]. Кроме того, он может существовать и в природном состоянии, его содержание зависит от материнских пород; им очень сильно обогащены верхние горизонты. Главными источниками загрязнения почвы свинцом является автомобильный транспорт и цветная металлургия [5]. ПДК свинца в почвах составляет 32 мг/кг [6].

В связи с вышеизложенным, целью данной работы было проведение мониторинга загрязнений почв свинцом в некоторых районах г. Тюмени как этапа, предваряющего проведение сорбционной очистки этих почв с использованием перспективных наноматериалов (графеновые нанопластины, оксид графена, мезопористый углерод и композиты на их основе) производства ООО «Нано-ТехЦентр» (РФ, г. Тамбов). Выбор наноматериалов обосновывается выводами, сделанными авторами работ [7 – 9], в частности, по высокой пористости и удельной площади поверхности при сорбции Pb из водных фаз.

Для достижения заявленной цели предполагалось решить следующие задачи: 1) определить содержание подвижных и кислоторастворимых форм свинца в почвах г. Тюмени по стандартным методикам; 2) сравнить полученные ре-

зультаты со значением, регламентированным нормативным документом (ПДК) и 3) сделать обобщенный вывод о текущем состоянии почв.

Образцы почв были отобраны из 11 районов г. Тюмени. Город расположен в юго-западной части Западно-Сибирской равнины в восточной части Туринской наклонной равнины и характеризуется значительной техногенной нагрузкой со стороны промышленных предприятий, а также автотранспорта, являясь крупным транспортным узлом.

Отбор проб проводился из поверхностного органо-минерального горизонта, с глубины 0 – 10 см, содержащей максимальное количество гумусовых веществ и поглощающий значительную часть пылевых выпадений, содержащих ТМ.

Анализ проб почв на содержание Рb проводился методом атомно-абсорбционной спектроскопии (для подвижных форм Рb – по методике РД 52.18.289-90, для кислоторастворимых форм Рb – по методике РД 52.18.191-89) с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (электротермический и пламенный способ атомизации) ContrAA 700 Analytik Jena™.

Массовую долю определяемого элемента (свинца) в пробе для каждого определения X_i , млн^{-1} , вычислялась по уравнению (1):

$$X_i = \frac{(C_{mi} - C_x) \cdot V \cdot k}{m}, \quad (1)$$

где C_{mi} – массовая концентрация Рb в анализируемом растворе, которая находится по градуировочному графику, мг/дм^3 ; C_x – массовая концентрация Рb в «холостом» растворе, которая находится по градуировочному графику, мг/дм^3 ; V – объем анализируемого раствора; k – коэффициент разбавления (1 – 1000); m – масса навески пробы, г.

Во всех образцах установлено сверхнормативное содержание подвижных и кислоторастворимых форм Рb. Исследования накопления Рb в верхнем почвенном покрове показали, что почвы по уровню содержания Рb характеризуются неоднородностью и прослеживается непосредственная зависимость района отбора пробы относительно техногенной загрязненности.

Таким образом, почвы можно считать загрязненными, поскольку по всем исследуемым образцам зафиксировано повышенное содержание свинца, превышающее в несколько раз значение ПДК (58 – 967 мг/кг).

Следующим этапом работы будет проведение сорбционной очистки данных образцов почв, используя наноматериалы на основе графена, мезопористого углеродов и нанокompозитов.

Список литературы

1. Heavy metals in food crops: health risks, fate, mechanisms and management / P.K. Rai, S.S. Lee, M. Zhang, Y.F. Tsang, K. Kim // Environment International, 2019, Vol. 125, pp. 365-385.
2. Trace elements in soils and plants: 4th ed. / A. Kabata-Pendias, H. Pendias // Boca Raton: CRC Press, 2011. 534 p.
3. Вопросы защиты почв в системе агроландшафта / И.С. Белюченко // Научный журнал КубГАУ. – 2014. - № 95. – С. 1-32.
4. Микроэлементы в почвах и растениях: пер. с англ. / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
5. Influence of road proximity on the concentrations of heavy metals in Korean urban agricultural soils and crops / H.S. Kim, K.-R. Kim, W-II. Kim, G. Owens, K.-H. Kim // Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, Vol. 72. no. 2, pp. 260–268.
6. Геохимическое земледование: учебное пособие для вузов по специальности "География" / В. В. Добровольский. - М.: ВЛАДОС, 2008. - 207 с.
7. Graphene-based nanocomposites for enhanced Pb^{2+} adsorption / A.E. Kucheroва, I.V. Romantsova, A.E. Burakov, N.R. Memetov, M.N. Krasnyansky // Nano Hybrids and Composites, 2017, Vol. 13, p. 323-329.
8. The uptake of Pb(II) metal ion in water using polyhydroquinone/graphene nanocomposite material: Kinetics, thermodynamics and mechanism Studies / I. Ali, A.E. Burakov, A.V. Melezhik, A.V. Babkin, I.V. Burakova, E.A.

Neskoromnaya, E.V. Galunin, A.G. Tkachev // *Advanced Materials & Technologies*, 2019, Vol. 4, pp. 3-12.

9. Adsorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} ions on a novel graphene-containing nanocomposite: An isotherm study / A. Babkin, I. Burakova, A. Burakov, D. Kurnosov, E. Galunin, A. Tkachev, I. Ali // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, Vol. 693, 012045 (pp. 1-10).

HEAVY METAL POLLUTION MONITORING OF TYUMEN CITY SOILS AS A STEP IN THEIR PURIFICATION USING CARBON NANOMATERIALS

ABSTRACT

The monitoring of soils in samples taken in various districts of Tyumen city was carried out to determine heavy metals (lead) contents. Conclusions were drawn about the degree of pollution of these soils. In the future, it is planned to use highly efficient nanosorbents for their purification (*i.e.*, graphenes, mesoporous carbon, and nanocomposites based on them).

Keywords: soil; heavy metals; lead; pollution monitoring; carbon nanomaterials.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ

Бахия Тамуна*

*Химический факультет,
МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва*

Хамизов Руслан Хажсетович

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН,
Россия, г. Москва*

Романчук Анна Юрьевна

*Химический факультет,
МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва*

Калмыков Степан Николаевич

*Химический факультет,
МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: crbakhia@list.ru*

Tamuna Bakhia *

*Department of Chemistry,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Ruslan Khamizov

*Vernadsky Institute of Geochemistry and
Analytical Chemistry of the Russian Academy
of Sciences, Moscow, Russia*

Anna Romanchuk

*Department of Chemistry,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Stepan Kalmykov

*Department of Chemistry,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: crbakhia@list.ru*

АННОТАЦИЯ

Были предложены новые методики синтеза электропроводящих гидрофильных аэрогелей из восстановленного оксида графена и многослойных углеродных нанотрубок, композитных материалов на основе мезопористого графенсодержащего углерода. Полученные материалы были протестированы как электродные материалы для емкостной мембранной деионизации воды.

Ключевые слова: аэрогель; графен; емкостная деионизация; мезопористый углерод; композит.

Метод очистки растворов с применением электросорбции начал привлекать интерес научного мира уже с 1960 – 1970-х годов. Удаление ионов из потока раствора путем приложения электрического потенциала к электродам с большой удельной площадью поверхности было первоначально предложено в качестве метода опреснения воды [1, 2]. Данный метод опреснения воды носит название емкостной деионизации (ЕД). ЕД представляет собой электрохимически управляемый способ удаления растворенных солей адсорбцией на границе

электрод-раствор при приложении напряжения к электродам. Мембранная емкостная деионизация представляет собой модифицированный вариант данного метода путем введения двух ионоселективных мембран [3, 4].

Данный метод на сегодняшний день один из наиболее многообещающих методов опреснения воды, который может конкурировать с самыми экономичными методами, используемыми сегодня, включая технологию обратного осмоса с рекуперацией электрической энергии. Проблема состоит в получении доступных материалов для электродов, обладающих большой пористостью, электропроводностью, гидрофильностью, хорошими механическими свойствами, позволяющими использовать в течение десятков тысяч циклов опреснения-десорбции концентрата. Углеродные мезопористые композиты являются весьма перспективными материалами для реализации новых электрохимических технологий. Графеновые аэрогели являются наиболее перспективными материалами для реализации новых электрохимических технологий, созданием и тестированием которых мы занимаемся в рамках нашей работы.

Радиоактивные вещества могут также загрязнять природные воды. К примеру, воды обогащаются радионуклидами при прохождении через породы, содержащие различные радиоактивные изотопы. Загрязнение грунтовых и морских вод может происходить также в результате внештатной деятельности предприятий ядерной энергетики, различных аварий, таких как на АЭС Фукусима. Электросорбционная очистка может быть использована при решении данных вопросов.

В связи с этим *целью* нашей работы является получение высокопористого электропроводящего и гидрофильного материала для емкостной мембранной деионизации воды.

Наши *задачи*:

- А) отработка всех стадий синтеза аэрогелей на основе углеродных наноматериалов с использованием известных и модифицированных методик;
- Б) разработка методик гидрофилизации полученных материалов;
- В) изучение физико-химических свойств конечных продуктов;

Г) создание на основе полученных материалов пористых электродов и тестирование их для ячеек емкостной мембранной деионизации воды и электро-сорбционной очистки от радиоактивного загрязнения.

Установка для ЕД воды состоит из источника питания, перистальтического насоса (с дополнительными емкостями для жидкости, которую необходимо ввести в ячейку, и для жидкости, которую необходимо вывести), ячейки емкостной мембранной деионизации и кондуктометра для измерения электропроводности раствора на выходе из ячейки (рис. 1). Концентрацию хлоридов натрия и цезия также определяли атомно-эмиссионным методом на капельно-искровом спектрометре с рубидием в качестве внутреннего стандарта. Основные части ячейки представлены на рис. 2.

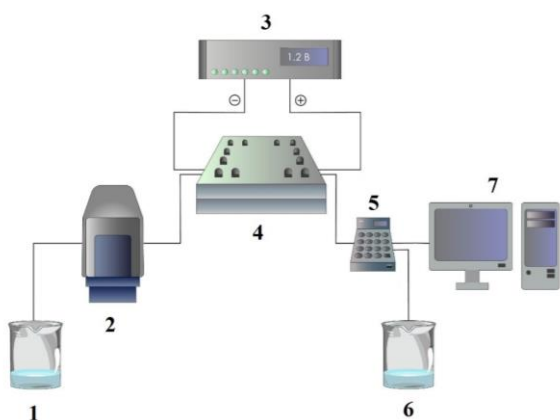


Рис. 1. Установка для емкостной деионизации воды:
1 – загрязнённая вода; 2 – перистальтический насос; 3 – источник питания; 4 – рабочая ячейка; 5 – кондуктометр; 6 – чистая вода; 7 – компьютер.

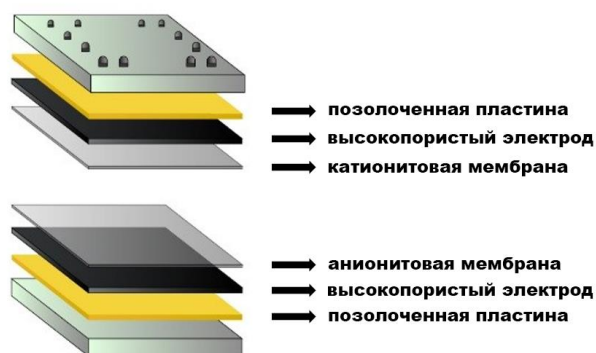


Рис. 2. Схема ячейки для емкостной мембранной деионизации воды

На рис. 3 показаны кривые изменения концентрации хлорида натрия для двух последовательных циклов электро-сорбции-десорбции при расстоянии между электродами – 0,2 см. Процесс емкостной мембранной деионизации является симметричным, полностью обратимым и повторяющимся.

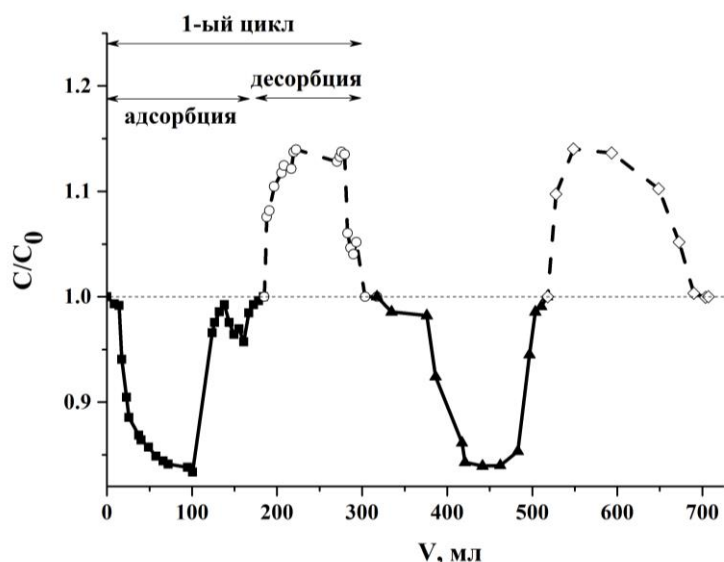


Рис. 3. Изменение концентрации NaCl в зависимости от времени в динамическом режиме: C_0 (NaCl) = 1 г/дм³; $U = 1,2$ В; размеры пористых электродов (см): 3х3х0,5; скорость потока: 0,69 см³/мин; расстояние между электродами: 0,2 см.

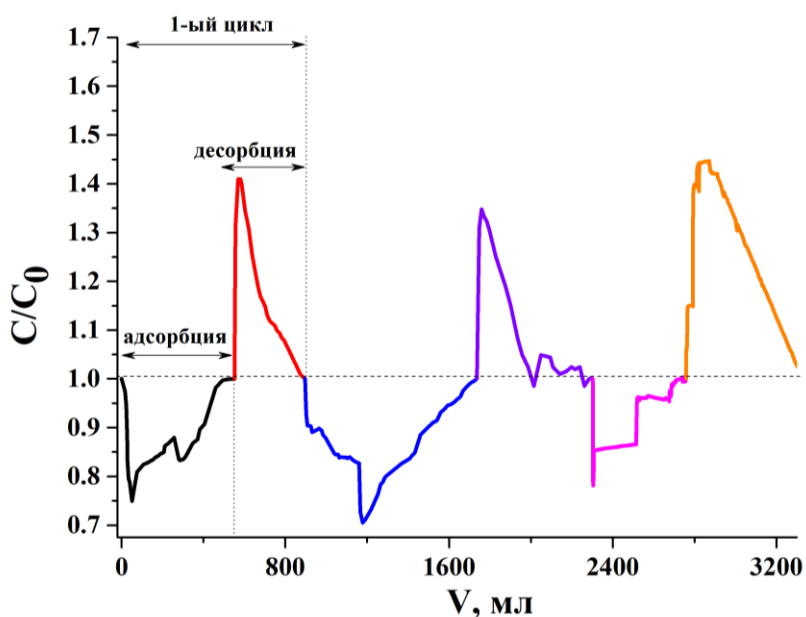


Рис. 4. Три последовательных цикла экспериментов емкостной мембранной деионизации на мезопористых углеродных электродах: $C_0 = 1$ г/дм³; $U = 1,2$ В; электроды (см): 12х3х0,2; расстояние между электродами: 0,3 см; скорость потока: 1,15 см³/мин.

Среднее значение электросорбционной емкости, рассчитанное по экспериментальным данным (см. рис. 4) на единицу массы сухого аэрогеля составляет 25 мг/г, что превышает полученные в ранее опубликованных работах [5, 6].

Предложены новые методы синтеза углеродных аэрогелей углеродных высокопористых композитных аэрогелей, где каркас представлен восстановленным оксидом графена и углеродными нанотрубками. Разработаны простые методики по гидрофилизации синтезированных образцов. Были изготовлены новые электродные материалы для электросорбции, исследованы и испытаны в электрохимических ячейках для мембранной емкостной деионизации. Сверхпористые (более 99 %) углеродные композитные аэрогели с плотностью не более 0,02 г/см³, имеющие жесткую структуру и характеризующиеся хрупкостью образующихся монолитов, не эффективны в процессах емкостной мембранной деионизации. Эластичные аэрогели с более плотной структурой, пористостью до 95 % и плотностью не менее 0,12 г/см³, синтезированные в присутствии поливинилового спирта, имеют относительно высокую электросорбционную емкость по отношению к хлориду натрия, к примеру, если концентрация раствора 1 г/дм³, то емкость материала достигает 25 мг/г (3 мг/см³). Данные аэрогели также демонстрируют хорошую стабильность, что делает их очень перспективными для использования в технологиях емкостной деионизации.

Композитные материалы на основе мезопористого графен-содержащего углерода были также протестированы в качестве электродов для ячеек ЕД. Были получены следующие данные по электросорбционной емкости: 14,6 мг/г (5,3 мг/см³).

Полученные данные демонстрируют перспективность использования углеродных аэрогелей в качестве электродов для установок по емкостной мембранной деионизации и электросорбции радионуклидов.

**Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90169.*

Список литературы

1. Johnson A.M., Newman J. Desalting by means of porous carbon electrodes // Journal of The Electrochemical Society, 1971, Vol. 118, № 3, P. 510-517;
2. Oren Y., Soffer A. Water desalting by means of electrochemical parametric pumping // Journal of Applied Electrochemistry, 1983, Vol. 13, P. 473-487;
3. Li H., Gao Y., Pan L., et al. Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes // Water Research, 2008, Vol. 42, № 20, P. 4923-4928;
4. Kim Y., Choi J. Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane // Separation and Purification Technology, 2010, Vol. 71, № 1, P. 70;
5. Marmanis D., Christoforidis A., Ouzounis K., Dermentzis K. Electrochemical desalination of NaCl solutions by electrosorption on nano-porous carbon aerogel electrodes // Global NEST Journal, 2014, Vol. 16, P. 609-615;
6. Zhuyin S., Qinghan M., Xuotong Z., Rui M., Bing C. Green synthesis of carbon nanotube-graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification // Journal of Materials Chemistry, 2012, Vol. 22, P. 8767-8771.

CARBON MATERIALS FOR WATER DESALINATION BY CAPACITIVE DEIONIZATION

ABSTRACT

New techniques were developed for the synthesis of monolithic highly porous composite aerogels (hydrogels) from reduced graphene oxide and carbon nanotubes, as well as graphene-containing composites based on mesoporous activated carbon. New electrode materials for electrosorption and deionization of water were fabricated. The resulting materials were investigated and tested in electrochemical cells for membrane capacitive deionization (MCDI).

Keywords: aerogel; graphene; capacitive deionization; mesoporous carbon; composite.

АДСОРБЦИЯ КСЕНОНА И КРИПТОНА ИЗ ОБЕДНЕННЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА ЩЕЛЕВИДНЫХ ПЛАНАРНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУРАХ

Фомкин Анатолий Алексеевич*
Д. ф.-м.н., заведующий Лабораторией
Артамонова Светлана Дмитриевна
к.х.н., старший научный сотрудник
Пулин Александр Леонидович
к.х.н., старший научный сотрудник
Школин Андрей Вячеславович
к.х.н., ведущий научный сотрудник
Меньщиков Илья Евгеньевич
к.х.н., старший научный сотрудник

Anatoly Fomkin*
DSc Pch.-Chem, Head of the Laboratory
Svetlana Artamonova
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Aleksandr Pulin
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Andrey Shkolin
PhD in Chemistry, leading scientific researcher
Ilya Men' shchikov
PhD in Chemistry, Senior Researcher,

Институт физической химии и электро-
химии им. А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН)
Россия, г. Москва

IPCE RAS
Moscow, Russia
*Corresponding author: fomkinaa@mail.ru

*Автор-корреспондент: fomkinaa@mail.ru

АННОТАЦИЯ

На основе структуры кристаллического графита разработаны модельные щелевидные микропористые структуры, в которых микропоры образованы путем периодического удаления отдельных слоев гексагонального углерода. С помощью Теории объемного заполнения микропор проведены расчеты адсорбции ксенона и криптона на модельных структурах, в которых микропоры разделены двумя планарными графеновыми слоями. В зависимости от ширины микропор адсорбция ксенона проходит через максимум при 0.7 – 1.0 нм, отвечающий оптимальной пористой структуре. Полученный результат хорошо совпадает со структурно-энергетическими характеристиками промышленного углеродного микропористого адсорбента, используемого для выделения Хе и Кг из газовых смесей.

Ключевые слова: адсорбция, ксенон, криптон, микропоры, графеновые структуры

В компонентном составе природного газа отдельных месторождений России в небольших концентрациях могут присутствовать ценные инертные газы Хе и Кг, которые являются продуктами атомных реакций, происходящих в земной коре. Выделение этих газов, при громадных количествах получаемого природного газа, является актуальной и экономически выгодной задачей. Однако решение этой задачи требует использования микропористых адсорбентов со специфической пористой структурой и химическим состоянием поверхности. Перспективными адсорбентами для решения задачи могут быть углеродные адсорбенты. По литературным данным энергии адсорбции Хе, Кг и основного компонента природного газа метана составляют: Хе ~ 24 кДж/моль, Кг ~ 16 кДж/моль, $\text{CH}_4 \sim 8$ кДж/моль. Соответствующие дифференциальные мольные теплоты адсорбции дополнительно возрастут из-за влияния пористости на адсорбцию.

В работе проведено моделирование адсорбции ксенона и криптона на ряде углеродных адсорбентов с щелевидной микропористой структурой. В качестве модельной структуры использовали кристалл графита, в котором последовательное выгорание слоев гексагонального углерода при активации углеродного адсорбента приводит к образованию щелевидных микропор разной ширины [1]. Исследовали образование микропористой структуры, поры в которой разделены двухслойными планарными графеновыми стенками, как наиболее технологичной пористой структурой. В модели микропор для анализа выбраны структуры с выгоранием последовательно одного из пяти АУ1:5, двух из шести АУ2:6 и так далее до семи выгоревших слоев углерода АУ7:11.

Ограничение количества выгоревших слоев и ширины микропор – не более 3.0 – 3.2 нм, связано с предельным размером микропор по классификации М.М. Дубинина в Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [1]. Структурно-энергетические характеристики (СЭХ) таких адсорбентов, рассчитанных по ТОЗМ, представлены в табл. 1.

Табл. 1. Характеристики пористой структуры модельных адсорбентов с щелевидными микропорами, разделенными двухслойными графеновыми стенками.

Структура	АУ	АУ	АУ	АУ	АУ	АУ	АУ
	1:5	2:6	3:7	4:8	5:9	6:10	7:11
Эффективная ширина микропор X_0 , Å	5.3	8.6	12.0	15.3	18.7	22.0	25.4
Удельный объем микропор W_0 , см ³ ·г ⁻¹	0.35	0.57	0.79	1.01	1.23	1.45	1.67
Характеристическая энергия адсорбции бензола E_0 , кДж·моль ⁻¹	45.5	27.8	20.0	15.7	12.8	10.9	9.5
Характеристическая энергия адсорбции ксенона E_{Xe} , кДж·моль ⁻¹	20.47	12.51	9.00	7.06	5.76	4.90	4.27
Плотность адсорбента с микропорами ρ_{ad} , г·см ⁻³	1.515	1.137	0.909	0.758	0.649	0.568	0.505

Используя СЭХ модельных адсорбентов, рассчитали адсорбцию ксенона и криптона с целью оценки параметров оптимальной пористой структуры адсорбента с максимальной адсорбционной активностью по ксенону в требуемом интервале давлений. Результаты представлены на рис. 1 и табл. 2. Как следует из рис. 1, с ростом давления адсорбция ксенона растет, но еще больший рост проявляется при уменьшении ширины микропор адсорбента, вследствие увеличения энергии адсорбции. Однако, как следует из табл. 1, при этом происходит уменьшение объема микропор, что, в конечном счете, приводит к падению адсорбции. В изобарных условиях адсорбционная активность в зависимости от ширины микропор проходит через максимум при ширине микропор 0.8 – 1.0 нм (рис. 1).

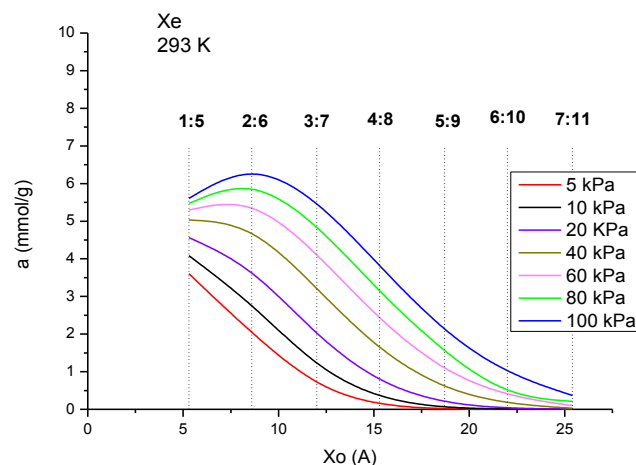


Рис. 1. Зависимость адсорбции Хе на модельных адсорбентах при температуре $T = 293$ К от ширины микропор.

Расчеты адсорбции Кг на модельных структурах табл.1 показывают, что с уменьшением ширины микропор и увеличением характеристической энергии адсорбции Кг растет, но падает с увеличением объема микропор (таблица 2).

Табл. 2. Зависимость адсорбции Кг от давления и эффективной ширины микропор при температуре 293 К.

Структура	W_0 , см ³ /г	X_0 , А	a , ммоль/г							
			P , кПа ($T = 293$ К)							
			1	5	10	20	40	60	80	100
АУ1:5	0.35	5.3	0.79	1.46	2.01	2.67	3.33	3.74	4.05	4.29
АУ 2:6	0.57	8.6	0.02	0.13	0.34	0.66	1.18	1.62	2.00	2.34
АУ 3:7	0.79	12.0			0.01	0.06	0.17	0.31	0.47	0.64
АУ 4:8	1.01	15.3								

Сравнение полученных результатов оценки СЭХ модельных структур и промышленных адсорбентов [2] показали, что наиболее близким адсорбентом для адсорбции Хе и Кг может быть адсорбент СКТ-3С.

**Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 0081-2019-0018.*

Список литературы

1. Адсорбция и пористость. / М.М. Дубинин // М.: Из-во ВАХЗ, 1972.
2. Активные угли России. / В.М. Мухин, В.Н. Клушин, А.В. Тарасов // М.: Metallurgia, 2000.

ADSORPTION OF XENON AND KRYPTON FROM THE LEAN GAS MIXTURES ON SLIT-LIKE PLANAR GRAPHENES STRUCTURES

ABSTRACT

The structure of crystalline graphite was used as a basis to simulate the model slit-like microporous carbon structures, in which micropores were formed by periodically removing individual layers of hexagonal carbon. The Dubinin theory of volume filling of micropores was employed to calculate the adsorption of xenon and krypton on the model structures in which micropores were separated by two planar graphene layers. The value of xenon adsorption plotted as a function of micropore width passed through a maximum at 0.7–1.0 nm, which indicated the optimal porous structure. The results obtained were coincident with the structural and energy characteristics of the industrial microporous carbon adsorbent used to separate Xe and Kr from gas mixtures.

Keywords: adsorption, xenon, krypton, micropores, graphene structures.

СИНТЕЗ ГРАФЕНОВОГО НАНОКОМПОЗИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНОМ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Мкртчян Элина Сааковна* аспирант, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Elina Mkrtchyan* postgraduate student, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Курнос Дмтрий Александрович аспирант, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Dmitry Kurnosov postgraduate student, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Бураков Александр Евгеньевич к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Alexander Burakov Ph.D., Assistant Professor, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Буракова Ирина Владимировна к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Irina Burakova Ph.D., Assistant Professor, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Мележик Александр Васильевич к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Alexander Melezhik Ph.D., Senior Researcher, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Ананьева Оксана Альбертовна, студент, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Oksana Ananyeva, student, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Сухарева Яна Игоревна, студент, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Yana Sukhareva, student, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Ткачев Алексей Григорьевич д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Alexey Tkachev DScEng, Professor, Tambov State Technical University Tambov, Russia
*Автор-корреспондент (участник): E-mail: elina.mkrtchyan@yandex.ru	*Corresponding (participant) author: E-mail: elina.mkrtchyan@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В работе исследован синтез высокоэффективного сорбционного материала – аэрогеля на основе оксида графена, модифицированного хитозаном, полученного с использованием сублимационной обработки для сохранения развитой пористой структуры. Изучена кинетика жидкофазной адсорбции на разработанном материале органических красителей – метиленового синего (МС) и солнеч-

но желтого (СЖ). Установлено, что адсорбционная емкость по МС составила 1998 мг/г, по СЖ – 341 мг/г, эффективное время сорбции – 10 мин.

Ключевые слова: композиционный материал; адсорбент; оксид графена; аэрогель; хитозан; модифицирование; лиофильная обработка.

Проблема загрязнения окружающей среды, в частности, загрязнения водных объектов, остро стоит перед человечеством во всем мире. В гидросферу Земли поступает большой спектр загрязняющих веществ, которые пагубно влияют на жизнедеятельность живых организмов, на окружающую природу и человека. Основными источниками загрязнения воды являются сточные воды предприятий различных отраслей промышленности: текстильной, полиграфической, химической [1].

Самым действенным методом удаления токсичных загрязнений низких концентраций из воды является адсорбция, которая позволяет извлекать вредные примеси практически до нулевых концентраций.

Существует ряд традиционно используемых сорбционных материалов, в частности, для удаления органических загрязнений из водных систем широко применяют активированный уголь. Однако, с развитием промышленности и ростом требований к качеству очистки, эффективность традиционных сорбентов становится недостаточной. В связи с этим, актуальной является задача синтеза новых высокоэффективных материалов с улучшенными функциональными свойствами.

За основу разработанного материала брали оксид графена (ОГ) в виде водной суспензии (из-за его уникальных физико-химических свойств, в частности, высокой удельной поверхности). В качестве модифицирующего вещества был выбран хитозан – биополимер, который интересен благодаря способности образовывать большое количество водородных связей с органическими водорастворимыми веществами.

Авторами статьи в качестве модельных загрязняющих веществ были использованы растворы МС и СЖ красителей. МС – это катионный азокраситель,

в основном используемый для окраски материалов [2]. Однако из-за наличия ароматического кольца МС чрезвычайно токсичен, канцерогенен и процесс его разложения очень сложен [3]. СЖ (Желтый 6, Е 110) – пищевой краситель, используемый для улучшения однородности цвета, стабильности продуктов к кислороду, свету и рН (конфеты, напитки, молочные продукты, фармацевтические препараты). Тем не менее, чрезмерное потребление СЖ может привести к развитию заболеваний (опухоли почек, повреждению хромосом, гиперактивности, аллергии) [4].

Синтез адсорбционного материала состоит из нескольких стадий. Первым этапом являлось получение водного раствора хитозана. Для этого в водный раствор уксусной кислоты (ХЧ, РМ Инжиниринг, Россия) (2,5 масс. %) добавляли порошок хитозана, затем перемешивали. Следующим этапом было смешение суспензии оксида графена (1 мг/мл) с раствором хитозана; предварительно значения рН суспензии ОГ были доведены до 10 (путем добавления NaOH). Полученную смесь нагревали до 95 °С в течение 24 ч, в результате образовывался гидрогель «ОГ-хитозан». Полученный гидрогель подвергали лиофильной обработке в сушилке (Scientz-10N, Scientz, Китай) для сохранения пористой структуры ($t = -55$ °С, $P = 10$ Па).



Рис. 1. Внешний вид полученного адсорбционного материала – криогеля ОГ-хитозан.

В процессе проведения сорбционных исследований 0,01 г синтезированного материала ОГ-хитозан помещали в пробирку с модельным раствором МС

или СЖ (начальная концентрация 1500 мг/л) объемом 30 мл. рН буферного раствора МС составлял 6 (5,5 мл уксусной кислоты; 4 г гидроксида натрия; 994,5 мл воды), раствор СЖ готовили в буфере с рН = 2 (4 мл соляной кислоты; 3,9 г аминоксусной кислоты; 996 мл воды). Время контакта составляло 5, 10, 20 и 40 мин. В результате проведенных исследований были получены кинетические зависимости процесса жидкофазного извлечения МС и СЖ, представленные на рис. 2.

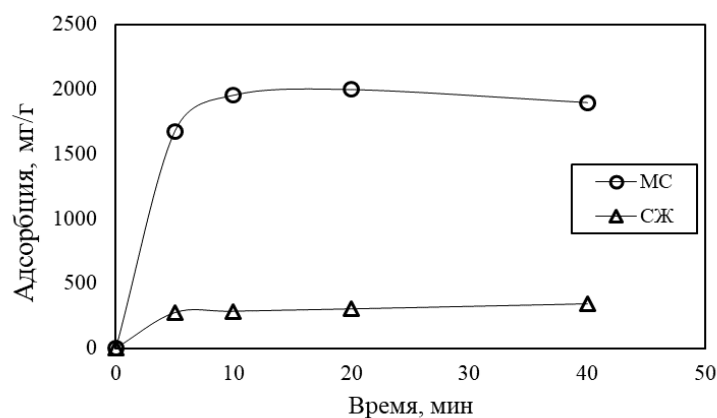


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции красителей МС и СЖ на графеном нанокompозите ОГ-хитозан.

Анализируя полученные данные, видно, что графеновый нанокompозит показывает высокую активность при поглощении молекулы МС и СЖ из водных растворов. При этом, эффективность поглощения молекул МС красителя значительно выше, чем для СЖ красителя. Адсорбционная емкость по МС составила 1998 мг/г, по СЖ – 341 мг/г, эффективное время сорбции – 10 мин. Таким образом, показано, что разработанный сорбционный материал на основе модифицированного графена проявляет высокую результативность при извлечении молекул органических красителей из водных растворов.

Список литературы

1. Super-assembled highly compressible and flexible cellulose aerogels for methylene blue removal from water / M. Luo, M. Wang, H. Pang, R. Zhang, J.

Huang, K. Liang, P. Chen, P. Sun, B. Kong // Chinese Chemical Letters, 2021, Vol. 32, no. 6, pp. 2091-2096.

2. Instant removal of methylene blue using water-soluble non-cadmium based quantum dots / G.M. Mbaz, S. Parani, O.S. Oluwafemi // Materials Letters, 2021, Vol. 303, 130495.

3. Banana stem based activated carbon as a low-cost adsorbent for methylene blue removal: Isotherm, kinetics, and reusability / E. Misran, O. Bani, E.M. Situmeang, A.S. Purba // Alexandria Engineering Journal, 2021, 07, 22.

4. PDMAEMA grafted microspheres as an efficient adsorbent for the removal of Sunset yellow from pharmaceutical preparations, beverages and waste water / O. Yayayürük, A.E. Yayayürük, P. Özmen, B. Karagöz // European Polymer Journal, 2020, Vol. 141, 10089.

5. Fabrication of Graphene-Based Xerogels for Removal of Heavy Metal Ions and Capacitive Deionization / X. Gu, Y. Yang, Y. Hu, M. Hu, Ch. Wang // ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, Vol. 3, no. 6, pp. 1056-1065.

SYNTHESIS OF GRAPHENE NANOCOMPOSITE MODIFIED WITH CHITOSAN TO REMOVE ORGANIC COMPOUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

The synthesis of a highly efficient sorption material – aerogel based on graphene oxide modified with chitosan, obtained using sublimation treatment to preserve a developed porous structure, was investigated. The liquid-phase adsorption kinetics of organic dyes – methylene blue (MB) and solar yellow (SY), was studied. It was found that the graphene-based nanocomposite adsorption capacity to MB was 1998 mg/g, to SY – 341 mg/g, the contact time was 10 min.

Keywords: composite material; adsorbent; graphene oxide; aerogel; chitosan; modification; lyophilic treatment.

ВРЕМЯ КОНТАКТА КАК ИНСТРУМЕНТ НАСТРОЙКИ АЭРОЗОЛЬНОГО СИНТЕЗА ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Новиков Илья Всеволодович*
аспирант,
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва
Университет Аалто
Финляндия, г. Эспоо

Хабушев Эльдар Маратович
аспирант,
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва
Университет Аалто
Финляндия, г. Эспоо

Красников Дмитрий Викторович
к.х.н., с.н.с.,
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва

Бубис Антон Владимирович
аспирант,
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва

Гольдт Анастасия Евгеньевна
к.х.н., с.н.с.,
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва

Насибулин Альберт Галийевич
д.т.н., профессор,
научный руководитель
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва
Университет Аалто
Финляндия, г. Эспоо

*Автор-корреспондент:
E-mail: ilya.novikov@skoltech.ru

Ilya Novikov*
PhD student,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia
Aalto University
Espoo, Finland

Eldar Khabushev
PhD student,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia
Aalto University
Espoo, Finland

Dmitry Krasnikov
PhD in Chemistry, Senior Resarcher,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Anton Bubis
PhD student,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Anastasia Goldt
PhD in Chemistry, Senior Resarcher,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Albert Nasibulin
DScTech, Full Professor,
Research Supervisor,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia
Aalto University
Espoo, Finland

*Corresponding (participant) author:
E-mail: ilya.novikov@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе изучается подход по варьированию контактного времени в аэрозольном синтезе однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) методом химического осаждения из газовой фазы. В предлагаемом подходе контактное время регулируется расходами потоков, при этом стадия активации катализатора остается постоянной вне зависимости от контактного времени. Раз-

работанный подход позволяет контролируемо настраивать длину ОУНТ и, тем самым, оптоэлектронные свойства получаемых тонких пленок на основе ОУНТ, которые могут быть использованы в широком спектре приложений

Ключевые слова: однослойные углеродные нанотрубки; аэрозольный ХПО синтез; контактное время; прозрачные проводящие пленки.

Аэрозольный синтез однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) является одним из наиболее перспективных методов синтеза ОУНТ, поскольку за счет крайне высокого разбавления катализатора роста в газовой фазе удается избежать одной из главных проблем в области синтеза ОУНТ – их значительной тенденции к агрегации [1]. Кроме того, этим методом принципиально возможно одностадийное непрерывное производство тонких проводящих пленок на основе ОУНТ с использованием рулонной технологии, что является одним из наиболее значимых их применений. Тем не менее, отсутствие общей кинетической модели роста ОУНТ в аэрозольной фазе, обусловленное фундаментальной невозможностью применять классические методы исследования каталитических процессов из-за подвижности катализатора, затормаживает развитие этого метода.

В настоящей работе предлагается новая стратегия по контролируемой настройке длины ОУНТ за счет варьирования контактного времени [2]. Длина ОУНТ является одним из ключевых параметров, определяющих оптоэлектронные свойства получаемых тонких проводящих пленок, поэтому предлагаемый подход позволяет также создавать пленки с контролируемым эквивалентным поверхностным сопротивлением (поверхностным сопротивлением при прозрачности 90 % в середине видимого диапазона, R_{90}) [3]. Наиболее важной особенностью метода является фиксирование фазы активации катализатора, что достигается за счет подстройки используемых газовых расходов, а именно, в фиксированной концентрации предшественника катализатора (ферроцена) и скорости его ввода в горячую зону реактора. Поскольку размер наночастиц катализатора находится в прямой корреляции с диаметром нанотрубок [4], при

таким подходе синтезируются пленки ОУНТ с фиксированным распределением ОУНТ по диаметру и контролируемой длиной. На рис. 1 приведено типичное изображение, полученное сканирующей (растровой) электронной микроскопией (СЭМ), пучков ОУНТ с зависимостью длины ОУНТ от задаваемой величины контактного времени. Длина пучка ОУНТ выражено растет с увеличением контактного времени, что подтверждает состоятельность разработанного подхода.

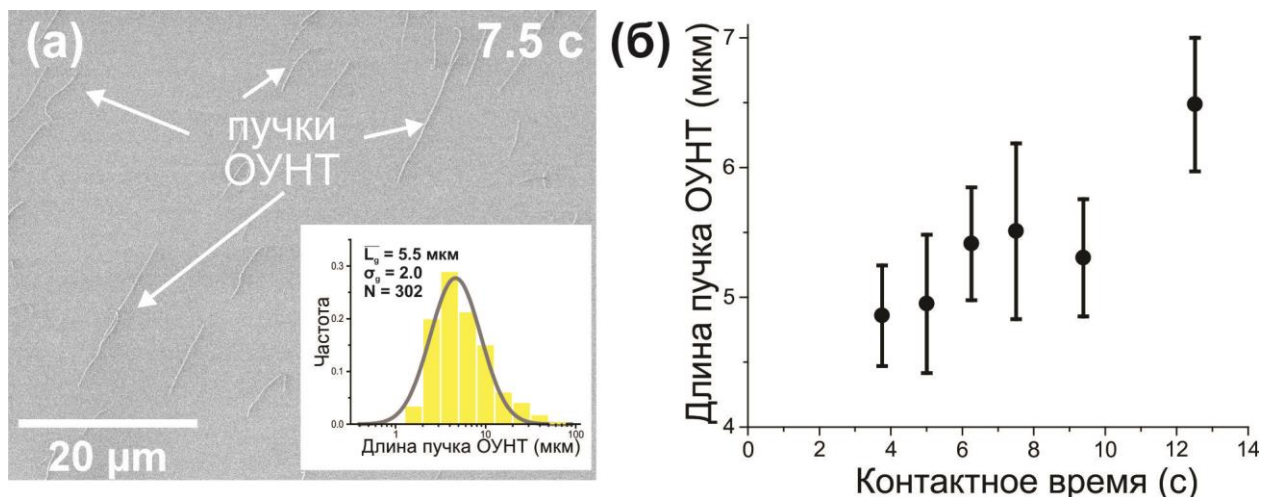


Рис. 1. а) Типичное изображение СЭМ пучков ОУНТ с соответствующим распределением по длине (вставка в правом нижнем углу); б) Зависимость длины пучка ОУНТ от контактного времени.

Помимо фундаментальной задачи контроля длины при фиксированной фазе активации катализатора, разрабатываемая стратегия также нацелена на оптимизацию синтеза ОУНТ-основанных проводящих пленок. С помощью увеличения длины трубок удалось существенно снизить значение показателя R_{90} . На рис. 2 представлена зависимость R_{90} от контактного времени. При увеличении контактного времени примерно в три раза наблюдается спад эквивалентного поверхностного сопротивления почти на порядок.

Таким образом, разработанный в этой работе подход, с одной стороны, способствует решению фундаментальной задачи контролируемого варьирования длины ОУНТ, синтезированных методом аэрозольного ХОГФ, а с другой,

позволяет существенно улучшить оптоэлектронные характеристики тонких прозрачных проводящих пленок на основе ОУНТ.

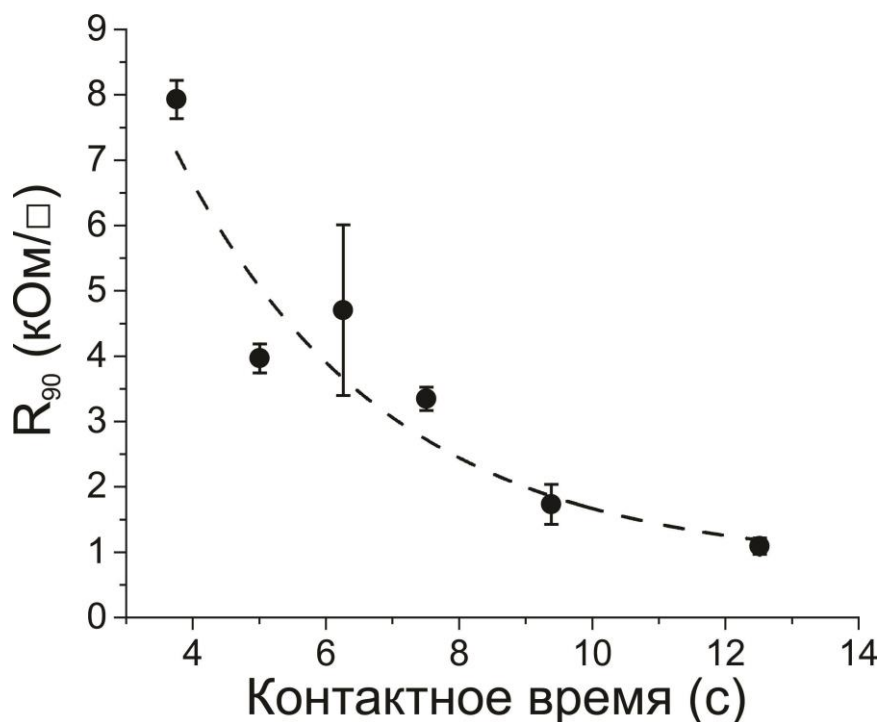


Рис. 2. Зависимость эквивалентного поверхностного сопротивления от контактного времени.

**Работа была поддержана грантом РФФ № 20-73-10256.*

Список литературы

1. Recent Developments in Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films Fabricated by Dry Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition / Q. Zhang, N. Wei, P. Laiho & E. I. Kauppinen // Topics in Current Chemistry, 2017, Vol. 375, pp. 1–30.
2. Residence time effect on single-walled carbon nanotube synthesis in an aerosol CVD reactor / I. V. Novikov, et al. // Chemical Engineering Journal, 2021, Vol. 420, p. 29869.
3. Structure-dependent performance of single-walled carbon nanotube films in transparent and conductive applications / E.M. Khabushev, D. V. Krasnikov, J. V. Kolodiaznaia, A. V. Bubis, & A. G. Nasibulin // Carbon, 2020, Vol. 161, pp. 712–717.

4. Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters / A. G. Nasibulin, P. V. Pikhitsa, H. Jiang, E. I. Kauppinen // Carbon, 2005, Vol. 43, pp. 2251–2257.

RESIDENCE TIME AS A TOOL FOR ADJUSTMENT OF AEROSOL CVD SYNTHESIS OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

In this work, we study an approach to varying the residence time in the synthesis of single-layer carbon nanotubes (SWCNTs) by aerosol chemical vapor deposition (CVD) method. In the proposed approach, the residence time is regulated by the flowrates, while the catalyst activation stage remains constant regardless of the residence time. The developed approach makes it possible to vary the length of the SWCNT in a controlled manner and, thereby, the optoelectronic properties of the resulting SWCNT-based thin films.

Keywords: single-walled carbon nanotubes; aerosol CVD synthesis; residence time; transparent conductive films.

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ ПЛАСТИН В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ В АВТОМОБИЛЬНОЕ МОТОРНОЕ МАСЛО

*Селютин Геннадий Егорович,
ИХХТ СО РАН,
Россия, г. Красноярск*

*Ткачев Алексей Григорьевич,
д.т.н., профессор, зав. кафедрой
«Техника и технологии
производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов*

*Першин Владимир Федорович**
д.т.н., профессор, кафедра «Техника
и технологии производства
нанопродуктов»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: pershin.home@mail.ru*

*Gennady Selyutin,
PhD, Institute of Chemical Chemistry SB RAS,
Krasnoyarsk, Russia*

*Alexey Tkachev,
Doctor of Technical Sciences, Professor,
head of department «Technique and production
technology nanoproducs»
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

*Vladimir Pershin,
Doctor of Technical Sciences, Professor of the
Department «Technique and production tech-
nology nanoproducs»,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: pershin.home@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Предложена технология модифицирования моторных масел малослойными графеновыми пластинами. Проведены испытания легковых автомобилей и определен ряд характеристик при использовании стандартного и модифицированного графеновыми пластинами моторного масла.

Ключевые слова: малослойные графеновые пластины; компрессия; расход топлива; содержание газов; оксид углерода

Введение. При эксплуатации автотранспорта существует ряд проблем: большой расход топлива из-за потерь мощности на трение в двигателе и других узлах; износ соприкасающихся и движущихся относительно друг друга деталей, что приводит к сокращению срока эксплуатации; уменьшение компрессии в процессе эксплуатации; повышенное содержание оксида углерода. Для решения части из указанных проблем используют моторные масла. При улучшении характеристик смазочных материалов используются различные добавки, наиболее перспективными из которых являются графеновые пластины [1]. Ис-

пользование графеновых пластин в качестве модификаторов смазочных материалов в промышленных масштабах сдерживается высокой стоимостью и сложностью технологии их производства. Новые перспективы использования графена в качестве антифрикционной добавки к смазочным материалам открылись после разработки технологии получения графеносодержащих суспензий методом жидкофазной сдвиговой расслоения графита [2 – 4]. Экспериментально установлено, что графеновые пластины улучшают практически все эксплуатационные характеристики пластичных смазок [5]. Таким образом, целесообразно расширять область возможного применения графеновых пластин для улучшения трибологических характеристик смазочных материалов.

Производство масляных графеновых концентратов. Разработана и экспериментально исследована технология производства графеновых пластин в масле [6]. Для производства масляных графеновых концентратов использовали эту технологию, но поскольку в моторные масла надо добавлять только малослойные графеновые пластины, проводили более тонкую фильтрацию графеносодержащей суспензии. В конечном результате получали концентрат с 10 % малослойных графеновых пластин (не более 5 слоев). Экспериментальные исследования показали, что даже после длительного хранения (более 6 месяцев) с использованием концентрата можно приготовить суспензию с концентрацией графеновых пластин до 0,1 масс. %.

Модифицирование моторного масла графеновыми пластинами.

Масляную суспензию готовили из концентрата обработкой ультразвуковым генератором Волна-М при температуре 100 – 110 °С в течение 30 минут. Устойчивость суспензии проверяли выдержкой в термошкафу при 100 – 110 °С в течение 48 часов. В экспериментах использовалась суспензия, не дающая осадков. Концентрация графена в моторном масле составляла 0.01 %. Масло заливалось в легковые автомобили, и их эксплуатация производилась рабочем режиме. До и после пробега автомобили тестировались на стендах в Харбинском политехническом институте. Результаты тестирования приведены в табл. 1 – 6.

Табл. 1. Результаты испытаний автомобиля 1 (пробег 200 тыс. км).

Номер цилиндра	Компрессия до введения суспензии графена, атм	Компрессия после замены масла на масло с графеном и после пробега		
		0 км	400 км	900 км
1	8	8	8,5	8,5
2	8,5	8,5	8,5	9,0
3	8	8	8,5	8,5
4	8,5	8,5	9,0	9,0

Табл. 2. Расход топлива автомобиля 1 до и после замены масла.

№ п/п	Условия	Расход топлива(л) на 100 км на скорости	
		30 км/час	60км/час
1			
2	До замены масла	6,36	6,5
3	После замены масла	5,57	6,4

Табл. 3. Расход топлива автомобиля 2 до и после замены масла

№ п/п	Условия	Расход топлива (л) на 100 км на скорости 135 км/час
1	До замены масла	11,1
2	После замены масла	9,0

Табл. 4. Результаты анализа выхлопных газов автомобиля Ghangan Jie Xiulj до и после замены масла на масло с графеном.

Состав выхлопных газов	СО	НС	NO _x	СО	НС	NO _x
Обороты	800 об/мин			3500 об/мин		
До замены масла	14,47	6,56	2,02	6,72	13,94	76,0
После замены и пробега 200 км	9,5		1,64	2,69	3,08	71,6
После замены и пробега 900 км	3,02	3,65	2,7	2,34	4,75	70,2

Табл. 5. Компрессия легкового автомобиля с пробегом 250 000 км до и после замены масла на масло с графеном.

Номер цилиндра	Компрессия до замены масла 2016-9-27	Компрессия после замены масла 2016-11-9
1	6.8	11.0
2	8.0	10.0
3	7.7	10.5
4	7.5	11.5

Табл. 6. Выхлопные газы старого автомобиля до и после замены масла на масло с графеном.

Состав газов	СО	НС
Содержание газов до замены масла	0.12	6
Содержание газов после замены масла	0,02	4

Результаты применения графена в моторном масле

- Отсутствие отрицательных результатов.
- Уменьшение содержания оксида углерода (СО) и несгоревшей ароматики (НС),
- (для старых до 10 раз, для новых незначительное).
- Увеличение компрессии ДВС на 0,1 – 0,5 Мпа.
- Уменьшение расхода топлива на 5 – 25 %.

Список литературы

1. Pu J.-B., Wang L.-P., Xue Q.-J. Progress of tribology of graphene and graphene-based composite lubricating materials / J.-B. Pu, L.-P. Wang, Q.-J. Xue // Мосахуе Хуебао/Tribology January 2014 34(1) pp.93-112.

2. V.F. Pershin, M.N. Krasnyanskiy, Z.A.A. Alhilo, A.M.R. Al-Mashhadani, A.A. Baranov and A.A. Osipov. Production of few-layer and multilayer graphene by shearing exfoliation of graphite in liquids 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 693 012023.

3. Z.A.A. Alhilo, G. Zhumagalieva, and Pasko T.V.. Environmentally friendly technology for the modification of lubricants with graphene nanostructures/MATEC Web of Conferences 315, 06005 (2020) ICMSSTE 2020 doi.org/10.1051/matecconf/202031506005.

4. Z.A.A. Alhilo, V.F. Pershin, and A.A. Osipov. Kinetics of liquid-phase shear exfoliation of graphite in synthetic oils MATEC Web of Conferences 315, 06003 (2020), ICMSSTE 2020, doi.org/10.1051/matecconf/202031506003.

5. Першин В.Ф., Овчинников К.А., Алхило З. А.А., Столяров Р.А., Меметов Н.Р. V.F. Создание экологичных смазок, модифицированных графеном/ Российские нанотехнологии, 2018, Т.13, № 5-6, С. 131-135.

TECHNOLOGY FOR MODIFYING PLASTIC LUBRICANTS WITH GRAPHENE

ABSTRACT

A technology for modifying engine oils with low-layer graphene plates has been proposed. Passenger cars have been tested and a number of characteristics have been determined using standard engine oil and engine oil modified with graphene plates.

Keywords: low-layer graphene plates; compassion; fuel consumption; gas content; carbon.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБКИХ SERS-ПОДЛОЖЕК НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СИЛИКОНА

*Баршутина Мария Николаевна**

с.н.с.,

*Московский Физико-Технический Институт,
Россия, г. Москва*

**Автор-корреспондент:*

E-mail: barshutina.marie@yandex.ru

*Maria Barshutina**

senior researcher,

*Moscow Institute of Physics and Technology,
Moscow, Russia*

**Corresponding author:*

E-mail: barshutina.marie@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Предложена новая технология получения гибких SERS-подложек на основе графена и наноструктурированного силикона для применения в качестве высокочувствительных сенсоров биологических объектов микронного размера.

Ключевые слова: графен; наноструктурированный силикон; SERS-подложки; биосенсоры.

Поверхностно-усиленное рамановское рассеяние света (SERS) является мощным и высокоселективным инструментом, позволяющим химически идентифицировать и определять структуру материалов и молекул на основе их специфических вибрационных связей [1, 2]. Датчики на основе SERS-технологии находят все более широкое применение в таких областях, как биосенсорика, аналитическая химия, медицинская диагностика, криминалистика, контроль качества пищевой продукции и мониторинг окружающей среды [3, 4]. К основным преимуществам SERS-датчиков можно отнести [1]: а) возможность проведения неразрушающего контроля, б) одновременная идентификация сразу нескольких веществ, в) простота реализации в полевых условиях с помощью портативных приборов, г) высокая чувствительность к небольшим количествам анализируемого вещества, в) возможность проведения измерений в биологических средах.

В настоящее время перспективным направлением развития SERS-технологий является разработка SERS-активных поверхностей на основе 2D-материалов, в частности, графена и его производных. Важным преимуществом

графеновых материалов перед традиционными металлами является невысокая цена (по сравнению с благородными металлами), нетоксичность при контакте с биологическими средами, химическая стабильность при воздействии различных факторов окружающей среды и способность подавлять фотолюминесценцию, нежелательную в работе SERS-датчиков [5].

Еще одним перспективным направлением развития SERS-технологий является разработка гибких SERS-подложек на основе полидиметилсилоксана (ПДМС), который отличается высокой степенью эластичности, оптической прозрачностью и нетоксичностью, что позволяет использовать его даже для создания биологических сенсоров [6]. SERS-подложки на основе ПДМС обладают как бы «липкой» структурой, и позволяют в одно касание собирать вещества на анализ даже с труднодоступных поверхностей произвольной формы.

Учитывая все рассмотренные выше преимущества графеновых и силиконовых материалов, мы разработали технологию создания SERS-подложек на основе наноструктурированной силиконовой матрицы и графено-металлического плазмонного покрытия. Данная технология включает в себя следующие этапы: 1) получение наноструктурированных кремниевых форм фотолитографическим методом, 2) использование полученных форм для репликации силиконовых подложек, 3) покрытие наноструктурированной силиконовой поверхности комплексом «графен-золото» с последующим отжигом. 3D модель полученной подложки, построенная по данным атомно-силовой микроскопии, представлена на рис. 1, а.

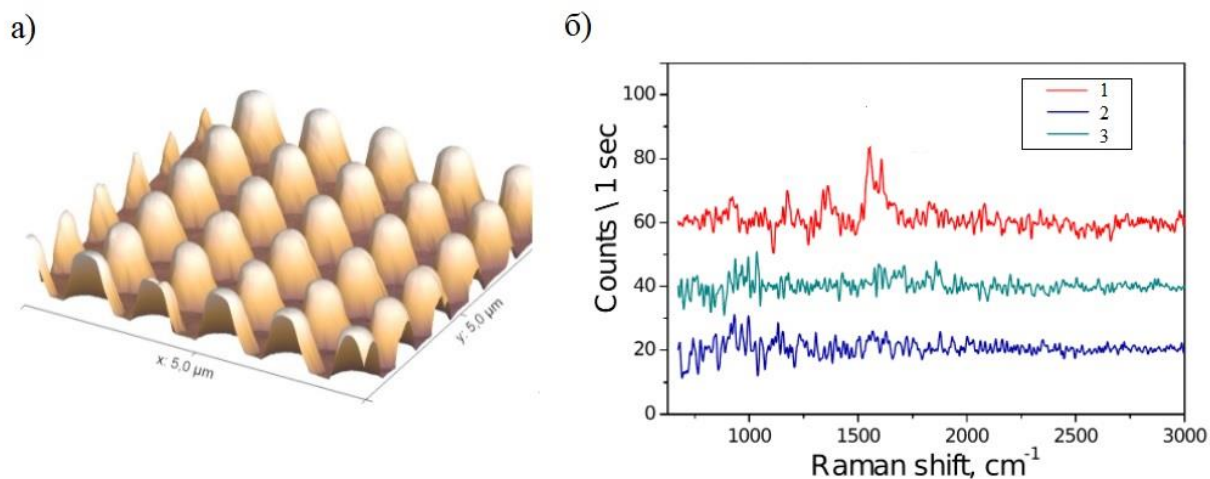


Рис. 1. а) 3D изображение SERS-подложки на основе наноструктурированного ПДМС, графена и золота; б) рамановский спектр, полученный для единичных клеток крови на разработанной нами подложке (1), а также на подложках из стекла (2) и золота (3).

Далее SERS-подложки были использованы для анализа единичных клеток крови в биологических средах. Согласно полученным данным, SERS-подложки на основе ПДМС, графена и золотых наночастиц отличаются повышенным фактором усиления рамановского рассеяния ($> 10^7$) (рис. 1, б) и биологической совместимостью, что имеет решающее значение для создания биологических сенсоров.

Список литературы

1. Pilot, R., Signorini, R., Durante, C., Orian, L., Bhamidipati, M., Fabris, L. (2019) A review on surface enhanced Raman scattering. *Biosensors*, 9(2), 57.
2. Kahraman, M., Mullen, E., Korkmaz, A., Wachsmann-Hogiu, S. (2017). Fundamentals and applications of SERS-based bioanalytical sensing. *Nanophotonics*, 6(5), 831-852.
3. Cialla-May, D., Zheng, X.-S., Weber, K., Popp, J. (2017) Recent progress in surface-enhanced Raman spectroscopy for biological and biomedical applications: from cells to clinics. *Chemical Society Reviews*, 46 (13), 3945-3961.

4. Xu, K., Zhou, R., Takei, K., Hong, M. (2019) Toward Flexible Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Sensors for Point-of-Care Diagnostics. *Adv. Sci.*, 6, 1900925.
5. Cai, Q., Gan, W., Falin, A., Watanabe, K., Taniguchi, T., Zhuang, J., Hao, W., Huang, S., Tao, T., Chen, Y., Li, L. (2020). Two-Dimensional Van der Waals Heterostructures for Synergistically Improved Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 21985-21991.
6. Li, Z., Huang, X., Lu, G. (2020). Recent Developments of Flexible and Transparent SERS Substrates. *J. Mater. Chem. C*, 8, 3956-3969.

TECHNOLOGY FOR PRODUCING FLEXIBLE SERS-SUBSTRATES BASED ON GRAPHENE AND NANOSTRUCTURED SILICONE

ABSTRACT

A new technology has been proposed for the production of flexible SERS-substrates based on graphene and nanostructured silicone which are intended for use in biological sensing.

Keywords: graphene; nanostructured silicone; SERS-substrates; biosensors.

**АЛМАЗНАЯ ШИХТА, ОБОГАЩЕННАЯ БОРОМ –
НОВЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ
ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА**

Шилова Ольга Алексеевна*
д.х.н., проф., главн. научн. сотрудник,
ИХС РАН,

Россия, г. Санкт-Петербург

Долматов Валерий Юрьевич

д.т.н., зав. лабораторией,
СКТБ «Технолог»,

Россия, г. Санкт-Петербург

Копица Геннадий Петрович

зам. зав. отдела,

ПИЯФ НИЦ «КИ»,

Россия, г. Гатчина

Хамова Тамара Владимировна

к.х.н., ученый секретарь

ИХС РАН

Россия, г. Санкт-Петербург

Баранчиков Александр Евгеньевич,

к.х.н., зав. лабораторией,

ИОНХ РАН,

Россия, г. Москва

Артемьева Анна Майевна

к.с.-х.н., зав. отделом

ФГБНУ ФИЦ ВИР

Россия, г. Санкт-Петербург

Панова Гаянэ Геннадьевна

зав. отделом

ФГБНУ АФИ

Россия, г. Санкт-Петербург

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: ogashilova@bk.ru

Olga Shilova*

Prof., Dr. in Chemistry, Chief Researcher,

Institute of Silicate Chemistry of RAS,

St. Petersburg, g Russia

Valery Dolmatov

Dr. in Eng., Head of the Laboratory,

Special Design Bureau "Technolog",

St. Petersburg, g Russia

Gennady Kopitsa

Deputy head department

NRC "Kurchatov Institute – PNPI,

Gatchina, Russia

Tamara Khamova

Ph.D. in Chemistry, Scientific Secretary,

Institute of Silicate Chemistry of RAS,

St. Petersburg, g Russia

Alexandr Baranchikov

Ph.D. in Chemistry, Head Department

Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS,

Moscow, Russia

Anna Artemyeva

Ph.D. in Agriculture, Head Department

Vavilov All-Russian Institute

of Plant Genetic Resources

St. Petersburg, g Russia

Gayane Panova

Ph.D. in Biology, Head Department

Agrophysical Research Institute,

St. Petersburg, g Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: ogashilova@bk.ru

АННОТАЦИЯ

Используя два разных прекурсора для подрыва – смесь тротила с гексогеном или тетрил, синтезирован новый углеродный дисперсный материал – шихта детонационного наноалмаза, обогащенная бором. Структура нанопорошков исследована методами малоуглового рассеяния нейтронов, низкотемпературной адсорбции азота и сканирующей электронной микроскопии. Выявлено влияние прекурсора на мезоструктуру нанопорошков. Один из видов порошка апроби-

рован для предпосевной обработки семян Пекинской капусты. Обнаружено положительное влияние этой обработки на рост и развитие растений.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз; алмазная шихта; нанопорошок; предпосевная обработка семян.

Детонационные наноалмазы (ДНА) и алмазная шихта (АШ) – полупродукт синтеза ДНА, являются объектом пристального изучения как механизма их получения и свойств, так и их применения [1]. АШ имеет очень сложную структуру, содержащую как собственно ДНА, так и другие – неалмазные формы углерода. В то же время стоимость АШ в 3 – 5 раз меньше стоимости очищенных ДНА (~ 300 долларов США за 1 кг). Еще более сложный состав имеет смесь АШ, допированная гетероатомами различных элементов, что придает алмазной шихте новые технически полезные свойства. Проблема изучения нанопорошков таких сложных составов является чрезвычайно актуальной, учитывая возможные области их применения (сельское хозяйство, полимер-алмазные композиции, масляные композиции, электрохимические металл-алмазные покрытия и др.) [1]. В данном докладе будут представлены результаты исследования структуры 2-х новых наноматериалов – АШ, допированной бором, полученной из двух разных прекурсоров для подрыва [2]. Для изучения их структуры использованы методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции азота и малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН).

В последние годы возрос интерес к применению углеродных нанодисперсных материалов в сельском хозяйстве для обработки семян растений перед их высевом и вегетирующих растений. В данном докладе будут представлены результаты влияния предпосевной обработки семян пекинской капусты сорта Дацинкоу водной суспензией или кремнезолом, содержащими АШ, обогащенной бором, на растения в начальный период их развития [3].

Объекты исследования. АШ, обогащенную бором, получали подрывом заряда, используя два разных прекурсора: смесь тротила с гексогеном в соотношении 50/50 или тетрил. Состав полученной АШ для обоих прекурсоров

представлен в табл. 1. Как видно из данных таблицы, выбор прекурсора подрыва существенно повлиял на состав алмазной шихты.

Табл. 1. Составы нанопорошков АШ, полученных из разных прекурсоров подрыва.

Прекурсор подрыва	Боросодержащая добавка к заряду, масс. %	Концентрация в алмазной шихте*, масс. %		
		ДНА	В	Несгораемые примеси
Т/Г 50/50	6	14,7	0,96	3,5
Тетрил	2,5	39,0	0,73	33,3

* / остальное до 100 % – неалмазные формы углерода.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены СЭМ изображения для двух вариантов АШ, обогащенной бором. Порошки алмазной шихты состоят из несферических, близких к пластинчатой форме, частиц.

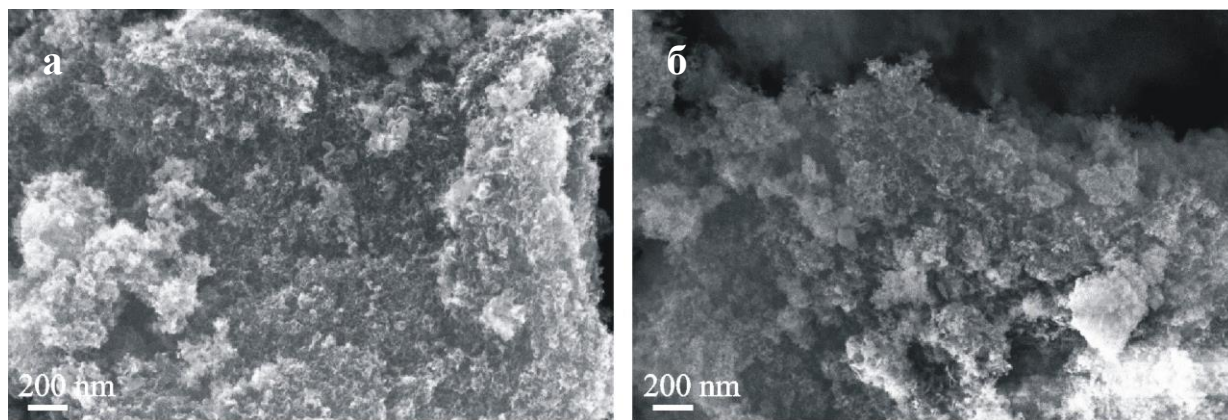


Рис. 1. СЭМ-изображения нанопорошков алмазной шихты, обогащенной бором, полученной подрывом заряда тротила с гексогеном (а) и тетрила (б).

Выполненные исследования позволили заключить, что впервые с использованием взаимодополняющих методов СЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и малоуглового рассеяния нейтронов выполнен сравнительный анализ организации надмолекулярной структуры порошков АШ, допированной бором,

полученных взрывом с использованием в качестве заряда подрыва смеси тротила с гексогеном (50/50) или тетрила.

Комплексный анализ полученных данных показал, что использование в качестве заряда подрыва двух разных прекурсоров – смеси тротила с гексогеном (50/50) или тетрила позволяет получать мезопористые порошки, состоящие из случайно ориентированных несферических (анизодиаметричных) наночастиц пластинчатой формы примерно одинаковой толщины ($T \approx 25 \text{ \AA}$ – при использовании тротила и гексогена, и 28 \AA – для тетрила), отличающиеся существенно меньшей шириной при использовании тетрила ($W > 550$ и $\approx 136 \text{ \AA}$, соответственно). Установлено, что шихта, полученная из смеси тротила с гексогеном, отличается бóльшим удельным объемом пор ($1,14$ вместо $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$) и в $1,5$ раза бóльшей удельной площадью поверхности (296 вместо $184 \text{ м}^2/\text{г}$). Выявлено, что для порошка шихты, полученной из тетрила, характерны: меньшая однородность, диффузная поверхность наночастиц и бимодальное распределение пор по размерам ($d_{\text{ср.}} \sim 3$ и 11 нм), – в отличие от шихты, полученной из смеси тротила с гексогеном, для которой характерно нормальное распределение пор по размерам ($d_{\text{ср.}} \sim 9 \text{ нм}$) и более гладкая поверхность наночастиц. Таким образом, показано, что состав зарядов подрыва оказывает существенное влияние на морфологию, текстуру и мезоструктуру порошков шихты детонационного наноалмаза, допированной бором.

Использование водных суспензий, содержащих $0,05 - 0,1$ масс. % АШ, обогащенной бором, положительно повлияло на энергию прорастания и всхожесть растений пекинской капусты сорта Дацинкоу. Эффективность стимулирующего действия добавок АШ, обогащенной бором, по этим показателям значительно выше, чем при использовании водной суспензии ($2,5$ масс. %) ДНА. Размеры ростков и корней оказались максимальными при обработке семян золом кремнезема на основе гидролизованного в щелочной среде ТЭОС (1 об. %, $\text{pH } 7 - 8$) с добавкой $0,1$ масс. % АШ, обогащенной бором. Положительный эффект от этой обработки на развитие растений на ранних стадиях развития сохранялся в течение 20 дней от начала их культивирования.

Финансирование. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00442) в части исследования структуры и свойств алмазной шихты, обогащенной бором.

Список литературы

1. Новые аспекты теории и практики синтеза, исследования свойств и применения детонационных наноалмазов /В. Ю. Долматов, А. Н. Озерин, И. И. Кулакова, А. А. Бочечка, Н. М. Лапчук, V. Myllymäki, A. Vehanen // Успехи химии. – 2020. – Т. 89. – № 12. – С. 1428-1462.
2. Морфология и структура шихты детонационного наноалмаза, допированной бором / О. А. Шилова, Г. П. Копица., Т. В. Хамова, Ю. Е. Горшкова, А. Е. Баранчиков, В. Ю. Долматов // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48. – № 1. С. 1-11.
3. Nanodiamond batch enriched with boron: Properties and prospects for use in agriculture /О. Shilova, V. Dolmatov, G. Panova, T. Khamova, A. Baranchikov, Yu. Gorshkova, O. Udalova, A. Zhuravleva, G. Kopitsa // Biointerface Research in Applied Chemistry, 2022, Vol. 12. №5 Pp. 6134-6147

BORON-RICH DIAMOND BLEND – NEW NANOSTRUCTURED MATERIAL FOR AGRICULTURE

ABSTRACT

Using two different precursors for the detonation – a mixture of TNT with hexogen or tetryl, a new carbon dispersed material was synthesized (a blend of detonation nanodiamond enriched in boron). The structure of nanopowders was investigated by SANS, low-temperature nitrogen adsorption, and SEM. The influence of the precursor on the nanopowders mesostructure is revealed. One of the types of powder has been tested for pre-sowing treatment of Chinese cabbage seeds. The positive effect of this treatment on the growth and development of plants was found.

Keywords: detonation nanodiamond; diamond blend; nanopowder; seed pre-sowing treatment.

ПРОТИВООБРАСТАЮЩИЕ ЭПОКСИДНО-ТИТАННЫЕ ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДЕТОНАЦИОННЫМ НАНОАЛМАЗОМ

Глебова Ирина Борисовна*
научный сотрудник,
ИХС РАН,
Россия, г. Санкт-Петербург
Вошиков Вадим Иванович
аспирант,
ИХС РАН,
Россия, г. Санкт-Петербург
Комарова Ксения Александровна
к.в.н., научный сотрудник,
ИПЭЭ РАН,
Россия, г. Москва
Долматов Валерий Юрьевич
д.х.н., зав. лабораторией,
СКТБ «Технолог»,
Россия, г. Санкт-Петербург
Шилова Ольга Алексеевна*
д.х.н., проф., главн. научн. сотрудник,
ИХС РАН,
Россия, г. Санкт-Петербург
*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: iraglebova@mail.ru

Irina Glebova*
Researcher,
Institute of Silicate Chemistry of RAS,
St. Petersburg, g Russia
Vadim Boschikov
Graduate student,
Institute of Silicate Chemistry of RAS,
St. Petersburg, g Russia
Kseniya Komarova
Ph.D. in veterinary, Researcher,
IEE RAS,
Moscow, Russia
Valery Dolmatov
Dr. in Chemistry, Head of the Laboratory,
Special Design Bureau "Technolog",
St. Petersburg, g Russia
Olga Shilova*
Prof., Dr. in Chemistry, Chief Researcher,
Institute of Silicate Chemistry of RAS,
St. Petersburg, g Russia
*Corresponding (participant) author:
E-mail: iraglebova@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработаны пленкообразующие золь-гель композиции на основе эпоксидной смолы и алкоксида титана с экологически безопасной биоцидной добавкой (детонационным наноалмазом). Изучены физико-механические свойства покрытий, полученных на их основе. Представлены результаты натурных испытаний морского обрастания в Совместном российско-вьетнамском научно-исследовательском и технологическом тропическом центре (Нячанг). Обнаружен положительный эффект добавления ДНА на ингибирование процесса морского обрастания.

Ключевые слова: золь-гель технология; эпоксидная смола; алкоксид титана; детонационный наноалмаз; противообрастающие покрытия.

Суда, корабли и другие плавсредства, находящиеся в море, подвергаются коррозионному воздействию, а также биообрастанию. Наиболее распространенным и надежным методом защиты от коррозии и обрастания являются лакокрасочные покрытия. Для усиления противообрастательного эффекта в защитных покрытиях используются биоцидные добавки, предотвращающие оседание обрастателей, подавляющие их рост, размножение или даже вызывающие гибель. Можно отметить тенденцию по отказу от использования жестких биоцидов и по поиску биоцидов нового поколения, ингибирующих оседание или развитие биообрастателей, но не убивающих морские организмы. Целью нашего исследования было разработать прозрачное тонкослойное экологически безопасное покрытие для защиты стекла от морского обрастания. Для такого покрытия подходящим методом получения является золь-гель технология. В качестве основного пленкообразующего агента была выбрана эпоксидная смола, т.к. покрытия на ее основе обладают высокой адгезией, влагостойкостью и твердостью.

Смола EPONEX 1510 является гидрированным аналогом российской эпоксидной смолы ЭД-20. Наши исследования показали, что EPONEX 1510 не вызывает макрорасслоений в получаемых золь-гель гибридных покрытиях, в отличие от наиболее часто используемой ЭД-20. EPONEX 1510 обладает хорошей химической стойкостью и стойкостью к УФ. Вторым пленкообразующим прекурсором являлся тетрабутоксититан (ТБТ). Соотношение пленкообразователей в золе составляло ТБТ/EPONEX 1510 = 21/21 масс. %. В качестве растворителей использовались ацетилацетон и этилцеллозольв, отвердитель – BF_3 (15 % раствор в диэтиленгликоле). Подобные покрытия можно получать как холодным, так и горячим отверждением, как с предварительным вакуумированием, так и без него.

Наши исследования показали, что повышенная температура и вакуумирование ускоряют процесс гелеобразования, способствуя формированию наночастиц TiO_2 в структуре эпоксититанатного нанокompозита. В качестве «мягкого» биоцида в эпоксидно-титанатные золи вводились наночастицы детонационного наноалмаза (ДНА), в количестве 5 и 10 масс. %. Ранее ДНА использовался нами

в качестве биоцидной добавки в фунгицидных покрытиях, но в значительно меньших концентрациях. При увеличении концентрации ДНА важно было сохранить однородность структуры и прозрачность покрытия. Были исследованы эпоксидно-титанатные покрытия, как модифицированные ДНА, так и немодифицированные. В процессе гелеобразования менялись следующие условия: концентрация ДНА (5 и 10 масс. %), температурный режим, наличие и отсутствие предварительного вакуумирования золя при комнатной и температуре 80 °С.

Были исследованы следующие физико-механические свойства покрытий: угол смачивания, твердость и адгезия. Угол смачивания характеризует гидрофобность. В большинстве случаев более гидрофобная поверхность менее предпочтительна для обрастателей. Высокие адгезия и твердость – необходимые свойства для судовых и морских покрытий. Эволюция структуры нанокомпозитов исследовались методом малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS). Были проведены натурные испытания на степень и скорость обрастания покрытий микроорганизмами во Вьетнаме на базе Совместного Российско-Вьетнамского научно-исследовательского и технологического тропического центра (в прибрежной зоне Южно-Китайском моря (г. Ньячанг). Угол смачивания и твердость эпоксидно-титанатных покрытий с разными условиями нанесения и формирования покрытий представлены в таблицах (табл. 1 и 2).

При увеличении концентрации ДНА в эпоксидно-титанатных покрытиях наблюдается увеличение гидрофобности. Например, при комнатной температуре и без вакуума (нормальные условия) и нанесении аэрографом при изменении концентрации ДНА от 0 до 5 масс. % гидрофобность увеличивается в 1,6 раз, а при нанесении наливом при изменении концентрации ДНА от 5 % до 10 % гидрофобность увеличивается в 1,4 раза. Нагрев при температуре 80 °С почти при всех условиях мало влияет на гидрофобность покрытия. Покрытия, нанесенные наливом, более гидрофобны, чем покрытия, нанесенные аэрографом. Поскольку степень гидрофобности поверхности связана с ее структурой, то можно заключить, что ДНА оказывает структурирующее действие на состояние поверхности покрытий. При отсутствии предварительного вакуумирования золя с добавкой

ДНА, твердость покрытий уменьшается по мере повышения концентрации от 5 до 10 масс. %, а при вакуумировании золя – наоборот. Способ нанесения и температура не влияют на твердость. Адгезия для всех покрытий составляет 1 балл по ГОСТу 15140, что является максимальной величиной по данному критерию.

Табл. 1. Физико-механические характеристики эпоксидно-титанатных покрытий в зависимости от режимов подготовки золь-гель композиций

Способ нанесения	Условия формирования		Угол смачивания, град.		Твердость, отн.ед	
			5	10	5	10
Аэрограф	На воздухе	Н.У.	60	64	0,9	0,8
		нагрев	60	67	0,9	0,8
	Вакуум	Н.У.	52	55	0,8	0,9
		нагрев	53	54	0,8	0,9
Наливом	На воздухе	Н.У.	73	72	0,9	0,8
		нагрев	76	78	0,9	0,8
	Вакуум	Н.У.	56	80	0,8	0,9
		нагрев	51	79	0,8	0,9

**/ Н.У. – нормальные условия; угол смачивания эпоксидно-титанатного покрытия без ДНА составляет 39°.*

По данным SAXS введение в эпоксидно-титанатные золи ДНА (с вакуумированием и без него) приводило к увеличению фрактальной размерности и размеров образованных из них массово-фрактальных кластеров, т.е. к уплотнению и упрочнению формируемой структуры нанокомпозиций. Это подтверждает наше заключение о том, что ДНА является структурирующим агентом – он в золь-гель синтезе играет роль темплата.

В лабораторных условиях образцы с покрытиями 2 месяца выдерживались в искусственной морской и пресной воде, и никаких внешних изменений не было обнаружено.

Натурные испытания проводились в течение 78 дней. Образцы поднимались из морской воды и исследовались на 14-й, 36-й, 46-й, 59-й и 78-й дни после постановки в морскую воду. Поскольку для испытаний были использованы покрытия, содержащие мягкий биоцид в небольших количествах, то за 78 дней испытаний образцы обросли более чем на 50 % поверхности. За этот период, были обнаружены следующие морские обрастатели: устрицы, баянусы, мшанки, серпулиды. Спустя примерно 14 дней пребывания в воде появлялась бактериальная пленка, которая служит основой для прикрепления морских обрастателей. В то же время она является показателем того, что покрытие не является токсичным. Спустя 33 дня после погружения обрастания не было выявлено. Обрастатели начали появляться после 45 дней пребывания в морской воде, но в небольшом количестве. После 59 дней наблюдалось увеличение макрообрастания в разной степени разными видами обрастателей. После 78 дней обрастание достигло немногим выше 50 % всей поверхности. Этот процент является сигналом для прекращения дальнейшего исследования. Для использования «мягких биоцидов» срок 78 дней является достаточно хорошим результатом. Исследования в этом направлении продолжаются.

ANTIFOULING EPOXY-TITANIUM COATINGS MODIFIED WITH DETONATION NANODIAMOND

ABSTRACT

Film-forming sol-gel compositions based on epoxy resin and titanium alkoxide with an ecologically safe biocidal additive (detonation nanodiamond) have been developed. The physical and mechanical properties of coatings obtained on their basis have been studied. The results of field tests for marine fouling in the Joint Russian-Vietnam Scientific Research and Technological Tropical Center (Nha Trang) are presented. A positive effect of DND addition on the inhibition of the marine fouling process was found.

Keywords: sol-gel processing; epoxy resin; titanium alkoxide; detonation nanodiamond; antifouling coatings.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ БОРА НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Запороцкова Ирина Владимировна*
д.ф.-м.н., профессор, директор института
приоритетных технологий,

Борознин Сергей Владимирович
к.ф.-м.н., доцент,

Борознина Наталья Павловна
д.ф.-м.н., профессор,

Дрючков Евгений Сергеевич
ассистент,

Запороцков Павел Александрович
к.ф.-м.н., доцент,

Кислова Татьяна Викторовна
старший преподаватель,

Волгоградский государственный университет,
Россия, г. Волгоград

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: zaporotskova@volsu.ru

Irina Zaporotskova *

DSc Physics and Mathematics, Professor,
director of institute of Priority Technologies,

Sergey Boroznin

Cand. Sc. Physics and Mathematics,
Associate professor,

Natalia Boroznina

DSc Physics and Mathematics, Professor,
Evgeniy Dryuchkov

Assistant

Pavel Zaporotskov

Cand. Sc. Physics and Mathematics,
Associate professor,

Tatiana Kislova

Senior Lecturer,

Volgograd State University
Volgograd, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: zaporotskova@volsu.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты теоретических исследований влияния примесных атомов бора, выполненных с использованием современных квантово-химических неэмпирических и полуэмпирических расчетных методов – DFT и MNDO. Исследовано поверхностное модифицирование углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, карбоксильной функциональной группой как способ создания высокоэффективных сенсорных зондов. Проведено исследование электронного и энергетического строения модифицированных нанотрубок, выполнена оценка зарядового состояния и подвижности носителей в них.

Ключевые слова: бороуглеродная нанотрубка; сенсоры; функциональные группы; DFT; MNDO; квантово-химические расчеты.

Для управления физико-химическими свойствами УНТ часто используют внедрение примесных атомов, одним из которых является бор. Такие углерод-

ные нанотрубки с примесными атомами бора можно называть бороуглеродными нанотрубками [1]. Эти системы могут быть эффективными для использования в ряде наноэлектронных приборов. Основное достоинство такого применения бороуглеродных нанотрубок – возможность управлять электронными состояниями в валентной зоне и зоне проводимости, что позволяет говорить об эффективном управлении проводящими и сенсорными свойствами исследуемого материала. Известно, что углеродные нанотрубки, обладая уникальными сорбционными свойствами [2 – 4], могут быть использованы в качестве элементов сенсорных устройств. Поэтому возможно предположить, что бороуглеродные нанотрубулярные системы также могут быть использованы в качестве сенсорных датчиков. Однако до настоящего времени не представлены исследования, связанные с изучением и систематизацией знаний о влиянии концентрации (количества) примесных атомов бора на электронное строение и сенсорные свойства углеродных нанотрубок. Выявление закономерностей изменения физико-химических характеристик углеродных нанотрубок при замещении в них части атомов углерода атомами бора позволит установить принципы управления сенсорными свойствами данного класса наноструктур. В этом и проявляется важность и актуальность данной работы.

Исследована возможность поверхностного модифицирования карбоксильной группой бороуглеродной нанотрубки BC_3 . В качестве наиболее вероятных адсорбционных центров углеродной боросодержащей нанотрубки с $COOH$ -группой были выбраны атомы поверхности BC_3 нанотрубок: атом углерода для первого варианта (I) и атом бора для второго варианта (II). При проведении расчетов длина кластера НТ выбиралась такой, чтобы избежать влияния на процесс краевых эффектов. Для компенсации оборванных связей на границе кластера были использованы псевдоатомы с необходимой валентностью.

Были исследованы механизмы присоединения $COOH$ -группы к поверхности BC_3 нанотрубки. Модель такой системы приведена на рисунке 1. Присоединение карбоксильной группы к поверхности BC_3 нанотрубки с энергией проис-

ходит на расстоянии 1,8 Å, что соответствует образованию химической связи, при энергии взаимодействия 2,73 эВ.

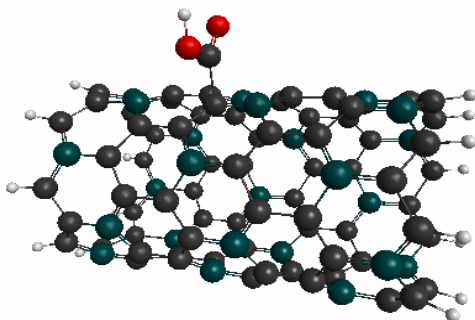


Рис.1. Модель BC₃ нанотрубки (6, 0) с расположением модифицирующей карбоксильной группой на поверхности тубулена

Далее было изучено влияние на сенсорные свойства карбоксилированных бороуглеродных нанотрубок с содержанием примесных атомов бора 25 % (BC₃ нанотрубка) при их взаимодействии с атомами щелочных металлов. Остановимся подробнее на описании механизма изучения сенсорного взаимодействия между такой системой и атомами металла (Li, Na, K). Вначале определялось расстояние взаимодействия между сенсорной наносистемой и металлом путем пошагового приближения его к атому функциональной группы. После этого моделировался процесс сканирования произвольной поверхности, содержащий исследуемый элемент. Для моделирования процесса сканирования происходило перемещение атома металла в плоскости, параллельной границе нанотрубки, вдоль прямой, перпендикулярной продольной оси НТ по направлению к месту присоединения карбоксильной группы на установленном расстоянии взаимодействия. Было проведено два направления перемещения атома: 1) от атома кислорода к атому водорода; 2) атом двигался по направлению от атома водорода к атому кислорода карбоксильной группы. Фиксировался факт сенсорного взаимодействия за счет изменения энергии системы и анализировалось изменение электронно-энергетических характеристик для определения возможных принципов работы сенсорного нанодатчика на основе изучаемых наносистем. Результаты такого сканирования представлены в таблице 1.

Табл. 1. Параметры сканирования по двум описанным путям О-Н и Н-О воображаемой поверхности, на которой находятся атомы металла, полученного комплекса «BC₃ + COOH».

Атом металла	$r_{\text{C-BC}_3}$, Å		$E_{\text{C-BC}_3}$, эВ	
	С	BC ₃	С	BC ₃
путь 1-Н-О				
Na	2,4	3,6	1,61	3,99
K	3,5	4,5	1,69	4,79
Li	2,8	2,3	1,95	4,05
путь 1-О-Н				
Na	2,3	3,2	3,22	4,99
K	3,2	4,1	3,45	5,10
Li	1,9	2,0	1,99	4,37

Анализ полученных результатов показал, что при взаимодействии с BC₃ нанотрубкой энергия взаимодействия оказывается выше по сравнению с чистой углеродной, что соответствует образованию более стабильного комплекса. Но, наряду с этим, была обнаружена существенная особенность в детектировании атомов металлов: при добавлении замещающих атомов бора увеличивается расстояние взаимодействия между карбоксильной группой и атомами металлов, что означает большую чувствительность моделируемых наносенсоров на основе изучаемого вида нанотрубок и делает их более эффективным материалом по сравнению с чистыми углеродными.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1758.2020.8.*

Список литературы

1. Formation and electronic properties of BC₃ single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes / A. Rubio // Phys. Rev. B., 2004, Vol. 69, p. 245403.
2. Fundamental structural, electronic, and chemical properties of carbon nanostructures: Graphene, fullerenes, carbon nanotubes, and their derivatives / T.C.

Dinadayalane, J. Leszczynski // Handbook of Computational Chemistry, 2017, pp. 1175-1258.

3. The effect of carbon nanotube modifications on their emission properties / O.B. Tomilin, E.V. Rodionova, E.A. Rodin, M.D. Poroshina, A.S. Frolov // Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct, 2020, Vol. 28, no. 2, pp. 123-128.

4. Physical properties of carbon nanotubes / R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // Imperial College Press, 1999, p. 251.

INVESTIGATION OF INFLUENCE OF IMPURITY BORON ATOMS ON SENSORY PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES MODIFIED WITH CARBOXYL GROUP

ABSTRACT

The article presents the results of theoretical studies of the influence of impurity boron atoms made using modern quantum-chemical non-empirical and semi-empirical calculation methods - DFT and MNDO. Surface modification of carbon nanotubes containing impurity boron atoms by carboxyl functional group as a method of creating highly effective sensory probes has been investigated. The electronic and energy structure of the modified nanotubes was studied, the charge state and mobility of the carriers in them were evaluated.

Keywords: boron-carbon nanotube; sensors; functional groups; DFT; MNDO; quantum-chemical calculations.

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА МЕТОДОМ УЛЬТРАСТРУЙНОЙ ОБРАБОТКИ

Галиновский Андрей Леонидович *
д.п.н., доцент, профессор, заведующий ка-
федрой СМ-12 МГТУ им. Н.Э. Баумана,
Россия, Москва

Чжо Мьо Хтет
аспирант СМ-12, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
Россия, Москва

Цзя Чжэньюань
аспирант СМ-12, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
Россия, Москва

Сюейнь Ли
аспирант СМ-12, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
Россия, Москва

Абашин Михаил Иванович
СМ-12, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
Россия, Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: galcomputer@mail.ru

Andrey Galinovskiy *
D.Sc., professor, Head of Department of SM-12,
Bauman Moscow State Technical University,
Moscow, Russia

Kyaw Myo Htet
PhD student SM-12,
Bauman Moscow State Technical University,
Moscow, Russia

Jia Zhenyuan
PhD student SM-12,
Bauman Moscow State Technical University,
Moscow, Russia

Xueyan Li
PhD student SM-12,
Bauman Moscow State Technical University,
Moscow, Russia

Mikhail Abashin
SM-12, Bauman Moscow State Technical
University, Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: galcomputer@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются проблемы поиска новых высокоэффективных методов диспергирования графеносодержащих суспензий. Представлены результаты экспериментов по диспергированию графеносодержащих суспензий методом ультразвуковой и ультразвуковой обработки. Показано, что метод ультразвукового диспергирования может быть применен для деагломерации микрочастиц и решения задач обеспечения необходимой дисперсности в суспензиях. Предложены и в настоящее время реализуются конструкторско-технологические решения для решения задач эффективного диспергирования наносодержащих суспензий, в том числе на основе УНТ и бемита.

Ключевые слова: ультразвуковая обработка; диспергирование графеносодержащих суспензий; наносодержащие суспензии; ультразвуковая обработка; мишень.

Применение ультразвуковой обработки наносодержащих суспензий, прежде всего, обеспечивает разрушение агломератов частиц. Такие наноматериалы, как окислы металлов, наноглины или углеродные нанотрубки имеют тенденцию к агломерации при попадании в жидкофазные растворы, т.е. после смачивания порошка. Обработка ультразвуком приводит к уменьшению размера частиц и увеличению однородности их размеров. Тем не менее, у метода имеется ряд недостатков, это, прежде всего, повышение температуры жидкости при ультразвуковой обработке, которая негативно влияет на ряд обрабатываемых материалов, склонных к полимеризации. Это ограничивает возможности метода и актуализирует вопросы создания новых, более эффективных, обрабатывающих технологий.

Суспензии на основе дистиллированной воды с графеном были обработаны с помощью ультразвукового диспергатора ЛУЗД-1,5/21-3,0 с компьютерным мониторингом производства ООО «Криамид», Москва. После процедуры ультразвуковой обработки наносодержащие суспензии были изучены с помощью лазерного анализатора размеров частиц Microtrac Bluewave (Microtrac S3500), работающего по технологии трех лазеров (Tri-laser). В ходе исследований были изучены возможности метода ультраструйной обработки суспензий. Исследования базировались на методической базе, которая сформирована в рамках научной школы «Ультраструйной обработки и диагностики материалов и жидкостей» (НШ-3778.2018.8) на кафедре СМ-12 МГТУ им. Н.Э. Баумана.

На следующем этапе исследования выполнен экспертный анализ методов изготовления суспензий, основанных на УСТ, который показал, что перспективными среди них являются инновационная схема «фреза», основанная на технологии ультраструйной обработки. Конструирование данной установки для ультраструйного диспергирования наносуспензий можно разделить на три части. В первой части проектируется насосная станция высокого давления. Вторая часть содержит конструирование диспергирующего модуля. Здесь необходимо разработать и рассчитать на прочность вращающуюся мишень – «фрезу-мишень» и вал, который приводит ее в движение. Также необходимо

спроектировать камеру для фрезы и основание, на котором расположится диспергирующий модуль, и посредством которого последний будет установлен на раме насосной станции. В третьей части рассмотрена сборка установки для диспергирования и ее подключение к гидро-, пневмо- и электросистеме.

Тем не менее, уже после пробных экспериментов на неподвижной мишени полученные результаты диспергирования графена показывают схожесть результатов ультразвуковой и ультраструйной обработки, что говорит о перспективах развития предлагаемого метода. Эксперименты также проведены для УНТ и бемита, где эффективность метода показала еще более высокие результаты. Так, для УНТ размер частиц практически на порядок меньше, чем после ультразвуковой обработки при том, что температура в процессе диспергирования не превышала 50 °С.

В настоящее время на кафедре СМ-12 МГТУ им. Н.Э. Баумана заканчивается монтаж установки, выполненный по схеме «фреза» и будут начаты эксперименты по оценке ее эффективности. В случае положительных результатов запланировано изготовление пробной партии таких установок.

**Исследования выполнялись в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-3778.2018.8) и гранта РФФИ 18-29-18081.*

Список литературы

1. Galinovskiy A. L., Htet K. M. Ultra-Jet as a Tool for Dispersing Nano-suspensions // Polymer Science, Series D. Pleiades Publishing, Ltd., 2020. Russian Text. The Author(s), 2019, published in Vse Materialy, 2019. No. 11, pp. 2—7. 2020.T. 13.C. 209—213.
2. Kyaw Myo Htet, Glotova M. P., Galinovskiy A. L. New method of ultra-jet dispersion technologies for processing and modifying liquids // AIP Conference Proceedings 2318, 100004 (2021).
3. Galinovskii A. L., Bochkarev S. V., Sudnik L. V., Kyaw Myo Htet, Plokhikh A. I. Nanomodification of Concretes by Suspensions Processed by Ultrajet

DISPERSION OF GRAPHENE-BASED SUSPENSIONS BY ULTRAJET TREATMENT

ABSTRACT

The article discusses the problems of finding new highly efficient methods for dispersing graphene-containing suspensions. The results of experiments on the dispersion of graphene-containing suspensions by the method of ultrasonic and ultra-jet treatment are presented. It is shown that the method of ultrajet dispersion can be used for deagglomeration of microparticles and solving problems of ensuring the required dispersion in suspensions. Design and technological solutions have been proposed and are currently being implemented to solve the problems of efficient dispersion of nano-containing suspensions, including those based on CNTs and boehmite.

Keywords: ultrasonic treatment; dispersing graphene-containing suspensions; nano-containing suspensions; ultra-jet processing; target.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ КОМПОЗИТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВ

Зайцев Игорь Анатольевич*

аспирант,

ФГБОУ ВО "ТГТУ",

Россия, г. Тамбов

Блохин Александр Николаевич

к.т.н., доцент,

ФГБОУ ВО "ТГТУ",

Россия, г. Тамбов

Попов Андрей Иванович

к.п.н., доцент,

ФГБОУ ВО "ТГТУ",

Россия, г. Тамбов

Ягубов Виктор Сахибович

старший научный сотрудник,

ФГБОУ ВО "ТГТУ",

Россия, г. Тамбов

Ящишин Николай Юрьевич

аспирант,

ФГБОУ ВО "ТГТУ",

Россия, г. Тамбов

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: goschazayczew@yandex.ru

Igor Zaytsev*

Graduate student,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Alexander Blokhin

PhD in engineering, Associate Professor

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Andrei Popov

PhD in pedagogy, Associate Professor,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Victor Yagubov

Senior Researcher,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Nikolay Yashchishin

Graduate student,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: goschazayczew@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В ходе работы были изготовлены образцы композита на основе эпоксидной смолы и нанографена (Таунит-ГМ исходный, йодированный и фторированный). Из анализа диаграмм объемного распределения следует, что фторирование нанографена приводит к лучшему диспергированию и распределению наполнителя в эпоксидном связующем, а легирование не изменяет данную величину. Установлено, что модификация Таунит-ГМ галогенами йода способствовала улучшению электрической проводимости. Самыми лучшим показателем электрической проводимости – $5,02 \times 10^{-5}$ См/см отличался композит при 7 масс. % Таунит-ГМ-3%I.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы; эпоксидная смола; графен; композит; электропроводность.

Исследовано влияние обработки галогенами графеновых нанопластин на степень дисперсности в объеме эпоксидной смолы (ЭС) методом лазерного рассеивания и сканирующей электронной микроскопии. Все образцы были получены одинаковыми методами. Измерение размеров частиц в эпоксидном мономере BFE-170 осуществлялось методом динамического рассеяния света на анализаторе Nicomp 380 ZLS, который позволяет оценить эффективный размер частиц дисперсной фазы, который являлся бы истинным размером, если бы эти частицы были шарообразны. Как показывает анализ диаграмм объёмного распределения частиц, представленных на рис. 1, 2, суспензии по эффективным размерам, суспензия с исходными графеновыми нанопластинками не отличается по дисперсному составу от суспензий, содержащих графен модифицированный йодом в количестве 1,5 и 3% масс. (по массе графеновых нанопластинок). Средний эффективный размер агломератов лежит в области 1700 нм.

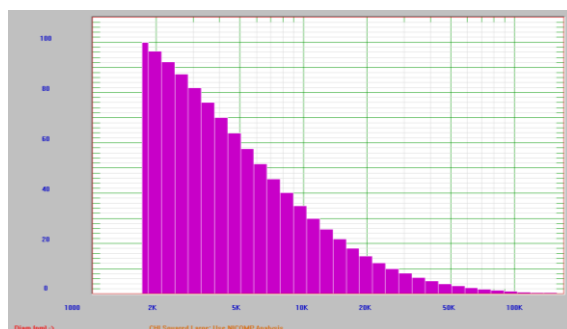


Рис.1. Распределение исходных графеновых нанопластинок по эффективным размерам в эпоксидном мономере BFE-170, растворенном в изопропиловом спирте.

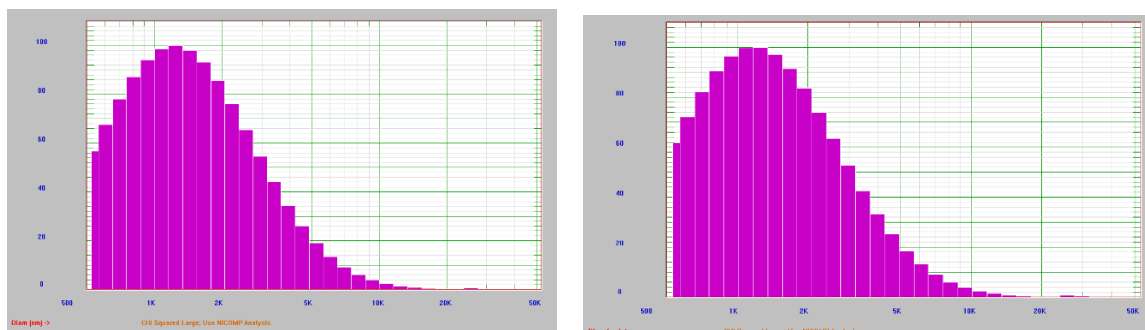


Рис.2. Распределение графеновых нанопластинок с содержанием йода 1,5% и 3% масс. по эффективным размерам в эпоксидном мономере BFE-170, растворенном в изопропиловом спирте.

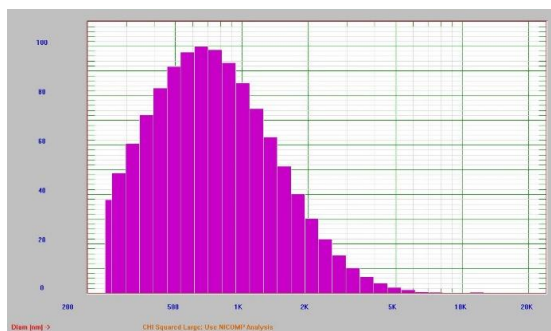


Рис.3. Распределение фторированных графеновых нанопластинок по эффективным размерам в эпоксидном мономере BFE-170, растворенном в изопропиловом спирте.

Для суспензий с фторированными графеновыми нанопластинами, представленные на рис. 3, средний эффективный размер агломератов лежит в области 900 нм. Таким образом, фторирование нанографена приводит к лучшему диспергированию их в эпоксидном связующем.

Изготовлены композиты на основе эпоксидной смолы марки BFE-170 и ускорителя полимеризации УП 606/2 используемого в качестве отвердителя горячего отверждения. В роли наполнителя использовались нативные, йодированные и фторированные графеновые нанопластины марки Таунит-ГМ.

В ходе проведения экспериментов, установлено, что модификация Таунит-ГМ галогенами йода способствовала улучшению электрической проводимости эпоксидной смолы, по сравнению с исходным Таунит-ГМ. Результаты представлены на рис. 4. Из результатов измерений следует, что йодирование Таунит-ГМ способствовала увеличению электрической проводимости ЭС. Особенно этот эффект заметен на композитах, содержащих 6 и 7 масс. % Таунит-ГМ. Самыми лучшим показателем электрической проводимости – $5,02 \times 10^{-5}$ См/см отличался композит на основе BFE-170+УП606/2, модифицированный 7 масс. % Таунит-ГМ-3%I. Порог перколяции для композита BFE-170+УП606/2, модифицированного Таунит-ГМ наблюдался при 5 масс. % Таунит-ГМ, а для композита на основе BFE-170+УП606/2, модифицированного Таунит-ГМ-3%I при 6 масс.%. Самыми лучшим показателем электрической проводимости – $4,41 \times 10^{-5}$ См/см отличался композит на основе BFE-170+УП606/2, модифици-

рованный 7 масс. % Таунит-ГМ-3%I. Порог перколяции для композита ВФЕ-170+УП606/2, модифицированного наблюдался при 6 масс. % Таунит-ГМ-1.5% I.

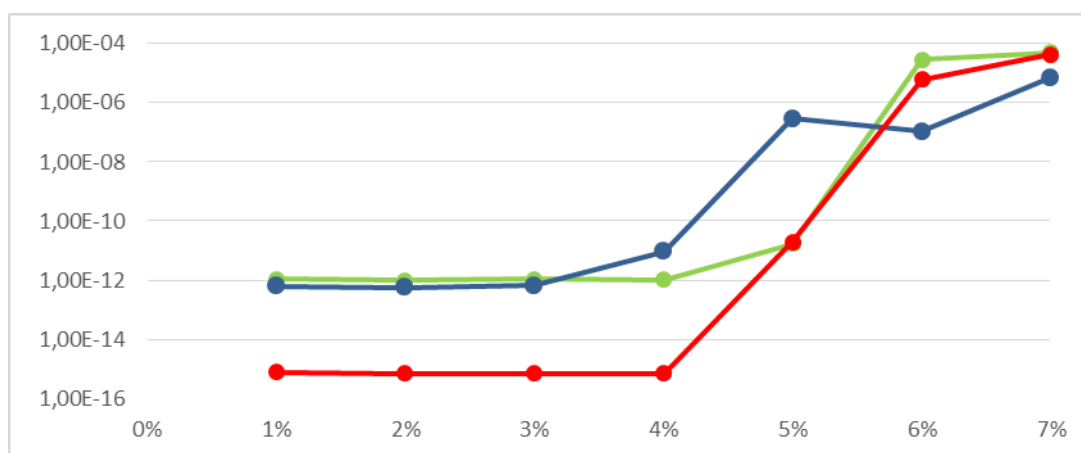


Рис.4. Электропроводность композитов на основе ВФЕ-170+УП606/2 с наполнителем в виде: синяя кривая +Таунит-ГМ, красная кривая Таунит-ГМ-1.5% I и зелёная кривая Таунит-ГМ-3% I.

Так же были получены образцы из эпоксидной смолы с применением фторированного при 450° С графена (Таунит-ГМ-Ф).

Табл. 1. Удельное электрическое сопротивление эпоксидной смолы с Таунит-ГМ и Таунит-ГМ-Ф.

№	Массовое содержание нанонаполнителя, масс. %	Вид наполнителя	Удельное объемное сопротивление Ом*см
1	0,01	Таунит-ГМ	>2,92E+15
2	0,1	Таунит-ГМ	>2,92E+15
3	0,5	Таунит-ГМ	>2,92E+15
4	0,01	Таунит-ГМ-Ф	>2,92E+15
5	0,1	Таунит-ГМ-Ф	>2,92E+15
6	0,5	Таунит-ГМ-Ф	>2,92E+15

Образцы показали себя как диэлектрики. Как видно из рис. 5, F₂ являясь диэлектриком покрывает графеновые пластины, тем самым разделяя их и способствуя лучшему диспергированию и распределению в эпоксидном мономере, но снижает электропроводность.

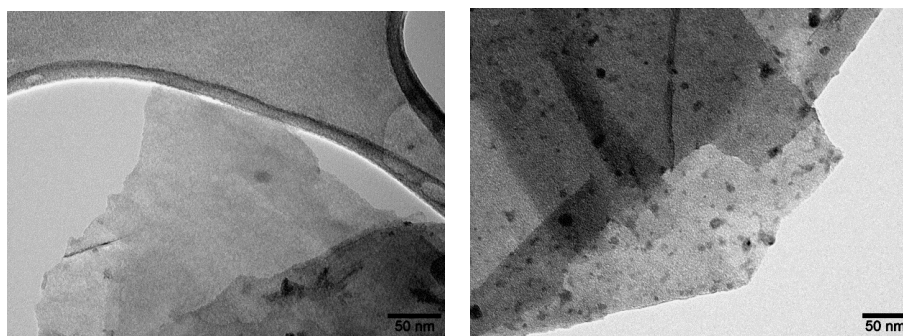


Рис.5. Графеновый лист в исходном материале и покрытый предположительно фтором.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19121*

ELECTRIC CONDUCTIVE COMPOSITE USING HALOGENATED GRAPHENES

ABSTRACT

In the course of the work, samples of a composite based on epoxy resin and nanographene (Taunit-GM original, iodinated and fluorinated) were prepared. From the analysis of the volume distribution diagrams, the fluorination of nanographene leads to better dispersion and distribution of the filler in the epoxy binder, and alloying does not change this value. It was found that modification of Taunit-GM with iodine halogens improved electrical conductivity. The best indicator of electrical conductivity - 5.02×10^{-5} S / cm was distinguished by the composite at 7 mass. % Taunit-GM-3% I.

Keywords: polymer composite materials; epoxy resin; graphene; composite; electrical conductivity.

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ «ТАУНИТ» МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

*Толчков Юрий Николаевич**
аспирант, ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов
*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: Tolschkow@mail.ru

*Yuri Tolschkow**
Postgraduate student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
*Corresponding (participant) author:
E-mail: Tolschkow@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В исследовании проанализированы особенности спектров комбинационное рассеяние света многослойных углеродных нанотрубок, которые были получены при различных временных параметрах синтеза. Углеродные наноматериалы были синтезированы способом газофазного химического осаждения (CVD) углеводородов (C_xH_y) на катализаторах (Ni/Mg).

Ключевые слова: спектроскопия; комбинационное рассеяние света (Рамановская спектроскопия, КР-спектроскопия, КРС), многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ); графен; кристаллит.

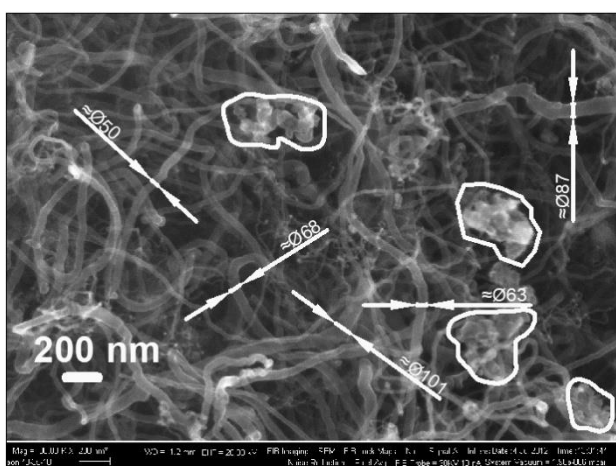
Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света рассматривается, как предпочтительный метод при изучении структуры углеродных веществ, причем ключевой является возможность выполнения исследования молекулярно-кристаллических особенностей перестройки вещества за счет неразрушающего воздействия. Для этого рассматриваются полосы, отвечающие за разупорядочное состояние графеновых фрагментов.

В рамках исследования были рассмотрены и изучены методом КР-спектроскопии особенности углеродных наноматериалов «Таунит» (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), которые были получены при различных режимных параметрах синтеза. Специфика работы по данному направлению была определена тем, что в ранее выполненных исследованиях по разработке наномодификаторов для композитов специального назначения при работе с различ-

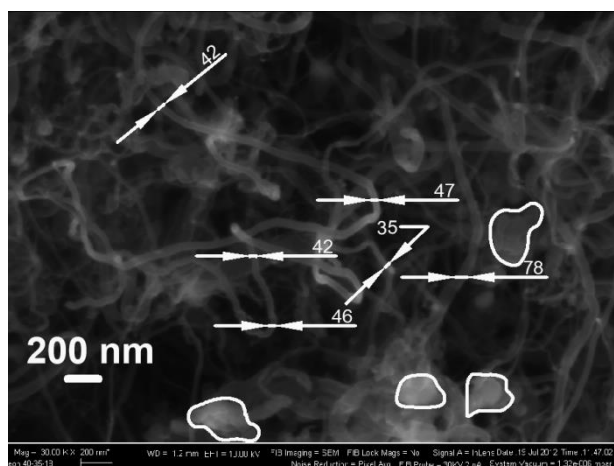
ными вариациями данного материала наблюдались некоторые различия, связанные с процессом их переработки, например при формировании коллоидных систем.

На основе анализа рассмотренных литературных источников [1 – 3], были определены технические характеристики углеродных нанотрубок, которые более предпочтительны к использованию и отвечают аспектам энергоэффективности при их обработке. Среди основных параметров были выделены следующие: длина нанотрубки не более 3 – 5 мкм, диаметр внешний 10 – 60 нм, диаметр внутренний 10 – 20 нм. Такие значения должны позволить установить устойчивое взаимодействие со структурами композита различной природы, без применения интенсивных и разрушающих методов воздействия с сохранением исходных функциональных свойств нанотрубок.

Применяемые в работе углеродные наноматериалы были синтезированы способом газофазного химического осаждения (каталитический пиролиз-CVD) углеводородов (C_xH_y) на катализаторах (Ni/Mg). Температура синтеза для всех образцов составляла $630\text{ }^{\circ}\text{C}$, расход пропан-бутановой смеси 15 л/мин. Время синтеза находилось в диапазоне от 1 до 90 минут. Структура рассматриваемых углеродных наноматериалов оценивалась на основании сканирующей электронной микроскопии (рис. 1).



а) S2-23 (время синтеза – 40 минут)



б) S2-24 (время синтеза – 90 минут)

Рис. 1. Электронные изображения УНТ «Таунит».

Анализ микрофотографий показал, что в зависимости от рассматриваемого нанобъекта, диаметр углеродных нанотрубок находится в разном диапазоне значений (S2-20: 30 – 60 нм, S2-21: 70 – 104 нм, S2-22: 55 – 95 нм, S2-23: 50 – 100 нм, S2-24: 35 – 78 нм). Материал под условным обозначением S2-24 отличается меньшей спутанностью и на основании микрофотографий можно сделать вывод, что наряду с малыми агрегатами углеродных нанотрубок присутствуют и индивидуальные УНТ. Средний диаметр наноматериалов (S2-24) не превышает 50 нм, в сравнении с другими образцами это значение фактически является минимальным.

С целью выявления закономерностей структурных параметров углеродных наноматериалов, планируемых к использованию в качестве модифицирующих добавок для композитов специального назначения, нами были проведены спектральные исследования строения различных модификаций углеродного наноматериала «Таунит», полученного при различных режимных параметрах синтеза.

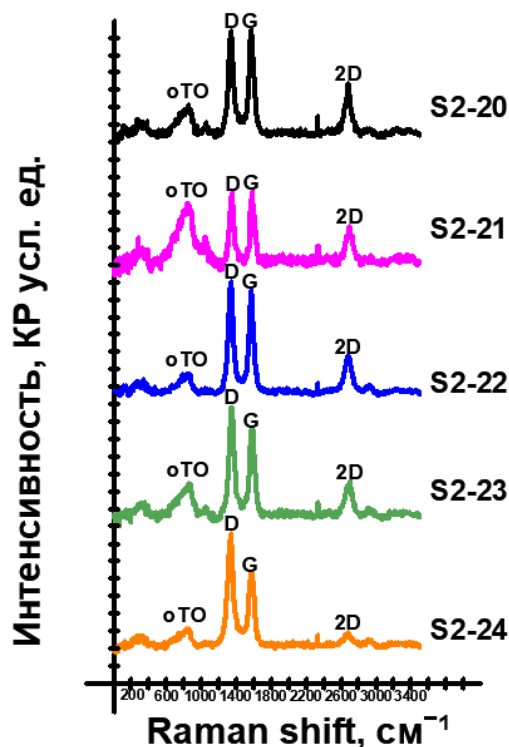


Рис. 2. КР-спектры УНМ «Таунит» при различных интервалах времени синтеза.

Во всех модификациях углеродных наноматериалов присутствуют пики, указывающие на содержание в образцах нанотрубок. Первая группа G -интенсивностей (≈ 1570 , ≈ 1575 , ≈ 1574 , ≈ 1581 и ≈ 1572 см^{-1}), вторая группа D -интенсивностей (≈ 1340 , ≈ 1355 , ≈ 1342 , ≈ 1342 и ≈ 1338 см^{-1}).

Согласно полученным данным с увеличением длительности времени синтеза показатель соотношения D/G (характеризующий дефектность структуры) с некоторой незначительной паузой на начальных периодах воздействия (5 и 10 минут) остается близким к единице, после чего наблюдается существенный рост этого показателя от значения 1,07 до 1,54. Такой характер изменения показателя D/G (рис. 2) свидетельствует об активно протекающих термических процессах в ходе синтеза в различных поверхностных слоях нанотрубок, которые способствуют образованию новых активных центров или дефектов выполняющих роль вакантной функциональной группы.

Анализ структурных параметров углеродных наноматериалов методом комбинационного рассеяния света, позволил установить, что соотношение I_D/I_G чаще всего выступающего в качестве показателя, оценивающего дефектность нанотрубок в рассматриваемых объектах исследования нельзя однозначно связывать с оценкой беспорядка или аморфного состояния, так как показатель I_D/I_G эмпирически связан с размером кристаллита углеродных наноструктур. Исходя из анализа теоретических зависимостей выявлено, что при максимальной длительности синтеза (90 минут) размер кристаллита остается минимальным и находится в диапазоне от 3 до 11 нм. Следовательно, высокий порог интенсивности линии D (который наблюдается при времени синтеза от 20 до 90 минут) может быть связан не только с дефектностью структуры наноматериала, но и с уменьшением размера графеновых фрагментов кристаллитов и их меньшим диаметром относительно других образцов.

Список литературы

1. Морфология и ИК-спектроскопия клиноптилолита допированного углеродными нанотрубками / Д.А. Жукалин, А.В. Тучин, Д.Г. Куликов, А.А.

Яценко, Л.А. Битюцкая, А.Н. Лукин // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2014. - Т. 16, №1. - С. 23-26. (статья на русском языке в российском журнале)

2. Фрактальная коагуляция полидисперсных гидратированных минеральных систем допированных УНТ / Л.А. Битюцкая, П.А. Головинский, Д.А. Жукалин, Е.В. Алексеева, С.В. Авилов, А.Н. Лукин // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2013. - Т. 15, №1. - С. 59-64. (статья на русском языке в российском журнале)

3. Dispersive Raman spectra observed in graphite and single wall carbon nanotubes / R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza Filho, A. Grueneis, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus. // Physica B: Condensed Matter – 2002 – Vol. 323 (1-4) – Pp.100-106. (статья на английском языке в иностранном журнале)

ANALYSIS OF STRUCTURAL PARAMETERS OF CARBON NANOMATERIALS "TAUNIT" BY RAMAN SCATTERING OF LIGHT

ABSTRACT

The study analyzes the features of the Raman scattering spectra of multilayer carbon nanotubes, which were obtained at different time parameters of synthesis. Carbon nanomaterials were synthesized by gas-phase chemical deposition (CVD) of hydrocarbons (C_xH_y) on catalysts (Ni / Mg).

Keywords: Raman spectroscopy (Raman scattering); multilayer carbon nanotubes (MWCNTs); graphene, crystallite.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – ЭФФЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ КОМБИНИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сизов Владимир Александрович*

*к.т.н., доцент кафедры химии и технологии
высокомолекулярных соединений,
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
Россия, г. Москва*

Денисюк Анатолий Петрович

*д.т.н., профессор, зав. кафедрой химии и
технологии высокомолекулярных соединений,
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
Россия, г. Москва*

Нгуен Зюи Туан

*к.т.н.
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
Россия, г. Москва*

Зар Ни Аунг

*аспирант,
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
Россия, г. Москва*

** Автор-корреспондент (участник):
E-mail: sizovlad@muctr.com*

Vladimir Sizov*

*PhD in Technical Sciences,
Assistant Professor,
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia*

Anatoly Denisyuk

*DScTech, professor, Head of the department,
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia*

Nguyen Duy Tuan

*PhD in Technical Sciences,
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia*

Zar Ni Aung

*Post-graduate,
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: sizovlad@muctr.com*

АННОТАЦИЯ

Изучено влияние сажи и углеродных нанотрубок (УНТ) на скорость горения различных энергонасыщенных материалов (ЭМ) – баллистических твердых ракетных топлив, пиротехнических составов и индивидуальных взрывчатых веществ. Показано, что, в отличие от сажи, УНТ ускоряют их горение, но главное – более значительно увеличивают эффективность действия катализаторов горения за счет образования над поверхностью горения более плотного углеродного каркаса. Использование УНТ расширяет возможности регулирования закономерностей горения ЭМ различного назначения.

Ключевые слова: сажа; углеродные нанотрубки; катализаторы горения; твердое ракетное топливо; взрывчатые вещества; пиротехнический состав.

Для создания высокоэффективных систем различного назначения (ракетные двигатели, ствольные системы, газогенераторы и др.) на базе твердых энергонасыщенных материалов (ЭМ) необходимо иметь возможности регулирова-

ния скорости горения, зависимости ее от давления и начальной температуры заряда, а также обеспечить полноту горения в различном интервале давления.

Во многих случаях это реализуется за счет введения в состав ЭМ катализаторов (модификаторов) горения. Например, в составе твердого ракетного топлива баллиститного типа (БТРТ) наиболее эффективно использование комбинированных катализаторов, состоящих из различных солей переходных металлов в сочетании с сажей, роль которой заключается в образовании на поверхности горения углеродистого каркаса, без которого не происходит катализа горения [1], и, с другой стороны, каркас является горючим компонентом, окисление которого оксидом азота катализируют эти добавки.

Но, несмотря на достигнутые успехи, не все проблемы решены, в частности, интервал давления, в котором проявляется эффективность действия катализатора, достаточно узкий, и необходимо его увеличить для расширения возможностей применения ЭМ.

Проведенные нами исследования [2, 3] показали, что роль сажи могут выполнить углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают развитой структурой и исключительно высокой теплопроводностью, в тысячи раз превышающую теплопроводность сажи [4]. Как показано в [2], УНТ оказывают большее влияние на эффективность действия катализаторов низкокалорийного пороха, чем сажа. Кроме того, они также оказывают влияние в индивидуальном виде и на низкокалорийное баллиститное топливо для газогенераторов, и на топливо для аэрозольного пожаротушения. В [3] показано применение УНТ в составе комбинированного катализатора для баллиститного твердого ракетного топлива (БТРТ), которое возможно применять в противораковых ракетах.

Целью данной работы явилось изучение влияния углеродных материалов на скорость горения модельного БТРТ, состоящего из нитроцеллюлозы и нитроглицерина (соотношение между полимером и пластификатором = 1), стабилизатора химической стойкости дифениламина и индустриального масла; модельного пиротехнического состава (ПС) на основе нитрата бария и фенолформальдегидной смолы (ФФС), пластифицированной дибутилфталатом (ДБФ), с соотношением ДБФ к ФФС = 0,67; а также индивидуальных нитросоединений, в которых окислителем является группа NO_2 : тринитробензола (ТНБ) и тринит-

порезорцина (ТНР). Для улучшения технологических и физико-механических свойств в ПС вводили 1,5 % фторопласта-4 и 0,5 % стеарата кальция.

Использовали УНТ серии «Таунит-МД» (Т-МД), а также сажу (УМ-76) для сравнения. Эффективность действия катализаторов оценивали величиной $Z = U_{\text{доб}}/U_0$, где $U_{\text{доб}}$ и U_0 - скорость горения образца с добавкой и без неё, соответственно. В таблице 1 представлены данные по влиянию углеродных материалов в индивидуальном виде на скорость горения.

Табл. 1. Влияние углеродных материалов на параметры горения различных ЭМ.

ЭМ	Добавка	ν	$P=2$ МПа		$P=10$ МПа	
			U_2	Z_2	U_{10}	Z_{10}
БТРТ	Без добавок	0,76	5,1	-	17,4	-
	1,5% УМ-76	0,70	6,0	1,2	18,6	1,1
	1,5% Т-МД	0,58	9,2	1,8	23,4	1,4
ТНБ	Без добавок	0,99	0,9	-	4,5	-
	1%УМ-76	0,83	Не горит	-	5,3	1,2
	1%Т-МД	0,76	1,6	1,8	5,5	1,2
ТНР	Без добавок	0,84	1,8	-	6,9	-
	1%УМ-76	0,76	2,1	1,2	7,1	1,0
	1%Т-МД	0,50	3,5	2	7,8	1,1
ПС	Без добавок	0,73	2,7	-	8,6	-
	2% УМ-76	0,52	4,3	1,6	9,7	1,1
	2% Т-МД	0,70	4,9	1,8	14,6	1,7

Наибольшее влияние на горение ЭМ оказывают Т-МД, которые увеличивают скорость горения БТРТ в 1,8 раза при давлении 2 МПа, и в 1,4 раза при 10 МПа, снижая значение ν в законе горения $U = B\nu^v$. Для ПС скорость горения при вводе Т-МД увеличивается в 1,8 раза при 2 МПа и в 1,7 раза при 10 МПа. На скорость горения нитросоединений сажа не оказывает влияния. Углеродные нанотрубки в количестве 1 % значительно увеличивают скорость горения ТНБ и ТНР при 2 МПа (в 1,8 и 2 раза, соответственно).

В таблице 2 приведено влияние углеродных материалов на эффективность действия катализаторов горения. Т-МД оказывают также более существенное

влияние на эффективность действия катализатора горения БТРТ, увеличивая скорость горения в 2,3 раза при 2 МПа и в 1,7 раза при 10 МПа.

Табл. 2. Влияние углеродных материалов на эффективность действия катализаторов различных ЭМ.

ЭМ	Добавка	ν	$P=2$ МПа		$P=10$ МПа	
			U_2	Z_2	U_{10}	Z_{10}
БП	Без добавок	0,76	5,1	-	17,4	-
	5% кат. + 1,5% УМ-76	0,63	7,4	1,4	20,4	1,1
	5% кат. + 1,5% Т-МД	0,58	11,9	2,3	30,3	1,7
ТНР	Без добавок	0,84	1,8	-	6,9	-
	3% кат.	0,44	5,1	2,8	10,3	1,5
	3% кат. + 1% УМ-76	0,28	6,6	3,7	10,4	1,5
	3% кат. + 1% Т-МД	0,25	7,6	4,2	11,3	1,6
ПС	Без добавок	0,73	2,7	-	8,6	-
	2% кат.	0,71	3,8	1,4	11,2	1,3
	2% кат. + 1% Т-МД	0,68	5,1	1,9	15,2	1,8

Снижение эффективности действия комбинированного катализатора связано со снижением показателя ν от 0,76 до 0,58. Добавление углеродных материалов значительно увеличивает эффективность действия катализатора горения ТНР – при 1 МПа при вводе 1 % сажи $Z = 5,5$ и $Z = 6,5$ при вводе 1 % Т-МД. При добавлении 1 % Т-МД к катализатору происходит существенное снижение значения ν в законе горения – от 0,84 до 0,25.

Таким образом, углеродные нанотрубки являются эффективной добавкой, которая позволяет расширить возможности регулирования скорости горения различных ЭМ. Рост скорости горения связан с образованием на поверхности горения развитого углеродного каркаса, на котором происходит интенсивное тепловыделение, и большее количество тепла поступает из газовой фазы в к-фазу путем теплопроводности.

Список литературы

1. Денисюк А.П., Демидова Л.А. Особенности влияния некоторых катализаторов на горение баллиститных порохов // Физика горения и взрыва. – 2004. - Т.40. - №3. - С.69-76.
2. Сизов В.А., Денисюк А.П., Нгуен Зюи Туан, Шведова А.В. Влияние углеродных нанотрубок на скорость горения энергонасыщенных материалов // Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение»: материалы II Международной научно-практической конференции: 15-17 ноября 2017. с. 155-157.
3. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности катализа горения пороха / А.П. Денисюк, Ю.М. Милёхин, Л.А. Демидова, В.А. Сизов // Доклады Академии наук. – 2018. - Том 483. - №6. - с. 628-630.
4. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes / S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek // Physical Review Letters, 2000, Vol.84, Issue 20, pp.4613-4616.

CARBON NANOTUBES – EFFECTIVE PART OF ENERGETIC MATERIALS COMBINED BALLISTIC MODIFIER

ABSTRACT

The effect of carbon black and carbon nanotubes (CNT) on the burning rate of various energetic materials (EM) - double-based propellant, pyrotechnic composition and explosives was studied. It has been shown that CNT, unlike soot, accelerate their combustion, but most importantly, they more significantly increase the burning rate modifiers efficiency due to the formation of a denser carbon skeleton over the combustion surface. The use of CNT extends the possibilities of regulating Ems combustion laws for various purposes.

Keywords: carbon black; carbon nanotubes; propellant; burning rate modifier; pyrotechnics; explosives.

ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, НАПОЛНЕННЫЕ УНТ

Лобан Олег Иванович*
аспирант,
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Россия, г. Москва
инженер-технолог АО «Композит»
Россия, г. Королёв

Рудакова Наталья Алексеевна
Магистр 1 года,
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Россия, г. Москва

Олихова Юлия Викторовна
к.х.н., доцент,
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: loi990@mail.ru

Oleg Loban*
Graduate student,
D. Mendeleev University, MUCTR,
Moscow, Russia
Process Engineer, JSC "Kompozit"
Korolyov, Russia

Natalia Rudakova
student,
D. Mendeleev University, MUCTR,
Moscow, Russia

Yulia Olikhova
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
D. Mendeleev University, MUCTR,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: loi990@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработаны эпоксидные композиции для токопроводящих клеев, способные отверждаться смесевым аминным отвердителем при комнатной и умеренных температурах. Исследованы реологические, термо-механические и электропроводящие свойства разработанных материалов.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры; активные разбавители; аминный отвердитель; «Таунит-М»; токопроводящий клей; ДСК; ТМА.

Особое место среди современных клеевых композиционных материалов на полимерной основе занимают токопроводящие клеи, предназначенные для ремонта электронагруженных участков, быстрой пайки и крепления элементов, для которых необходимо снятие статического электричества.

Имеется потребность в конструкционных и ремонтпригодных токопроводящих эпоксидных клеях холодного отверждения, которые обладают необходимой электропроводностью и способны обеспечить заданные технологические

и прочностные свойства при склеивании различных материалов и крупногабаритных деталей [1].

В данной работе была поставлена задача разработать эпоксидное связующее с приемлемой вязкостью, пригодное для получения наполненных одностенными углеродными нанотрубками токопроводящих клеевых композиций холодного отверждения.

Основным компонентом являлась эпоксидная смола ЭД-20. Отвердителем служила смесь алифатических и ароматических аминов, способных отверждать эпоксидный олигомер ЭД-20 при комнатной и умеренных температурах [2]. Регулирование вязкости исходной эпоксидной композиции осуществляли при помощи ди- и трифункциональных активных разбавителей марки Лапроксид (2Л и 3Л). В качестве токопроводящего наполнителя применяли одностенные углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит-М» (внешний диаметр 10 – 30 нм; удельная поверхность $\geq 270 \text{ м}^2/\text{г}$; насыпная плотность 0,025 – 0,06 г/см³) [3].

Методом ротационной вискозиметрии было показано, что функциональность разбавителя оказывает влияние на реокинетические параметры процесса отверждения, такие, как время гелеобразования и жизнеспособность.

При проведении исследований методом ДСК в сканирующем режиме было установлено, что процесс отверждения как ЭД-20, так и 2Л и 3Л выбранным отвердителем протекает в одном температурном диапазоне (от 30 до 150 °С), со схожим тепловым эффектом реакций (350 – 390 Дж/г); температура начала и температура максимума пиков отверждения имеют близкие значения. Следовательно, при получении модифицированных Лапроксидами композиций возможно образование регулярной сетчатой структуры. Показано, что УНТ не оказывают существенного влияния на температурный диапазон реакции, хотя и снижают тепловой эффект до 300 Дж/г.

Для получения токопроводящих композиций, УНТ предварительно совмещали с Лапроксидом, получая стабильный при хранении концентрат. Концентрат вводили в эпоксидную композицию в таком количестве, чтобы содержание УНТ составляло 2 масс. % от массы связующего.

Изучение реологических свойств наполненных композиций показало, что система с 3Л не является технологичной вследствие высокой начальной вязкости. Предпочтительно использовать 2Л или смеси данных Лапроксидов.

Удельное объемное электрическое сопротивление наполненных композиций, модифицированных Лапроксидами, отверждаемых при комнатной температуре, уменьшилось примерно на 14 порядков по сравнению с исходной ненаполненной эпоксидной композицией и составило $5 - 7 \cdot 10^{-2}$ Ом·м.

Список литературы

1. Electrically Conductive Adhesives / Rajesh Gomatam, Kash L. Mittal. London, CRC Press, 2012, 426p.
2. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе / Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина, Т.А. Гребенева, И.Ю. Кутергина // СПб: ЦОП "Профессия", 2020 ,576 с.
3. Углеродный наноматериал «Таунит» структура, свойства, производство и применения / А.Г. Ткачев // Перспективные материалы. – 2007. – № 3. – С. 5-9.

CONDUCTIVE EPOXY COMPOSITIONS FILLED WITH CNT

ABSTRACT

Epoxy compositions for electro-conductive adhesives were developed. These compositions can be cured with a mixed amine hardener at room and moderate temperatures. The rheological, thermo-mechanical and electro-conductive properties of the developed materials were investigated.

Keywords: epoxy oligomers; active diluents; amine hardener; «Taunit-M»; electro-conductive adhesive; DSC; TMA.

ПРОЦЕСС МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Шевчук Виктория Витальевна*
студент ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов

Горбунова Анастасия Александровна
Студент ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов

Свиридов Дмитрий Игоревич
студент ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов

Попов Вадим Валерьевич
студент ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: shevchuk_vika2025@mail.ru

Viktoria Shevchuk*
Student,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Anastasia Gorbunova
Student,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Dmitry Sviridov
Student,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Vadim Popov
Student,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: shevchuk_vika2025@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Изучены способ введения углеродных нанотрубок в эпоксидные смолы при помощи механического диспергирования с помощью гомогенизатора (HG-15A-set-a) и влияние режимов введения наноструктур на их распределение в эпоксидной смоле.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; эпоксидная смола; гомогенизатор; наноструктуры.

Эпоксидные смолы относятся к классу термореактивных пластиков и сходны с такими материалами, как фенолы и полиэфирсы. Ряд ценных свойств эпоксидных смол привел к их широкому применению в промышленности. Они универсальны вследствие своей незначительной усадки, легкости отверждения, хорошей химической стойкости и чрезвычайно высокой прочности клеевого соединения. Смолы представляют собой олигомеры или индивидуальные низкомолекулярные продукты, превращающиеся в процессе отверждения в эпоксидные сшитые полимеры [1, 4]. Основное внимание необходимо обратить на

композиты на основе эпоксидных смол, т.к. введение в полимерную матрицу вспомогательных компонентов (наполнителей) позволяет устранить ее недостатки. В качестве наполнителей могут выступать стеклянные сферы и волокна, углеродные наноструктуры и др. К углеродным наноструктурам относят фуллерен, графен, нанографит, углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные волокна. Введение данных наноструктур в полимерную матрицу позволяют существенно улучшить ее эксплуатационные характеристики. Основная проблема, которая возникает при наномодифицировании – это обеспечение равномерного распределения УНТ в матрице, так как присутствующие в ней агломераты наноструктур могут стать концентратором напряжений и ухудшат прочностные характеристики композита [2,3]. Проблема выбора способа введения и режимных параметров реализации процесса распределения наноструктур в объеме полимерной матрицы являются достаточно актуальными.

В данной работе изучен способ введения наноструктур - многослойных углеродных нанотрубок серии «Таунит» (ООО НаноТехЦентр, г. Тамбов) [4] в эпоксидную смолу ЭД-22. Для механического распределения наноструктур использовали лабораторный гомогенизатор (HG-15A-set-a) (ООО "ДВ-ЭКСПЕРТ", Россия), основным элементом которого является закрепленный на штативе волновод (ротор-статор). Для оценки распределения наноструктур в образце эпоксидной смолы использовали оптический микроскоп («Наблюдательные приборы», Санкт-Петербург). Увеличение прибора не позволяет определить размер отдельных нанотрубок, но позволяет измерить размеры агломератов УНТ, присутствующих в образце.

Были сопоставлены данные исследования образца наномодифицированной смолы, полученного в результате интенсивного и продолжительного ручного перемешивания УНТ (0,25 г) и ЭД-22 (100 г) с образцами, полученными в результате гомогенизации (2500 и 5000 об/мин) системы «УНТ- эпоксидная смола». Время гомогенизации варьировали 2-10 минут. В каждом образце обнаруживали и измеряли до 10-15 наиболее крупных агломератов и вычисляли средний размер (мкм). Полученные данные диагностики всех образцов позволили

оценить влияние времени обработки исследуемой системой и частоты вращения ротора на средний размер агломератов УНТ, основные результаты представлены на рис. 1

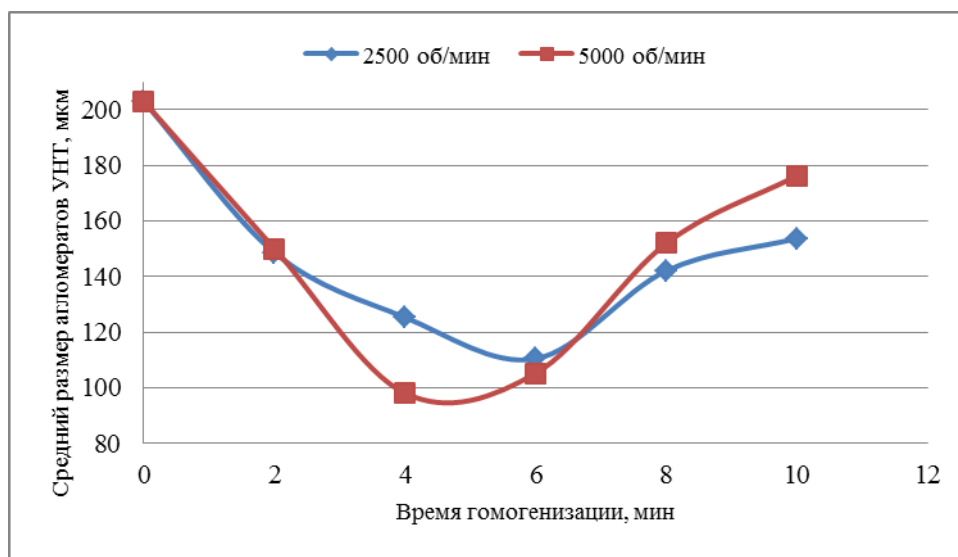


Рис. 1. Влияние времени обработки и частоты вращения ротора на средний размер агломератов УНТ.

Анализ полученных результатов показал, что при увеличении времени обработки с чередованием частоты оборотов происходит постепенное диспергирование агломератов УНТ, присутствующих в эпоксидной смоле. Относительно эффективное диспергирование наблюдается в течение первых 4-6 минут, после чего наноструктуры вновь начинают коагулировать, возможно из-за перегрева обрабатываемой системы. С целью наилучшего распределения УНТ в эпоксидной смоле данным способом в дальнейших исследованиях необходимо предусмотреть охлаждающий контур.

Список литературы

1. О механизме усиления эпоксидных смол углеродными нанотрубками / В.А. Богатов, С.В. Кондрашов, И.А. Мансурова, В.Т. Минаков, И.В. Аношкин // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – № 4. – С. 7–11.
2. Полимерный композиционный материал на основе эпоксидной смолы, упрочненный многослойными углеродными нанотрубками / А.Ю. Ог-

нев, А.М. Теплых, В.А. Батаев, А.Г. Кудашов, А.В. Окотруб // Научный вестник НГТУ. – 2009. – № 4(37). – С. 115–121.

3. Gutnik I.V., Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Burakova E.A., Tugolukov E.N., Alekseev S.Yu., Kodirov B.B., Titova G.A. Polyaniline/carbon nanotubes composites: kinetic laws of synthesis, morphology and properties //Advanced materials and technologies. – 2018. – №4. – P. 54-68.

4. Нано.ТЦ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-tauni>– Дата обращения: 04.05.2021

THE PROCESS OF MODIFYING EPOXY RESINS WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The method of introduction of carbon nanotubes into epoxy resins by mechanical dispersion with a homogenizer (HG-15A-set-a) and the influence of the modes of introduction of nanostructures on their distribution in the epoxy resin were studied.

Keywords: carbon nanotubes; epoxy resin; homogenizer; nanostructures.

ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫРАЩИВАНИЯ НАНОТРУБОК НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ НАПОЛНИТЕЛЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Романенков Владимир Алексеевич*

*к.т.н., ведущий инженер
ПАО «РКК «Энергия» имени С.П. Королёва,
Россия, г. Королёв*

Галиновский Андрей Леонидович

*д.т.н., профессор, зав. кафедрой СМ-12
МГТУ им. Н.Э. Баумана,
Россия, г. Москва*

Тарасов Владимир Алексеевич

*д.т.н., профессор кафедры СМ-12
МГТУ им. Н.Э. Баумана,
Россия, г. Москва*

Автор-корреспондент (участник):

**E-mail: vladimir.romanenkov@rsce.ru*

Vladimir Romanenkov*

*PhD, Lead Engineer,
Rocket and space corporation «Energia»
named after S.P. Korolev,
Korolev, Russia*

Andrey Galinovskiy

*D.Sc., professor, Head of Department of SM-12,
Bauman Moscow State Technica University,
Moscow, Russia*

Vladimir Tarasov

*D.Sc., professor, SM-12,
Bauman Moscow State Technica University,
Moscow, Russia*

Corresponding (participant) author:

**E-mail: vladimir.romanenkov@rsce.ru*

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются вопросы повышения прочности при межслойном сдвиге путем выращивания нанотрубок на углеродных волокнах наполнителей перед пропиткой связующим, как альтернатива существующим методам решения этой задачи. Рассматривается технологический процесс выращивания, режимы и условия, которые его сопровождают. Полученные экспериментальные результаты сопровождаются иллюстративными материалами, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа. Сделаны выводы, что благодаря синтезу УНТ непосредственно на волокнах и их равномерному распределению происходит дополнительное армирование композиционного материала, что в свою очередь, должно способствовать повышению прочности при межслойном сдвиге.

Ключевые слова: УНТ; углеродные волокна; композиционный материал; прочность при межслоевом сдвиге.

Сегодня композиционные материалы все больше внедряются в производство изделий аэрокосмической техники [1–3]. Причины этого связаны с извест-

ными достоинствами композиционных материалов, среди которых подчеркнем снижение массовых характеристик конструкций, высокую прочность и жесткость.

Однако, несмотря на очевидные преимущества, у данных материалов есть и ряд факторов, которые сдерживают их внедрение, речь идет о невысокой прочности при межслойном сдвиге. В ряде работ были предприняты попытки устранить данный недостаток, так, в частности, это осуществлялось путем изменения микрорельефа поверхности волокон [4], повышения адгезии между волокнами и матрицей, включая нанесение аппретов [5], металлизацией волокон [6], которая, в частности, повышает сопротивление межслойному сдвигу на 20 %. В качестве альтернативного решения в данной работе с целью роста прочности при межслойном сдвиге рассматривается выращивание нанотрубок на углеродных волокнах наполнителей перед пропиткой связующим. Ниже рассмотрим результаты экспериментального исследования по выращиванию УНТ, которые выращивались на сухой ровинговой углеродной ткани саржевого плетения (типа Twill марки: 3К, 2 x 2 Twill Weave Carbon Fiber Fabric, 5.7 Oz/Sq Yd, 50" Wide, .012" Thick, а также 3К, 2 x 2 Twill Weave) (рис. 1, А).

Выращивание УНТ на углеродных волокнах было проведено с использованием метода пиролиза газов (CVD-процесс). Ткань пропитали раствором катализатора и подвергли нагреву в реакторе при температуре $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении для закрепления катализатора на поверхности волокон. Для проведения процесса в реактор был заполнен водородом (H_2) на 2 минуты для закрепления катализатора, а затем пропан-бутановой смесью для обеспечения роста УНТ. Для контроля длины УНТ расход газа снижался таким образом, чтобы рост длины УНТ снижался с максимальной скорости $2\text{ }\mu\text{м сек}^{-1}$ до $\sim 0,3\text{ }\mu\text{м сек}^{-1}$, а за время роста $0.5 \div 5$ мин длина составила $10 \div 100\text{ }\mu\text{м}$.

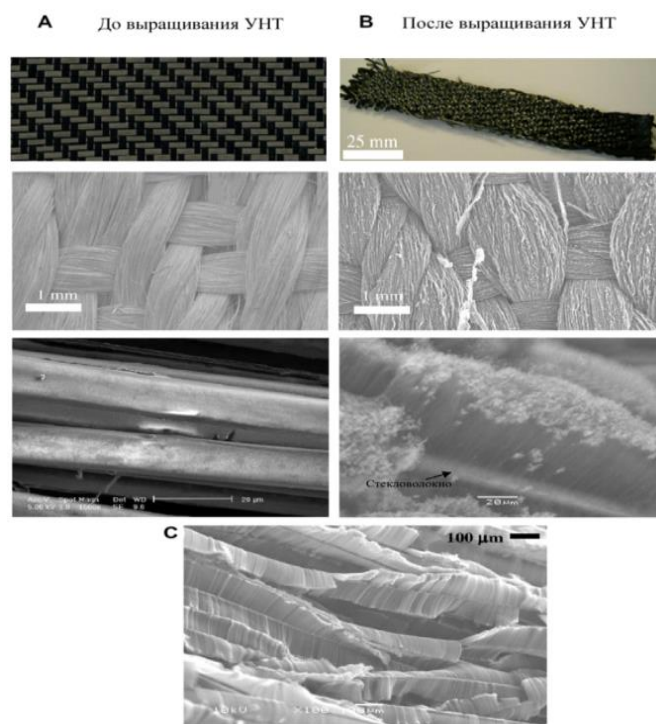


Рис. 1. Изображения углеткани, используемой при производстве ламината, с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ): (А) без УНТ; (В) с УНТ, выращенными по радиусу на поверхности волокна, а также отдельные волокна, покрытые УНТ. Разрешение на нижних изображениях А и В $\sim 20 \mu\text{m}$; (С) отсутствие УНТ на нескольких волокнах в пряди УНТ, выращенные на волокнах были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Разницу волокон до и после нанесения УНТ можно наблюдать, сравнивая рис. 1, А и 1, В.

Изучение СЭМ-изображений показало, что на внешних поверхностях распределение УНТ было равномерным, за исключением крайних рядов ткани, где ткань имеет повреждения. Поэтому при изготовлении образцов ламинатов поврежденные участки были удалены. Диаметр УНТ и равномерность их распределения оценивались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Было установлено, что УНТ равномерно и плотно росли в радиальном направлении на поверхности каждого отдельного волокна в ткани (рис. 1, В, внизу). Анализ многослойного ПЭМ-фото показал, что УНТ, выращенные на волокнах, имеют внешний диаметр $\sim 17 \pm 2 \text{ nm}$ и 8 концентрических слоев. Исследование смачиваемости УНТ терморезактивной полиэфирной смолой показа-

ло, что УНТ легко пропитываются такими полимерами капиллярным методом [7], и что адгезия между УНТ и реактопластом создает прочный композит.

Таким образом, благодаря синтезу УНТ непосредственно на волокнах и их равномерному распределению происходит дополнительное армирование композиционного материала.

Список литературы

1. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов // М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э. Баумана, 1998. 516с.
2. Комков М.А., Тарасов В.А. Технология намотки композитных конструкций ракет и средств поражения // М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э. Баумана, 2011. - 431с.
3. Tarasov V.A., Komkov M.A., Romanenkov V.A., Boyarskaya R.V., Boyarskii D.S. “A Rheological Model of the Influence of Thermal Exposure on the Viscosity of a an LBS-4 Varnish during Impregnation of a Multilayer Woven Blank of a Heat-Protective” Coating//Polymer Science. Series D 2018.- Vol. 11, Issue 2. pp.179 – 182.
4. Nelyub V.A., Borodulin A.S., Kobets L.P., Malysheva G.V. A study of structure formation in a binder depending on the surface microrelief of carbon fiber // Polymer Science – Series D. 2016. 9(3), pp.286-289.
5. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф. Влияние аппретов на свойства термопластичных стеклопластиков //Труды ВИАМ (электронный журнал Эл № ФС77-52548). 2014. №9. dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2014-0-9-7-7.
6. Технологии металлизации углеродных тканей и свойства углепластиков на их основе / В.А. Нелюб // Технология металлов. 2018. - № 3 .- С. 7 – 10.

PROSPECTS FOR GROWING NANOTUBES ON CARBON FIBERS

ABSTRACT

The article discusses the issues of increasing the strength during interlayer shear by growing nanotubes on carbon fibers or fillers before impregnation with a binder, as an alternative to the existing methods for solving this problem. The technological process of growing, modes and conditions that accompany it are considered. The experimental results obtained are accompanied by illustrative materials obtained using a scanning electron microscope. It is concluded that due to the synthesis of CNTs directly on the fibers and their uniform distribution, additional reinforcement of the composite material occurs, which in turn should contribute to an increase in the strength during interlayer shear.

Keywords: CNTs; carbon fibers; composite material; interlayer shear strength.

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ОТКРЫТЫХ КРАЕВ НАНОЧАСТИЦ ГРАФИТА ПРИ УМЕРЕННОМ ОТЖИГЕ

Саад Мухаммад*
аспирант, научный сотрудник, КФУ,
Россия, г. Казань

Никитин Сергей Иванович
к.ф.-м.н., доцент, КФУ,
Россия, г. Казань

Таюрский Дмитрий Альбертович
д.ф.-м.н., проректор по научной
деятельности, КФУ,
Россия, г. Казань

Юсупов Роман Валерьевич
к.ф.-м.н., в.н.с., КФУ,
Россия, г. Казань

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: msaad797@gmail.com

Muhammad Saad*
Postgraduate, Researcher, KFU,
Kazan, Russia

Sergey Nikitin
PhD in Physics, Assoc. Prof., KFU,
Kazan, Russia

Dmitry Tayurskii
Dr. Habil., Professor, Vice-rector, KFU,
Kazan, Russia

Roman Yusupov
PhD in Physics, Leading Researcher, KFU,
Kazan, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: msaad797@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В работе представлено влияние умеренного отжига в вакууме или на воздухе на структурное упорядочение и морфологию краев тонкодисперсных наноструктур графита (GNFs). Модификация открытых краев GNFs при отжиге изучалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и двумерного Фурье-анализа (2D-FFT) изображений. Обнаружена корреляция между интенсивностью максимума (101) порошковой рентгеновской дифрактограммы и шириной максимумов FFT HRTEM-изображений краев GNFs в азимутальном направлении.

Ключевые слова: графит; отжиг; структура с открытыми краями; HRTEM.

Наночастицы графита (GNF) представляют собой связанные конгломераты из отдельных листов графена и характеризуются наличием различных дефектов как на краевых поверхностях, так и в базисной плоскости. Открытые края графита обладают лучшими электро- и физико-химическими свойствами, нежели структуры со складками или закрытыми краями. Показано, что дефектные и загрязненные края графена термически нестабильны и в принципе могут быть

преобразованы в реконструированные [1, 2]. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является основным экспериментальным подходом, использованным в этих исследованиях. Однако изучение открытых краев и их модификаций в различных условиях запаздывает, главным образом, из-за трудностей в достижении микроскопического разрешения на открытых краях GNFs.

В данной работе наноразмерные частицы графита были получены из объемного высокоориентированного пиролитического графита путем длительного перемалывания в атмосфере чистого аргона, после чего они отжигались при $T = 670$ К в течение 24 часов либо в вакууме, либо на воздухе.

Показано (рис. 1), что отжиг на воздухе приводит к сужению максимумов (002) и (004) и к заметному уменьшению интенсивности рефлекса (101), что свидетельствует о совершенствовании структуры исходного материала. Напротив, вакуумный отжиг вызывает деградацию кристаллической структуры. На то же указывают изменения в ширине дифракционного максимума (002) образцов.

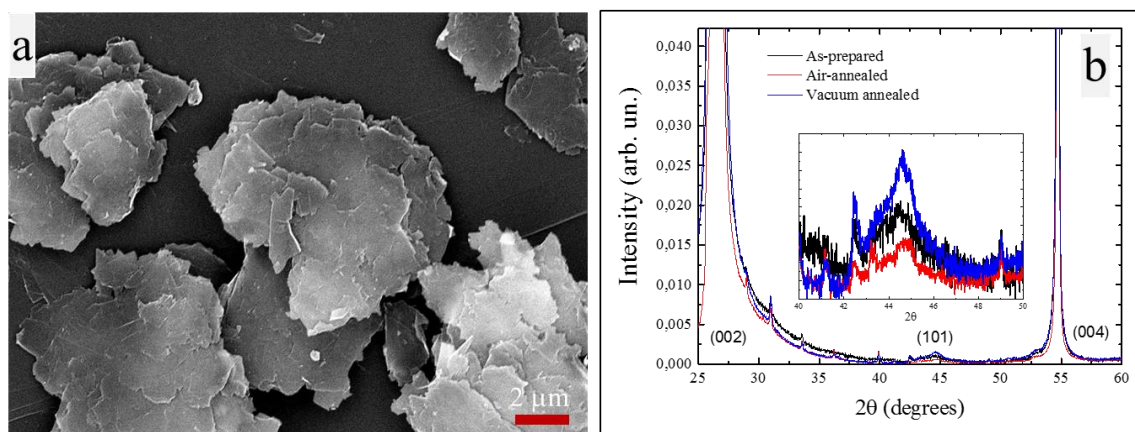


Рис. 1. а) СЭМ-изображение подготовленных наночастиц графита после отжига в вакууме, б) Порошковые рентгеновские дифрактограммы, нормированные на интегральную интенсивность максимума (002), свежеприготовленных, отожженных в вакууме и на воздухе образцов. Модификация пика XRD (101) в увеличенном масштабе показана на вставке.

Морфология открытых краев GNFs меняется как при отжиге в вакууме, так и на воздухе. Было обнаружено, что две величины претерпели значительные изменения при отжиге: пиковая интенсивность максимума (101) на порошковой

рентгенограмме и ширина максимума 2D-FFT от HRTEM-изображения краев чешуек (рис. 2).

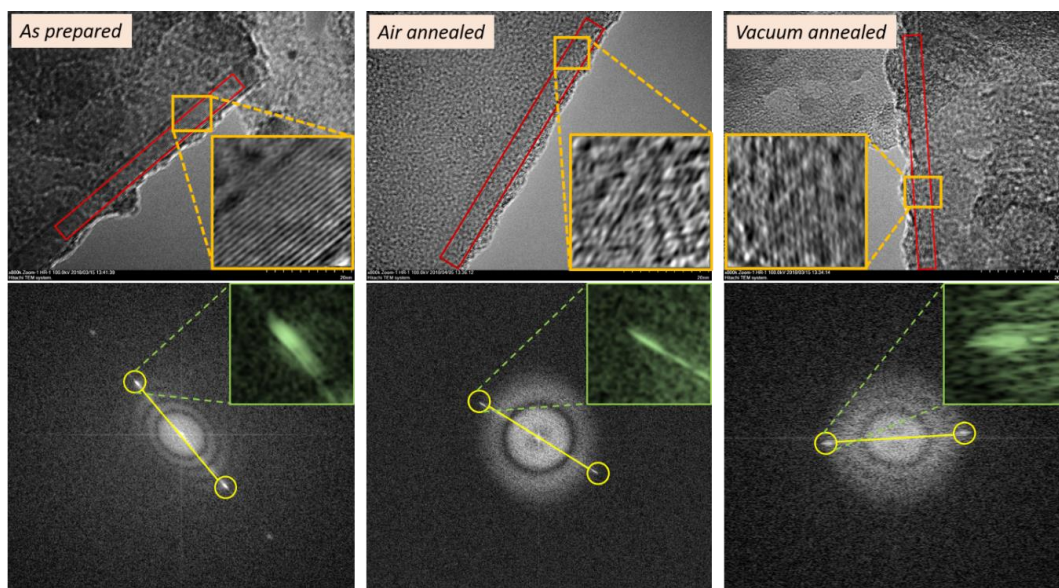


Рис. 2. Необработанные изображения TEM с высоким разрешением (верхний ряд) и результаты 2D-FFT открытых краевых областей GNF, обозначенных красными полями (нижний ряд) исходных образцов (левая колонка), отождествленных на воздухе (средняя колонка) и в вакууме (правая колонка). На вставках к HRTEM-изображениям показаны увеличенные области после фильтрации с обратным FFT, а на вставках к графикам двумерного FFT представлены в большем масштабе максимумы, обозначенные пунктирными линиями.

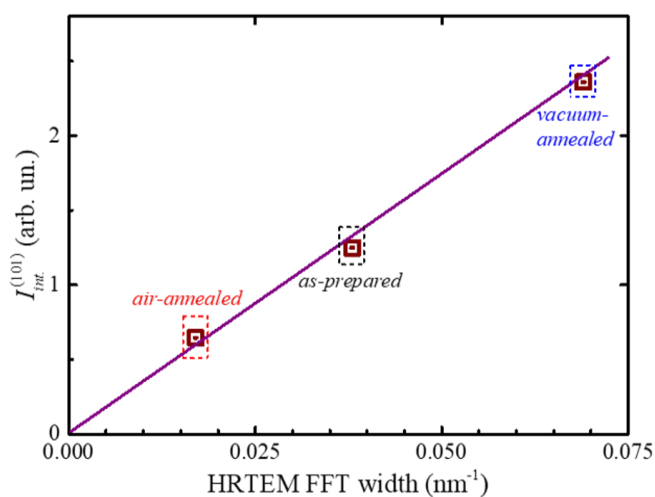


Рис. 3. График корреляции между интегральной интенсивностью пика (101) рентгеновской дифрактограммы и ширины максимума FFT изображения HRTEM для образцов исходного образца наночастиц графита, а также отождествленного в вакууме и на воздухе. Прямая линия – ориентир для глаз.

Согласно рис. 3, две эти величины напрямую коррелируют друг с другом [3], что, на наш взгляд, указывает на тот факт, что изменения интенсивности рентгеновского максимума (101) обусловлена модификацией краевых поверхностей наночастиц графита при процедурах отжига.

Список литературы

1. Electrochemistry of the basal plane versus edge plane of graphite revisited / M. Velick'y, P. S. Toth, C. R. Woods, K. S. Novoselov, R. A. W. Dryfe // *J. Phys. Chem. C*, 2019, V. 123 (18), pp. 11677–11685.
2. Temperature dependence of the reconstruction of zigzag edges in graphene / K. He, A.W. Robertson, Y. Fan, C.S. Allen, Y.C. Lin, K. Suenaga, A.I. Kirkland, J.H. Warner // *ACS Nano*, 2015, 9, pp. 4786–4795.
3. Observation of Persistent Currents in Finely Dispersed Pyrolytic Graphite / M. Saad, I. F. Gilmutdinov, A. G. Kiiamov, D. A. Tayurskii, S. I. Nikitin, and R. V. Yusupov // *JETP Letters*, 2018, V. 107(1), pp. 37 – 41.

OPEN EDGE STRUCTURE MODIFICATION OF THE GRAPHITE NANOFLAKES UNDER MILD ANNEALING

ABSTRACT

The paper presents an effect of mild annealing in vacuum or in the air on structural ordering and edge morphology of finely dispersed graphite nanoflakes (GNFs). Modification of the GNFs open edges with annealing was studied with high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and two-dimensional Fourier analysis (2D-FFT) of the images. Correlation is found between the intensity of the (101) powder X-ray diffraction (XRD) maximum and the width along the graphite planes of the FFT maxima of the HRTEM images of GNFs edges.

Keywords: graphite; annealing; open edge structure; HRTEM.

**ФЕМТОНАНОФОТОНИКА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ УПРАВЛЯЕМЫХ
НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ СТРУКТУР,
ИНДУЦИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ И В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ:
ЦИФРОВОЙ СУВЕРЕНИТЕТ РОССИИ**

Аракелян Сергей Мартиросович*

*д.ф.-м.н., профессор,
заведующий кафедрой физики
и прикладной математики
Владимирский государственный университет
Россия, г. Владимир*

Бухаров Дмитрий Николаевич

*инженер-исследователь
кафедры физики и прикладной математики
Владимирский государственный университет
Россия, г. Владимир*

Худайбергенов Тимур Алиевич

*преподаватель кафедры физики
и прикладной математики
Владимирский государственный университет
Россия, г. Владимир*

Кучерик Алексей Олегович

*д.ф.-м.н.,
ведущий инженер исследователь
кафедры физики и прикладной математики
Владимирский государственный университет
Россия, г. Владимир*

** Автор-корреспондент:*

E-mail: arak@vlsu.ru

Sergei Arakelian*

*DScPhys, prof,
Head of department of physics
and applied mathematics
Vladimir state university
Vladimir, Russia*

Dmitry Bukharov

*Research engineer
Department of physics
and applied mathematics
Vladimir state university
Vladimir, Russia*

Timur Khudaibergenov

*Lecture
Department of physics
and applied mathematics
Vladimir state university
Vladimir, Russia*

Alexey Kucherik

*DScPhys, Leading researcher
Department of physics
and applied mathematics
Vladimir state university
Vladimir, Russia*

** Corresponding author:*

E-mail: arak@vlsu.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены электрофизические характеристики нанокластерных структур и механизмы электропроводимости в зависимости от топологии этих структур. Проанализированы квантовые свойства и статистика света, при возбуждении экситон-поляритонных состояний в 1D-микрорезонаторах в аспекте создания элементной базы для цифрового суверенитета России.

Ключевые слова: электрофизика топологических структур; экситон-поляритонные состояния; квантовая статистика.

В данной работе, во-первых, были исследованы в эксперименте и теории электрофизические характеристики нанокластерных структур/островковых нанопленок с разной топологией на твердых поверхностях, индуцированных при лазерном воздействии (ср. с [1]).

Регулирование электропроводимостью в таких топологических структурах имеет особое значение для определения тренда и тенденций к возможному сверхпроводящему состоянию. Для тонкого слоя металла и для малых гранулированных частиц здесь имеется аналогия, например, с металлами со значительным сильным беспорядком, когда для делокализованных электронов может возникать сильное электрон-фононное взаимодействие, приводящее к связанным куперовским парам (см., например, [2]), в нашем случае – из-за топологии.

Во-вторых, теоретически рассмотрены квантовые свойства света, взаимодействующего с нелинейной неоднородной средой при возбуждении в ней экситон-поляритонных состояний, формируемых в низкоразмерных 1D-микрорезонаторных полупроводниковых системах различной конфигурации – столбцовых микрорезонаторах и микропроводах. Акцент сделан на статистическом описании квантового поведения излучения, которое позволяет разрабатывать источники одиночных фотонов в фоковском состоянии, основанные на неклассической статистике.

Такие элементы имеют перспективу для приложений в задачах квантовой информатики и криптографии на основе отечественной элементной базы цифровых устройств.

Для получения полупроводниковых наноструктурированных тонкопленочных кластерных структур нами осуществлялось воздействие на эпитаксиальные структуры PbTe со стороны пленки теллурида свинца непрерывным лазерным излучением с мощностью 5 – 10 Вт (что соответствует интенсивности 105 Вт/см^2) при сканировании лазерного пучка диаметром 30 мкм со скоростью 80 мкм/с по определенной траектории.

Эти кластерные наноструктуры разного типа исследовались с использованием РЭМ Quanta 200 3D и зондовой нанолaborатории Интегра-Аура. Детальные ис-

следования полученных нанопленок, выполненные с помощью инструментов среды MATLAB, продемонстрировали их фрактальную природу.

Расчет фрактальной размерности, проведенный методом boxcounting [3], позволил соотнести островки наноструктурированных тонкопленочных кластерных структур с известными фракталами и показал, что в основном их форма на начальных этапах определялась броуновским движением, которое с течением времени приводило к дендритным объектам с образованием в итоге перколяционной структуры. Кроме фрактальных структур также были получены лабиринтные островковые пленки, формирующиеся при более длительном лазерном воздействии.

Данные структуры были исследованы нами на электропроводимость, и они продемонстрировали разные ее режимы в зависимости от условий эксперимента (ср. с [4]).

Для их анализа была разработана модель электропроводимости, реализующая оценку вольтамперных характеристик (ВАХ) с учетом туннелирования (ср. с [5]) и прыжков электронов между островками (ср. с [6]).

Дорожка проводимости между островками определялась по алгоритму Дейкстры для дендритовых наноструктур, как кратчайшее расстояние с минимальным весом на сетке Миллера – Абрахамса на основе случайного взвешенного графа [6].

На рис. 1 показана реализация предложенного подхода для образца нанокластерной/островковой пленки PbTe. Смоделированная структура была реализована в рамках DLA-фрактала (диффузионно-ограниченной агрегации) для КА (клеточный автомат) с окрестностью фон Неймана при варьировании величины прилипания (столкновения частиц) от 1 до 0.01.

Проведенное сравнение с выполненным экспериментом [4] показывает удовлетворительную степень совпадения данных моделирования с экспериментальными результатами, в т.ч. и при значительных скачках величины электросопротивления.

Таким образом, использование модели электропроводимости на основе формирования кластеров проводимости фрактального типа, совмещенной с подходом

прыжковой проводимости между островками-кластерами, позволяет описывать экспериментально наблюдаемые явления для разного состава островковых нанопленок (Au, Ag, их комплексов, PbTe и др.), что важно для приложений.

Методами квантовых фазовых пространств была решена квантовая задача для экситон-поляритонной системы, которая моделировалась как два связанных квантовых диссипативных осциллятора. При этом один из них был нелинейным, а другой находился под внешней когерентной (лазерной) накачкой [7].

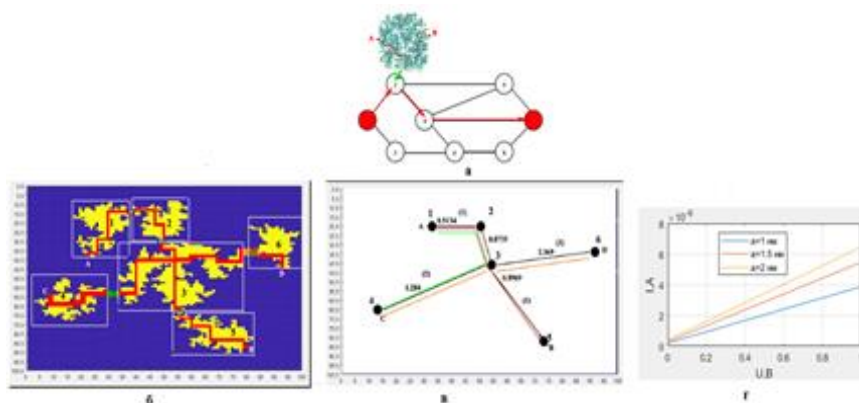


Рис. 1. Схема модели: (а) к кластерам/островкам 1 и 7 подведено напряжение, траектория движения тока проходит по островкам 1-2-4-7, в рамках островка 2 траектория – линия АВ; (б) структура островковой пленки PbTe в рамках модели DLA: к точкам А,В,С,Д подведено напряжение, отмечены траектории протекания тока (АВ, АС, СD), (1) – траектории прыжков при $a \leq 1$ нм и (2) – при $a \leq 1.5$ нм, (3) – при $a \leq 2$ нм; (в) соответствующий случайный граф с 6 вершинами и ребрами к достижимым вершинам с выделенным кратчайшим расстоянием между точками А,В,С,Д; (г) расчетная ВАХ при $\varphi=0.3$ эВ, $T=300$ К и величине гранулы 10 нм для случая (1) – $a \leq 1$ нм и (2) – $a \leq 1.5$ нм, $a \leq 2$ нм.

Список литературы

1. Введение в фемтонанопотонику: фундаментальные основы и лазерные методы управляемого получения и диагностики наноструктурированных материалов / Аракелян С. М., Кучерик А. О., Прокошев В. Г., и др.//М.: Логос, 2015. 743 с.
2. Основы теории металлов/Абрикосов А.А. //М.: Наука, 1987. 520 с.

3. Recent Advances in Information and Communication Technology 2015. Advances in Intelligent Systems and Computing /Kaewaramsri Y., Woraratpanya K. //Springer Cham. 2015. V.361.
4. Электропроводимость нанокластерных структур PbTe с управляемой топологией: проявление макроскопических квантовых эффектов/ Антипов А.А., Аракелян С М., Кутровская С.В., Кучерик А О., др. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2016. – Т.80. – №7. – С. 818-827.
5. Percolating through Networks of Random Thresholds: Finite Temperature Electron Tunneling in Metal Nanocrystal Arrays/ Parthasarathy R., Lin Xiao-Min, Elteto K. // Physical Review Letters. – 2004. – Vol. 92. – №7. – 076801
6. Modelling Collective Charge Transport in Nanoparticle Assemblies /Suvakov M., Tadic B. //Condensed matter: an Institute of Physics journal. – 2010. – №22. – 163201.
7. Bose–Einstein condensation of exciton polaritons/ Kasprzak J., Richard M., Kundermann S., et al. // Nature. 2006, Vol. 443, 7110. pp. 409-414.

**FEMTONANOPHOTONICS OF TOPOLOGICAL CONTROLLED
LOW-DIMENSIONAL DYNAMIC STRUCTURES INDUCED
BY LASER RADIATION ON THE SURFACE OF SOLIDS
AND IN THIN FILMS: DIGITAL SOVEREIGNTY OF RUSSIA**

ABSTRACT

The electrophysical characteristics of nanocluster structures and the mechanisms of electrical conductivity depending on the topology of these structures are considered. The quantum properties and statistics of light are analyzed when exciton-polariton states are excited in 1D microresonators in order to create an element base for the digital sovereignty of Russia.

Keywords: electrophysics of topological structures; exciton-polariton states; quantum statistics.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ «ТАУНИТ» И «ТАУНИТ-М»

Ягубов Виктор Сахибович*

*инженер инжинирингового центра
«Новые материалы и технологии граждан-
ского и двойного назначения»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов*

Столяров Роман Александрович

*к.т.н., доцент кафедры
«Инжиниринг нанотехнологий»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов*

Меметова Анастасия Евгеньевна

*к.т.н., доцент кафедры «Техника и техноло-
гии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов*

Меметов Нариман Рустемович

*к.т.н., заведующий кафедрой
«Инжиниринг нанотехнологий»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов*

Прокудин Кирилл Алексеевич

*студент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов*

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: vitya-y@mail.ru

Viktor Yagubov*

*engineer,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Roman Stolyarov

*PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Anastasia Memetova

*PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Nariman Memetov

*PhD, Head of the Department «Engineering of
Nanotechnologies», TSTU,
Tambov, Russia*

Kirill Prokudin

*student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: vitya-y@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Проведены комплексные исследования физико-химических параметров углеродных нанотрубок «Таунит» и «Таунит-М». Разработана методика получения электропроводящих композитов на основе хлоропренового каучука, модифицированного углеродными нанотрубками с различной формой расположения графеновых слоев, которая не требует сложных технологических операций. Полученные композиты отличаются высокими показателями электрической проводимости до 10^{-2} См/см.

Ключевые слова: эластомер; композит; углеродные нанотрубки, хлоропреновый каучук; электропроводность.

Среди известных наполнителей электропроводящих композитов наиболее перспективными являются углеродные наноматериалы, такие, как углеродные нанотрубки (УНТ), графен или графеновые нанопластины (ГНП). В качестве основы для композитов применяются различные полимерные материалы [1 – 3]. Зачастую связующим для композитов являются эластомеры (каучуки), обладающие высокой эластичностью, что обеспечивает их широкий диапазон практического применения вплоть до областей специального назначения [4]. Например, в работе [5] был получен композит на основе натурального каучука, модифицированный УНТ. Авторами было установлено, что добавление 3 масс. % УНТ позволяет увеличить электрическую проводимость композита, достигая 10^{-11} См/см. В работе [6] исследовали электрические свойства композитов, изготовленных на основе синтетического стирол-бутадиенового каучука, модифицированного ГНП. При 7 об. % ГНП удельное объемное сопротивление составляло 10^9 Ом×см.

В данном исследовании была разработана методика получения электропроводящих композитов, в качестве основы которых применялся хлоропреновый каучук, модифицированный многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). Было установлено, что наиболее перспективным для получения электропроводящих эластомеров является применение МУНТ «Таунит-М». Их содержание в составе хлоропренового каучука в количестве 9 масс. % приводит к получению композита с электрической проводимостью равной $1,6 \times 10^{-2}$ См/см. Применяя в качестве наполнителя МУНТ «Таунит», удалось достичь значения электрической проводимости равного $6,54 \times 10^{-2}$ См/см при 20 масс. % содержания МУНТ (рис. 1).

Выявлено, что для получения электропроводящих композитов необходимо меньшее количество МУНТ «Таунит-М» в сравнении с МУНТ «Таунит». Порог перколяции электрической проводимости композитов, содержащих МУНТ «Таунит-М» достигался при 1 масс. % их содержания. В то время, как для композитов, содержащих МУНТ «Таунит», порог перколяции достигался при 10 масс. %.

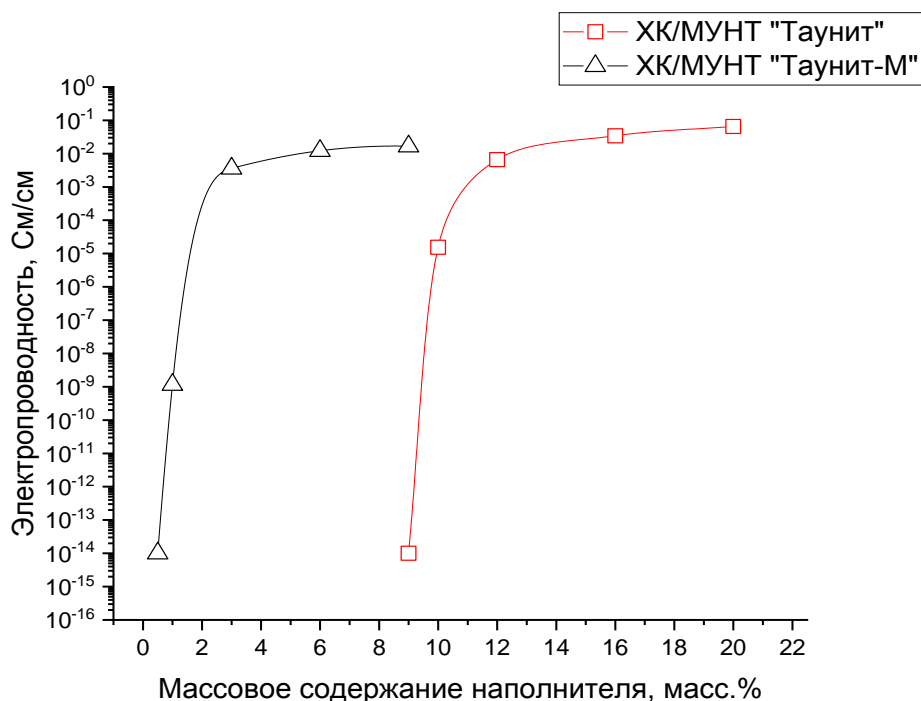


Рис. 1. Электропроводность композитов на основе хлоропренового каучука, модифицированного МУНТ.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке Управления образования и науки Тамбовской области и координационного совета по вопросам высшего образования и науки. «Грант для поддержки прикладных исследований молодых учёных 2021 года» номер проекта 33-МУ-21(02).*

Список литературы

1. Stretchable and compressible conductive foam based on Cu nanowire/MWCNT/ethylene-vinyl acetate composites for high-mass-loading supercapacitor electrode / Y. Wang, X. Li, Y. Hou, Y. Quan, C. Yin, Z. Yin // Chemical Engineering Journal, 2021, Vol. 417, p. 129176.
2. Increasing electrical conductivity of PMMA-MWCNT composites by gas phase iodination / A. Blokhin, R. Stolyarov, I. Burmistrov, N. Gorshkov, E. Kolesnikov, V. Yagubov, A. Tkachev, I. Zaytsev, D. Tarov, E. Galunin, P. Offor, N. Kiselev // Composites Science and Technology, 2021, Vol. 214, p. 108972.

3. Preparation and Properties of Epoxy Resin Based Conductive Composites / S.S. Yao, M.Y. Li, F.L. Jin // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021, Vol. 1986, no 1, p. 012002.

4. Свойства эластомерных композиций на основе каучуков специального назначения / Р. М. Долинская, С. А. Гугович, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2020. – №. 2 (235).

5. Influences of carbon nanotubes and graphite hybrid filler on properties of natural rubber nanocomposites / W. Kitisavetjit, Y. Nakaramontri, S. Pichaiyut, Wisunthorn, C. Nakason, and S. Kiatkamjornwong // Polymer Testing, 2021, Vol. 93, p. 106981.

6. Electrically and thermally conductive elastomer/graphene nanocomposites by solution mixing / S. Araby, Q. Meng, L. Zhang // Polymer, 2014, Vol. 55, no. 1, p. 201-210.

ELECTRIC CONDUCTIVE COMPOSITES BASED ON CHLOROPRENE RUBBER, MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES "TAUNIT" AND "TAUNIT-M"

ABSTRACT

Complex studies of physical and chemical parameters of carbon nanotubes "Taunit" and "Taunit-M" have been carried out. A technique has been developed for the production of electrically conductive composites based on chloroprene rubber modified with carbon nanotubes with different forms of arrangement of graphene layers, which does not require complex technological operations. The obtained composites are distinguished by high rates of electrical conductivity up to 10^{-2} S/cm.

Keywords: elastomer; composite; carbon nanotubes; chloroprene rubber; electrical conductivity.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА В МОНОКРИСТАЛЛЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Кульницкий Борис Арнольдович*
д.ф.-м.н., главный научный сотрудник,
ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, Троицк

Бланк Владимир Давыдович
д.ф.-м.н., научный руководитель,
ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, Троицк

Терентьев Сергей Александрович
к.т.н., директор,
ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, Троицк

Носухин Сергей Анатольевич,
научный сотрудник,
ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, Троицк

Кузнецов Михаил Сергеевич,
Научный сотрудник,
ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, Троицк

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: boris@tisnum.ru

Boris Kulnitskiy*
DSc Phys-Maths, chief scientific officer,
TISNCM,
Moscow, Troitsk, Russia

Vladimir Blank,
DSc Phys-Maths, Scientific Director,
TISNCM,
Moscow, Troitsk, Russia

Sergey Terentyev
PhD in Techn, Director,
TISNCM,
Moscow, Troitsk, Russia,

Sergey Nosukhin,
scientific officer,
TISNCM,
Moscow, Troitsk, Russia,

Mikhail Kuznetsov,
scientific officer,
TISNCM,
Moscow, Troitsk, Russia,

*Corresponding (participant) author:
E-mail: boris@tisnum.ru

АННОТАЦИЯ

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследованы образцы допированного бором алмаза (ДБА), выращенного методом температурного градиента. Показано, что рост концентрации бора приводит к появлению искаженных фрагментов решетки алмаза, дифракционная картина которых содержит либо тяжи, проходящие через рефлексy решетки алмаза, либо дополнительные слабые рефлексy, которые свидетельствуют о разрывах между $\{111\}$ плоскостями алмаза.

Ключевые слова: алмаз; бор; электронная микроскопия.

Перспективы формирования полупроводниковых приборов на основе алмаза связаны с тем, что традиционные полупроводниковые материалы значительно проигрывают алмазу по теплопроводности, критической

напряженности поля, ширине запрещенной зоны и другим параметрам. В качестве возможного акцептора предполагается использование бора [1]. Легирование алмаза бором обычно осуществляют в процессе роста кристаллов. Пленки ДБА обладают уникальными механическими свойствами, а также экстремальной химической стабильностью, биосовместимостью и хорошей электропроводностью.

Немного известно о структуре ДБА. Так, было показано, что в тонких пленках ДБА атомы бора частично замещают атомы углерода в кристаллической решетке алмаза [2]. В поверхностных слоях ДБА, выращенных методом температурного градиента [3], были обнаружены искаженные $\{111\}$ слои алмаза.

В настоящей работе предпринята попытка изучения структуры монокристаллов ДБА методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ). Способ выращивания был тот же, что и в [3]. Монокристаллы ДБА выращивали методом температурного градиента при давлении 5,5 ГПа и температуре 1580 °С в камере высокого давления типа «тороид». В качестве источника бора использовали аморфный бор, который помещали в исходный графит в количестве, не превышающем 8 % от массы графита. После окончания процесса кристаллизации монокристалл алмаза извлекали из камеры высокого давления.

На поверхностях $\{111\}$ образцов ДБА с большой концентрацией бора методом флуоресцентного анализа были обнаружены равносторонние треугольники. ТЕМ анализ с таких участков показал, что на изображении с высоким разрешением отчетливо видны системы темных полос, содержащие повышенную концентрацию бора. Быстрое Фурье преобразование (БФП) содержит кроме рефлексов решетки алмаза ($d_{111} = 0,206$ нм) также дополнительные слабые рефлексы, соответствующие слегка увеличенным межплоскостным расстояниям $\{111\}$ плоскостей и равные примерно 0,207 нм. Изменение межплоскостного расстояния связано с внедрением бора в решетку алмаза.

На рис. 1 приведен фрагмент алмаза, допированного бором. Видна сильно деформированная структура (a) и соответствующее фильтрованное изображение (b).

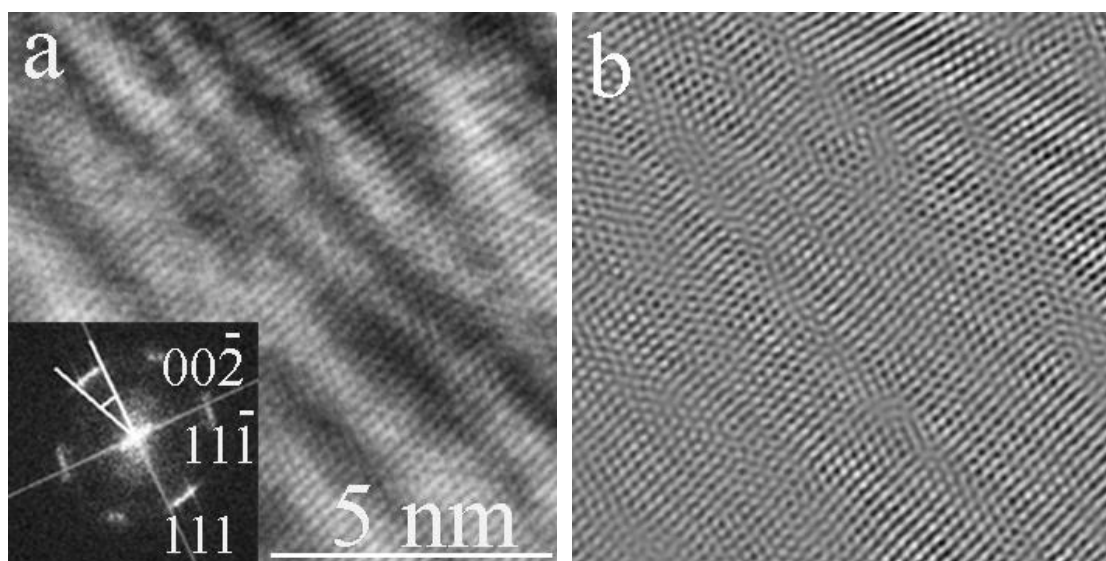


Рис. 1. а) Фрагмент алмаза, допированного бором. Сильно деформированная структура. На вставке – соответствующая мд картина; б) Фильтрованное изображение;

На вставке (a) показана соответствующая БФП картина. Видны тяжи, проходящие через рефлексы алмаза. Угол расхождения составляет примерно 20° , что свидетельствует о сильной разориентировке. Дополнительных рефлексов нет, что говорит об искажении решетки алмаза при допировании его бором, но без разрыва связей.

На рис. 2. показана искаженная структура алмаза, допированного бором. На рис. 2, а показано изображение, полученное с высоким разрешением. На рис. 2, б приведено фильтрованное изображение от а); стрелками показаны фрагменты с увеличенным межплоскостным расстоянием $d_{111} \sim 0,240$ нм. Соответствующее БФП с рис. 2, а показано на рис. 2, с. Стрелками показаны рефлексы, равные, соответственно, 0,206 и 0,240 нм. Анализ набора фотографий с подобной структурой показал, что межплоскостное расстояние d_{111} , равное 0,24 нм, не единственное. Существуют и другие расстояния, но все они лежат в пределах от 0,206 до 0,260 нм.

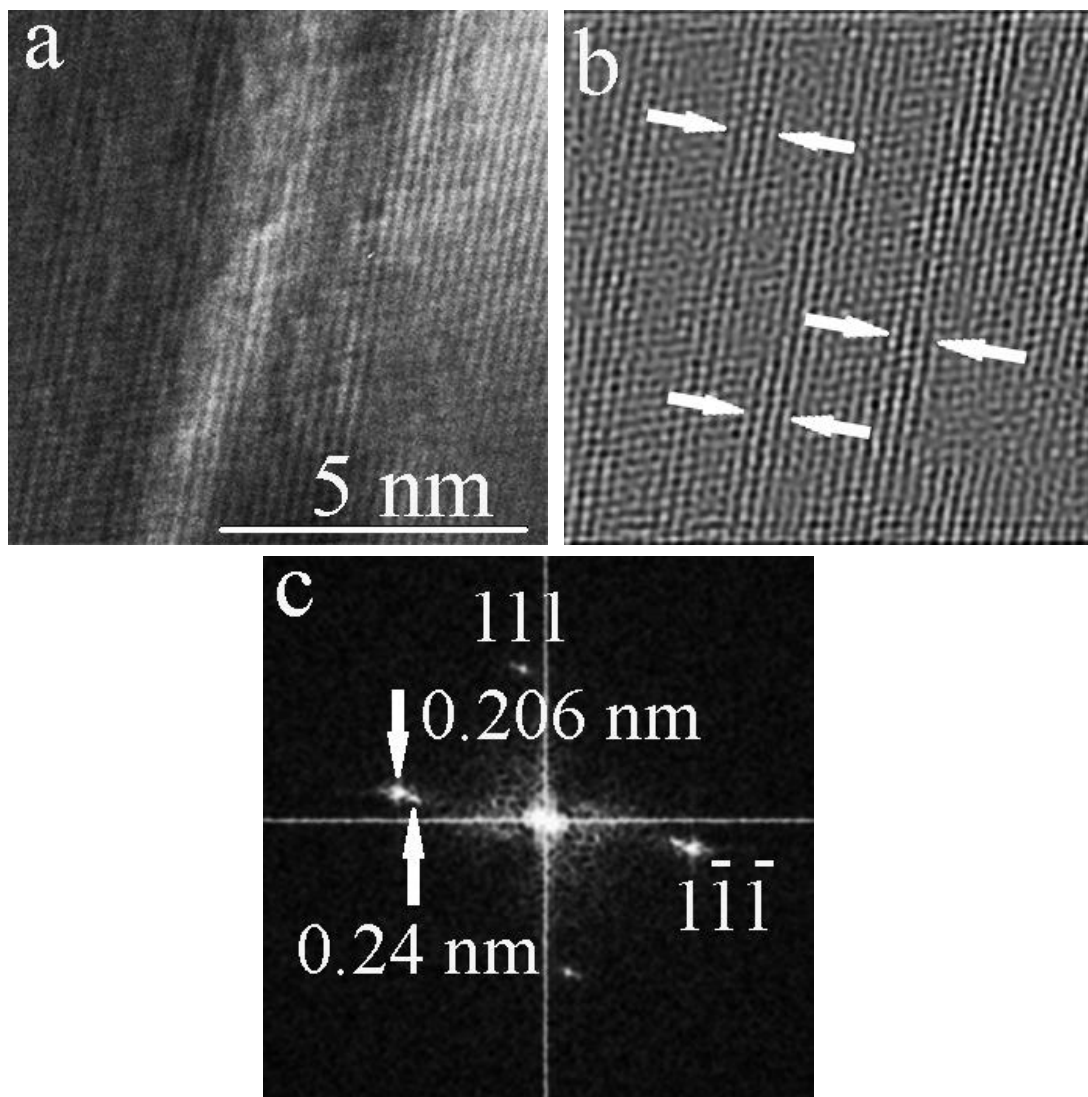


Рис. 2. Искраженная структура ДБА: а) изображение искаженной структуры; б) фильтрованное изображение от а); в) БФП от а).

Это свидетельствует о том, что внедрение бора в решетку алмаза приводит к ее ослаблению и частичному разрыву sp^3 -связей. По-видимому, рост концентрации бора приводит к увеличению количества разрывов и, соответственно, к увеличению межплоскостного расстояния между плоскостями $\{111\}$. Таким образом, изображения, показанные на рис. 1 и 2, свидетельствуют о разных механизмах искажения решетки алмаза в присутствии бора: искажение без разрыва связей и искажение с разрывом связей. В ДБА наблюдается увеличение межплоскостных расстояний $\{111\}$ для боросодержащих слоев от 0,206 нм до 0,207 нм в слоях. Иногда взаимно пересекающиеся плоскости $\{111\}$ одновременно содержат бор, что приводит к

образованию фрагментов треугольников, которые можно увидеть во флуоресцентном изображении поверхности алмаза. Рост концентрации бора приводит к появлению искаженных фрагментов решетки алмаза, дифракционная картина которых содержит либо тяжи, проходящие через рефлексы решетки алмаза, либо дополнительные слабые рефлексы, которые свидетельствуют о разрывах между $\{111\}$ плоскостями алмаза.

Список литературы

1. The search for donors in diamond / R.Kalish // *Diamond and Related Materials*, 2001, Vol.10, pp.1749–1755.
2. Local boron environment in B-doped nanocrystalline films / S.Turner, Y-G Lu, S.D.Janssens, F. Da Pieve, D.Lamoen, J.Verbeeck, K. Haenen, P.Wagner, G. Van Tendeloo // *Nanoscale*, 2012, Vol.4, 5960-5964.
7. 3 Peculiarities of boron distribution in as-grown boron-doped diamond / V.Blank, B.Kulnitskiy, I.Perezhogin, S.Terentiev, S.Nosukhin, M.Kuznetsov // *Materials Research Express*, 2014, Vol.1, 035905, pp. 1-11.

FEATURES OF BORON DISTRIBUTION IN A SINGLE CRYSTAL OF SYNTHETIC DIAMOND

ABSTRACT

Samples of boron-doped diamond (BDD), grown by the temperature gradient method were studied by transmission electron microscopy. It is shown that an increase in the boron concentration leads to the appearance of distorted fragments of the diamond lattice, the diffraction pattern of which contains either strands passing through the reflexes of the diamond lattice, or additional weak reflexes that indicate gaps between the $\{111\}$ diamond planes.

Keywords: diamond; boron; electron microscopy.

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕСЕЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА ГРАФЕНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

*Хан Юлиан Александрович**

аспирант

ТГТУ

Россия, г. Тамбов

Дьячкова Татьяна Петровна

д.х.н., профессор

ТГТУ

Россия, г. Тамбов

Хробак Анастасия Витальевна

аспирант

ТГТУ

Россия, г. Тамбов

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: khantermail@gmail.com

*Yulian Khan**

Postgraduate student

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Tatyana Dyachkova

DScChem, Full Professor

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Anastasia Khrobak

Postgraduate student

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: khantermail@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Водные дисперсии, содержащие смесь углеродных нанотрубок и оксида графена, подвергнуты высушиванию при различных условиях. Высушенный материал подвергался механической обработке и размолу в планетарной мельнице. Проанализировано влияние способа сушки дисперсий, а также последующего дробления высушенных материалов на размеры агломератов формирующихся гибридных структур. Исследованы спектры КР полученных экспериментальных образцов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; оксид графена; гибридные структуры; дисперсии.

При совместном присутствии углеродных нанотрубок и графена в полимерах зачастую наблюдается синергетические эффекты по влиянию на физико-механические и электропроводящие свойства композитов [1 - 3]. Данный факт позволяет предполагать формирование гибридных структур, качественно отличающихся по свойствам от исходных материалов. При этом тип и форма формирующейся в объеме полимера пространственной сетки может быть различ-

ной в зависимости от объемно-массовых соотношений исходных компонентов, способа и степени их функционализации и природы полимерной матрицы.

В рамках данного исследования при различных условиях были получены дисперсии нанотрубок и оксида графена в воде и эпоксидных смолах и изучены их свойства.

Для этого смесь УНТ с 1 %-ным водным раствором оксида графена в массовом соотношении 1:1 подвергалась УЗ-обработке. Полученная смесь проходила сушку и механическую обработку до получения порошкового материала при различных условиях: сушка в сушильном шкафу при температуре 40 °С, лиофильная сушка на приборе Scientz-10N Freeze Dryer (Scientz, Китай), обработка сухого материала в планетарной мельнице Pulverizette 5 и машинным помолом.

В табл. 1, 2 представлены результаты анализа размеров частиц агрегатов, формирующихся в полученных дисперсиях при различных условиях дезагрегирования и сушки. Пересчет данных осуществлялся по объему и количеству частиц размерных фракций в образцах с использованием программного обеспечения прибора NICOMP 308 ZLS. КР-спектры были получены на приборе DXR Raman Microscope (Thermo Scientific, США).

Табл. 2. Распределение частиц дисперсной фазы в смесях оксида графена с углеродными нанотрубками по размерам учетом объема частиц

Образец	Сушка	Размол	Фракции, нм (%) – по объему частиц		
			Мелкая	Средняя	Большая
1	40 °С	Машин.	-	155.3 (6.91)	679.9 (93.09)
2	40 °С	Планетар.мел.	39.6 (22.10)	310.9 (13.10)	1827.4 (64.79)
3	Ллиофил.	-	59.0 (6.21)	314.7 (12.16)	1361.0 (81.63)
4	Ллиофил.	Машин.	-	415.5 (13.32)	1849.0 (86.68)

Табл. 3. Распределение частиц дисперсной фазы в смесях оксида графена с углеродными нанотрубками по размерам с учетом количества частиц

Образец	Сушка	Размол	Фракции, нм (%) – по количеству частиц		
			Мелкая	Средняя	Большая
1	40 °С	Машин.	-	143.7 (87.01)	623.5 (12.99)
2	40 °С	Планетар. мел.	37.2 (99.89)	264.3 (0.11)	1590.6 (<0.01)
3	Лиофил.	-	56.8 (98.68)	267.4 (1.23)	1226.9 (0.09)
4	Лиофил.	Машин.	-	369.2 (93.24)	1632.4 (6.76)

После лиофильной сушки водной дисперсии возможно формирование наноразмерных фрагментов, однако выход именно мелкодисперсной фазы не велик. В процессе сушки частицы агрегируют в волокнистую структуру. После механической обработки вследствие слипания и разрушения структурной упорядоченности происходит увеличение размеров агломератов.

Сушка смеси УНТ с оксидом графена при 40 °С с последующей механической обработкой приводит к неоднозначным результатам. Порошки, полученные после механического помола, характеризуются отсутствием мелкодисперсной фазы, однако частицы более однородны по размерам. После размолла на планетарной мельнице в полученной смеси обнаруживаются наноразмерные частицы. Объемная доля их относительно невысока. Одновременно образуется небольшое количество микроразмерных агломератов, занимающих значительную часть объема всего материала.

В табл. 3 представлены результаты КР-спектроскопии сухих образцов.

Табл. 4. Данные КР-спектроскопии гибридных наноматериалов, полученных при различных условиях обработки

Образец	$D, \text{см}^{-1}$	$G, \text{см}^{-1}$	$2D, \text{см}^{-1}$	D/G	$2D/G$
1	1343.57	1581.93	2684.96	1.079	0.198
2	1348.06	1589.58	2685.85	1.031	0.146
3	1346.68	1589.72	2696.77	0.937	0.119
4	1351.21	1587.57	2695.91	0.923	0.123

По данным КР-спектроскопии, наименьшей дефектностью характеризуются материалы, полученные посредством размола на планетарной мельнице по сравнению с обычным механическим дроблением. Показатель соотношения интенсивностей пиков $2D/G$ также указывает на то, что полученные гибридные структуры содержат меньшее количество графеновых слоев. Это может быть обусловлено более эффективным внедрением УНТ в пространство между частицами оксида графена. Использование лиофильной сушки приводит к образованию материала с наименьшим количеством слоев и дефектов.

Использование машинного помола после лиофильной сушки приводит к агрегации частиц, но при этом также снижается дефектность материала. Вероятно, механическая обработка после лиофильной сушки позволяет без разрушения материала «склеить» разрозненные массивы.

Полученные материалы планируется апробировать в качестве добавок к полимерным композитам.

Список литературы

1. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets – Dispersion and synergy effects / L. Yue, G. Pircheraghi, S. A. Monemian, I. Manas-Zloczower // Carbon, 2014, Vol. 78, pp.268-278.
2. Dramatic mechanical and thermal increments of thermoplastic composites by multi-scale synergetic reinforcement: Carbon fiber and graphene nanoplatelet / X. Yang, Z. Wang, M. Xu, R. Zhao, X. Liu // Materials and Design, 2013, Vol. 44, pp.74-80.
3. Polyimide reinforced with hybrid graphene oxide @ carbon nanotube: Toward high strength, toughness, electrical conductivity / J. Wang, X. Jin, H. Wu, S. Guo // Carbon, 2017, Vol. 123, pp.502-513.

PREPARATION OF MIXTURES OF CARBON NANOTUBES AND GRAPHENE OXIDE AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

ABSTRACT

Aqueous dispersions containing a mixture of carbon nanotubes and graphene oxide were dried under various conditions. The dried material was machined and milled in a planetary mill. The influence of the method of drying dispersions, as well as the subsequent crushing of dried materials, on the size of agglomerates of the hybrid structures being formed is analyzed. The Raman spectra of the obtained experimental samples are investigated.

Keywords: carbon nanotubes; graphene oxide; hybrid structures; dispersions.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОГРАФИТОВЫХ ПЛЕНОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОСАЖДЕНИЕМ В ПЛАЗМЕ МЕТАНА И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКОЙ

Евсеев Уйгулан Николаевич*

*магистрант,
СВФУ им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск*

Прокопьев Айсен Русланович

*ст. преп.,
СВФУ им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск*

Неустроев Ефим Петрович

*к.ф.-м.н., доцент,
научный руководитель
СВФУ им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: striem830289@gmail.com*

Uigulan Evseev*

*undergraduate,
M.K. Ammosov NEFU,
Yakutsk, Russia*

Aisen Prokopiev

*Senior Lecturer,
M.K. Ammosov NEFU,
Yakutsk, Russia*

Efim Neustroev

*PhD in Physics, assistant professor,
Research Supervisor,
M.K. Ammosov NEFU,
Yakutsk, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: striem830289@gmail.com*

АННОТАЦИЯ

Исследованы оптические свойства углеродных пленок нанометровых толщин, полученные методом осаждения атомов углерода в плазме метана на SiO₂-подложку и последующей термообработкой в диапазоне температур от 650 °С до 800 °С. В работе исследованы ИК- и рамановские спектры, а также изменение сопротивления материала при освещении.

Ключевые слова: нанографитовые пленки; рамановские спектры; ИК-спектры; фотоотклик.

С момента получения графена не ослабевает интерес исследователей всего мира к тонким углеродным пленкам благодаря их уникальным свойствам. Одним из перспективных приложений, в котором могут быть востребованы такие свойства углеродных нанопленок, как высокая электропроводность и подвижность носителей заряда, чувствительность к свету, является оптоэлектроника. Ранее авторами был использован метод синтеза графитовых пленок нанометровых толщин путем осаждения углерода в плазме метана и последующей термо-

обработки [1]. В данной работе проведено исследование оптических свойств полученных пленок.

Исследуемые в работе образцы графитовых пленок были изготовлены в два этапа [1]. На первом этапе было проведено осаждение атомов углерода в плазме метана (CH_4) на подложки SiO_2 . Рабочее давление в реакционной камере составляло 0,04 мбар при мощности плазмы 200 Вт и скорости потока метана $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Частота генерации индуктивно-связанной плазмы составляла 13,56 МГц. Нагрев подложек в процессе осаждения зависел от мощности плазмы и длительности обработки и не превышал $50 \text{ }^\circ\text{C}$. На втором этапе синтеза образцы были подвергнуты термообработке при температурах от $650 \text{ }^\circ\text{C}$ до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Условия синтеза пленок приведены в табл. 1.

Табл. 1. Условия синтеза пленок.

Тип подложки	Время обработки в плазме, мин	Температура термообработки, $^\circ\text{C}$	Время термообработки, мин
SiO_2	до 10	650, 700, 750, 800	30 и 45

Методом атомно-силовой микроскопии (“NtegraSpectra”) были оценены толщины полученных пленок. Найденные значения толщин были от нескольких нм и выше (до сотен нм) в зависимости от условий обработки (мощность плазмы, время выдержки в плазме, время и температура термообработки). Для уменьшения толщин «толстых» пленок возможно использование кислородной плазмы. В предыдущих работах авторами было показано, что латеральные размеры чешуек графита в пленках составляют 5 – 15 нм [1, 2].

Исследования спектров поглощения в инфракрасной области были проведены с помощью ИК-микроскопа “Spotlight-200i” при комнатной температуре. В спектрах поглощения (рис. 1, а) выделяется широкая полоса в области от 3000 см^{-1} до 3700 см^{-1} с максимумом при $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$, вызванная колебаниями гидроксильных групп -ОН [3]. Также с присутствием водорода в структуре пленки связаны пики при 1445 см^{-1} (колебания связей О-Н) [4] и пики в окрест-

ностях частот 2870 см^{-1} и 2930 см^{-1} (колебания связей C-H) [4]. В полосу поглощения от 1500 см^{-1} до 2000 см^{-1} входят пики, связанные с колебаниями ароматических связей углерода C=C (максимум при 1630 см^{-1}) [4] и карбоксильных групп CO-OH или карбонильных C=O групп кетонов и альдегидов (1710 см^{-1}) [3]. Кроме того, кислородные группы входят в полосу пиков от 1000 см^{-1} до 1300 см^{-1} [4].

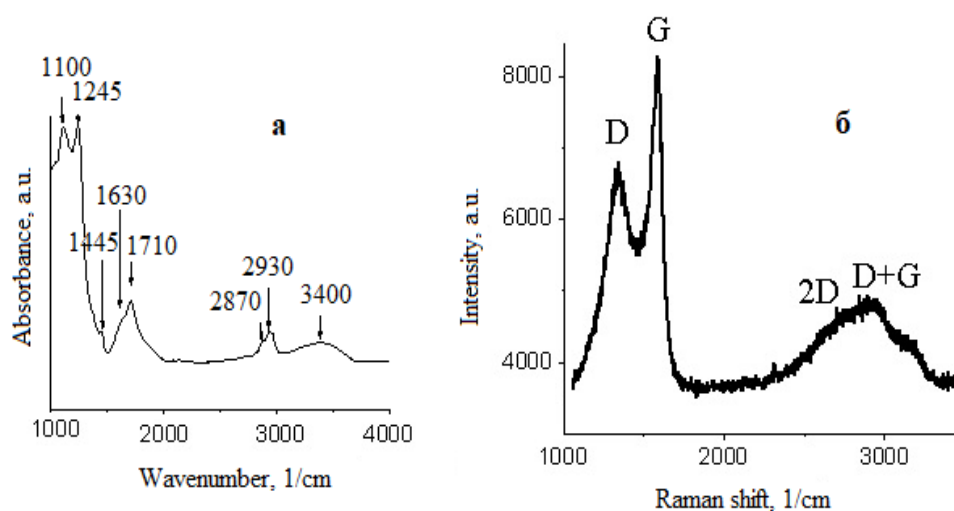


Рис. 1. Спектры поглощения в ИК-области (а) и Раман спектры (б) углеродных пленок, осажденных в плазме метана мощностью 200 Вт длительно-стью 9 мин и отжига при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин.

На рис. 1, б показаны рамановские спектры образцов после отжига при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Наиболее заметными пиками являются полосы в окрестности частот $\sim 1350\text{ см}^{-1}$ (*D*-пик) и $\sim 1590\text{ см}^{-1}$ (*G*-пик). Основной пик *G* характеризует колебания sp^2 -гибридизованных связей в углеродной плоскости [5]. Природа *D*-пика связана с внеплоскостными колебаниями связей sp^3 и разупорядочением решетки [5]. Также в рамановских спектрах видны полосы с максимумами при волновых числах 2700 см^{-1} (*2D* пик), 2930 см^{-1} (пик *D + G*) и $\sim 3150\text{ см}^{-1}$. *2D*-полоса является обертоном второго порядка *D*-линии, но для его возбуждения не требуется наличия дефектов для активации [5]. Полоса *D + G* представляет собой комбинацию пиков *D* и *G* [5] и связана с наличием дефектов [5]. Полоса при $\sim 3150\text{ см}^{-1}$ предположительно вызвана колебаниями углерод – водородных связей ароматического углеродного кольца [5].

На рис. 2 показаны пульсации тока при включении и выключении галогеновой лампы для образцов, подвергнутых постплазменной обработке при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 30$ мин. Как видно из рис. 2, пульсации фототока составляли в максимуме $\sim 58\text{ мкА}$. С ростом температуры термообработки до $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ величина фототока незначительно снижалась. В то же время, при увеличении времени термообработки до 45 мин, фототок значительно возрастал и достигал $\sim 1850\text{ мкА}$ (рис. 2, б). Эти исследования фототока были при проведении при напряжении 8 В. С увеличением напряжения выше 10 В величина фототока достигала насыщения.

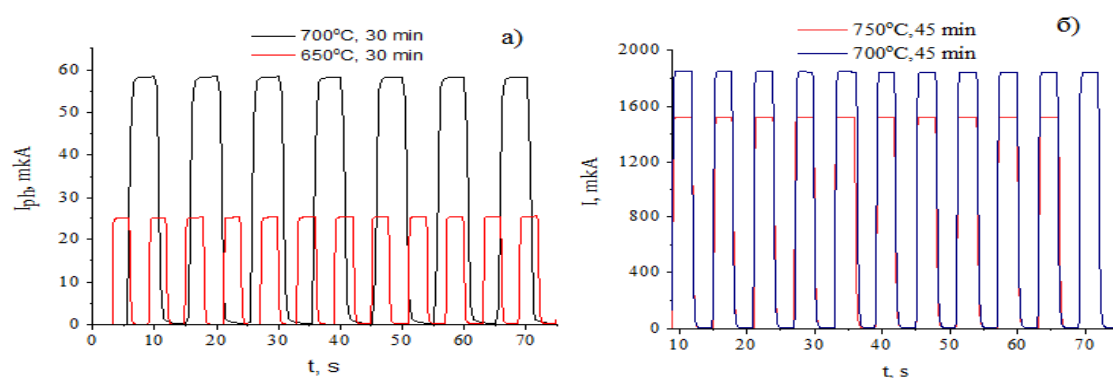


Рис. 2. Зависимости изменения фототока при включении и выключении освещения для пленок, подвергнутых постплазменной термообработке при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин (а) и $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 45 мин (б).

Наблюдаемая фоточувствительность синтезированных углеродных плёнок вызвана фотогенерацией носителей заряда (электронов и дырок) при освещении. Зависимость I_{ph} от напряжения обусловлена более эффективным разделением носителей заряда электрическим полем, возникающим при подаче напряжения на образец. За счет этого уменьшается интенсивность рекомбинационных процессов электронно-дырочных пар, что приводит к повышению фототока. Насыщение фототока с ростом напряжения вызвано тем, что практически все генерируемые при освещении носители заряда достигают электродов и дальнейшее его повышение не приводит к повышению тока. Увеличение температуры постплазменной термообработки от $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, так и времени обработки до 45 мин приводит к увеличению фототока.

Возможно, что это связано с более эффективным формированием упорядоченных кристаллических структур углерода на подложке SiO₂.

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-32-90133.*

Список литературы

1. Formation of nanographite on SiO₂ substrate by plasma deposition of carbon and subsequent annealing / E. P. Neustroev, and et. Al // AIP Conference Proceedings, 2019, Vol. 2179, pp. 020019.
2. Optical properties of thin films formed by carbon deposition in methane plasma and subsequent annealing / E. P. Neustroev, and et. Al // AIP Conference Proceedings, 2021, Vol. 2328, no.1, pp. 050017.
3. Water Molecules on the Epoxide Groups of Graphene Oxide Surfaces / N. A. Tran, C. Lee, D. H. Lee, K.-H. Cho, S.-W. Joo // Bull. Korean Chem. Soc., 2018, Vol. 39, pp. 1320-1323.
4. Application of soot in the removal of 2,5-dichlorophenol in aqueous medium / C. G. Joseph, A. Bono, S. M. Anisuzzaman, D. Krishnaiah, W. C. Tan // Journal of Applied Sciences, 2014, Vol. 14, no. 23, pp.3182-3191.
5. Raman characterization of defects and dopants in graphene / R. Beams, L. G. Cançado, L. Novotny // Journal of Physics: Condensed Matter, 2015, Vol. 27, no. 8, pp. 083002.

OPTICAL PROPERTIES OF NANOGRAFITE FILMS SYNTHESIZED BY DEPOSITION IN A PLASMA OF METHANE AND SUBSEQUENT HEAT TREATMENT

ABSTRACT

The optical properties of nanometer-thick carbon films have been investigated. The films were obtained by deposition of carbon atoms in methane plasma on a SiO₂ substrate. At the next stage of the synthesis, the samples were subjected to subsequent heat treatment in the temperature range from 650 °C to 800 °C. IR and Raman spectra, as well as the change in the resistance of the material under illumination, were investigated in this work.

Keywords: nanographite films; Raman spectra; IR spectra, photoresponse.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЙ В НАНОМОДИФИЦИРОВАННОМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОМ КОМПАУНЕ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И КРУЧЕНИИ

Щегольков Александр Викторович
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: Energynano@yandex.ru

Alexandr Shchegolkov
Ph.D., Associate Professor,
Research Supervisor,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: Energynano@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В статье представлены исследования тепловыделений наномодифицированного кремнийорганического компаунда (эластомера). Исследованы тепловыделения при растяжении и кручении плоского образца наномодифицированного эластомера. Установлено, что при кручении наномодифицированного эластомера на 360° формируются участки с более высокой температурой – справа и в центральной зоне ($49,5^\circ\text{C}$) по сравнению с другими частями эластомера, обладающими средней температурой 45°C . При кручении на 720° происходит увеличение максимальной температуры в месте сгиба эластомера до $50,2^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки; тепловыделение; кремнийорганический компаунд; кручение и растяжение.

Расширение функциональных возможностей портативной микроэлектроники связано с применением электропроводящих гибких материалов. Электропроводящие гибкие материалы находят применение в мониторинге параметров сердцебиения и человеко-машинных интерфейсах. Эффективными электропроводящими структурами, которые могут способствовать приданию функциональных свойств эластомерам являются многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) [1].

При растяжении полимеров, содержащих МУНТ, МУНТ подвергаются механическому растягиванию, что также оказывает влияние на различные параметры наномодифицированных материалов [2].

Электронагреватели на основе кремнийорганических эластомеров [3, 4] обладают свойствами, обеспечивающими устойчивое тепловыделение при протекании электрического тока с реализацией эффекта саморегулирования температуры. Влияние кручения наномодифицированного эластомера на значение его электропроводности исследовано в работе [5]. В работе [6] установлено, что использование МУНТ синтезированных по CVD-технологии с применением катализаторов Co-Mo/Al₂O₃-MgO приводит к наилучшему уровню электропроводности с равномерным распределением температурного поля.

Цель работы – исследование тепловыделений в наномодифицированном эластомере при растяжении и кручении под действием электрического напряжения.

В качестве полимерной матрицы использовали кремнийорганический компаунд «Силагерм 8030» (эластомер) (ООО «ЭЛЕМЕНТ 14», Москва, Россия). Для модифицирования были использованы МУНТ, синтезированные по CVD-технологии с каталитическими системами Co-Mo/Al₂O₃-MgO. Концентрация МУНТ в эластомере составила 6 масс. %. Длина образца эластомера с МУНТ: 100 мм; ширина 10 мм и толщина 1,5 мм. Технология получения образцов эластомеров с МУНТ, а также устройство для подвода электрической энергии описано в работах [4 – 6]. Для исследования распределения температурного поля использован тепловизор Testo 875-1 (Германия).

На рис. 1 и 2 (а, б) представлены тепловизионные снимки распределения температурного поля в эластомере в исходном состоянии (максимальная температура 50 °С), а также при растяжении и кручении. На рис. 1, а показан эластомер в свободном состоянии при подаче на него переменного напряжения, равного 150 В. При растяжении образца эластомера на 20 % от исходной длины (рис. 1, б) наблюдается снижение максимальной температуры на 3 °С (47 °С).

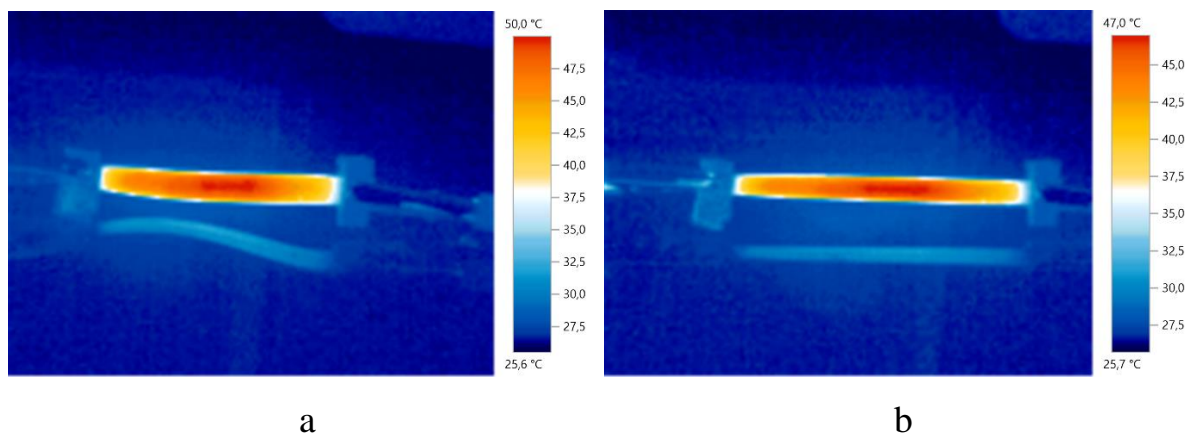


Рис. 1. Распределение температурного поля на поверхности образца эластомера с МУНТ. а – исходный образец; б – образец после растяжения на 20 %.

При кручении на 360° формируются участки эластомера с повышенной температурой – справа и в центральной зоне ($49,5^\circ\text{C}$). При кручении на 720° происходит увеличение температуры в месте сгиба до $50,2^\circ\text{C}$.

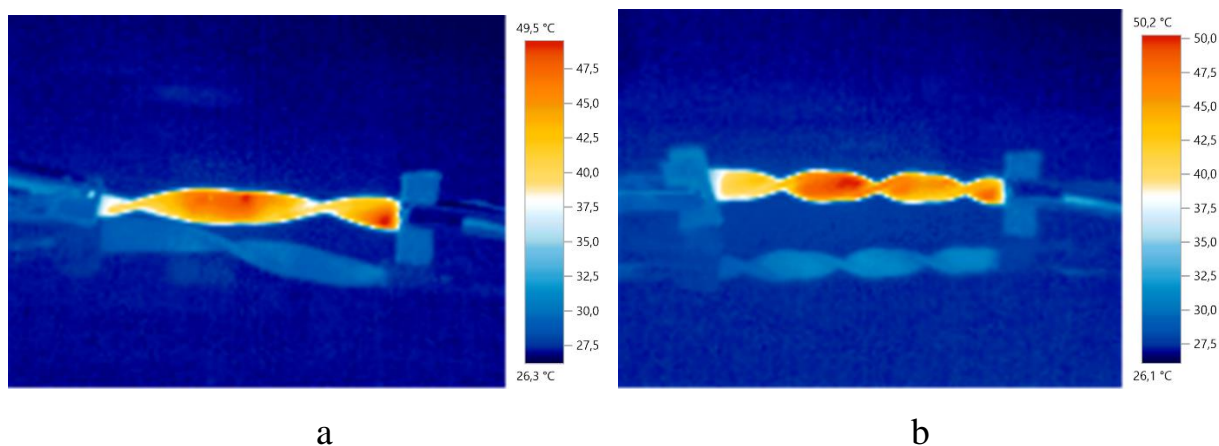


Рис. 2. Распределение температурного поля на поверхности образца эластомера с МУНТ при кручении. а – образец, скрученный на 360° ; б – образец, скрученный на 720° .

Различия в распределении температурного поля на поверхности исследуемого эластомера с МУНТ при растяжении и кручении связано с изменением локального электрического сопротивления на участках, подвергаемых механическим деформациям, что, с одной стороны, вызвано геометрическим искажением диэлектрической матрицы, а с другой стороны – деформацией МУНТ [2]. При этом растяжение эластомера вызывает снижение температуры тепловыделений,

так как происходит внутреннее смещение в проводящей сетке, образованной как отдельными МУНТ, так и их агломератами.

**Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Соглашения № 10-МУ-20 о поддержке победившего проекта № 23-МУ-20 (02) областного конкурса «Гранты для поддержки прикладных исследований молодых учёных 2020 года».*

Список литературы

1. Chu K., Yun D.-J., Kim D., Park H., Park S.-H. Study of electric heating effects on carbon nanotube polymer composites // *Organic Electronics*. 2014. Vol. 15 (11). P. 2734–2741. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.07.043>.
2. Ning N., Ji L., Zhang L., Liu J., Lu Y., Wu S., Zou H., Tian M., Chan T.W. High elasticity and conductivity of elastomer composites with arrayed carbon nanotubes as nanosprings // *Composites Science and Technology*. 2015. Vol. 118. P. 78–84. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.08.012>.
3. Ali I., AlGarni T.S., Shchegolkov A., Shchegolkov A., Jang S.-H., Galunin E., Komarov F., Borovskikh P., Imanova G.T. Temperature self-regulating flat electric heaters based on MWCNTs-modified polymers // *Polymer Bulletin*. 2021. Article in press. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03483-y>.
4. Щегольков А.В., Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д. Применение эластомеров, модифицированных углеродными нанотрубками при создании саморегулируемых электронагревателей и материалов для защиты от электромагнитного излучения // *Российский химический журнал*. 2020. Т. 64. № 4. С. 39–45. DOI: <https://doi.org/10.6060/rcj.2020644.4>.
5. Щегольков А.В., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д., Мильчанин О.В., Щегольков А.В., Хробак А.В., Семенкова А.В. Влияние углеродных нанотрубок на электропроводность реактопластов и эластомеров // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2020. № 3. С. 65–72. DOI: <https://doi.org/10.18323/2073-5073-2020-3-65-72>.

6. Щегольков А.В. Сравнительный анализ тепловых эффектов в эластомерах, модифицированных МУНТ при постоянном электрическом напряжении // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 1. С. 63-73. DOI: <https://doi.org/10.18323/2073-5073-2021-1-63-73>.

STUDY OF HEAT GENERATION IN NANOMODIFIED ORGANOSILICON COMPOUNE UNDER TENSION AND TURNING

ABSTRACT

The article presents a study of the heat release of a nano-modified organosilicon compound (elastomer). The heat release during stretching and torsion of a flat sample of a nanomodified elastomer is investigated. It was found that when the nanomodified elastomer is twisted by 360°, areas with a higher temperature are formed - on the right and in the central zone (49.5 °C) compared to other parts of the elastomer with an average temperature of 45 °C. When twisting by 720°, the maximum temperature in the place of elastomer bending increases up to 50.2 °C.

Keywords: multilayer carbon nanotubes; heat dissipation; organosilicon compound; twisting and stretching.

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА *IN-SITU* НА ТИТАН-МАГНИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ:
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ЭТИХ
МАТЕРИАЛОВ И ИХ СВОЙСТВ**

Мацько Михаил Александрович*
*к.х.н., гл.н.с., заведующий лабораторией,
ФИЦ Институт катализа СО РАН,
Россия, г. Новосибирск*

Зданович Александр Александрович
*м.н.с.,
ФИЦ Институт катализа СО РАН,
Россия, г. Новосибирск*

Ткачев Алексей Григорьевич
*д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО "Тамбовский государственный
технический университет"
Россия, г. Тамбов*

Рыбин Максим Геннадьевич
*Генеральный директор,
ООО «Русграфен»,
к.ф.-м.н., с.н.с.
ИОФ РАН,
Россия, г. Москва*

Захаров Владимир Александрович
*д.х.н., гл.н.с., профессор,
ФИЦ Институт катализа СО РАН,
Россия, г. Новосибирск*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: matsko@catalysis.ru*

Mikhail Matsko*
*PhD in Chemistry, Head of the Laboratory,
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
Novosibirsk, Russia*

Aleksandr Zdanovich
*Researcher
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
Novosibirsk, Russia*

Alexey Tkachev
*PhD in Technical Science, Professor,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia*

Maxim Rybin
*CEO
LLC RUSGRAPHENE,
PhD in Physics, senior researcher,
Prokhorov General Physics Institute
Moscow, Russia*

Vladimir Zakharov
*PhD in Chemistry, Professor,
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
Novosibirsk, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: matsko@catalysis.ru*

АННОТАЦИЯ

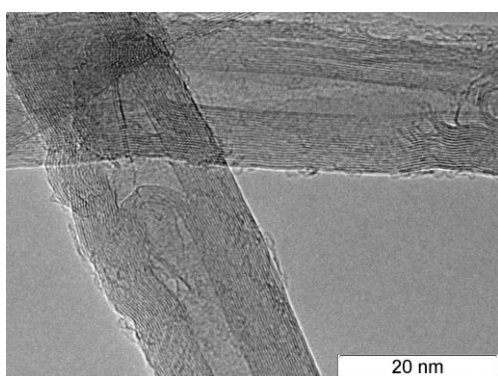
Предложен оригинальный метод закрепления титан-магниевого катализатора (ТМК) для полимеризации этилена *in-situ* на поверхности углеродных наноматериалов (УНМ) различной структуры.

Показана возможность регулирования молекулярной структуры полимерной части в композитах и содержания УНМ путем варьирования условий полимеризации. Покрытые полимером УНМ более равномерно распределяются в полимерной матрице, что проявляется в улучшенных физико-механических характеристиках композитов по сравнению с исходными, немодифицированными УНМ.

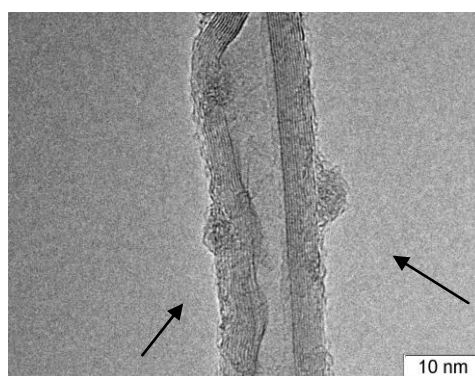
Ключевые слова: углеродные наноматериалы; графеновые нанопластины; многослойные углеродные нанотрубки; углеродные нановолокна; полиолефины; полимеризация *in-situ*; композиционные материалы.

Введение в полимеры различных наполнителей позволяет получать композитные материалы с новым комплексом свойств. Углеродные наноматериалы (УНМ) благодаря уникальному сочетанию свойств, таких, как высокая механическая прочность, высокая электро- и теплопроводность, высокая гибкость и низкая плотность, являются перспективными материалами для получения композитов на основе полиолефинов [1, 2]. Широко распространенные методы введения нанонаполнителей, базирующиеся на методах механического смешения с расплавами полимеров, имеют существенные ограничения относительно состава композитов и однородности получаемых композиций (как правило, наноматериалы склонны к агломерации), при этом они не могут быть применены к целому ряду полимеров. Метод полимеризационного наполнения (полимеризации *in-situ*) [3] позволяет преодолеть эти ограничения. Этот метод базируется на закреплении катализатора на поверхности наполнителя и проведении полимеризации с получением как готовых композиционных материалов, так и концентратов (мастербатчей) для последующего разбавления в матрицах полимеров.

Предложен оригинальный метод [4, 5] закрепления титан-магниевого катализатора (ТМК) для полимеризации этилена на поверхности углеродных наноматериалов (УНМ) различной структуры (рис. 1) при использовании растворимых соединений магния.



А) Исходные МУНТ



Б) МУНТ/ $\text{MgBu}_2/\text{TiCl}_4$.

Рис. 1. ПЭМВР изображения образцов исходных МУНТ (А) и МУНТ с нанесённым катализатором полимеризации (Б).

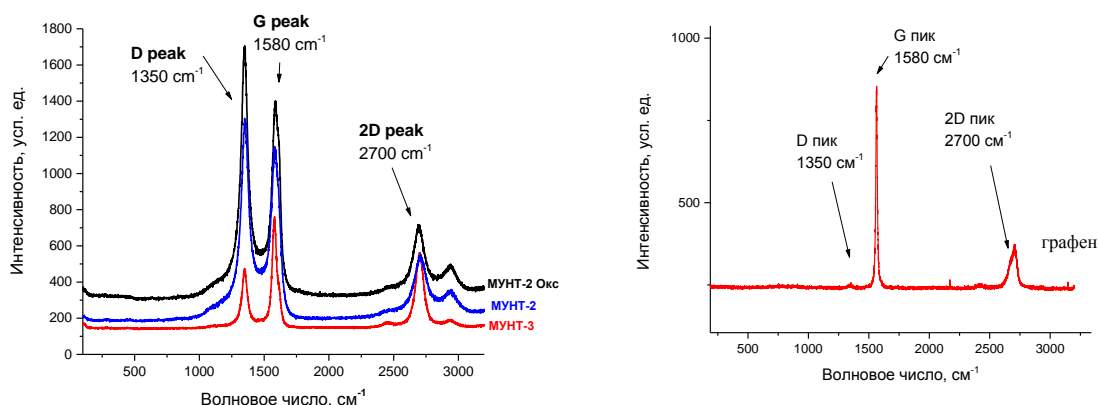
Показано, что соединение магния закрепляется на структурных дефектах УНМ (рис. 2, А), и для формирования активных катализаторов не требуется предварительная функционализация поверхности. Для оценки содержания поверхностных дефектов в различных УНМ использовано соотношение интенсивности пиков *D/G* КР спектрах. При этом на образце графеновых нанопластин, в котором отсутствуют поверхностные дефекты (пик *D*) и функциональные группы (рис. 2, Б), катализатор полимеризации не закрепляется.

Предложена схема формирования полиэтилена на поверхности УНМ [6], отличающихся структурными характеристиками и морфологией (многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), нановолокна (УНВ)), в процессе полимеризации *in-situ*, а также выявлена необходимость диспергирования исходных агрегатов УНМ для получения композиционных материалов с более однородным распределением УНМ в полимерной матрице.

Показано, что в процессе полимеризации *in-situ* происходит равномерное покрытие поверхности МУНТ и УНВ растущим полимером (рис. 3).

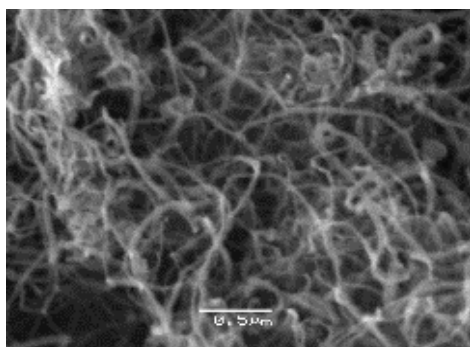
При этом происходит частичное разрушение агломератов УНМ растущим полимером, что позволяет достигать более равномерного распределения УНМ в полимерной матрице.

Показана возможность регулирования молекулярной структуры полимерной части в композитах на основе УНМ путем варьирования условий полимеризации. Метод позволяет получать композиты на основе обычного и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, сополимеров этилена и других полиолефинов.



а) КР-спектры образцов МУНТ с различ-б) КР-спектр графеновых нанопластин ной морфологией

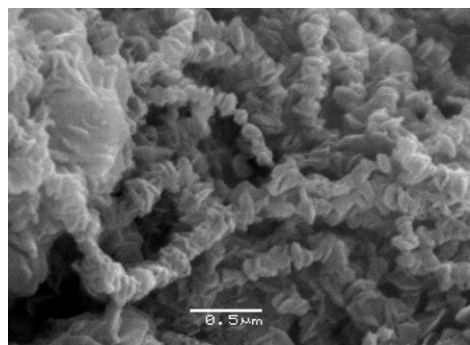
Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния образцов МУНТ с различной морфологией (А) и графеновых нанопластин (Б).



А) Исходные МУНТ



Б) Исходные УНВ.



В) Композит 10.5 г ПЭ/г МУНТ



Г) Композит 35 г ПЭ/г УНВ.

Рис. 3. СЭМ изображения образцов исходных МУНТ (А) и УНВ (Б), а также композитов, полученных на их основе методом полимеризации *in-situ* (В и Г, соответственно).

Благодаря стабильной и высокой активности ТМК, закрепленных на поверхности УНМ, показана возможность регулирования содержания УНМ в композитах и их свойств (электропроводности). Покрытые полимером УНМ более равномерно распределяются в полимерной матрице [7], что проявляется в улучшенных физико-механических характеристиках композитов по сравнению с исходными, немодифицированными УНМ.

Список литературы

1. Carbon nanotube composites / Harris P.J.F. // *Int. Mater. Rev.*, 2004, Vol. 49, № 1, P. 31–43.
2. Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review / Qian H. et al. // *J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry*, 2010, Vol. 20, № 23, P. 4751.
3. The Synthesis and Properties of Polymerisation-filled Polyalkenes / D'yachkovskii F.S., Novokshonova L.A. // *Russ. Chem. Rev.*, 1984, Vol. 53, № 2, P. 117–131.

4. Formation of Ziegler-type catalytic systems on the surface of multi-walled carbon nanotubes for the production of composite materials by in situ polymerization /Zdanovich A.A., Semikolenova N.V., Kuznetsov V.L., Matsko M.A., Moseenkov S.I., Zakharov V.A. // J. Appl. Polym. Sci., 2019, Vol. 136, № 46, P. 48212.

5. Preparation of Composite Materials Containing Polyethylene and Carbon Nanotubes by in situ Ethylene Polymerization over Titanium-Magnesium Catalyst Fixed on the Surface of Carbon Nanotubes / Zdanovich A.A., Matsko M.A., Melezhik A.V., Tkachev A.G., Zakharov V.A. // Adv. Mater. Technol., 2020, № 19, P. 33–42.

6. The morphology evolution of polyethylene produced in the presence of a Ziegler-type catalyst anchored on the surface of multi-walled carbon nanotubes / Zdanovich A.A., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Kuznetsov V.L., Matsko M.A., Zakharov V.A. // J. Appl. Polym. Sci., 2021, Vol. 138, № 22, P. 50528.

7. Reinforcing of polyethylene with carbon nanofibers: an approach to improve CNF distribution via pre-coating of CNF surface by PE / Petukhova E.S., Fedorov A.L., Bauman Y.I., Zdanovich A.A., Mishakov I.V., Matsko M.A. // J. Phys. Conf. Ser., 2021, Vol. 1886, In press.

COMPOSITE MATERIALS OBTAINED BY *IN-SITU* POLYMERIZATION OF ETHYLENE ON TITANIUM-MAGNESIUM CATALYSTS FIXED ON THE SURFACE OF CARBON NANOMATERIALS WITH DIFFERENT STRUCTURES: FORMATION AND PROPERTIES.

ABSTRACT

An original method of fixing of a titanium-magnesium catalyst (TMC) for *in-situ* polymerization of ethylene on the surface of carbon nanomaterials (CNM) of various structures is proposed.

The possibility of regulating the molecular structure of the polymer part in composites and the CNM content by varying the polymerization conditions has been shown. Polymer-coated CNMs are more evenly distributed in the polymer matrix, than pristine CNMs. Composites prepared with polymer-coated CNMs demonstrate improved physical and mechanical characteristics, compared to the original, unmodified CNMs.

Keywords: carbon nanomaterials; graphene nanoplates; multilayer carbon nanotubes; carbon nanofibers; polyolefins; in-situ polymerization; composite materials.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Бейлина Наталия Юрьевна*

д.т.н., научный руководитель

АО «НИИГрафит»,

Россия, г. Москва

E-mail: beilinan@mail.ru

Nataliya Beylina

DScTech, Research Supervisor

SC «NIIGrafit»

Moscow, Russia

E-mail: beilinan@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Получены и испытаны при получении углерод-углеродных композиционных материалов каменноугольные пеки, модифицированные углеродными нанотрубками и глобулярным наноуглеродом.

Ключевые слова: пек каменноугольный; углеродные наноструктуры; глобулярный наноуглерод; углерод-углеродный композит.

Разработка широкой номенклатуры углеродных композиционных материалов конструкционного и функционального назначения связана с применением различного вида углеродных наполнителей на основе углеродных волокон, тканей, объемных армирующих конструкций, специальных коксов различной природы и способов получения. Прочность и теплофизические свойства этих материалов в немалой степени зависят не только от свойств наполнителя, но и от коксообразующей матрицы – каменноугольного пека, который обеспечивает спекание композиции, ее монолитность, плотность и прочность. Проводимые в течение последнего десятилетия активные работы по модификации пеков различными наноструктурами: нанотрубками, нановолокнами, ультрадисперсным наноуглеродом, связаны в основном с нестабильностью свойств промышленных каменноугольных пеков из-за перехода многих промышленных предприятий коксохимического профиля на производство пеков непрерывным способом, что приводит к нестабильности их по выходу летучих продуктов, компонентному составу, вязкости, выходу кокса и спекающим характеристикам.

Пытаясь добиться стабильности основных характеристик (температуры размягчения, содержания компонентов, нерастворимых в толуоле и хинолине, коксующести и вязкости), многие производители пеков приходят к разбалансированности этих показателей, что сказывается на их эксплуатационных характеристиках и может привести к нарушениям в технологии их применения и даже сказывается на качестве композиционных материалов.

В институте АО «НИИГрафит» в течение многих лет ведутся работы по малосерийному производству композиционных углерод-углеродных материалов на основе многомерноармированных наполнителей, а также разработки тонкозернистых искусственных графитов и композитов на их основе. Используя сырьевые материалы (пеки, коксы, углеродные волокна) небольших промышленных партий, мы имеем возможности специальной его подготовки, что способствует улучшению свойств и эксплуатационных характеристик как сырьевых материалов, так и готовой продукции. В результате проведенных исследований и испытаний был зафиксирован устойчивый эффект повышения выхода кокса, спекающих характеристик от введения в каменноугольный пек добавок «Таунит-М», глобулярного углерода GNC, получен патент на наноструктурированный пек и способ его получения [1 – 3].

В данной работе обобщены данные многолетних исследований по определению влияния способа введения модифицирующей добавки на свойства пека и углеродной продукции на его основе [2]. Основным из полученных эффектов можно считать безусловно положительное влияние совместного измельчения каменноугольного пека и вводимой наноструктурной добавки и воздействия на них электростатического поля с последующим плавлением полученной смеси. Исследуя свойства пеков, полученных при механическом, ультразвуковом смешивании с наноматериалами с последующим их плавлением, наномодифицированных пеков, смешанных с добавкой в электростатическом поле [4], отметили большую однородность модифицированных пеков, полученных с применением электростатики по температуре размягчения, зольности и выходу летучих продуктов. В компонентном составе модифицированных пеков увеличи-

вается содержание высококонденсированной нерастворимой в толуоле α -фракции, причем при использовании электростатического метода введения УНМ этот эффект проявляется сильнее. Содержание низкоконденсированной и низкомолекулярной γ -фракции в модифицированных и исходном пеках остается неизменным (51,5 %), что сказывается на реологических свойствах пека. Мало изменяется величина краевого угла смачивания для всех исследованных пеков (34 – 37 град) и вязкость пека.

Испытания модифицированных пеков при получении многомерноармированных углерод-углеродных композитов показали, что при соблюдении режимов технологического процесса плотность материала на основе модифицированного пека может быть получена с сокращением технологического цикла. При этом структура кокса матрицы получается менее пористая, более изотропная и однородная (рис. 1), что приводит к существенному увеличению пределов прочности материала при изгибе, сжатии и растяжении.

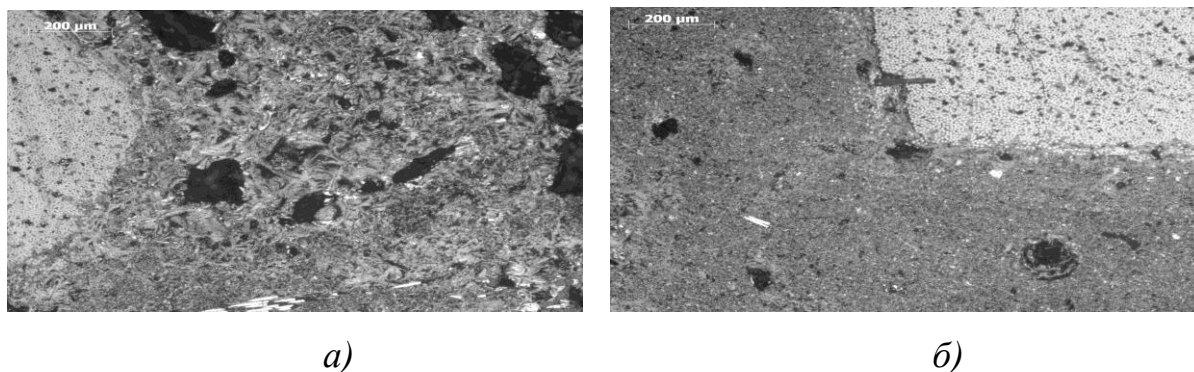


Рис. 1. Структура кокса: а) немодифицированной и б) модифицированной пековой матрицы на границе с углеродным стержнем в 3D-композите.

Основным результатом проведенных работ стала разработка метода получения наноструктурированного каменноугольного пека с использованием электростатического поля в промышленных масштабах [5]. Применение такого пека не требует использования токсичных реагентов и изменения условий его применения в технологическом процессе.

Список литературы

1. Получение и применение в производстве углеродных конструкционных материалов наноструктурированного каменноугольного пека / Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., Петров А.В. и др.//Материалы Седьмой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства. Россия, Владимир, 17-19 ноября 2010 г. с.37
2. Патент РФ № 2394870, опубл.20.07.2010, кл АО «НИИГрафит». Наноструктурированный каменноугольный пек и способ его получения
3. Насибулин А.В., Антипов Е.А., Бейлина Н.Ю. и др. Влияние модификации пека на плотность углерод-углеродных композиционных материалов // Новые огнеупоры. - 2016. - № 3. - С. 61
4. Насибулин А.В., Петров А.В., Бейлина Н.Ю. и др. Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы // Химия и химическая технология. - 2014. - Т. 57. - № 5. - С. 25-28.
5. Патент №2657505 от 14 июня 2018 г, АО «НИИГрафит». Способ получения наноструктурированного каменноугольного пека

OBTAINING AND APPLICATION OF COAL TAR PITCH MODIFIED WITH CARBON NANOSTRUCTURES

ABSTRACT

Coal tar pitches modified with carbon nanotubes globular nanocarbon have been obtained and tested during the production of carbon-carbon composite materials.

Keywords: coal tar pitch; carbon nanostructures; globular nanocarbon; carbon-carbon composite.

ГРАФЕНОВЫЕ СТРУКТУРЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОЙ ВОДЫ

*Дмитриев Александр Сергеевич**
д.т.н., проф.,
НИУ «МЭИ», ООО «Институт графена»
Россия, г. Москва

Михайлова Инна Александровна
к.т.н., доцент,
НИУ «МЭИ»
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: asdmitriev@mail.ru

*Alexander Dmitriev**
DScTech, prof.,
NRU "MPEI", LLC "Graphene Institute"
Moscow, Russia

Inna Mikhailova
Ph.D., associate professor,
NRU "MEI"
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: asdmitriev@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты последних исследований в области разработки, создания и тестирования новых графеновых материалов на базе однослойных и мультислойных нанохлопьев графена. Представлены экспериментальные данные и теоретические модели для применения графеновых структур для активных термоинтерфейсов в термоменеджменте электронных и энергетических устройств, солнечной тепловой и водородной энергетике, новых суперконденсаторах и Li/Na батарей, а также в системах обессоливания и получения чистой воды [1, 2]. Представлены также новые экспериментальные данные по получению гибридных графеновых нанокompозитов для различных применений. Приведены примеры изготовленных материалов и устройств на их основе [2, 3].

Ключевые слова: графен; графеные структуры и композиты; термоменеджмент; энергетика; электроника; чистая вода.

В настоящее время графеновые структуры и нанокompозиты привлекают все большее внимание в связи с их замечательными физико-химическими свойствами и возможностью использования в широком спектре приложений. В рамках настоящей работы представлены новые данные о разработке, создании и тестировании новых графеновых материалов на базе однослойных и мультислойных нанохлопьев графена. Подобные нанохлопья получают оригинальным методом суперкавитации и мощной ультразвуковой обработки с использовани-

ем высококачественного графита и дистиллированной воды. Графеновые нанохлопья могут быть получены с числом углеродных слоев от одного до десяти (толщина до 3,5 нм) и латеральными размерами от 10 до 120 мкм. Объем получаемых нанохлопьев – от 1 до 10 кг в сутки (рис. 1) [2].

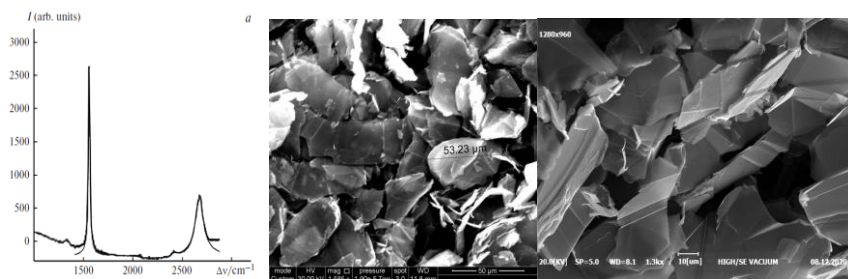


Рис. 1. Рамановская спектроскопия графеновых нанохлопьев и их электронная спектроскопия.

Нанохлопья могут иметь различную морфологию, включая управляемо «скомканные» листы графена, важные для их использования в качестве мембран и сепараторов в энергетических технологиях (суперконденсаторы, батареи и ячейки водородной и топливной энергетики). На основе полученных графеновых нанохлопьев получены новые классы графеновых наноструктур и композитов, включая:

- графеновые нанопористые структуры с открытыми лабиринтами пор (диаметр пор 2 – 5 нм, длина порового пространства до 5 см, площадь внутренней поверхности до 350 м²/г) для использования в солнечной теплоэнергетике и генерации пара, системах очистки и обессоливания воды и т.п. (рис. 2);

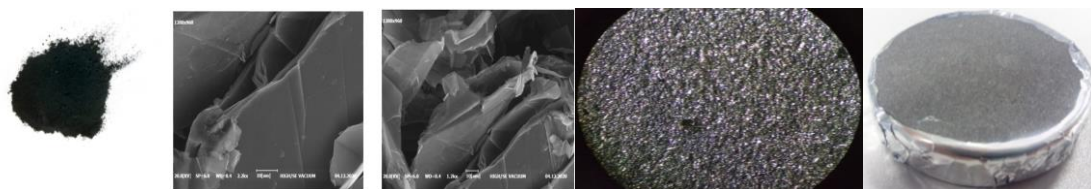


Рис. 2. Мультислойная нанопористая графеновая структура (открытые поры диаметром 2 – 4 нм, длиной до 5 см).

- графеновые полимерные композиты (электропроводные и неэлектропроводные) с высокой теплопроводностью и адгезией (до 17 – 19 Вт/м·К) (для

применения в термоменеджменте и системах термостабилизации энергетических и электронных устройств);

- гибридные графеновые нанокомпозиты на основе полимеров, металлических микросфер, графеновых нанохлопьев и наночастиц металлов (золото, серебро, платина, германий, кремний и т.п.) (для применения в термоменеджменте и системах термостабилизации энергетических и электронных устройств, водородной энергетике, системах хранения электрической и тепловой энергии) (рис. 4, 5);



Рис. 3. Гибридные графеновые нанокомпозиты - графеновые нанохлопья (GNF) + наночастицы нитрида бора (в центре) или нитрида алюминия (справа).

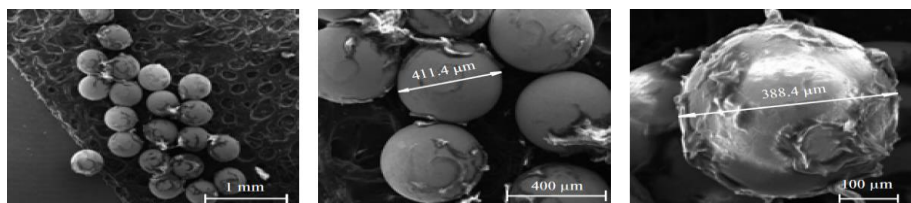


Рис. 4. Мультислойная нанопористая графеновая структура (открытые поры диаметром 2 – 4 нм, длиной до 5 см).

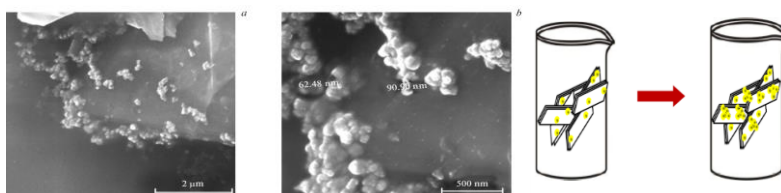


Рис. 5. Самоорганизация наночастиц металлов (золото, серебро) и полупроводников (кремний, германий) на поверхности графеновых нанохлопьев.

- гибридные графеновые нанокомпозиты на основе полимеров, металлических микросфер, графеновых нанохлопьев и других двумерных материалов, включая гексагональный нитрид бора, нитрид алюминия и другие (рис. 6, 7);

- гибридные графеновые нанокомпозиты на основе полимеров, графеновых нанохлопьев и жидких металлов (с теплопроводностью до 72 Вт/м·К);

- графеновые гибридные нанокомпозиты на базе металлических микросеток (рис. 8).

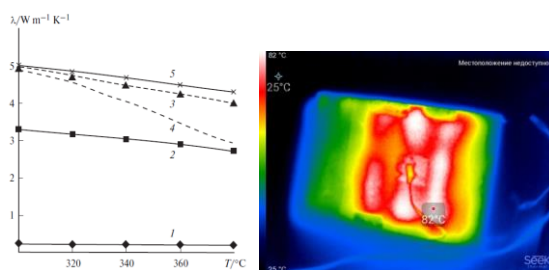


Рис. 6. Высокая теплопроводность и пассивный термоменеджмент процессорных блоков.

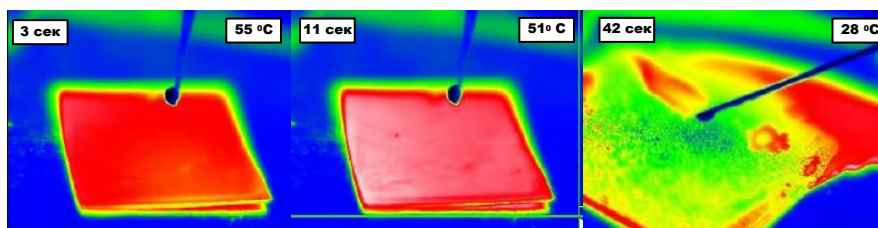


Рис. 7. Инфракрасные термограммы охлаждения микрочипа при активном термоменеджменте.



Рис. 8. Графеновые гибридные нанокompозиты на металлических микро-сетках.



Рис. 9. Нанопористый графен с открытыми лабиринтовыми каналами – нетривиальная капиллярная гидродинамика с непуазейлеским течением.

На основе указанных выше новых материалов разработаны и протестированы различные устройства для энергетики и электроники. Среди таких образцов – системы пассивного и активного термоменеджмента для термостабилизации электронных компонент и устройств (рис. 6, 7), системы нагрева на основе графеновых нанокompозитов, системы очистки и обессоливания воды, системы для тепловой солнечной энергетики.

Особую роль сегодня графеновые нанопористые структуры играют для генерации пара под действием солнечного излучения и системы очистки и обессоливания воды. В указанных технологиях важную роль играют длинные наноканалы внутри графеновых структур с нетривиальной капиллярной гидродинамикой и поведением межфазной границы жидкость-пар (рис. 9).

Список литературы

1. Введение в нанотеплофизику / А.С. Дмитриев // М.: БИНОМ, 2015. 756 с.
2. Hybrid Graphene Nanocomposites: Thermal Interface Materials and Functional Energy Materials / A. Dmitriev // Graphene Production and Application, Sadia Ameen, 2019. M. IntechOpen.
3. Преобразование солнечного излучения в пар – новые возможности на основе наноматериалов (обзор) / А.С. Дмитриев, А.В. Клименко // Теплоэнергетика, 2020, № 2, с. 1–16.

GRAPHENE STRUCTURES AND NANOCOMPOSITES FOR ENERGY, ELECTRONICS AND PRODUCTION OF PURE WATER

ABSTRACT

The results of recent research in the development, creation and testing of new graphene materials based on single-layer and multilayer graphene nanoflakes are presented. Experimental data and theoretical models for the use of graphene structures for active thermal interfaces in the thermal management of electronic and energy devices, solar thermal and hydrogen energy, new supercapacitors and Li/Na batteries, as well as in systems for desalting and obtaining pure water are presented [1, 2]. Also presented are new experimental data on the preparation of hybrid graphene nanocomposites for various applications. Examples of manufactured materials and devices based on them are given [2, 3].

Keywords: graphene; graphene structures and composites; thermal management; energy; electronics; clean water.

ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ - ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Савилов Сергей Вячеславович*

*д.х.н., доцент,
ведущий научный сотрудник,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва*

Осипов Николай Игоревич

*аспирант,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва*

Суслова Евгения Викторовна

*к.х.н., старший научный сотрудник,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва*

Кузнецова Наталья Николаевна

*к.х.н., старший научный сотрудник,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва*

Прамод Кумар Сингх

*профессор,
Университет Шарда,
Индия, Ноида*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: savilov@chem.msu.ru*

Sergey Savilov*

*Dr. habil., Assoc. Professor,
leading scientific researcher,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Nikolay Osipov

*PhD student,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Eugenia Suslova

*Ph.D., Senior scientific researcher,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Natalia Kuznetsova

*Ph.D., Senior scientific researcher,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Pramod Kumar Singh

*Ph.D., Professor,
Sharda University,
Noida, India*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: savilov@chem.msu.ru*

АННОТАЦИЯ

Данная работа посвящена описанию применения технологии искрового плазменного спекания (ИПС), хорошо зарекомендовавшей себя при консолидации металлических и керамических порошков, для синтеза материалов устройств хранения и преобразования энергии – электродных масс и твердых электролитов. Предлагаемые синтетические подходы обеспечивают получение компактизаторов различных типов углеродных наноструктур с плотность до $1,6 \text{ г/см}^3$ при минимальном содержании поверхностных кислородсодержащих фрагментов, МАХ-фаз – предшественников электродных материалов нового поколения типа максен, а также суперионных проводников со структурой НАСИКОН ($\text{AM}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{M} = \text{Zr}, \text{Th}, \text{Fe}, \text{Sc}$ и др.).

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; малослойные графитовые фрагменты; максены; твердые электролиты; искровое спекание; электронная микроскопия.

Разнообразные по морфологии и размерности углеродные наноструктуры демонстрируют различные сочетания физических и химических свойств, а также возможность их вариации при определенных физических или химических воздействиях. Для большинства применений, особенно с точки зрения использования в устройствах хранения энергии, углеродные наноматериалы, используемые, как правило, в составе электродных масс, должны иметь чрезвычайно низкий уровень примесей, соответствующий миллионным долям, и быть консолированными для работы без связующего. Тем не менее, такие их свойства, как высокая удельная поверхность, электропроводность, мезопористость, содержание гетероатомов (при наличии) в графеновых слоях должны быть сохранены. Для реализации этих задач эффективным решением может быть искровое плазменное спекание.

Литий и натрий-ионные аккумуляторы и ионисторы вызывают сегодня особый интерес из-за роста спроса на энергию в мире. В то время, как первые из них более или менее известны, натриевые начали ускоренно разрабатываться из-за фактора цены и безопасности. С точки зрения воздействия на окружающую среду, возможностей вторичной переработки и содержания элементов в земной коре твердые электролиты со структурой типа LISICON и NASICON демонстрируют высокие перспективы потенциальных применений в составе электродов и электролитов для аккумуляторов следующего поколения. Это суперионные проводники с химической формулой $A_xM_2(PO_4)_3$ (где $A = Li, Na$; $M = V, Ti, Zr, Sc, Ge, Fe$ и т.д.). В зависимости от состава они могут служить электролитами в полностью твердотельных батареях или катодными материалами в литиевых и натрий-ионных батареях. Также перспективными в качестве электродных материалов являются слоистые карбиды переходных металлов – максены. Основным их преимуществом являются широкие возможности для управления за счет варьирования химического состава при синтезе из их прекурсоров – МАХ-фаз.

Целью представленной работы является оптимизация условий ИПС для получения консолидированных электродных масс на основе 1D и 2D углеродных наноструктур, а также МАХ-фаз с целью последующего получения структур типа максенов. Отдельной задачей работы являлось изучение применимости данного синтетического подхода к получению компактизованных твердых электролитов.

Углеродные нанотрубки (УНТ) и малослойные графитовые фрагменты (МГФ) получали пиролизическим разложением гексана при 750 – 900 °С в присутствии катализатора Co,Mo/MgO или темплата MgO. УНТ окисляли кипячением в азотной кислоте в течение 6 ч. Спекание образцов осуществляли в ИПС установке Labox-625 (Sinterland, Japan) в течение 5 мин. при 600 – 1800 °С и аксиальном давлении 10 – 50 МПа со скоростью нагрева 100 °С·мин⁻¹. Синтез МАХ-фаз состава TiVAiC, Ti₃AlC₂ и V₂AlC выполнялся как из смесей порошков индивидуальных элементов (Ti, V, Al, C), так и с применением карбидов металлов (TiC, VC). Все элементы, за исключением алюминия, брались в стехиометрическом соотношении. 30 % избыток алюминия был использован для повышения выхода МАХ-фазы. В одном из образцов вместо алюминия использовали кремний. Синтез Ti₃AlC₂ проводился на том же оборудовании при 1250 °С в течение 8 мин., а фаз TiVAiC и V₂AlC – при 1350 °С на протяжении 10 мин. при 30 МПа. Компактизацию твердого электролита проводили из предварительно подготовленной прекурсорной смеси по 1200 °С в течение 2 ч при давлениях 10 – 40 МПа.

Полученные УНТ, по данным ПЭМ, состояли из 15 – 20 углеродных слоев, параллельных центральному каналу. После окисления верхние слои УНТ частично повреждались, количество дефектов возрастало. Частицы МГФ повторяли форму MgO темплата и содержали в среднем 8 – 10 графеновых листов.

После спекания УНТ не утрачивали свою тубулярную структуру, происходило «залечивание» и графитизация поверхности. При 1200 °С и 22 МПа в образцах появлялись графеновые листы [1]. При спекании окисленных УНТ кислородсодержащие группы элиминировались. При температуре обработки 600 °С в морфологии образцов не наблюдалось каких-либо существенных изменений. При 1200 °С и 10 МПа края углеродных листов частиц МГФ изгибались, появлялись фрагменты с меньшим количеством слоев, а при увеличении давления до 30 МПа количество углеродных слоев увеличивалось до 15 – 20, слои становились менее дефектными. В ряде случаев при 1100 °С и 30 МПа происходило образование частиц с луковичными углеродными структурами [2]. ИПС проводило к получению мезопористых материалов, как в случае УНТ, так и МГФ. Отметим, что прогнозировать результаты при ИП-спекании конкретных углеродных наноматериалов достаточно сложно ввиду неоднородности структуры в партии препарата; на возмож-

ность осуществления фазовых переходов, в первую очередь, влияют температура ИПС и сопротивление частиц порошков.

Применение ИПС оказалось эффективным и для синтеза МАХ-фаз, которые обычно получаю более длительным твердофазным синтезом [3]. Их химическая обработка привела к получению слоистых фаз типа максен (рис. 1).

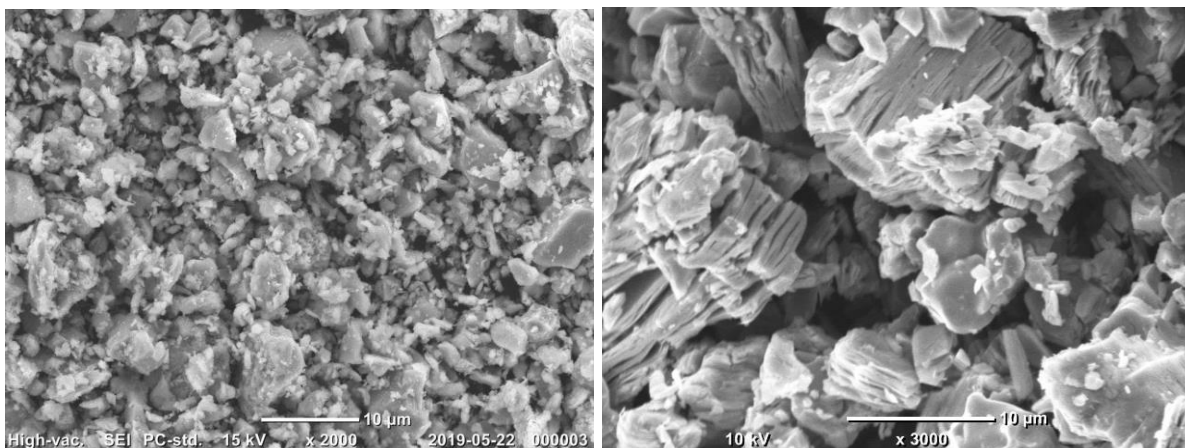


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ МАХ фазы в системе Ti-Al-C и соответствующего ей максена.

Дифрактограммы твердых электролитов, спеченных при 1100 °С и 1200 °С при давлениях 20 – 40 МПа, в целом, близки между собой. При этом при меньшей температуре спекания наблюдаются более широкие рефлексы, смещенные в сторону меньших углов, что указывает на меньший размер кристаллитов. Дифрактограмма таблетки близка к NASICON фазе с высоким содержанием натрия и низким содержанием фосфора $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (JCPDS №84–1199). Ионная проводимость образцов, спеченных при больших давлениях, несколько лучше, чем значения, приводимые в литературе, ввиду более низкой пористости и снижения сопротивления на границах зерен [4].

Таким образом, применение искрового плазменного спекания демонстрирует широкие перспективы для реализации технологических операций по получению различных компонентов устройств хранения энергии.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00713А). Авторы благодарны к.т.н. Д.О. Московских и инж. А.С. Тябликову за помощь в проведении ИПС, а также к.ф.-м.н. К.И. Маслакову за анализ рентгенодифракционных данных.*

Список литературы

1. Carbon nanotube frameworks by spark plasma sintering / Suslova E., Savilov S., Egorov A., Shumyantsev A., Lunin V. // *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2020, Vol. 293, P. 109807.
2. Transformation of graphene nanoflakes into onion-like carbon during spark plasma sintering / Suslova E.V., Epishev V.V., Maslakov R.I., Maksimov S.V., Savilov S.V. // *Appl. Surf. Sci.*, 2020, Vol. 535, P. 147724.
3. The Influence of Oxygen Concentration during MAX Phases Preparation on the α -Al₂O₃ Microparticles Content and Specific Surface Area of Multilayered MXenes. / B. Scheibe, V. Kupka, B. Peplińska, M. Jarek, K. Tadyszak. *Materials* 2019, Vol. 12(3), P. 353.
4. Ion transport in sodium ion conducting solid electrolytes / W. Fergus, *Solid State Ionics*, 2012, Vol. 227, P. 102.

SPARK PLASMA SINTERING - EFFECTIVE PRODUCTION TECHNIQUE FOR THE MATERIALS FOR ENERGY STORAGE

ABSTRACT

Present work is devoted to the description of the application of the Spark Plasma Sintering technology (SPS), which has been widely used for the consolidation of metal and ceramic powders, for the synthesis of materials for energy storage devices - electrode masses and solid electrolytes. The proposed synthetic approaches provide the production of compacts of various types of carbon nanostructures with a density of up to 1.6 g/cm³ with a minimum content of surface oxygen-containing groups, MAX-phases - precursors of new generation electrode materials – MXenes-type phases, as well as superionic conductors with the NASICON structure (AM₂(PO₄)₃, where A = Li, Na, K; M = Zr, Th, Fe, Sc, etc.).

Keywords: carbon nanotubes; few-layer graphite fragments; MXenes; electron microscopy; solid electrolytes; spark plasma sintering.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СИСТЕМ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Комаров Фадей Фадеевич*

Чл.-корр. НАНБ, д.ф.-м.н., профессор,
заведующий лабораторией
НИИПФП им А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск

Ткачев Алексей Григорьевич

д.т.н., профессор, заведующий кафедрой
ФГБОУ ТГТУ
Россия, г. Тамбов

Парфимович Иван Дмитриевич

аспирант
НИИПФП им А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск

Кольчевская Мария Николаевна

Магистрант
БГУ

Беларусь, г. Минск

Бондарев Виталий Николаевич

д.т.н.
Люблинский технический университет
Польша, г. Люблин

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: komarovF@bsu.by

Fadey Komarov*

Corresponding Member of the National
Academy of Sciences of Belarus, Doctor of
physical and mathematical sciences, Professor,
Head of laboratory,

IAPP named after A.N. Sevchenko
Minsk, Belarus

Alexey Tkachev

Doctor of Technical Sciences
Head of the Department

Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Ivan Parfimovich

Graduate student
IAPP named after A.N. Sevchenko
Minsk, Belarus

Mary Kolchevskaya

Undergraduate student
BSU

Minsk, Belarus

Vitaly Bondarev

Doctor of Technical Sciences
Lublin University of Technology
Lublin, Poland

*Corresponding (participant):
E-mail: komarovF@bsu.by

АННОТАЦИЯ

Представлены варианты использования углеродных наноструктур в качестве наполнителей композитных материалов для решения задач экранирования и поглощения электромагнитного излучения.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы; электропроводность; поглощение; отражение.

Современный мир насыщен различными видами электронных устройств, излучающими в процессе своего функционирования в окружающее пространство электромагнитные волны в широком частотном диапазоне. В результате,

высокий уровень избыточного излучения приводит к электромагнитному загрязнению пространства, что может негативно сказаться как на биологических объектах, так и на корректной работе электронных приборов [1]. С целью устранения влияния стороннего электромагнитного излучения применяют экранирующие либо радиопоглощающие материалы.

Как правило, использование экранирующих материалов направленно на минимизацию прошедшего излучения. Известно, что в качестве эффективных экранов от ЭМИ могут выступать любые металлические покрытия, но использование легких композитных материалов на основе полимеров, обладающих высокой проводимостью за счет добавок углеродных наноматериалов, может быть более привлекательным для многих возможных применений их в качестве защитных экранов, в частности, в системе космической электроники [2].

Например, комбинация акриловой полимерной матрицы и углеродных нанотрубок позволяет создавать на их основе эффективные тонкопленочные покрытия (~100 – 200 мкм), способные обеспечивать ослабление ЭМИ на уровне – 25 дБ (рис. 1).

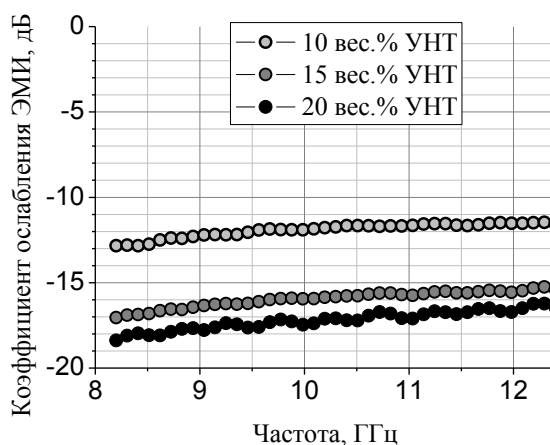


Рис. 1. Частотная зависимость ослабления электромагнитного излучения тонкослойными покрытиями на основе УНТ.

В отличие от экрана, поглощающий материал должен обеспечивать минимальное прохождение ЭМИ наряду с минимальным отражением. Чтобы добиться данного эффекта, при создании РПМ необходимо обеспечить согласо-

ние входных сопротивлений атмосферы и самого материала. В случае создания объемных материалов, согласования можно добиться за счет выбора специальной геометрии поверхности материала, например, пирамидальных рассеивающих структур [3]. Использование в качестве наполнителей таких изделий небольших концентраций углеродных нанотрубок (рис. 2), позволяет сохранять высокий уровень ослабления отраженного сигнала – 40 дБ, обеспечивать существенное ослабление прошедшего излучения и сохранять механические характеристики исходной матрицы.

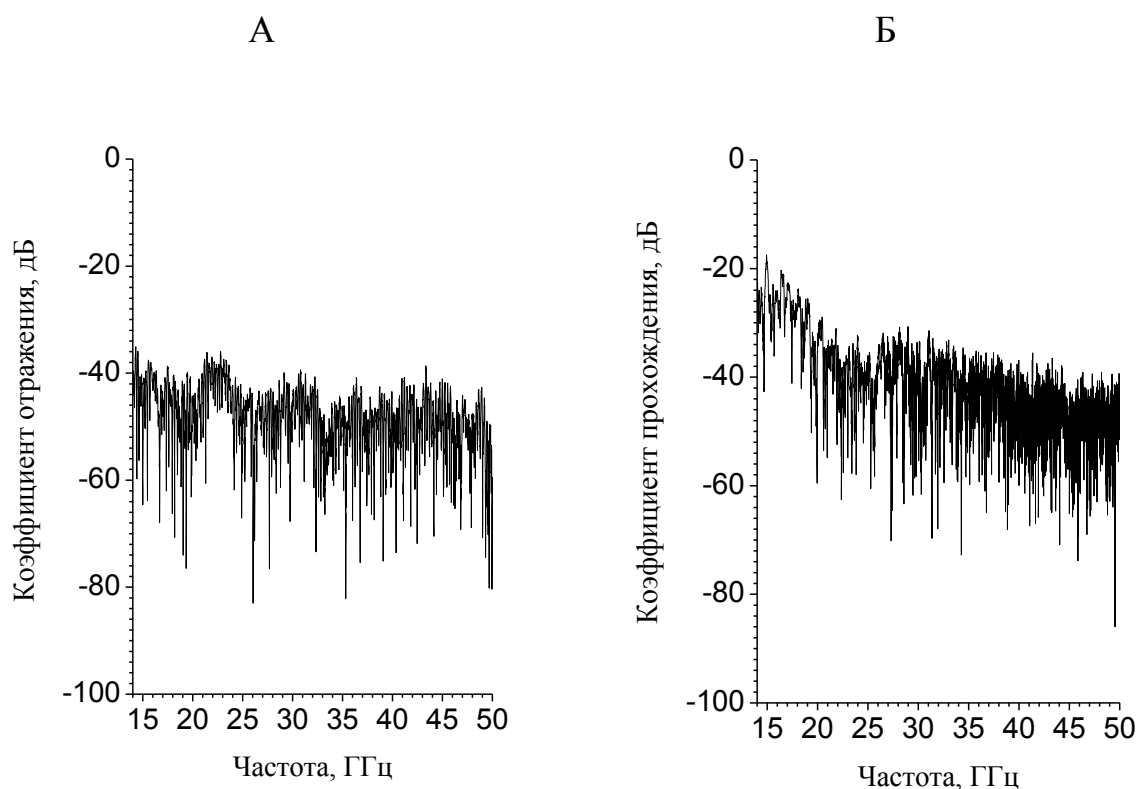


Рис. 2. Частотная зависимость коэффициентов отражения (А) и прохождения (Б) ЭМИ для радиопоглощающего образца с 1 вес.% УНТ.

Еще одним подходом согласования является создание композитов с слоисто-неоднородной поглощающей структурой с плавно изменяющимися свойствами. На практике создание подобных материалов является сложнейшей задачей, и вместо этого рассматривается подход к формированию многослойных покрытий с различными параметрами отдельных слоев – толщина, комплексная

диэлектрическая и магнитная проницаемость. Для формирования многослойного поглощающего покрытия на основе композитных материалов, необходимо точно знать материальные параметры слоев, входящих в состав структуры. Данные параметры позволяют легко рассчитать отраженный сигнал от системы слоев:

$$Z_n = \eta_n \frac{Z_{n-1} \cos(\gamma d) + j\eta_n \sin(\gamma d)}{\eta_n \cos(\gamma d) + jZ_{n-1} \sin(\gamma d)};$$

где Z_n – входной импеданс материала, Z_{n-1} – входной импеданс предыдущего слоя, $\eta_m = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r}{\epsilon_0 \epsilon_r}}$ – волновое сопротивление материала, d – толщина материала, $\gamma = 2\pi f \sqrt{\mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r}$ – постоянная распространения.

Подходящим будет считаться материал, способный обеспечить на металле широкополосное ослабление на уровне – 10 дБ (рис. 3).

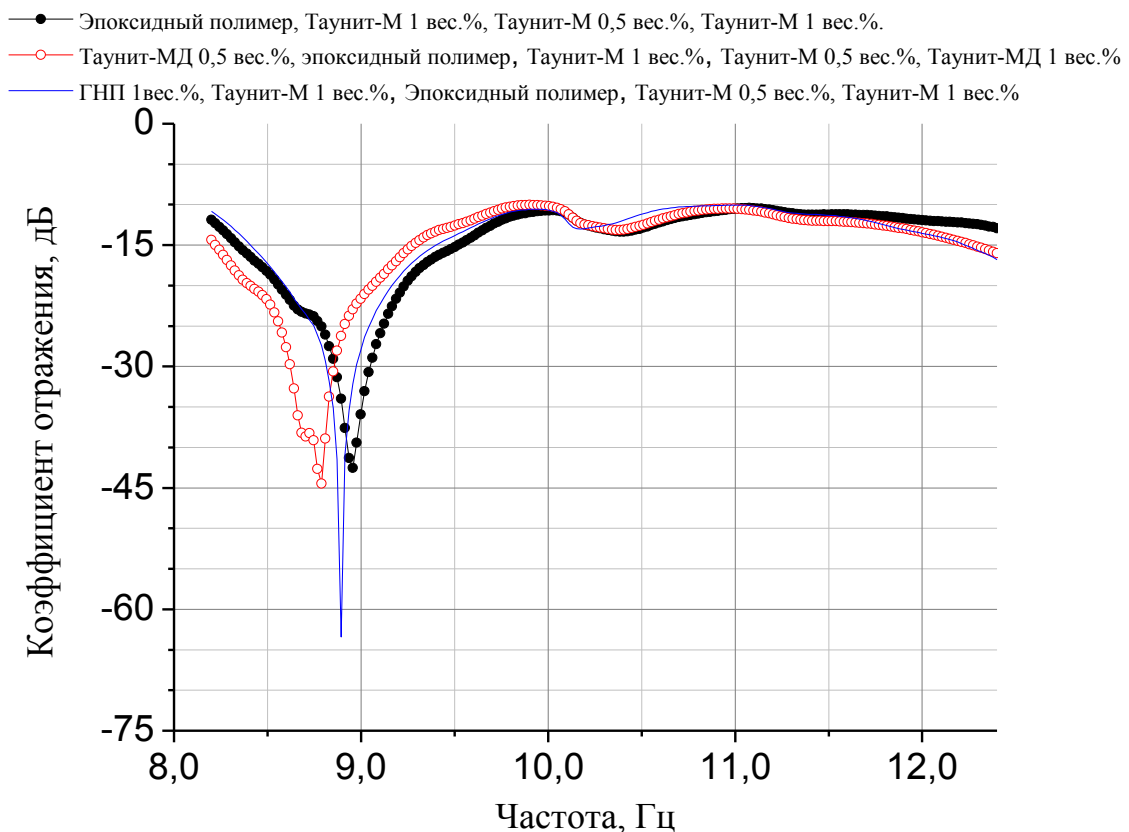


Рис. 3. Частотная зависимость коэффициента отражения расчётных композитных многослойных материалов, толщина не превышает 15 мм.

Список литературы

1. Introduction to Electromagnetic Compatibility / R.P. Clayton // New Jersey: published by John Wiley & Sons, 2006. 1013 p.
2. Безэховые камеры СВЧ / М.Ю. Мицмакер, В.А. Торганов // Москва: Радио и связь, 1982. – 128 с.
3. Effects of surfactant and fabrication procedure on the electrical conductivity and electromagnetic shielding of single-walled carbon nanotube films / F. F. Komarov, P. Zukowski, R. M. Kryvasheyev, E. Munoz, T. N. Koltunowicz, V. N. Rodionova, A. K. Togambaeva // Phys. Status Solidi A, 2014, Vol. 212, no. 2, pp. 425 – 432.

COMPOSITE MATERIALS FILLED WITH CARBON NANOSTRUCTURES FOR ELECTROMAGNETIC RADIATION PROTECTION

ABSTRACT

The paper presents options for using carbon nanostructures as fillers for composite materials to solve the problems of shielding and absorption of electromagnetic radiation.

Keywords: carbon nanomaterials; electrical conductivity; absorption; reflection.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБОВ СУШКИ НА СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ КРИО- И АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР

Кузнецова Татьяна Сергеевна*

*аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов*

Буракова Ирина Владимировна

*к.т.н., доцент
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов*

Пасько Татьяна Владимировна

*к.т.н., доцент
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов*

Бураков Александр Евгеньевич

*к.т.н., доцент
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов*

Бабкин Александр Викторович

*к.т.н., с.н.с.
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов*

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: kuznetsova-t-s@yandex.ru

Tatyana Kuznetsova *

*graduate student,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia*

Irina Burakova

*Ph.D., Associate Professor,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia*

Tatyana Pasko

*Ph.D., Associate Professor,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia*

Alexander Burakov

*Ph.D., Associate Professor,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia*

Aleksander Babkin

*Ph.D., Senior Researcher
Tambov State Technical University
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: kuznetsova-t-s@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В работе проведен сравнительный анализ структуры и параметров пористого пространства композитных наноматериалов (крио- и аэрогеля) на основе графена и окисленных углеродных нанотрубок, модифицированных функциональным полимером – полианилином. Для получения крио- и аэрогеля использовали различные способы сушки исходного гидрогеля (лиофильная сушка и высокотемпературная сверхкритическая сушка с заменой растворителя). Изучение свойств нанокомпозитов осуществляли с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота и рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: композитные наноматериалы; графен; углеродные нанотрубки; полианилин; синтез; сушка; структура; криогель; аэрогель.

Набор уникальных физических, химических и механических свойств углеродных наноструктур объясняет значительный интерес к их использованию в композитных наноматериалах. Углеродные наноструктуры имеют высокую термическую стабильность, малое удельное электрическое сопротивление, высокую удельную поверхность, обладают высокой химической активностью и т.д. [1]. Модифицирование функциональными полимерами позволит улучшить свойства графеновых структур, придать новые характеристики композитам на их основе [2].

Авторами были синтезированы композитные наноструктурированные крио- и аэрогели, полученные из единого гидрогеля на основе графена и окисленных углеродных нанотрубок (о-УНТ), модифицированных функциональным полимером – полианилином (ПАНИ), технологии создания которых отличаются методами удаления жидкости из пор. Исходными веществами для синтеза гидрогеля – основы композитных наноматериалов – являлись водные пасты полианилина (с содержанием сухого ПАНИ-основания 10 – 12 %) и окисленных УНТ (с массовым содержанием 11,48 % сухого вещества), оксид графена (в виде водной дисперсии с содержанием 1 % сухого вещества), аскорбиновая кислота. Восстановление оксида графена проводили с применением аскорбиновой кислоты в присутствии полианилина и УНТ [3]. Для получения итогового композита (крио- или аэрогеля) в сухом виде после получения гидрогеля удаляли растворитель из пор геля. После образец подвергали лиофильной и сверхкритической сушке с предварительной заменой растворителя (воды на изопропиловый спирт). Параметры пористой структуры материала были получены с помощью автоматического анализатора Autosorb iQ (Quantachrome Instruments) методом адсорбции азота при 77К. Результаты приведены в табл. 1.

Структурные характеристики синтезированных композитных наноструктурных материалов анализировали методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра Thermo Scientific ARL Equinox 1000 (TechTrend Science Co., Ltd., Тайвань). В табл. 2 приведены значения межплоскостных расстояний (d) для исходных материалов (ОГ, о-УНТ и ПАНИ) и полученных нанокомпозитов.

Табл. 1. Параметры пористости и удельной поверхности исследуемых нанокompозитов.

Материал	Способ сушки	Удельная поверхность материала (BET), м ² /г	Оценка на основе теории функционала плотности (DFT)	
			Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
Криогель	Лиофильная	185	157	0,904
Аэрогель	Сверхкритическая	278	216	1,039

Табл. 2. Межплоскостные расстояния для исходных материалов.

Материал	Межплоскостное расстояние, Å			
	угол 2θ в области 12°	угол 2θ в области 19°	угол 2θ в области 25°	угол 2θ в области 42°
УНТ			3,50 (25,41°)	2,13 (42,40°)
ПАНИ		4,64 (19,11°)		2,12 (42,63°)
ОГ	7,27(12,17°)			2,16 (41,80°)
Криогель		4,62 (19,21°), ExI = 28,90 %	3,52 (25,26°), ExI = 100 %	2,11 (42,91°), ExI = 36 %
Аэрогель		4,36 (20,34°), ExI = 70,72 %	3,50 (25,43°), ExI = 100 %	2,12(42,61°), ExI = 69 %

Таким образом, полученные нанокompозиты представляют собой материалы, имеющие слоистую структуру с межслоевым расстоянием, близким к межслоевому расстоянию графеновых слоев в графите. Отсутствие пика, соответствующего оксиду графена, может свидетельствовать о восстановлении ОГ.

Табл. 3. Значения размеров ОКР полученных материалов.

Материал	Размер ОКР, нм		
	угол 2θ в области 19°	угол 2θ в области 25°	угол 2θ в области 42°
Криогель	3,50 (19,04°)	3,51 (25,07°)	4,67(42,59°)
Аэрогель	7,48 (20,45°)	3,93 (25,58°)	7,56 (42,80°)

В табл. 3 представлены значения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанные по формуле Дебая-Шеррера.

Отличия в значениях ОКР (для углов 2θ в области 19° и 42°), предположительно, можно объяснить влиянием способа сушки на равномерность распределения полианилина на поверхности углеродных наноструктур. На рис. 1 представлены микроснимки нанокомпозитов, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

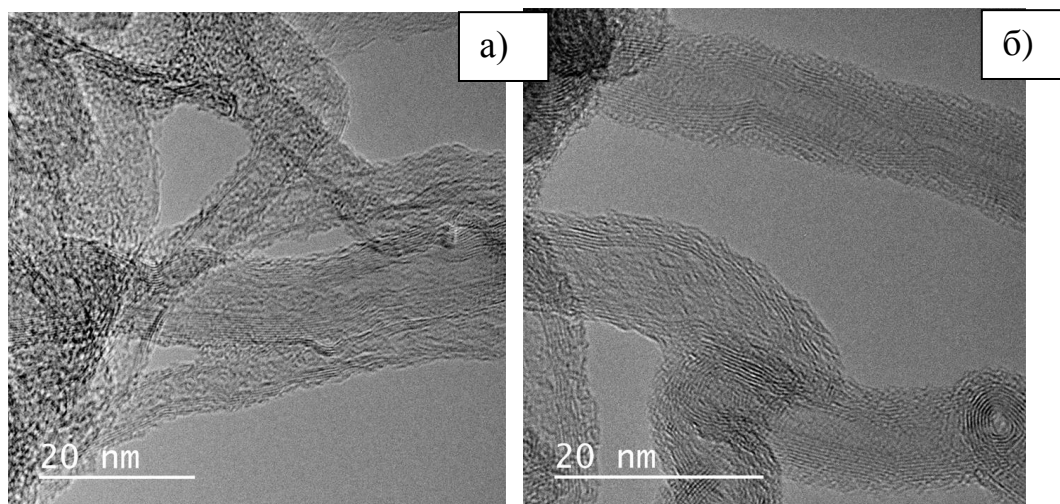


Рис. 1. ПЭМ-изображения криогеля (а) и аэрогеля (б).

Как видно из представленных изображений, слой ПАНИ на поверхности углеродных наноструктур в образце криогеля неравномерен (рис. 1, а), в образце аэрогеля ПАНИ однородно и равномерно покрывает наноструктуры (рис. 1, б). Таким образом, выбор метода сушки влияет на структурные свойства композитных наноматериалов. Сушка в сверхкритических условиях позволяет получать образцы материалов с более упорядоченной структурой и развитой удельной поверхностью.

Авторы работы предполагают, что синтезированный материал будет являться перспективным адсорбентом в процессах удаления вредных примесей из водных сред за счет уникальных параметров пористой структуры [4].

Список литературы

1. Nano-engineered adsorbent for removal of dyes from water: A review / N. Tara, S. Siddiqui, G. Rathi, M. Asiri // *Current Analytical Chemistry*. – 2019. - Vol. 16. – No. 1. – P. 14-40.
2. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review / A. Nasar, F. Mashkoor // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2019. – Vol. 26. – No. 6. – P. 5333-5356.
3. Разработка технологии получения нанокompозита в-ОГ/о-УНТ/ПАНИ для сорбционной очистки водных ресурсов / Т.С. Кузнецова, А.Е. Бураков, А.В. Бабкин, И.В. Буракова, А.В. Мележик, Е.А. Нескоромная, Т.В. Пасько, Э.С. Мкртчян, А.Г. Ткачев // *Перспективные материалы*. – 2021. - № 9. – С.68-78.
4. Comparative analysis of the adsorption kinetics of the methylene blue dye on graphene aerogel and activated coconut carbon / E.S. Mkrtyan, E.A. Neskromnaya, I.V. Burakova, O.A. Ananyeva, N.A. Revyakina, A.V. Babkin, T.S. Kuznetsova, D.A. Kurnosov, A.E. Burakov // *Advanced materials and technologies*. – 2020. - No. 4(20). - P. 21-28.

THE STUDY OF THE DRYING METHODS INFLUENCE ON THE STRUCTURAL AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE CRYO- AND AEROGELS BASED ON MODIFIED GRAPHENE NANOSTRUCTURES

ABSTRACT

The paper presents a comparative analysis of the structure and parameters of the porous space of composite nanomaterials (cryo- and aerogel) based on graphene and oxidized carbon nanotubes modified with a functional polymer - polyaniline. To obtain cryo- and aerogel, various methods of drying the initial hydrogel were used (freeze drying and high-temperature supercritical drying with solvent replacement). The study of the nanocomposites properties was carried out using the methods of low-temperature nitrogen adsorption and X-ray phase analysis.

Keywords: composite nanomaterials; graphene; carbon nanotubes; polyaniline; synthesis; drying; structure; cryogel; aerogel.

ВЛИЯНИЕ БАЗОВОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Al_2O_3 -SiC

Торосян Карен Саркисович*

инженер,

ООО «НПФ «Керамика»»,

Россия, г. Кузнецк, Пензенская область

Московских Дмитрий Олегович

к.т.н., старший научный сотрудник

НИТУ «МИСиС»,

Россия, г. Москва

Андреев Валерий Георгиевич

д.т.н., профессор, старший научный

сотрудник, ООО «НПФ «Керамика»»,

Россия, г. Кузнецк, Пензенская область

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: lsic@list.ru

Karen Torosyan*

engineer,

LLC NPF Keramika,

Kuznetsk, Penza region, Russia

Dmitry Moskovskikh

PhD, National University of Science and

Technology «MISiS»

Moscow, Russia

Valery Andreev

Doctor of Technical Sciences, Professor,

Senior Scientific employee,

LLC NPF Keramika,

Kuznetsk, Penza region, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: lsic@list.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе приводятся результаты, которые подтверждают возможность получения высокоплотной керамики из субмикронных порошков SiC полученных методом СВС, нанопорошков оксида алюминия.

Ключевые слова: нанопорошки; карбид кремния; оксид алюминия.

Керамика на основе карбида кремния представляет большой интерес в связи с уникальными абразивными свойствами этого соединения. Особый интерес представляют и материалы на основе нанопорошков оксида алюминия. Важнейшей стадией технологии изготовления изделий из нанопорошков является формование качественных прессовок из порошков для последующего их горячего изостатического прессования или квазиизостатического прессования. Нанопорошки керамических составов обладают метастабильностью структурно-фазового состояния, развитой удельной поверхностью и вследствие этого высокой поверхностной активностью. Как правило, они характеризуются плохой формуемостью и прессуемостью из-за специфики своих физико-химических свойств, в частности, высокого межчастичного и пристеночного трения (обусловленного высокой удельной поверхностью), агломерирования и значительного количества сорбированных примесей.

Согласно литературным данным [1] для преодоления большого межчастичного трения и разрушения агломератов при холодном прессовании керамических нанопорошков требуется давления от 1 до 9 ГПа. При таких давлениях возможно изготовление кристаллических образцов с высокой плотностью и с наноразмерными зернами. Однако реализация таких давлений с технологической точки зрения вызывает определенные трудности.

Проводились исследования по получению композитов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ с помощью реактивного, неактивного и FSPS, а также изучение влияния добавления упрочнителя SiC в виде частиц SiC и реакционной смеси Si + C на микроструктуру, плотность, твердость, вязкость разрушения, предел прочности и износостойкость композитов. Детали с относительно простой геометрией (цилиндры и пластины) были изготовлены для дальнейшей проверки в качестве деталей для обработки.

На рис. 1 – 4 приведены данные по влиянию состава композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, полученных методом ИПС при температуре 1500 °С на твердость по Виккерсу и трещиностойкость. Как видно из данных, приведенных на рис. 1 и 2, увеличение содержания SiC в композиционном материале приводит к увеличению твердости по Виккерсу. При этом, в случае использования микронных порошков, твердость незначительно выше, чем в случае субмикронных порошков. Значение трещиностойкости композиционных материалов достигают максимального значения при содержании SiC около 20 масс. % как в случае микронных, так и субмикронных порошков. Однако, использование субмикронных порошков обеспечивает более высокую трещиностойкость (рис. 3 и 4).

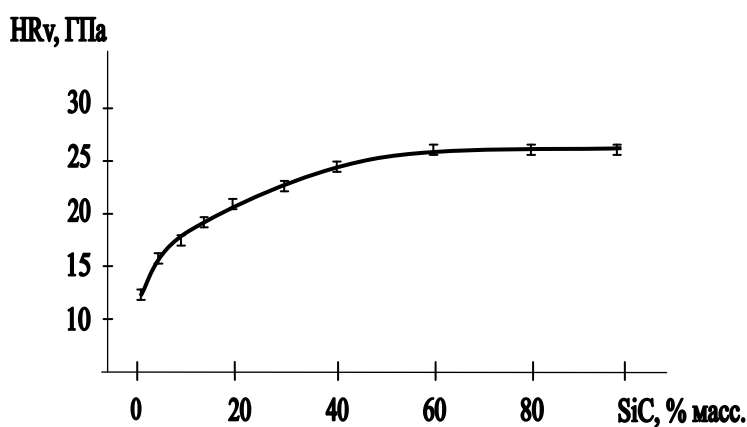


Рис. 1. Влияние содержания карбида кремния на твердость по Виккерсу композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, полученных из микронных порошков.

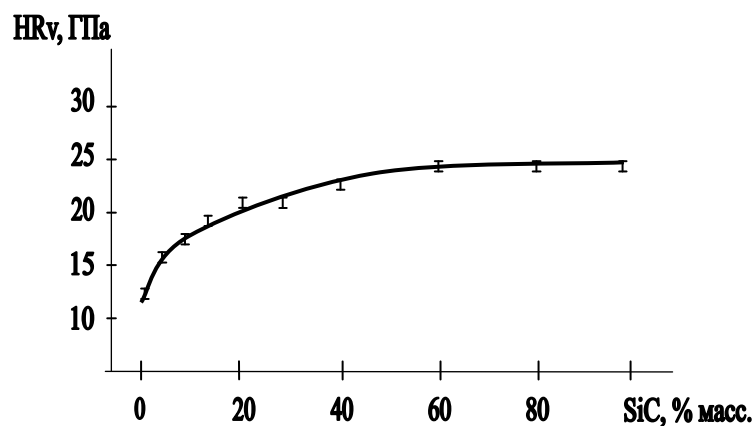


Рис. 2. Влияние содержания карбида кремния на твердость по Виккерсу композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, полученных из субмикронных порошков.

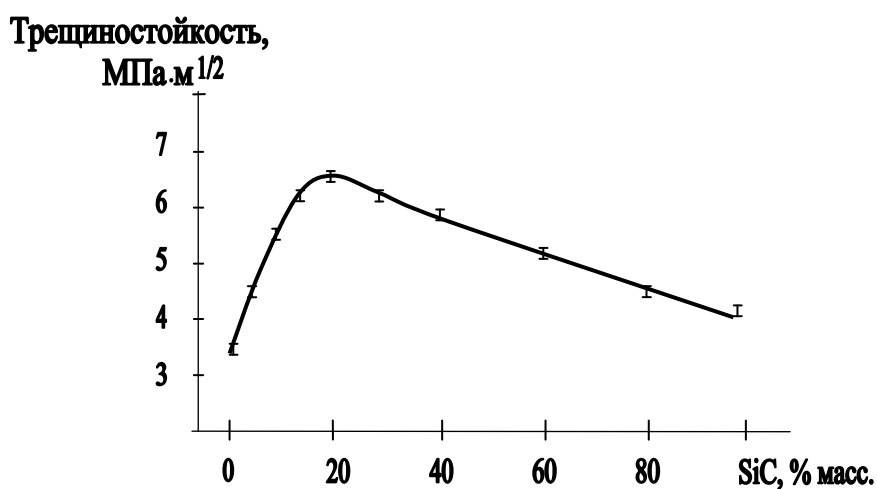


Рис. 3. Влияние содержания карбида кремния на трещиностойкость композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, полученных из микронных порошков.

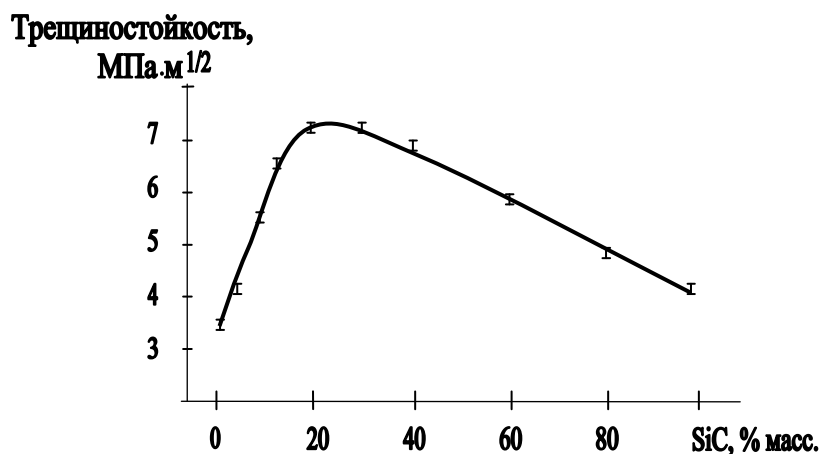


Рис. 4. Влияние содержания карбида кремния на трещиностойкость композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, полученных из субмикронных порошков.

На рис. 5 представлены микроснимки различных исходных порошков, использованных в этом исследовании. Al_2O_3 микронного размера (рис. 5, а) и SiC (рис. 5, в) имели ограниченную форму и размер 5 – 10 мкм, нанопорошок Al_2O_3 (рис. 5, б) состоит из различных агломератов сферических наночастиц размером до 50 нм.

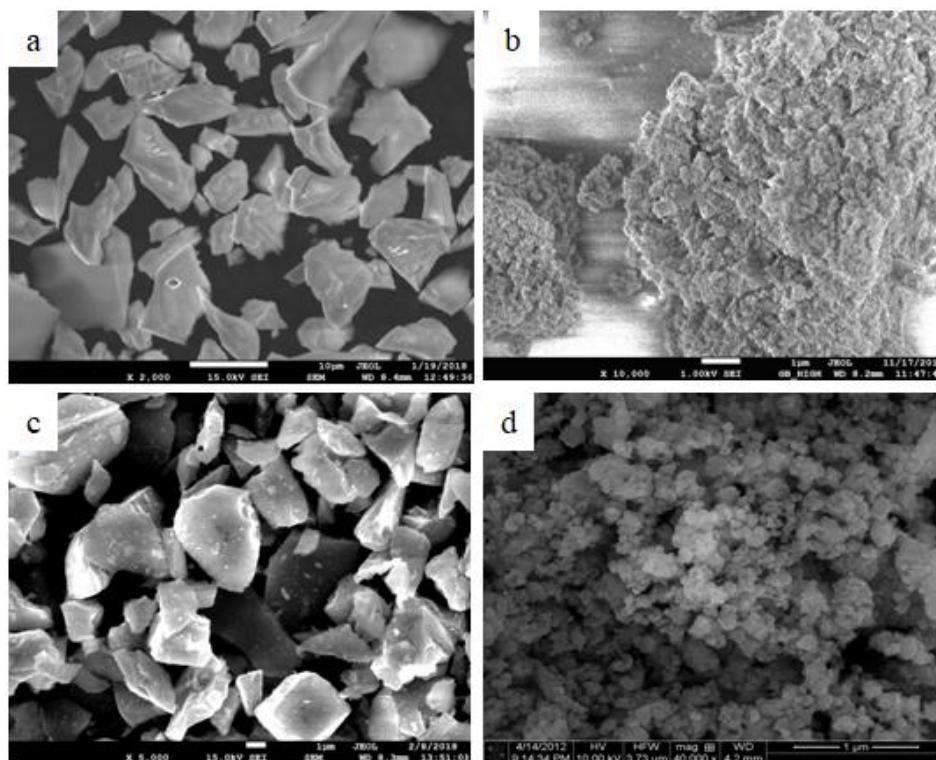


Рис. 5. Снимки микроструктуры смеси исходных компонентов Al_2O_3 - SiC_{20} : (а) Al_2O_3 микронного размера; (б) субмикронный Al_2O_3 ; (в) SiC микронного размера; (д) Si/C реакционная смесь

Исследования показали, что более мелкозернистой структурой характеризуется смесь, полученная введением в порошок Al_2O_3 реакционной смеси $\text{Si} + \text{C}$ для последующего РИПС. Реакционноспособная смесь углерода и кремния состоит из агломерированных нанокompозитных порошков размером 50 – 200 нм, которые состоят из частиц кремния и углерода размером несколько нанометров (рис. 6).

Результатом проведенной работы показали, что наилучшими механическими свойствами обладают образцы композиционных материалов на основе оксида алюминия и карбида кремния с содержанием карбида кремния 20 масс. %, полученные как из микронных порошков, так и субмикронных порошков.

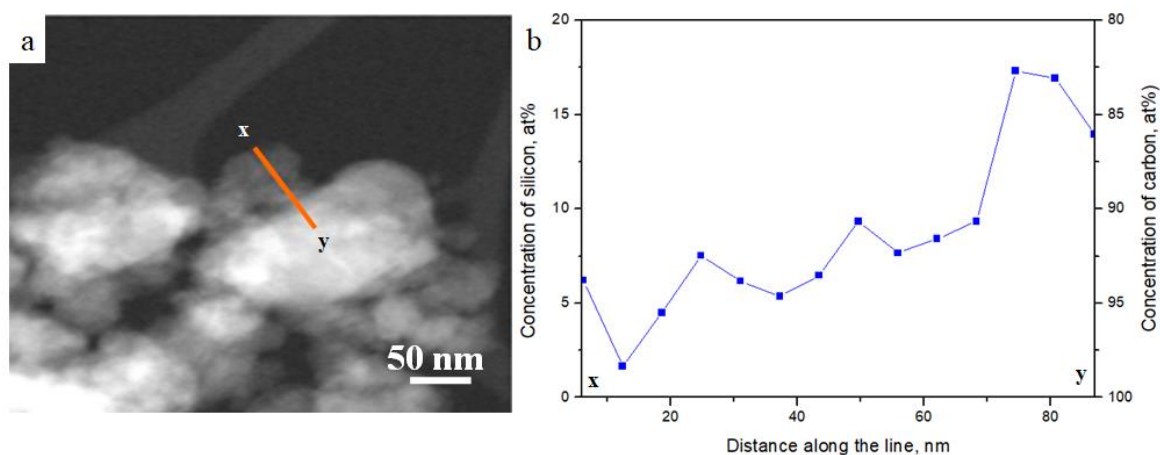


Рис. 6. ТЭМ-изображение темного поля смеси Si/C (а) и EDS-анализ содержания кремния вдоль линии x-y. (б)

Список литературы

1. Проблемы порошкового материаловедения. Часть V. Технология производства порошковых ферритовых материалов / Под ред. акад. РАН В.Н.Анциферова // Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 408 с.
2. Al₂O₃-SiC nanocomposites: Preparation, microstructure, and properties / R.Klement, P.Švančárek, M.Parchovianský, J.Sedláček, D.Galusek // Advances in Ceramic Matrix Composites, 2nd Edition. - 2018, P. 49-92.

INFLUENCE OF BASIC COMPOSITION AND TECHNOLOGICAL MODES ON THE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS AL₂O₃-SiC

ABSTRACT

This work presents the results that confirm the possibility of obtaining high-density ceramics from submicron SiC powders obtained by the SHS method, aluminum oxide nanopowders.

Keywords: nanopowders; silicon carbide; aluminum oxide.

АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА: СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КАК СОРБЕНТА

Баскаков Сергей Алексеевич*

*к.х.н., старший научный сотрудник,
ИПХФ РАН, ООО «ГРАФЕНОКС»
Россия, Черноголовка*

Вольфович Юрий Миронович

*д.х.н., проф., главный научный сотрудник,
ИФХЭ РАН им А.Н. Фрумкина
Россия, Москва*

Баскакова Юлия Владимировна

*к.х.н., младший научный сотрудник,
ИПХФ РАН, ООО «ГРАФЕНОКС»
Россия, Черноголовка*

Красникова Светлана Сергеевна

*к.х.н., научный сотрудник,
ИПХФ РАН
Россия, Черноголовка*

Шульга Юрий Макарович

*к.х.н., ведущий научный сотрудник,
ИПХФ РАН
Россия, Черноголовка*

** Автор-корреспондент (участник):
E-mail: sabaskakov@gmail.com*

Sergey Baskakov

*PhD in Chemistry, Senior Researcher,
IPCP RAS, GRAPHENOX LLC
Chernogolovka, Russia*

Yury Volkovich

*DScChem, Chief Researcher
IPCE RAS
Moscow, Russia*

Yulia Baskakova

*PhD in Chemistry, Junior Researcher,
IPCP RAS, GRAPHENOX LLC
Chernogolovka, Russia*

Svetlana Krasnikova

*PhD in Chemistry, Researcher,
IPCP RAS
Chernogolovka, Russia*

Yury Shulga

*PhD in Chemistry, Leading Researcher
IPCP RAS
Chernogolovka, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: sabaskakov@gmail.com*

АННОТАЦИЯ

Впервые синтезированы композитные аэрогели на основе восстановленного оксида графена (ВОГ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) с супергидрофобной наружной поверхностью и супергидрофильными порами внутри материала. Полученный материал может быть использован как сорбент для экологической очистки.

Ключевые слова: оксид графена; политетрафторэтилен; сорбент.

В последние 10 – 15 лет графеновые материалы активно используются для создания полимерных композитов с улучшенными техническими и эксплуатационными характеристиками. Модифицированные графеном полимеры демонстрируют превосходные механические, термические, газо-барьерные и др. свойства по сравнению с чистыми полимерами. Оксид графена (ОГ), как правило, более совместим

с органическими полимерами, по сравнению с другими графеновыми материалами, что делает его более привлекательным для использования в качестве нанонаполнителя для полимерных нанокомпозитов. В настоящее время разработаны и протестированы композиты ОГ с сотнями различных полимеров. Особый интерес здесь представляют собой фторполимеры и особенно политетрафторэтилен (ПТФЭ), т.к. до 2018 года публикаций по композитам ПТФЭ с ОГ практически не было. В данной работе был найден простой подход к формированию композита ОГ-ПТФЭ в виде аэрогеля. Для получения аэрогелей ПТФЭ был взят в виде водной суспензии Ф4-Д. На рис. 1 (А, Б) представлена фотография аэрогеля ОГ-ПТФЭ до и после всех обработок. Полученные нами образцы имели форму, близкую к форме цилиндра.

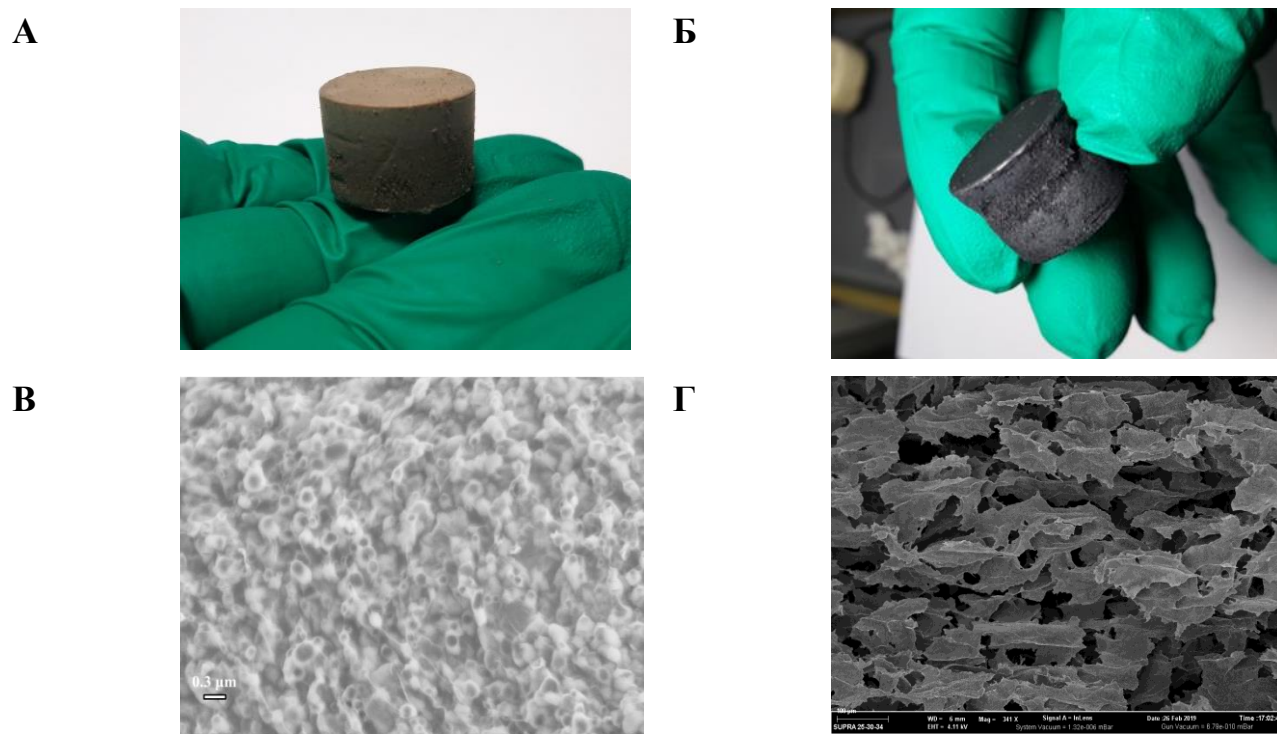


Рис. 1. Фотография аэрогеля до (А) и после (Б) обработки и СЭМ-изображения супергидрофобной поверхности аэрогеля (торец цилиндра) (В) и участка внутренней части аэрогеля (Г).

На СЭМ-изображениях можно видеть, что некоторые выступающие частицы напоминают трубки с неровными краями (рис. 1, В). Скорее всего, эти трубки сформированы полимером. Во внутренней части образца аэрогеля встречаются участки, состоящие из уложенных в одном направлении листов ОГ (рис.1, Г).

Размеры листов, которые можно видеть на представленном рисунке, достигают 200 мкм. Очевидно, что листы сформированы с участием полимера.

Измерения контактного угла смачивания (КУС) проводили на плоских поверхностях цилиндра аэрогеля. Оказалось, что величина КУС для этих поверхностей превышает 169 градусов. На рис. 2, А представлена фотография капли воды на поверхности аэрогеля в процессе измерения КУС. Для супергидрофобных материалов КУС должен превышать 150°, т.е. аэрогель ОГ-ПТФЭ можно считать супергидрофобным.

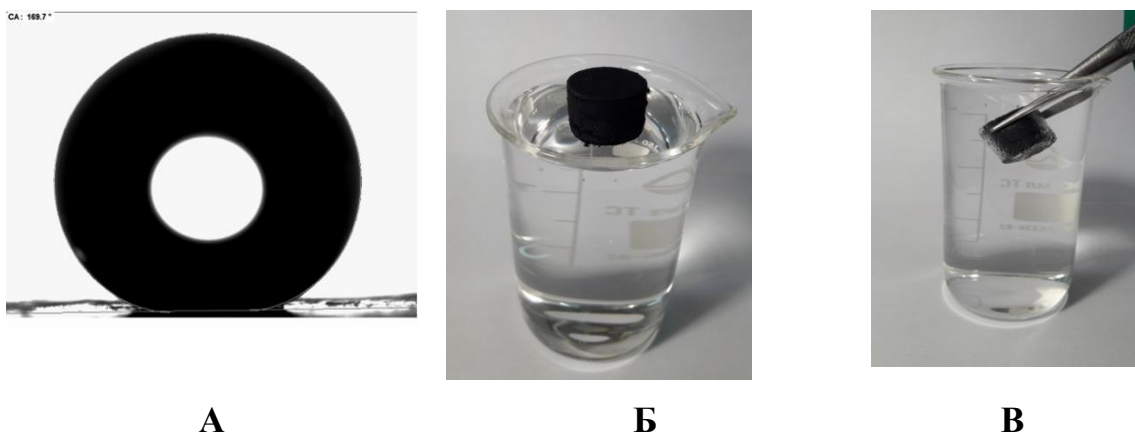


Рис. 2. Фотография капли воды на поверхности аэрогеля при измерении КУС (А) и иллюстрация супергидрофобных свойств аэрогеля (Б и В).

Табл. 2. Сорбционные свойства аэрогеля.

Растворитель	Прирост массы сорбента (%)	Доля объема сорбента, занятого сорбатом (%)
Изопропанол	2361	95,9
Ацетон	2315	94,7
Гексан	1897	92,5
Циклогексан	1973	80,6
Тetraгидрофуран	2323	82,9
Петрол. эфир	1615	78,8
Толуол	1552	56,6
Бензин Аи-95	1969	84,3
Нефть сырая	1972	71,9

Было проведено исследование сорбционных свойств аэрогеля ОГ-ПТФЭ по отношению к широкому кругу растворителей. Полученные нами данные суммированы в табл. 1. Видно, что сорбент способен впитать от 15 до 23 раз больше собственного веса.

Устойчивость аэрогеля к циклам сорбция-десорбция была проверена на двух образцах аэрогеля, которые отличались условиями термической обработки. На рис. 3 приведены результаты по 10 циклам сорбции-десорбции гексана. По истечении 10-го цикла в обоих случаях наблюдается незначительное уменьшение емкости образцов аэрогелей (не более 15 %).

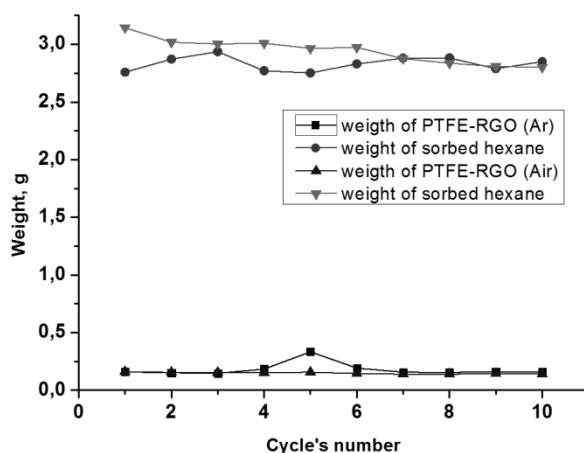


Рис.3. Циклирование сорбционной емкости аэрогелей по отношению к гексану.

Представленные в докладе результаты опубликованы в цикле статей [1 – 5].

**Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номер гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9, номер темы 0089-2019-0012) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.*

Список литературы

1. Novel Superhydrophobic Aerogel on the Base of Polytetrafluoroethylene / Sergey A. Baskakov, Yulia V. Baskakova, Eugene N. Kabachkov, Nadezhda N. Dremova, Alexandre Michtchenko, and Yury M. Shulga // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, Vol. 11, p.p. 32517–32522

2. Superhydrophobic Aerogel of Polytetrafluoroethylene/Graphene Oxide Composite / S.A. Baskakov, Yu.V. Baskakova, E.N. Kabachkov, N.N. Dremova, A.S. Lobach, E.A. Zakutina, and Yu. M. Shulga // High Energy Chemistry, 2019, Vol. 53, No. 5, p.p. 407–412.

3. Yury M. Volfkovich, Valentin E. Sosenkin, Nataliya A. Mayorova, Alexei Y. Rychagov, Sergei A. Baskakov, Eugene N. Kabachkov, Vitaly I. Korepanov, Nadezhda N. Dremova, Yuliya V. Baskakova, Yury M. Shulga. PTFE/rGO aerogels with both superhydrophobic and superhydrophilic properties. Energy Fuels 2020, 34, 6, 7573–7581

4. Raman Spectra of Composite Aerogels of Polytetrafluoroethylene and Graphene Oxide / V. I. Korepanov, E. N. Kabachkov, S. A. Baskakov, Yu. M. Shul'ga // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2020, Vol. 94, p.p. 2250–2254.

5. Features and Consequences of Isopropanol Burning off PTFE-rGO Aerogels / Baskakov Sergey A., Baskakova Yuliya V., Kabachkov Eugene N., Dremova Nadezhda N., Gutsev Gennady L., Shulga Yury M. // LANGMUIR, 2021, Vol. 37, no. 33, p.p.10233-10240

AEROGELS BASED ON GRAPHENE OXIDE AND POLYTETRAFLUOROETHYLENE: PROPERTIES AND POSSIBILITY OF USE AS A SORBENT

ABSTRACT

For the first time, composite aerogels based on reduced graphene oxide (ROG) and polytetrafluoroethylene (PTFE) with a superhydrophobic outer surface and superhydrophilic pores inside the material have been synthesized. The resulting material can be used as a sorbent for environmental cleaning.

Keywords: graphene oxide; polytetrafluoroethylene; sorbent.

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ВЫСШИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Дьячкова Татьяна Петровна*
д.х.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Пасько Анастасия Александровна
аспирант
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Мележик Александр Васильевич
к.х.н., старший научный сотрудник,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Балабанов Роман Дмитриевич
студент
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Титов Георгий Анатольевич
студент
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Смирнова Антонина Игоревна
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник
ФГБОУ ВО «ИвГУ»,
Россия, г. Иваново

Усольцева Надежда Васильевна
д.х.н., профессор
ФГБОУ ВО «ИвГУ»,
Россия, г. Иваново

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: dyachkova_tp@mail.ru

Tatiana Dyachkova*
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Anastasiya Pas'ko
Graduate student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Alexander Melezhik
Ph.D in Chemistry, Senior Researcher,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Roman Balabanov
Student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Georgy Titov
Student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Antonina Smirnova
Ph.D in Physics and Mathematics,
Senior Researcher, Ivanovo State University
Ivanovo, Russia

Nadezhda Usol'tseva
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Ivanovo State University
Ivanovo, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: dyachkova_tp@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние режимных параметров процесса обработки углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок и малослойных графеновых фрагментов) парами высших карбоновых кислот на эффективность осаждения модифицирующего слоя. Экспериментальные образцы охарактеризованы методами РФЭС, ИК и КР-спектроскопии, ТГ/ДСК-анализа. Приведены результаты апробации применения модифицированных высшими карбоновыми кислотами углеродных наноструктур в составе композиционных материалов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; малослойные графеновые фрагменты; модифицирование; высшие карбоновые кислоты.

Углеродные нанотрубки (УНТ) и малослойные графеновые фрагменты (МГФ), характеризующиеся комплексом уникальных физико-механических характеристик являются перспективным компонентом композиций с улучшенными триботехническими показателями [1, 2]. Для усиления взаимодействия УНТ и МГФ с растворителями, полимерами и масляными композициями целесообразно осуществлять функционализацию их поверхности [3].

В настоящем исследовании рассмотрены процессы взаимодействия углеродных наноструктур с парами стеариновой кислоты при пониженном давлении. Оценивалось влияние предварительной подготовки углеродных наноматериалов посредством окисления и допирования азотом [4], температурных условий и продолжительности взаимодействия углеродных наноматериалов со стеариновой и олеиновой кислотами на эффективность осаждения модифицирующего слоя.

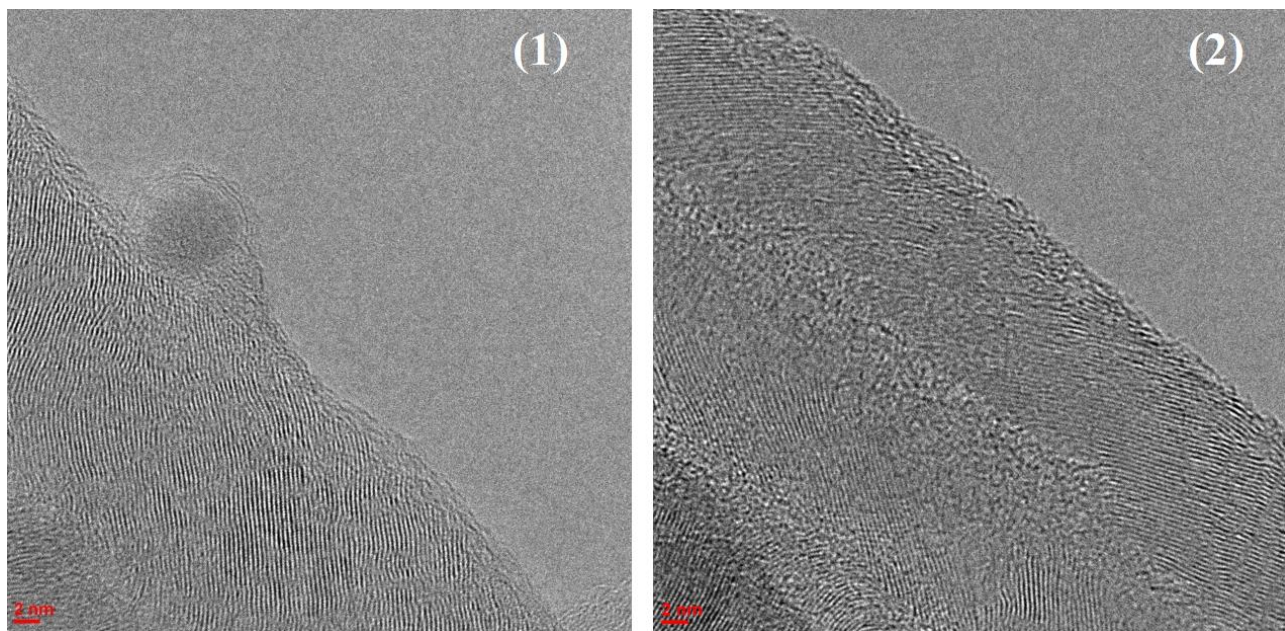


Рис. 1. ПЭМ-изображения модифицированных стеариновой кислотой конических углеродных нанотрубок без предварительной подготовки (1) и содержащих на поверхности ОН-группы (2)

Образцы функционализированных углеродных наноструктур исследовались методами электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной, ИК-Фурье и рамановской спектроскопии, ТГ/ДСК-анализа. Посредством визуальной оценки, анализа микрофотографий, а также на основании данных об оптической плотности определялась седиментационно-агрегативная устойчивость толуольных и масляных дисперсий исходных и функционализированных углеродных наноматериалов и размеры частиц дисперсной фазы в них.

Установлено, что наличие на поверхности углеродных нанотрубок гидроксильных групп способствует эффективному взаимодействию со стеариновой и олеиновой кислотами (рис. 1).

Отмечается однородное диспергирование функционализированных УНТ и МГФ в толуоле со снижением средних размеров агломератов на порядок и более по сравнению с суспензиями, содержащими исходные наноматериалы. Композиции на основе индустриального масла И-20А с 0,1 – 0,2 %-ным содержанием функционализированных УНТ демонстрируют устойчивость в течение длительного времени.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке (грант №18-29-19150_мк).*

Список литературы

1. Исследование триботехнических характеристик перспективных смазочных материалов с углеродными наночастицами / А.А. Гвоздев, А.И. Смирнова, Е.В. Березина, А.В. Дунаев, А.Г. Ткачев, Н.В. Усольцева // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2018. – Т. 18. - №1. – С. 66-72.
2. Graphene nanoflakes as effective dopant to Li-based greases / R. Aziev, S. Savilov, S. Kupreenko, A. Ivanov, D. Stolbov, N. Usol'tseva, V. Lunin // Functional Materials Letters, 2020, Vol. 13, no. 4, 2040006 (4 pages).
3. Advances in carbon nanomaterials as lubricant modifiers / I. Ali, A.A. Basheer, A. Kucherova, N. Memetov, T. Pasko, K. Ovchinnikov, V. Pershin, D.

Kuznetsov, E. Galunin, V. Grachev, A. Tkachev // Journal of Molecular Liquids, 2019, Vol. 279, pp. 251-266.

4. Jellyfish-like few-layer graphene nanoflakes: Synthesis, oxidation, and hydrothermal N-doping // Applied Surface Science, 2018, Vol. 439, pp. 371-373.

FEATURES OF CARBON NANOMATERIALS MODIFICATION WITH HIGHER CARBONIC ACIDS

ABSTRACT

The influence of the operating parameters of the process of processing carbon nanomaterials (carbon nanotubes and low-layer graphene nanoflakes) with higher carboxylic acid vapors on the deposition efficiency of the modifying layer is investigated. The experimental samples were characterized by XPS, IR and Raman spectroscopy, TG/DSC analysis. The results of testing the use of carbon nanostructures modified with higher carboxylic acids in the composition of composite materials are presented.

Keywords: carbon nanotubes; graphene nanoflakes; modification; higher carboxylic acids.

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrB}_2$
МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

Чижиков Андрей Павлович*

*к.т.н., научный сотрудник,
ИСМАН,*

Россия, г. Черноголовка

Бажин Павел Михайлович

*д.т.н., заместитель директора, ведущий
научный сотрудник,*

ИСМАН,

Россия, г. Черноголовка

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: chij@ism.ac.ru

Andrey Chizhikov*

*PhD in Technical sciences, Researcher,
ISMAN,*

Chernogolovka, Russia

Pavel Bazhin

*DScTech, Deputy Director, Leading Researcher,
ISMAN,*

Chernogolovka, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: chij@ism.ac.ru

АННОТАЦИЯ

Настоящая работа посвящена синтезу керамического композиционного материала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из смеси реагентов, состоящих из ZrO_2 , Al, SiO_2 , B и Zr. Изучено влияние состава исходной смеси на возможность инициирования реакции горения в исследуемой смеси реагентов, а также на фазовый состав и структуру синтезированных материалов. Показано, что в результате СВС в исследуемой системе происходит образование муллита. В результате варьирования исходного состава получен керамический композиционный материал, содержащий наноразмерные зерна диборида циркония.

Ключевые слова: оксид алюминия; оксид кремния; диборид циркония; самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Керамические материалы на сегодняшний день находят широкое применение в различных областях промышленности [1, 2]. Одним из наиболее распространенных классов керамических материалов является оксидная керамика. Оксидные керамические материалы находят широкое применение благодаря своей высокой твердости, химической инертности, способности работать при высоких температурах и относительной доступности [3]. Наиболее распространен-

ным видом оксидной керамики является керамика на основе оксида алюминия. Большой интерес на сегодняшний день вызывают также композиционные материалы на основе различных оксидов. Встречаются различные виды таких композитов, например, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [4], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [5], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ [6] и др. Создание композиционных материалов позволяет компенсировать некоторые недостатки отдельных оксидов, как, например, низкую способность оксида алюминия сопротивляться термоудару. В результате оксидные керамические композиционные материалы являются перспективными для различных областей применения, будь то огнеупорные материалы, режущая керамика, керамические фильтры и т.д.

Настоящая работа посвящена получению композиционного керамического материала на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrB}_2$ методом СВС, а также изучению влияния исходного состава на его фазовый состав и микроструктуру.

Для получения керамических материалов была выбрана многокомпонентная система, в результате химического взаимодействия были получены продукты из смеси оксидов алюминия и кремния, способных образовать муллит, и фазу диборида циркония. Оксидная составляющая выступала в роли матрицы, наполненной твердыми частицами диборида циркония, образуя таким образом дисперсно-упрочненный керамический композиционный материал. Синтез материала в выбранной системе осуществлялся в режиме СВС за счет восстановления оксида циркония алюминием и последующего образования диборида циркония из восстановленного циркония и бора. Однако реакция восстановления оксида циркония алюминием является слабозотермичной относительно других алюмотермических реакций, к тому же в системе присутствует инертный компонент оксид кремния. Расчет адиабатической температуры горения показал, что в такой системе процесс СВС не может быть инициирован. Для увеличения теплового эффекта в систему была введена энергетическая добавка $x(\text{Zr} + 2\text{B})$, где $x \in [10, 30]$ масс. %, поскольку реакция образования диборида циркония обладает достаточно высокой экзотермичностью ($\Delta H_{298}^0 = -76$ ккал/моль, для сравнения $\Delta H_{298}^0 (\text{Ti}+2\text{B}) = -70$ ккал/моль).

В результате синтеза были получены материалы, состоящие из четырех фаз: оксида алюминия, оксида кремния, диборида циркония и оксида циркония.

Согласно полученным результатам, основной фазой в полученных материалах являлся диборид циркония, при этом с увеличением количества энергетической добавки его доля достигает 77 %, что говорит о нецелесообразности увеличения доли (Zr + 2B) до 40 % масс. в исходной шихте. Увеличение доли диборида циркония приводит к снижению количества оксидных составляющих в получаемых материалах, при этом доля оксида алюминия снижается с 30 до 19 % масс. Согласно результатам рентгенофазового анализа, в полученных материалах присутствует небольшое количество диоксида кремния, интенсивность пиков которого снижается с увеличением доли диборида циркония. Это объясняется, во-первых, аморфным состоянием исходного порошка диоксида циркония, и, во-вторых, образованием муллита.

Полученные материалы имели композиционную структуру, а именно оксидную матрицу с распределенными в ней зернами диборида циркония. Увеличение доли энергетической добавки (Zr+2B) исследуемых материалах до 30 масс. % приводит к образованию частиц диборида циркония, представляющих собой агломераты зерен прямоугольной формы, при чем размер этих зерен не превышает 100 нм, как показано на рис. 1.

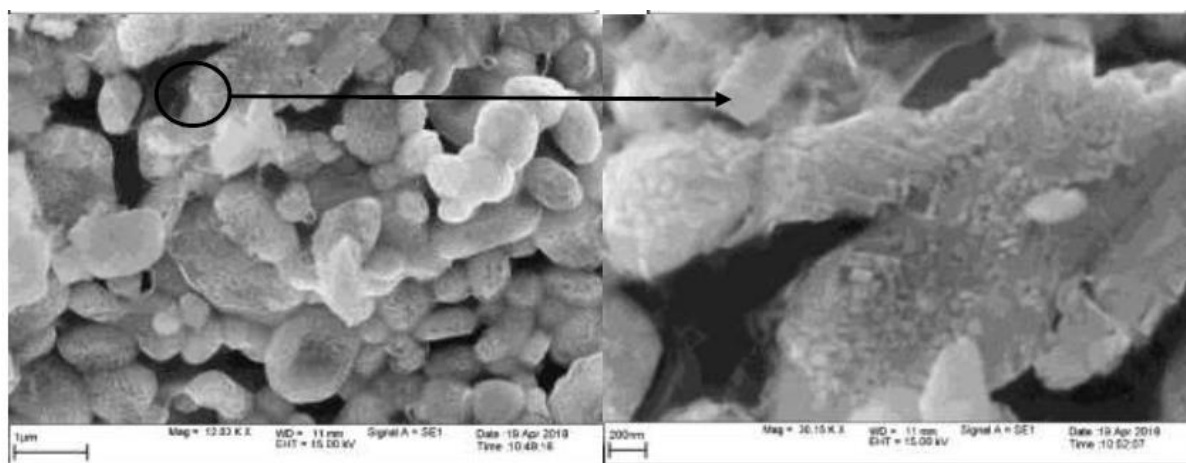


Рис. 1. Изображение СЭМ частиц диборида циркония.

Таким образом, в настоящей работе методом СВС получены керамические композиционные материалы на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrB}_2$ с содержанием диборида циркония от 61 до 77 масс. %. Показано, что для реализации процесса СВС в исходной системе $\text{ZrO}_2\text{+Al+SiO}_2\text{+B}$ необходимо введение энергетической добавки $x(\text{Zr} + 2\text{B})$, где $x \in [10, 30]$ масс. %. Введение такой добавки позволяет регулировать адиабатическую температуру горения в интервале от 1866 °С до 2054 °С, соответственно. Показано, что в результате синтеза образуется композиционный материал, содержащий оксидную матрицу с распределенными в ней частицами диборида циркония. При этом показано, что в синтезированном материале в ходе СВС из оксидов алюминия и кремния происходит формирование муллита. Установлено, что увеличение доли энергетической добавки (Zr+2B) приводит к измельчению элементов структуры, при этом увеличение доли энергетической добавки в исследуемых материалах до 30 масс. % приводит к образованию наноразмерных зерен диборида циркония.

Список литературы

1. Porous ceramic nanofibers as new catalysts toward heterogeneous reactions / Z.H. Li, S.T. Liu, S.G. Song, W.L. Xu, Y.M. Sun, Y.Q. Dai // *Composites Communications*, 2029, Vol. 15, pp. 168-178.
2. Silicon carbide and its composites for nuclear applications - Historical overview / Y. Katoh, L.L. Snead // *Journal of Nuclear Materials*, 2019, Vol. 526, 151849.
3. Synthesis, structure, and properties of single- and multicomponent additives for aluminum oxide based ceramic materials / D.M. Tkalenko, V.A. Voronov // *Glass and Ceramics*, 2019, Vol. 76, pp. 290-296.
4. Synthesis and structure peculiarities of composite material based on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ hardened with W and WB particles / P.M. Bazhin, E.V. Kostitsyna, A.P. Chizhikov, A.S. Konstantinov, L.E. Neganov, A.M. Stolin // *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, Vol. 856, 157576.

5. Effect of B_2O_3 on the crystallization, structure and properties of MgO- Al_2O_3 - SiO_2 glass-ceramics / W. Luo, Z. Bao, W. Jiang // *Ceramics International*, 2019, Vol. 45, pp. 24750-24756.

6 Enhancement and explosion-proof mechanism of aluminum fiber addition in Al_2O_3 -SiC-C castables for iron runner / Y. Li, H. Zhao, H. Zhang // *Ceramics International*, 2019, Vol. 45, pp. 22723-22730.

PREPARATION OF COMPOSITE MATERIAL Al_2O_3 - SiO_2 - ZrB_2 BY SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS

ABSTRACT

This work is devoted to the synthesis of a ceramic composite material in the mode of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) from a mixture of reagents consisting of ZrO_2 , Al, SiO_2 , B, and Zr. The effect of the composition of the initial mixture on the possibility of initiating the combustion reaction in the studied mixture of reagents, as well as on the phase composition and structure of the synthesized materials, was studied. It is shown that as a result of SHS, mullite is formed in the system under study. As a result of varying the initial composition, a ceramic composite material containing nanosized grains of zirconium diboride was obtained.

Keywords: aluminum oxide; silicon oxide; zirconium diboride; self-propagating high-temperature synthesis.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C₉₀ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

Барбин Николай Михайлович*

*д.т.н. профессор, профессор,
Уральский институт ГПС МЧС России,
Уральский государственный
аграрный университет,
Россия, г. Екатеринбург*

Якупова Лидия Вячеславовна

*преподаватель,
Уральский институт ГПС МЧС России,
Россия, г. Екатеринбург*

Терентьев Дмитрий Иванович

*к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник,
Уральский институт ГПС МЧС России,
Россия, г. Екатеринбург*

Алексеев Сергей Геннадьевич

*к.х.н., доцент, старший научный сотрудник,
Уральский научно-исследовательский
институт ВДПО,
Россия, г. Екатеринбург*

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: nmbarbin@mail.ru

Nikolai Barbin*

*DScTech, Professor, Professor, Ural Institute of
State Fire Service EMERCOM of Russia,
Ural State Agrarian University,
Yekaterinburg, Russia*

Lydia Yakupova

*teacher, Ural Institute of State Fire Service
EMERCOM of Russia,
Yekaterinburg, Russia*

Dmitry Terentyev

*PhD in Chemistry, Associate Professor,
Leading Researcher, Ural Institute of State Fire
Service EMERCOM of Russia,
Yekaterinburg, Russia*

Sergey Alexeyev

*PhD in Chemistry, Associate Professor,
Senior Researcher,
Ural Research Institute of the All-Russian
Voluntary Fire Society,
Yekaterinburg, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: nmbarbin@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Методом компьютерного термодинамического моделирования изучено поведение высшего фуллера C₉₀ при нагревании в атмосфере азота при давлении 0,1 МПа. Моделирование заключалось в полном термодинамическом анализе системы с использованием программного комплекса TERRA. Температурный интервал эксперимента – от 273 К до 3373 К. Построен график баланса углерода в системе C₉₀-N₂, описаны протекающие физико-химические процессы, разделенные на четыре класса.

Ключевые слова: фуллерены; термодинамическое моделирование; физико-химический процесс.

Особенная структура фуллеренов обуславливает их уникальные физические и химические свойства. В соединении с другими веществами они позволяют получить материалы с принципиально новыми свойствами.

Материалы с применением фуллеренов обладают повышенной прочностью, износостойкостью, термо – и хемотабильностью и уменьшенной истираемостью.

Углеродные наночастицы, в частности, углеродные нанотрубки, имеют уникальные электропроводные, теплопроводные и механические свойства, они находят широкое применение в электронике, входят в состав композиционных материалов и применяются для самых различных целей.

Весомым фактором в исследовании фуллеренов является знание их температуры устойчивости, необходимой как для разработки технологий производства и очистки фуллеренов, так и для их применения [1]. Экспериментальное исследование данных процессов является дорогостоящим, а в некоторых случаях вообще не осуществимым. В этих условиях особое значение приобретает вычислительный эксперимент, который позволяет анализировать состояния и процессы и делать выводы о поведении исследуемых объектов на основании модельных представлений. Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом [2]. В расчетах использован программный комплекс TERRA. Расчеты состава фаз и характеристик проводятся с использованием справочной базы данных [3 – 6].

Термическое поведение фуллерена C_{32} было исследовано ранее [7 – 9].

В работе методом термодинамического моделирования проведено исследование термических свойств высшего фуллерена C_{90} при нагреве в атмосфере азота и давлении 0,1 МПа.

При расчете использованы термодинамические параметры конденсированных фуллеренов C_{90} , паров C , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_{28} , C_{32} , C_{44} , C_{50} , C_{56} , C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{90} и газов CN , CN_2 , N_2C , NCN , C_2N , CNC , CCN , C_2N_2 , C_4N , C_5N . Температурный интервал от 273 до 3373 К, давление 0,1 МПа. Соотношение углерода к азоту – 1:2.

В температурном интервале от 273 до 773 К содержание конденсированного фуллерена C_{90} в системе $C_{90}-N_2$ составляет 100 %. В интервале температур от 773 до 1573 К наблюдается исчезновение конденсированной фазы с образованием паров C_{90} и C_{84} . Начиная с 1573 К весь нанокристаллический углерод находится в газообразной фазе. При температуре 1573 К наблюдается наивысшее содержание паров C_{90} – более 99 %, при дальнейшем повышении температуры до 2473 К заметно незначительное уменьшение данных паров до 95,3 % в связи с появлением ряда паров – C_3 , C_{76} , C_{84} , C_5N . В температурном интервале от 2473 до 3273 К содержание пара C_{90} уменьшается и на конец данного температурного интервала составляет 0,1 %. Это вызвано появлением паров C_5 , CNC , C_4N . С повышением температуры в газовой фазе в незначительном количестве присутствуют: C_2 , C_4 , CN , C_2N , C_2N_2 .

Дальнейшее повышение температуры приводит к линейному уменьшению содержания паров C_{90} . При температуре 3273 К процентное содержание имеющихся паров следующее: 37 % – C_5N , 25 % – C_3 , 12 % – C_5 , 13 % – CNC , 4 % – C_4N , 3 % – CN , 2 % – C_2N_2 , 2 % – C_2N , 1 % – C_2 , 1 % – C_4 .

На рисунке 1 представлено распределение углеродных наночастиц в системе $C_{90}-N_2$ при высоких температурах.

В рассматриваемой системе протекают процессы, которые можно разделить на четыре группы (реакции сублимации, диссоциация в газовой фазе, химические реакции протекающие в газовой фазе, диссоциация и молизация в газовой фазе).

На основании полученных результатов моделирования можно сделать вывод о том, что большая часть реакций протекает при температуре 1673 К и выше, основными продуктами реакций являются газы C_3 , C_5 , C_{76} , C_5N , C_4N и CNC .

Данная работа является одной из цикла термических исследований наночастиц углерода в атмосфере азота.

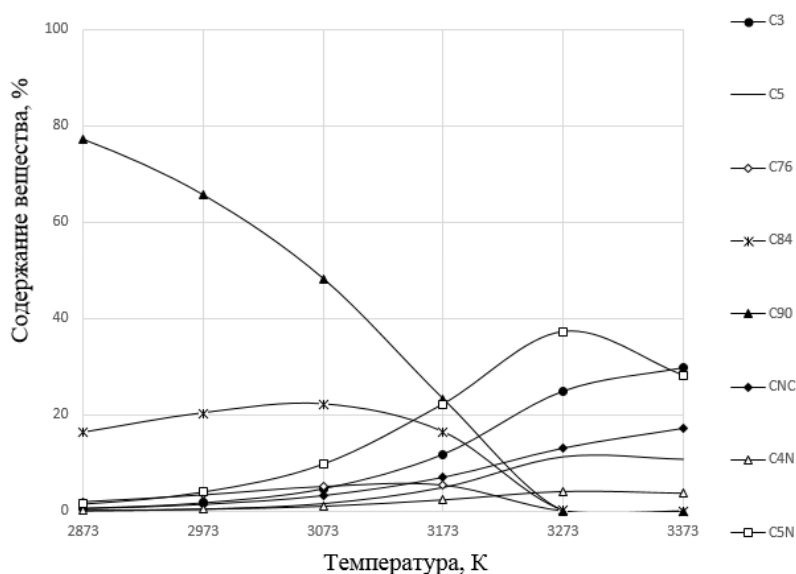


Рис. 1. Распределение углеродных наночастиц в системе $C_{90}-N_2$ в температурном интервале 2873 – 3373 К.

Список литературы

1. Термическая устойчивость фуллеренов / В.И. Бородин, В.А. Трухачева // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30. – №14. – С. 53-55
2. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах / Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов // М.: Metallurgy. – 1994. – с.352
3. Термодинамические свойства некоторых газообразных фуллеренов / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – №2. С. 217-220.
4. Оценка стандартной энтальпии образования (СЭО) метастабильных конденсированных «малых» самоассоциатов углерода и некоторых металлов / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин // Доклады академии наук. – 2003. – Т. 392. – №5. С. 653-656.
5. Thermodynamic modeling of the Behavior of Higher Fullerenes C_{84} when Heated in an inert Atmosphere / N.M. Barbin, V.P. Dan, D.I. Terentiev, S.G. Alekseev // Smart Nanocomposites, 2016, Vol. 7, no. 2, pp. 251-253.
6. Барбин Н.М., Дан В.П., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Моделирование поведения малого углеродного кластера C3 в процессе нагревания в среде

аргона / Н.М. Барбин, В.П. Дан, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2016. – Т.7. – №4. – С.8-13

7. Термические свойства углеродных наночастиц C_{32} / Н.М. Барбин, Л.В. Якупова, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев // Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН. – 2020. – С.47-48.

8. Thermal behavior of C_{32} carbon nanoparticles in a nitrogen atmosphere / N.M. Barbin, L.V. Yakupova, D.I. Terent'ev and V.T. Kuanyshev // Journal of Physics: Conference Series., 2020, 1688

9. Thermodynamic modeling of carbon nanoparticle C_{32} heating in the nitrogen environment / N.M. Barbin, L.V. Yakupova, D.I. Terent'ev and V.T. Kuanyshev // Journal of Physics: Conference Series., 2020, 1675

THERMAL BEHAVIOR OF FULLERENE C_{90} IN A NITROGEN ATMOSPHERE

ABSTRACT

Using the method of computer thermodynamic modeling, the behavior of the higher fullerene C_{90} was studied when heated in a nitrogen atmosphere at a pressure of 0,1 MPa. The modeling consisted in a complete thermodynamic analysis of the system using the TERRA software package. Temperature range of the experiment – from 273 K to 3373 K. The graph of the carbon balance in the system was built C_{90} - N_2 , the ongoing physical and chemical processes are described, divided into four classes.

Keywords: fullerenes; thermodynamic modeling; physical and chemical process.

DEVELOPED PROTOTYPES OF X-RAY TUBES WITH FIELD EMISSION CATHODES MADE OF POLYACRYLONITRILE CARBON FIBERS

Ye Min Htwe*,
Аспирант, МФТИ
Россия, г. Долгопрудный
Шешин Евгений Павлович
д.ф.-м.н., профессор, зам. зав. кафедрой
вакуумной электроники,
заведующий лабораторией вакуумной и
микроволновой электроники МФТИ,
Россия, г. Долгопрудный
Kyaw Moe Aung
Аспирант, МФТИ
Россия, г. Долгопрудный
Thet Hmue
Аспирант, МФТИ
Россия, г. Долгопрудный
Chit Phone Paing
Аспирант, МФТИ
Россия, г. Долгопрудный
Sai Thwin Naing Zaw
Аспирант, МФТИ
Россия, г. Долгопрудный
*Автор-корреспондент (участник):
E-mail yeminhtwe@phystech.edu

Ye Min Htwe*,
Phd student, MIPT, Dolgoprudny.
Sheshin Evgeny Pavlovich
Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Honored Professor of MIPT, Deputy Head
of the Department of Vacuum Electronics, Head
laboratory of vacuum and microwave electronic,
Moscow Institute of Physics and Technology
Dolgoprudny, Russia
Kyaw Moe Aung,
Phd student, MIPT,
Dolgoprudny, Russia
Thet Hmue
Phd student, MIPT,
Dolgoprudny, Russia
Chit Phone Paing
Phd student, MIPT,
Dolgoprudny, Russia
Sai Thwin Naing Zaw
Phd student, MIPT,
Dolgoprudny, Russia
*Corresponding (participant) author:
E-mail yeminhtwe@phystech.edu

ABSTRACT

A small-sized X-ray tube of a projectile type with field emission cathode made of polyacrylonitrile carbon fiber with a ceramic body has been developed, manufactured and investigated.

Keywords: X-rays; field emission cathode; polyacrylonitrile carbon fiber.

Currently, low-power X-ray tubes are in great demand, the scope and requirements for them are rapidly expanding. This is primarily the ionization of the passing gas stream for the detection of drugs, explosives, etc [1].

The design of the prototype directional low-inertia controlled sealed-off X-ray source is shown in Fig. 1. The device is a glass flask with leads from the electrode

system at one end, and a thin (hundreds of microns thick) beryllium window on a metal frame for radiation output at the other end [2,3].

The electrode system is a typical electron gun, CRT, oxide cathode, modulator, accelerating electrode (optional). The next electrode (anode, anti-cathode) is a thin layer of graphite powder deposited on the inner surface of a glass tube with an inner diameter of several mm. The potential on this layer determines the energy of the electrons. Gradually raising the voltage on the graphite layer (on our anode), we half a mile the beginning of the release of radiation noticeable by our devices at a voltage of 2300 volts. The experiments were carried out at an anode voltage of 2500 V.

Fig. 1. An electron gun consisting of a cathode, a modulator and a cylindrical anode. A glass tube with a reamer at the end is inserted inside the anode. The inside of the tube is coated with graphite (or any other conductive material). The graphite layer is electrically connected to the anode cylinder. Electrons fly out of the cathode, form a cylindrical slightly diverging beam due to the modulator, fly into the hole in the anode and enter the glass tube. Moving along trajectories that diverge slightly from the axis. Electrons at small angles fall on the graphite layers and, at a potential on the graphite of more than 2.5 kV, create characteristic X-rays, which exit through the opposite end of the tube and the window outward in the form of a directed flow.

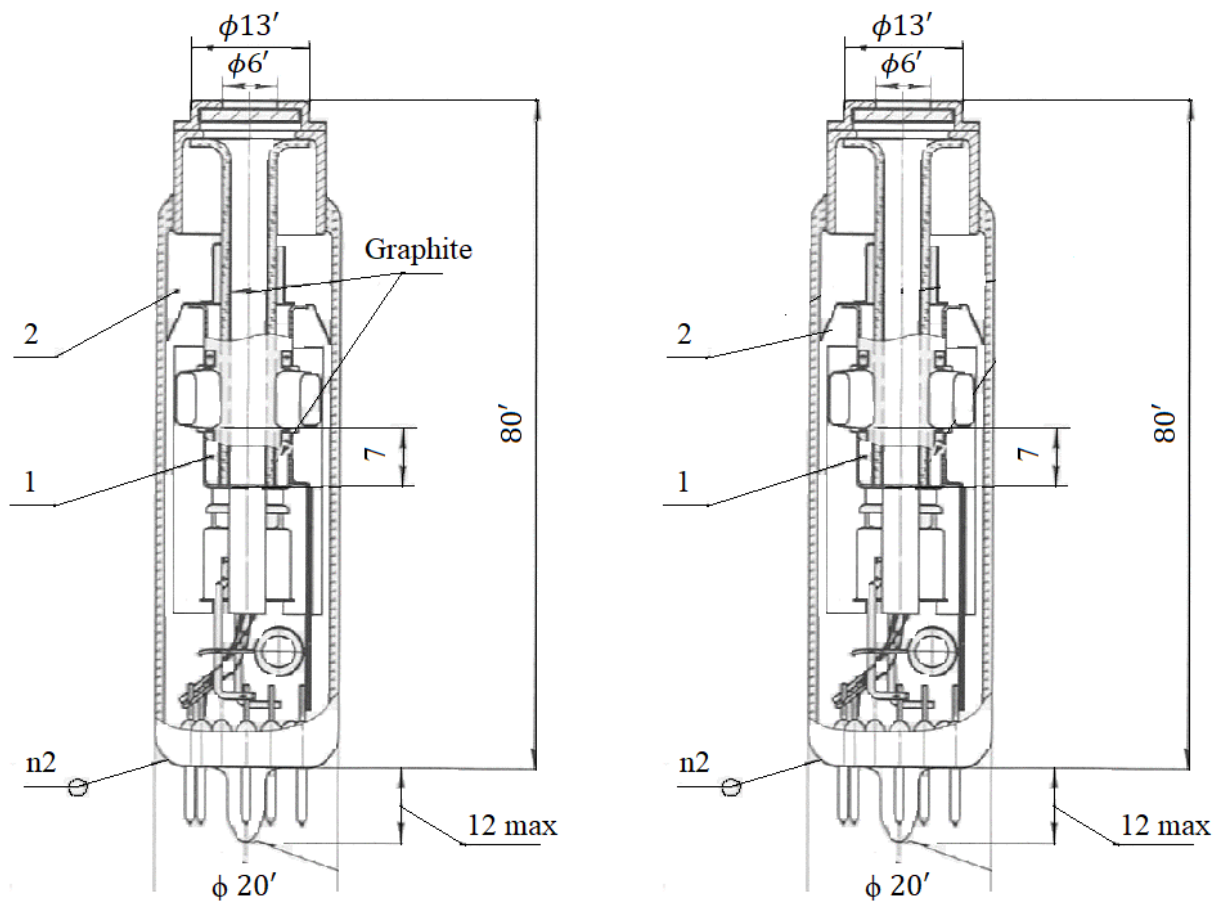


Fig. 1. X-ray tube designs for analytical instrumentation

A) with a graphite anode

B) with a metal anode

1-anode

2-building

Literature

1. Emission characteristics of carbon fibers. In the book: physical processes in electronic devices / E.P. Sheshin // M.: MFTI, 1980. P. 6-10.
2. Surface structure and field emission properties of carbon materials / E.P. Sheshin // M.: MIPT Publishing House. 2001, p. 288.
3. Properties of carbon materials, especially fibers, for field emitter applications / E.P. Sheshin // Applied Surface Science. 2003. V.215. P. 191–200.

НОВЫЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ГАЗОВ, В ЧАСТНОСТИ МЕТАНА

Меметова Анастасия Евгеньевна*
к.т.н., доцент кафедры «Техника и
технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов,

Меметов Нариман Рустемович
к.т.н., доцент, заведующий кафедрой
«Инжиниринг нанотехнологий»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Зеленин Андрей Дмитриевич
ведущий инженер кафедры
«Инжиниринг нанотехнологий»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: Anastasia.90k@mail.ru

Anastasia Memetova*
PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Nariman Memetov
PhD in Engineering, Head of department,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Andrey Zelenin
Lead Engineer,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: Anastasia.90k@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения нанопористых углеродных материалов на основе полимерного сырья методом щелочной активации. В работе предлагается преобразование смеси соединений (фурфурол, гидрохинон, уротропин) путем щелочной активации (гидроксидом калия) в нанопористый углеродный материал со свойствами, подходящими для приложений адсорбции и аккумуляции газов. Разработанный сорбент обладает достаточно высокой площадью поверхности $\sim 3000 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор $1.3 \text{ см}^3/\text{г}$, $\sim 80 \%$ которых составляют узкие микропоры.

Ключевые слова: нанопористые углеродные материалы; микропоры; площадь поверхности; полимеризация; адсорбенты.

Технология адсорбционного аккумуляции метана, эффективного и экологичного газового топлива, в перспективе может занять лидирующее положение среди технологий хранения газов для мобильных источников энергии. В обзорах [1, 2] отмечается, что хранение газового топлива в нанопористых ад-

сорбентах позволяет при относительно невысоких давлениях в несколько раз увеличить объем запасаемого газа.

Основная проблема, сдерживающая прогресс в разработке таких адсорбционных систем, связана с недостаточной адсорбционной емкостью существующих адсорбентов. Обычное применение адсорбентов связано с процессами очистки, осушки, кондиционирования газовых или жидких смесей. В отличие от указанных процессов, при адсорбционном аккумулировании газов решается задача максимального использования адсорбционной емкости и активности адсорбента. Среди известных адсорбентов самой высокой адсорбционной активностью обладают микропористые адсорбенты. К ним, согласно классификации IUPAC, относятся адсорбенты, которые имеют поры диаметром менее 2 нм [3]. Адсорбенты на основе углерода рассматриваются как перспективные адсорбенты для аккумулирования метана.

Важным аспектом улучшения свойств пористых углеродных материалов является исследование общих закономерностей формирования их структурных и текстурных параметров, влияющих на сорбционные свойства. В большинстве работ в качестве исходных веществ (прекурсоров) для синтеза пористых углеродных материалов используются природные вещества (древесина, каменные и бурые угли, косточки плодов, скорлупа орехов и т. п.), что позволяет решить практическую задачу переработки технологических отходов производств, улучшая экологическую ситуацию. Однако сложный состав и структура этих прекурсоров затрудняет понимание процесса формирования текстуры пористых углеродных материалов и не позволяют установить взаимосвязь между условиями проведения синтеза и структурой углеродных материалов, которая определяет их сорбционные свойства.

В связи с вышесказанным, в данной работе были проведены исследования и разработан метод получения пористых углеродных материалов из веществ (полимерного сырья) с известным составом и структурой, что позволит выявить механизм образования текстуры пористых углеродных материалов и синтезировать углеродные материалы с заранее заданными свойствами.

Выбор в качестве прекурсора смеси соединений (фурфурол, гидрохинон, уротропин) обуславливается тем, что используемые мономеры имеют терморективный характер, обеспечивающий высокие значения выхода и позволяющий сформировать стабильную структуру сорбционно-активного конечного продукта. Кроме того, известный состав и структура выбранных прекурсоров, позволит выяснить механизм образования текстуры разрабатываемого материала и синтезировать углеродный материал с заданными свойствами, необходимыми для адсорбции энергетически важного газа метана. Наличие в России крупнотоннажного производства фурфурола также обосновывает перспективность его применения для получения высокоэффективных углеродных адсорбентов. Кроме того, известно, что чистый фурфурол при очень продолжительном нагревании способен полимеризоваться сам по себе. Однако, скорость этого процесса столь мала, что технологически это не приемлемо. Также известно, что гидрохинон, как и другие фенолы, способен вступать в реакцию поликонденсации с уротропином, который в данном случае является источником формальдегида. Однако, и уротропин, и гидрохинон являются твердыми веществами с достаточно высокой температурой плавления, и для проведения реакции между ними требуется растворитель. В данной работе таким растворителем, и одновременно третьим мономерным компонентом, участвующим в поликонденсации, является фурфурол. В связи с выше сказанным, была выбрана тройная система фурфурол-гидрохинон-уротропин.

В качестве метода активации была выбрана химическая активация — это хорошо известный метод получения высокопористых материалов. Преимуществами химической активации являются низкая температура нагрева, короткое время обработки, высокий выход углерода, хорошо контролируемая пористость и высокая удельная поверхность. В качестве активирующего агента был выбран гидроксид калия, что обеспечило однородную углеродную нанопористую структуру в зависимости от режимов активации.

Правильный выбор условий синтеза позволяет получать микропористый углеродный сорбент с объемом пор до $1.3 \text{ см}^3/\text{г}$ и площадью поверхности по БЭТ $\sim 3000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Основным результатом проведенной работы стала разработка методики получения нанопористого углеродного материала, подходящего для задач аккумуляции энергетически важных газов, в частности метана.

Свойства полученных образцов изучены и охарактеризованы с помощью современных методов физико-химического анализа.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00026, <https://rscf.ru/project/21-73-00026/>*

Список литературы

1. Adsorption of methane in porous materials as the basis for the storage of natural gas / C. Solar, A.G. Blanco, A. Vallone, K. Sapag // in: Potocnik P.(ed.) Intech, Rijeka, 2010, pp. 205-244.
2. Review of Solid State Hydrogen Storage Methods Adopting Different Kinds of Novel Materials / R. Zacharia, S.U. J. Rather // Journal of Nanomaterials, 2015, Vol. 2015, pp.1-18.
3. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing // Pure and Applied Chemistry, 2015, Vol. 87, pp.1051-1069.

NEW HIGHLY EFFICIENT SORBENT FOR ACCUMULATION OF ENERGY IMPORTANT GASES, IN PARTICULAR METHANE

ABSTRACT

A method for obtaining nanoporous carbon materials based on polymer raw materials by the method of alkaline activation has been developed. This work proposes the transformation of a mixture of compounds (furfural, hydroquinone, urotropine) by alkaline activation (potassium hydroxide) into a nanoporous carbon material with properties suitable for applications of adsorption and accumulation of gases. The developed sorbent has a sufficiently high surface area of $\sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ and a pore volume of $1.3 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\sim 80\%$ of which are narrow micropores.

Keywords: nanoporous carbon materials; micropores; surface area; polymerization; adsorbents.

**ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ DLP 3D ПЕЧАТИ И
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ**

Смирнова Валерия Эдуардовна*
бакалавр, младший научный сотрудник,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
Россия, г. Санкт-Петербург

Возняковский Алексей Александрович
к.х.н., младший научный сотрудник,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
Россия, г. Санкт-Петербург

Возняковский Александр Петрович
д.х.н., заведующий сектором,
ФГУП "НИИСК",
Россия, г. Санкт-Петербург

Овчинников Евгений Витальевич
д.т.н., профессор,
Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы,
Беларусь, г. Гродно

Эйсымонт Евгения Ивановна
к.т.н., доцент,
Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы,
Беларусь, г. Гродно

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: vsmirnova13@mail.ru

Valeriia Smirnova
master student, research assistant,
Ioffe Institute Russian Academy of Sciences,
Saint Petersburg, Russia

Aleksei Vozniakovskii
PhD in Chemistry, research assistant,
Ioffe Institute Russian Academy of Sciences,
Saint Petersburg, Russia

Alexander Vozniakovskii
Doctor of Chemical Sciences, sector manager,
FSUE "NIISK",
Saint Petersburg, Russia

Evgeniy Ovchinnikov
Doctor of Technical Sciences, professor,
Grodno State University
Grodno, Belarus

Evgeniya Eismont
PhD in Technical Sciences, assistant professor,
Grodno State University
Grodno, Belarus

*Corresponding (participant) author:
E-mail: vsmirnova13@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Предложен способ применения малослойного графена, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в качестве модифицирующих добавок в фотополимерные смолы для повышения прочностных свойств полимерных композиционных материалов с использованием DLP 3D печати.

Ключевые слова: полимерные композиты; 3D печать; малослойный графен; твердость; прочность на изгиб.

Индустрия 3D печати на настоящий момент стремительно развивается благодаря возможностям создания материалов с низкой себестоимостью и задан-

ными характеристиками. Цифровая обработка светом (DLP - digital light processing) - вид 3D печати, при котором изготовление изделия происходит путем послоевого отверждения полимера под воздействием ультрафиолетового излучения. Данная технология имеет высокие разрешение и детализацию, температурную стойкость, высокую скорость печати и качество по сравнению с аналогами, однако изделия характеризуются низкой прочностью. Возможным решением проблемы является введение в полимерную матрицу углеродных наноматериалов, а именно графеновых наноструктур (ГНС) ввиду их уникальных прочностных, механических, тепловых, электрических свойств. Однако, высокая себестоимость ГНС, различия в способах получения зачастую не приводят к воспроизводимости результатов, также значение имеют параметры печати, условия диспергирования частиц в жидких полимерах, устойчивость которых влияет на повторное покрытие слоя и самовыравнивание в процессе отверждения, на точность и интеграцию между слоями [1].

В данной работе представлены результаты исследования влияния мало-слойного графена (МГ), синтезированного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) на твердость и прочность на разрыв полимерных композиционных материалов, полученных с использованием DLP 3D печати.

В данной работе МГ был синтезирован в условиях СВС процесса, который позволяет получать большие объемы материала по низкой себестоимости из биополимеров циклического строения. В качестве исходного биополимера использовали целлюлозу (ч.д.а.). Подробно методика синтеза изложена в [2]. Для получения информации о строении синтезированных образцов было проведено исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результат представлен на рис.1.

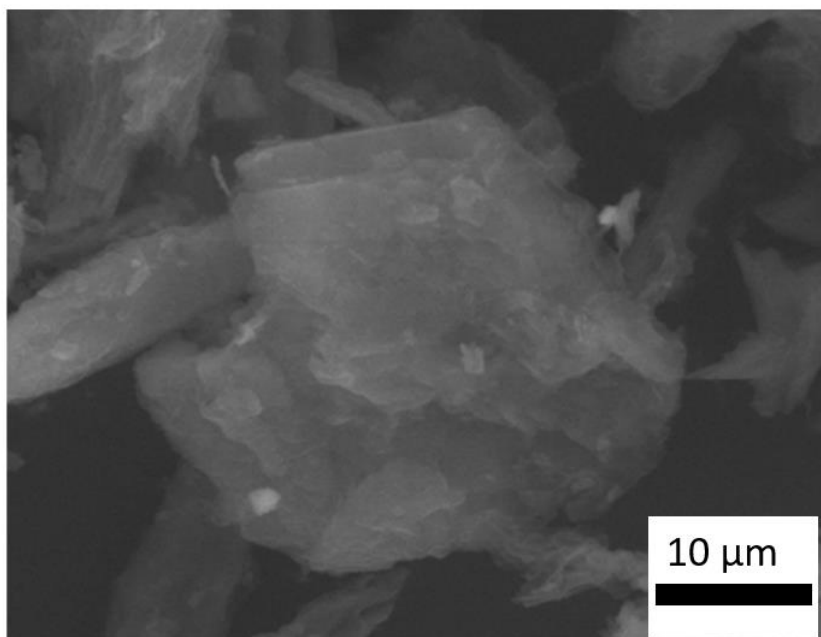


Рис. 1. Изображение СЭМ порошка МГ, полученного СВС из целлюлозы.

Для получения композитов навески МГ в концентрации 0 - 4,0 масс. % приводили в контакт с фотополимерной смолой (марки Anycubic Photon) и подвергали ультразвуковому воздействию в течение 30 минут при 50 °С. В результате была получена устойчивая суспензия, которая послужила материалом для печати на 3D принтере Anycubic Photon S. На рис. 2 представлен внешний вид синтезированных образцов, где видно относительно однородное распределение МГ в полимерной матрице.

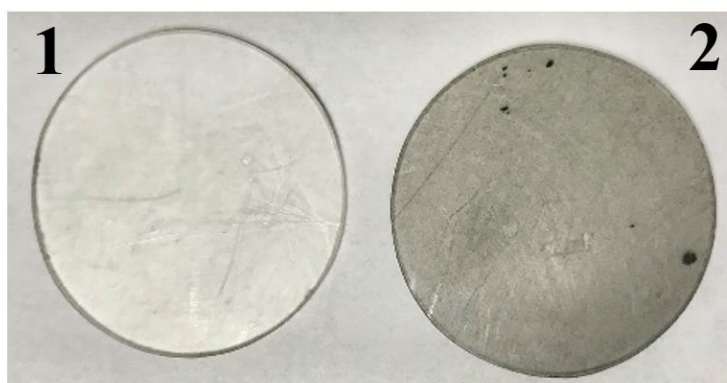


Рис. 2. Образцы изделий из чистой смолы (1) и из смолы, модифицированной МГ (0,1 масс. %) (2).

Для исследования прочностных характеристик были измерены твердость по Бринеллю и прочность на изгиб. На рис. 3 представлена зависимость изменения твердости по Бринеллю от концентрации МГ. На рис. 4 представлено изменение прочности на изгиб.

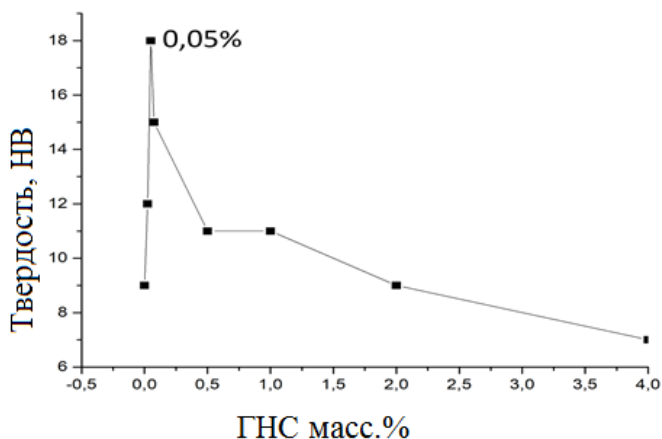


Рис. 3. Изменение твердости в зависимости от концентрации ГНС (погрешность $\pm 0,5$).

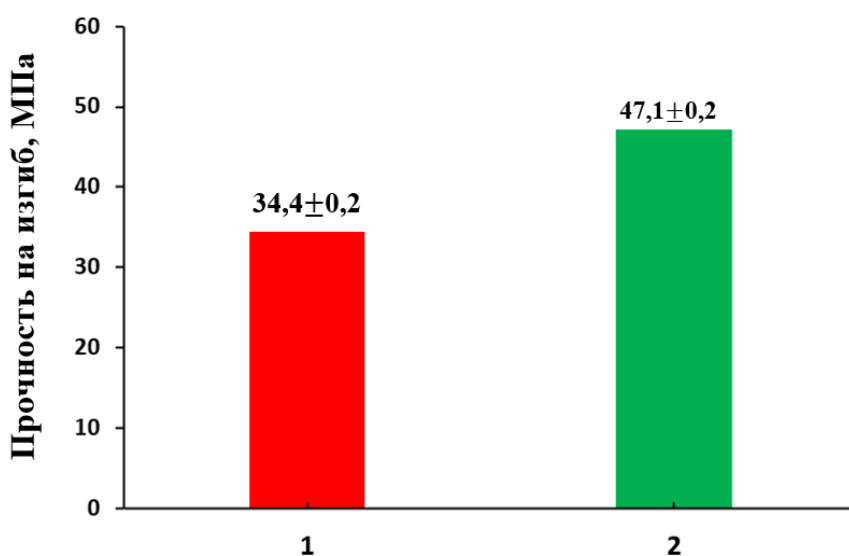


Рис. 4. Изменение прочности на изгиб образцов из чистой смолы (1) и модифицированной 0,05 масс. % МГ (2).

Из рис. 3, 4 видно, что добавление 0,05 масс. % МГ приводит к увеличению твердости в 2 раза и повышению прочности на изгиб на 36 %.

Введение МГ в фотополимерную смолу позволило существенно повысить твердость и прочность на разрыв конечного композита при крайне низкой концентрации (0,05 %), что демонстрирует эффективность использования МГ.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ № 20-53-04026.*

Список литературы

1. Comparative Studies on Polyurethane Composites Filled with Polyani-line and Graphene for DLP-Type 3D Printing/ H. Joo, S. Cho // *Polymers*, 2020, Vol. 12, no. 1, pp. 1-11.
2. Structure and Paramagnetic Properties of Graphene Nanoplatelets Prepared from Biopolymers Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis/ A. A. Vozniakovskii, A. P. Voznyakovskii, S. V. Kidalov, V. Yu. Osipov // *Journal of Structural Chemistry*, 2020, Vol. 61, no. 5, pp.826-834.

STRENGTH PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES OBTAINED BY DLP 3D PRINTING AND MODIFIED WITH FEW-LAYER GRAPHENE

ABSTRACT

A method is proposed for using few-layer graphene obtained by self-propagating high-temperature synthesis as modifying additives in photopolymer resins to improve the strength properties of polymer composite materials using DLP 3D printing.

Keywords: polymer composites; 3D printing; few-layer graphene; hardness; flexural strength.

**ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТАБИЛЬНОСТЬ
СУСПЕНЗИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
В ИНДУСТРИАЛЬНОМ МАСЛЕ**

Парфенов Александр Сергеевич
преподаватель,
ФГБОУ ВО «ИвГМА» Минздрава России,
Россия, г. Иваново

Березина Елена Владимировна
д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ИвГМА» Минздрава России,
Россия, г. Иваново

Волков Алексей Владимирович
к.т.н., доцент
ФГБОУ ВО «ИвГМА» Минздрава России,
Россия, г. Иваново

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: alsparf@gmail.com*

Alexander Parfenov
Lecturer,
IvSMA,
Ivanovo, Russia

Elena Berezina
Doctor of Technical Science, Full Professor,
IvSMA,
Ivanovo, Russia

Alexey Volkov
Ph.D. in Technical Sciences,
Associated Professor IvSMA,
Ivanovo, Russia

**Corresponding (participant) author:
E-mail: alsparf@gmail.com*

АННОТАЦИЯ

Установлено влияние концентрации углеродных нанотрубок на кинематическую вязкость и седиментационную устойчивость их суспензий в промышленных маслах И20 и И40. Проведены трибологические испытания полученных суспензий по схемам ролик-ролик, кольцо-плоскость, три пальца-плоскость.

Ключевые слова: коэффициент трения; трибология; углеродные нанотрубки; вязкость; седиментация.

Одним из способов улучшения триботехнических характеристик смазочных материалов является введение различных присадок (поверхностно-активных веществ, жирных кислот, микро- и нанопорошков различной природы, способных образовывать на поверхности деталей пленки, обладающие защитными и демпфирующими свойствами). В последние годы активно используются наноразмерные порошки различных аллотропных модификаций углерода как присадки, хорошо проявляющие себя в качестве модификаторов и обладающие хорошей экологической безопасностью [1].

Однако непосредственное введение в смазочный материал углеродных наночастиц (в частности углеродных нанотрубок) не всегда приводит к высокой эффективности работы, в том числе за счет их инертности и способности оставаться в смазочном материале, не поступая к поверхностям трения в полной концентрации. В данном случае попадание наноразмерной присадки из смазочного материала носит вероятностный характер, а, значит, для эффективной работы требуются большие массовые концентрации, что приводит к снижению экономического эффекта.

В первой части работы были исследованы жидкие смазочные материалы: это индустриальные масла И20А и И40А.

В качестве вводимых присадок углеродной природы были выбраны многостенные углеродные нанотрубки «Таунит-М» (производства ООО «НаноТех-Центр» г. Тамбов), обладающие очень высокой удельной поверхностью и модулем упругости, а также стандартно используемый графит (производства ООО «Акколаб» г. Москва), в качестве присадки-сравнения.

Была проведена оценка физико-химических характеристик суспензий, так как одним из условий эффективного использования смазочного материала в узлах трения является его соответствие определенному диапазону вязкости. Очень важным представляется исследование устойчивости суспензий, что также было сделано спектрофотометрическим методом.

Данные о вязкостных свойствах могут быть использованы для предсказания стабильности смазочного материала. Более того, измерения вязкости могут служить в качестве средства выявления внутренней структуры и регистрации технологически важных изменений этой структуры.

Реологические испытания проводились на ротационном вискозиметре Brookfield DV-2P, температура 25 °С. Скорость вращения во всех испытаниях составляла 100 RPM. В ходе эксперимента было установлено, что при введении присадки в массовой концентрации до 2,5 % происходит незначительное увеличение вязкости, которое, в большинстве случаев отличается по своему поведению от линейного закона.

Исследования седиментационной устойчивости суспензий проводились на спектрофотометре Solar SM2203, длина волны поглощения 600 нм, получение спектров поглощения производилось в кварцевых кюветах. Спектрофотометрические исследования стабильности суспензий показали высокую стабильность углеродных нанотрубок, предварительно прошедших ультразвуковую диспергацию, так, после отстаивания в течение 168 часов, оптическая плотность суспензий изменилась не более, чем на 20 %. Частицы графита, в связи со своими размерами, подверглись большей седиментации, в связи с чем оптическая плотность снизилась на 35 %.

Триботехнические испытания проводились по трем различным методикам, как стандартной на машине трения 2070 СМТ-1, так и на универсальной машине трения МТУ-01

На первом этапе была проведена оценка влияния присадки на коэффициент трения, испытания проводились по схеме кольцо-плоскость. В результате испытаний на МТУ-01 было выявлено, что введение углеродных нанотрубок приводит к незначительному увеличению коэффициента трения в связи с их жесткостью [2], в то время углерод снизил коэффициент трения в связи со своей слоистой структурой.

Испытания по схеме три пальца – плоскость позволили выявить следующую закономерность: углеродные нанотрубки способны снижать площадь пятна износа на величину до 35 % при концентрации 1,0 масс. %, в то время как ультрадисперсный графит только до 20 % при концентрации 2,0 масс. %.

Испытания суспензий по схеме ролик-ролик не показали значимого влияния исследованных нанотрубок и графита на момент трения и величину канавки износа, что может быть связано с геометрией испытаний и снижением вероятности попадания присадки в зону трения.

Таким образом, для исследованных систем с индустриальными маслами И20 и И40, модифицированных присадками углеродных нанотрубок «Таунит-М» и ультрадисперсного графита, можно сделать следующие выводы: углеродные нанотрубки обладают большей седиментационной устойчивостью по срав-

нению с широко используемым графитом. Введение углеродных нанотрубок и графита в концентрации до 2,0 масс. % не оказывают значимого трибологического влияния на вязкость промышленных масел. Углеродные трубки способны достаточно эффективно снижать величину износа в испытаниях на торцевых машинах трения, но при этом их влияние сильно снижается в случае, если попадание присадки в зону трения начинает носить вероятностный характер.

**Работа поддержана РФФИ (грант № 18-29-19150_мк).*

Список литературы

1. Analysis of tribological characteristics of prospected lubricants with carbon nanoparticles / A.A. Gvozdev, A.I. Smirnova, E.V. Berezina, A.V. Dunaev, A.G. Tkachev, N.V. Usol'tseva // Zhidk. Krist. Ikh Prakt. Ispol'z., 2018, Vol. 18, no. 1, pp. 66–72.
2. Modelling of deformation processes of carbon nanotubes / M.A. Shilov, A.I. Smirnova, D.N. Stolbov, N.V. Usol'tseva // Zhidk. Krist. Ikh Prakt. Ispol'z., 2020, Vol. 20, no. 1, pp. 85–91.

TRIBOLOGICAL PROPERTIES AND STABILITY OF CARBON NANOTUBE SUSPENSIONS IN INDUSTRIAL OIL

ABSTRACT

The influence of carbon nanotubes concentration on kinematic viscosity and sedimentation stability of their suspensions in industrial oils I20 and I40 was analyzed. Tribological tests of the suspensions were carried out according to the schemes roller-roller, ring-plane, three fingers-plane.

Keywords: friction coefficient; tribology; carbon nanotubes; viscosity.

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И НАНОУГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ БИОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ И
ФОСФАТОВ В УСЛОВИЯХ МОДЕЛИРОВАНИЯ
БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ**

Захаров Николай Алексеевич* д.ф.-м.н., гл. н. с., ИОНХ РАН, Россия, г. Москва	Nikolay Zakharov* doctor of phys.-mat. sciences, principal scientist, KIGIC RAS Moscow, Russia
Ткачев Алексей Григорьевич д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов	Aleksey Tkachev doctor of tech. sciences, professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Шелехов Евгений Владимирович с.н.с., НИТУ «МИСИС», Россия, г. Москва	Vladimir Shelekhov principal scientist, NITU "MISIS", Moscow, Russia
Алиев Али Джавадович с.н.с., ИФХЭ РАН, Россия, г. Москва	Ali Aliev candidate phys.-ch. sc., principal scientist, FIPCE RAS, Moscow, Russia
Матвеев Владимир Васильевич с.н.с., ИФХЭ РАН, Россия, г. Москва	Vladimir Matveev principal scientist, FIPCE RAS, Moscow, Russia
Киселев Михаил Романович к.ф.-м.н., с.н.с., ИФХЭ РАН, Россия, г. Москва	Michail Kisilev cand. of phys.-mat. sciences, principal scientist, KIGIC RAS Moscow, Russia
Коваль Елена Михайловна н.с., ИОНХ РАН, Россия, г. Москва	Elena Koval scientist, KIGIC RAS Moscow, Russia

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты определения макро-, микро- и нано- характеристик биогенных материалов на основе фосфатов (гидроксиапатит, ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ и его производные) и карбонатов кальция (CaCO_3 , КК), полученных в условиях биомиметического синтеза в присутствии контаминантов в виде органических соединений и нанокремнекислотных материалов, полученных с использованием методов химического, рентгенофазового (РФА), термического

(ДТГ, ДТА) анализов, колебательной (ИК, рамановской) спектроскопии, просвечивающей и сканирующей (СЭМ, ПЭМ) электронной микроскопии, ЭСХА.

Ключевые слова: биогенные материалы; биомиметический синтез; макро-, микро- и нано- характеристики.

Применение биогенных материалов на основе фосфатов (гидроксиапатит, ГА, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ и его производные) и карбонатов кальция (CaCO_3 , КК) в катализе, для мембран и медицинских имплантов, становится важной областью исследований, связанной с биомиметическим синтезом неорганических материалов с регулируемыми свойствами.

Сообщается, что направленный синтез ГА и его производных в виде порошков, керамики, композиционных материалов, позволяет моделировать свойства костной ткани млекопитающих (природного органоминерального композита (ОМК)) путем создания ОМК ГА/биополимер, ГА/наноматериалы (природные и синтетические углеродные наноматериалы), и создавать перспективные препараты для костных имплантатов с улучшенными физико-химическими и медико-биологическими характеристиками.

Обсуждаются вопросы биоминерализации и биомиметического синтеза КК – широко распространенного в природе биоминерала. В обычных условиях окружающей среды КК, как правило, состоит из кристаллов кальцита. Присутствие же в ходе образования КК различных биополимеров и наноуглеродных материалов может приводить к образованию кристаллов КК другого типа (ватерита, арагонита и др.), с иными морфологией, размерами и свойствами. С использованием методов физико-химического анализа на основе установления фундаментальных взаимосвязей: состав – условия синтеза – структура – дисперсность – свойства, показано, что органические полимеры способны контролировать рост кристалла КК в результате супрамолекулярного объединения, межфазного распознавания и направленного регулирования структурообразования.

**Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХХ РАН в области фундаментальных научных исследований.*

INFLUENCE OF ORGANIC AND NANOCARBON CONTAMINANTS ON FORMATION OF BIOGENIC CARBONATES AND PHOSPHATES IN CONDITIONS OF BIOMINERALIZATION MODELLING

ABSTRACT

Results of estimation of macro-, micro- and nano- characteristics of biogenic materials on the base of phosphates (hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$, and their derivatives) and calcium carbonates (CaCO_3 , CC), that formation in biomimetic synthesis conditions in presence of organic and nanocarbon contaminants, that was estimated with chemical, X-ray, thermal analysis, spectral methods, scanning and transmission electron spectroscopy.

Keywords: biogenic materials; biomimetic synthesis; macro-, micro- and nano-characteristics.

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Стоянова Алёна Дмитриевна*
к.т.н., старший преподаватель,
ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»,
Россия, г. Москва

Чечерина Анастасия Юрьевна
магистр 1 года,
ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»,
Россия, г. Москва

Конькова Татьяна Владимировна
д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: stad1991@muctr.ru

Alyona Stoyanova *
PhD in Technology, Senior Lecturer,
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia

Anastasia Checherina
first-year master's student,
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia

Tatiana Kon'kova
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: stad1991@muctr.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы методы извлечения ионов цветных металлов и углеродных наноматериалов из водных растворов. Эффективность процесса извлечения достигалась за счет комбинирования сорбционного и электрофлотационного методов.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы; сорбция; электрофлотация; медь; никель.

Сточные воды очистных сооружений часто содержат антропогенные микрозагрязнители, оказывающие вредное воздействие на водные экосистемы. По этой причине все больше установок оснащаются передовыми стадиями обработки, такими, как озонирование или сорбция порошкообразными углеродсодержащими материалами. При использовании порошкообразных материалов, таких, как углеродные наноматериалы (УНМ), необходимо сохранять загруженные частицы в системе и предотвращать их утечку в гидросферу.

Электрофлотационная очистка водных объектов является одним из эффективных электрохимических методов. Процесс электрофлотации заключается в

извлечении коллоидных частиц в результате их адсорбции к пузырькам газа, которые образуются за счет электролиза воды. Всплывая на поверхность раствора, пузырьки газа с частицами, образуют пенный слой [1].

В работе представлены экспериментальные данные сорбционной способности УНМ, а также результаты эффективности их извлечения из водных растворов методом электрофлотации в присутствии катионного ПАВ Катинол. Были исследованы два типа УНМ, углеродные наночешуйки (УНЧ) и углеродные нанотрубки (УНТ). УНМ были получены газофазным синтезом из метана на катализаторах (УНЧ – MgO; УНТ – 5 % Co-Mo) при температуре 900 °С с последующей отмывкой в растворе HCl (70 – 80 °С) с последующим отжигом (400 °С) в вакууме (таблица 1). Результаты сорбции Cu^{2+} , Zn^{2+} представлены в таблице 2.

Табл. 1. Основные характеристики углеродных наноматериалов.

Хар-ка	УНТ	УНЧ
$S_{уд}$, м ² /г	406	243
V_{Σ} , см ³ /г	1,201	0,604
Хим. состав	C > 90 %, O 1 – 6 %, Cl < 1 %, Co < 5 %, Mo < 1 %	C > 95 %, O 1 – 5 %, Cl < 0,5 %

Табл. 2. Зависимость сорбции ионов металлов на УНМ.

$C_{исх.}$, мг/л	Γ , мг/г			
	Cu^{2+}		Zn^{2+}	
	УНТ	УНЧ	УНТ	УНЧ
100	4	8	7	5
150	7	10	23	7
200	15	11	60	11
250	18	12	71	23
Условия эксперимента: pH=4,0, $\tau = 30$ мин, $t = 20$ °С, $C(\text{УНМ}) = 100$ мг / 40 мл электролита				

Результаты эксперимента показали, что природа сорбента практически не влияет на величину сорбции Cu^{2+} , в отличие от Zn^{2+} . Величина сорбции ионов

цинка достигает своего максимума на УНЧ – 43 мг/г и 41 мг/г, соответственно. Сорбция ионов цинка протекает более эффективно на УНТ (71 мг/г).

Было проведено исследование электрофлотационного извлечения ионов металлов и УНЧ из водных растворов в присутствии катионного ПАВ Катинол.

Табл. 3. Эффективность извлечения ионов металлов (II) и УНЧ из водного раствора сорбционным и электрофлотационным методами.

Me ²⁺	Степень извлечения α , %		
	Me ²⁺ после сорбции	Me ²⁺ после сорбции и ЭФ	УНЧ после ЭФ
Cu ²⁺	44	82	99
Zn ²⁺	53	86	97

Условия эксперимента: $C(\text{Me}^{2+}) = 10$ мг/л; $C(\text{УНЧ}) = 100$ мг/л; $C(\text{Катинол}) = 100$ мг/л; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$ мг/л; $i_v = 0,2$ А/л; pH (сорбции) 4,0; $\tau(\text{сорбции}) = 30$ мин; pH (ЭФ) 9,5; $\tau(\text{ЭФ}) = 30$ мин

Таким образом, было установлено, что электрофлотационный процесс, применяемый после сорбционного метода, позволяет повысить эффективность извлечения почти в 2 раза: степень извлечения Cu²⁺ выросла с 44 % до 82 %, а Zn²⁺ – с 53% до 86%. Электрофлотация также позволяет эффективно извлекать из водного раствора УНМ: степень извлечения УНЧ за 30 минут процесса достигала 97 – 99 %.

Список литературы

1. Gaydukova A., Kolesnikov V., Stoyanova A., Kolesnikov A. Separation of highly dispersed carbon material of OU-B grade from aqueous solutions using electroflotation technique. Separation and Purification Technology, 2020, Vol. 245, p. 116861.

APPLICATION OF PHYSICO-CHEMICAL METHODS FOR THE EXTRACTION OF NON-FERROUS METAL IONS AND CARBON NANOMATERIALS

ABSTRACT

Extraction methods of non-ferrous metal ions and carbon nanomaterials from aqueous solutions were investigated. The efficiency of the extraction process was achieved by combining sorption and electroflotation methods.

Keywords: carbon nanomaterials; sorption; electroflotation; copper; nickel.

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА
НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА**

- | | |
|---|--|
| Бабкин Александр Викторович*
к.т.н., старший научный сотрудник
Инжиниринговый центр «НМТГН»
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
ведущий научный сотрудник
АО «Гиредмет»,
Россия, г. Москва | Alexander Babkin *
Ph.D., Senior Researcher
Engineering center «NMTCP»,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Leading researcher of JSC «Giredmet»,
Moscow, Russia |
| Курносов Дмитрий Александрович
аспирант
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов | Dmitry Kurnosov
graduate student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia |
| Мкртчян Элина Сааковна
аспирант
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов | Elina Mkrtchyan
graduate student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia |
| Кузнецова Татьяна Сергеевна
инженер ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов | Tatiana Kuznetsova
engineer,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia |
| Пасько Татьяна Владимировна
к.т.н., доцент, доцент каф. ТППН
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов | Tatiana Pasko
Ph.D., Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia |
| Нескоромная Елена Анатольевна
к.т.н., старший научный сотрудник
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов
учёный секретарь АО «Гиредмет»,
АО «ВНИИХТ» Россия, г. Москва | Elena Neskoromnaya
Ph.D., Senior Researcher,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Scientific Secretary of JSC «Giredmet», JSC
«LRI of Chemical Technology» Russia, Moscow |
| Бураков Александр Евгеньевич
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов | Alexander Burakov
Ph.D., Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia |
| Буракова Ирина Владимировна
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов | Irina Burakova
Ph.D., Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia |
| Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор, зав. кафедрой ТППН
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов | Alexey Tkachev
Ph.D., professor, head of department «TTPN»,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia |
| *Автор-корреспондент (участник):
E-mail: A.V.Babkin93@yandex.ru | *Corresponding author (participant):
E-mail: A.V.Babkin93@yandex.ru |

АННОТАЦИЯ

В представленной работе на основе экспериментальных данных сформирована методика синтеза композиционного сорбционного материала на основе восстановленного оксида графена (ОГ), модифицированного полигидрохиноном. Изучены закономерности влияния режимных параметров синтеза (соотношение исходных компонентов, выход реакции по полимеру) на структурные и сорбционные свойства получаемых материалов.

Ключевые слова: оксид графена; редокс-полимеры; полигидрохинон; сорбция; тяжелые металлы.

Наряду с общеизвестными и достаточно подробно изученными редокс-полимерами (полианилин, полипиррол, лигнин, политиофен и т.д.) в последнее время растет интерес к редокс-полимерам хиноидного типа. Органические материалы, способные к окислительно-восстановительным реакциям, привлекают внимание для использования в сорбционных материалах. Уникальность подобного класса веществ проявляется в широком диапазоне редокс-потенциала, большом количестве функциональных групп, а также фиксации редокс-групп полимерной цепью [1].

Учитывая структурные и химические свойства редокс-полимеров хиноидного типа, была предложена технология модифицирования поверхности оксида графена полигидрохиноном с целью получения сорбционного материала для дальнейшего его применения при извлечении ионов тяжелых металлов из водных сред. Более подробно методика синтеза описана в работе [2].

Цель данного исследования заключалась в изучении оптимального соотношения полимерного модификатора к графеновой матрице для получения конечного материала с улучшенными сорбционными характеристиками. Для достижения этой цели были синтезированы материалы при различных соотношениях ОГ к п-бензохинону (п-БХ), а затем определены их сорбционные характеристики при извлечении ионов тяжелых металлов из водных растворов на примере ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} .

Выбранные соотношения ОГ к п-БХ и полученные результаты отражены в таблице 1. Следует отметить, что масса ОГ определялась в пересчете на массу графенового углерода, практически равную массе графита, использованного для синтеза ОГ. Для применяемых образцов оксида графена масса воздушно-сухой пленки ОГ приблизительно равна удвоенной массе графита или графенового углерода. Учитывая, что в процессе синтеза происходит практически полное восстановление ОГ до графена, для характеристики массового состава готового композита считали массовый состав по массе графенового углерода и массе привитого полигидрохинона.

Табл. 1. Соотношение исходных компонентов синтеза.

Параметр	Соотношение ОГ/п-БХ							
	1:3	1:4	1:5	1:7	1:8	1:10	1:11	1:12
$\omega_{с.в.}, \%$	3,27	3,54	3,78	4,11	4,53	5,78	5,58	5,76
$\eta_{исп.п-БХ}, \%$	68,7	59,23	52,85	49,4	47,3	54,74	51,07	47,4
$\omega_{пгх}, \%$	67,33	69,59	72,2	77,57	79	84,55	84,86	85,05
$\omega_{Графена}, \%$	32,67	30,41	27,8	22,43	21	15,45	15,14	14,95

Для определения доли сухого вещества ($\omega_{с.в.}$) материал после синтеза был высушен до неизменной массы при 110 °С. Зная массу сухого вещества и исходные массы компонентов до синтеза, можно рассчитать долю полимерного модификатора ($\omega_{пгх}$) и долю восстановленного оксида графена ($\omega_{Графена}$) в композиционной структуре, приняв во внимание отсутствие уноса графенового углерода в процессе синтеза, последовательно поделив массы полигидрохинона и графена на массу сухого вещества.

Анализ представленной зависимости (рис 1.) позволяет сделать вывод, что реакция достигает максимального выхода по полигидрохинону ($\eta_{исп.п-БХ}$) при использовании соотношений исходных компонентов 1:10, 1:11 и 1:12.

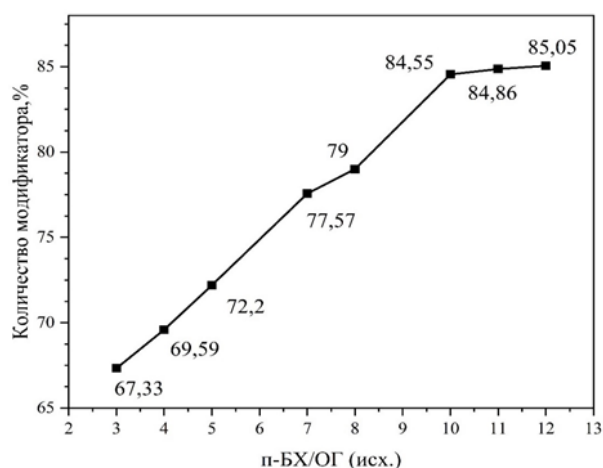


Рис. 1. Зависимость количества привитого модификатора от расхода мономера.

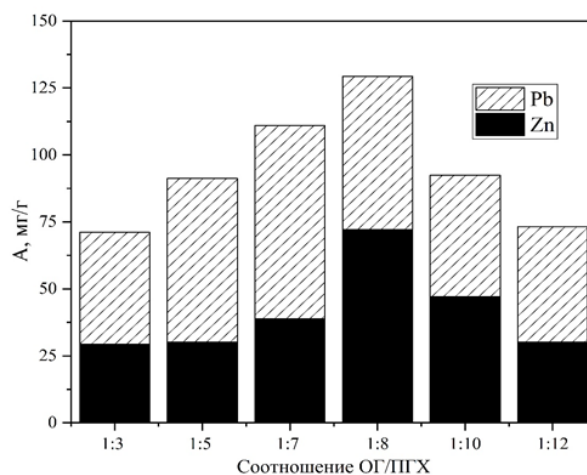


Рис. 2. Определение оптимального состава исходных компонентов синтеза.

Исследование сорбционных свойств синтезированных материалов проводилось на примере извлечения ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} из ацетатных буферных растворов.

Из полученных зависимостей следует, что оптимальным является состав материала с соотношением исходных компонентов 1:8, который показал лучшие значения сорбционной ёмкости по извлечению ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} , равные 72 мг/г и 129 мг/г соответственно при начальной концентрации раствора 100 мг/л.

В рамках данной работы были установлены оптимальные параметры синтеза (соотношение исходных компонентов) композиционного сорбционного материала, позволяющие получать продукт с высокими сорбционными характеристиками.

**Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-4249.2021.4).*

Список литературы

1. Окисление и восстановление веществ редокситами. / Т.А. Кравченко // Соросовский образовательный журнал. – 1997. - № 12, ВГУ.
2. Fast removal of samarium ions in water on highly efficient nanocomposite based graphene oxide modified with polyhydroquinone: Isotherms, kinetics,

thermodynamics and desorption / A. Imran, A.V. Babkin, I.V. Burakova, A.E. Burakov, E.A. Neskornaya, A.G. Tkachev, S. Panglisch, N. AlMasoud, T.S. Alomar // Journal of Molecular Liquids, 2021, Vol. 329, 115584.

INFLUENCE OF SYNTHESIS MODE PARAMETERS ON THE OPERATIONAL PROPERTIES OF A COMPOSITE SORPTION MATERIAL BASED ON MODIFIED GRAPHENE OXIDE

ABSTRACT

In the presented work, on the basis of experimental data, a technique for the synthesis of a composite sorption material based on reduced graphene oxide (GO) modified with polyhydroquinone is formed. The regularities of the influence of the regime parameters of synthesis (the ratio of the initial components, the yield of the reaction with respect to the polymer) on the structural and sorption properties of the obtained materials were studied.

Keywords: graphene oxide; polyhydroquinone; supercritical isopropanol; sorption; heavy metal.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ АКТИВАЦИИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

Попова Алёна Алексеевна
аспирант
Тамбовский государственный
технический университет
Россия, г. Тамбов

Шубин Игорь Николаевич
к.т.н., доцент
Тамбовский государственный
технический университет
Россия, г. Тамбов

Мишуков Евгений Дмитриевич
магистрант
Тамбовский государственный
технический университет
Россия, г. Тамбов

**Автор-корреспондент (участник):*
E-mail: alyona.popova.93@list.ru

Alena Popova
PhD student
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Igor Shubin
PhD in Engineering, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Evgeny Mishukov
master student
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

**Corresponding (participant) author:*
E-mail: alyona.popova.93@list.ru

АННОТАЦИЯ

Высокопористые углеродные материалы с высокой удельной поверхностью и большим объемом наноразмерных пор являются наиболее востребованными и перспективными материалами. Современные высокоэффективные сорбенты для жидких и газовых сред, радиоэлектроника, энергетика и нефтехимия – вот краткий перечень направлений для практического применения данных материалов. Поэтому разработка и совершенствование технологии их получения является актуальной задачей. В работе исследовано влияние температуры химической активации на характеристики получаемого углеродного материала и определены ее оптимальные значения.

Ключевые слова: нанопористый углеродный материал; активация; технологические режимы; диагностика.

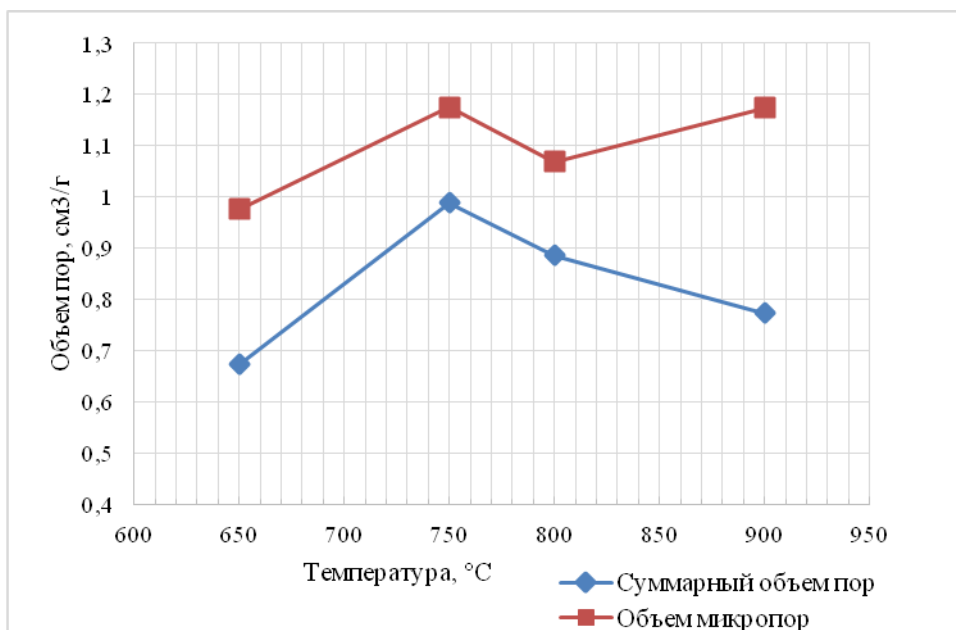
Для большинства применений в современном промышленном производстве наиболее эффективными являются высокопористые углеродные материалы, отличающиеся высоким удельным объемом пор и высокой удельной по-

верхностью. Данные материалы также характеризуются как нанопористые, поскольку основной диапазон размеров пор составляет до 50 нм, т.е. лежит в микро- и мезометровом диапазоне. Размер и объем пор определяются из изотерм адсорбции-десорбции по различным моделям, заложенным в программы современных приборов для адсорбционных измерений [1 – 4].

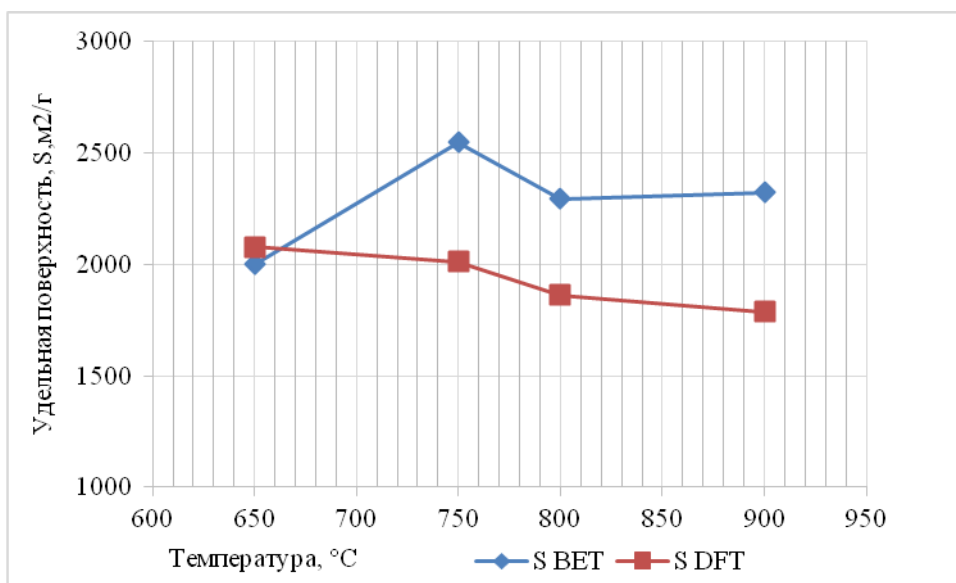
Для получения нанопористых углеродных материалов исходное углеродное сырье – карбонизат активируют различными жидко- или газофазными реагентами [5]. Меняя рецептуру карбонизата, как состав, так и процентное соотношение компонентов, а также технологические режимы активации, можно получить активированный углеродный материал с высокой удельной поверхностью и порами, приходящимися в своем большинстве на микро- или мезодиапазон размеров [6 – 8].

Авторами работы было изучено влияние одного из основных технологических режимов высокотемпературной химической активации – температуры, на характеристики, получаемого нанопористого углеродного материала. Целью исследования являлось определение оптимальных температурных режимов для получения углеродного материала с высокой удельной поверхностью и большим объемом микро- и мезопор [9 – 10].

Химическая активация реакционной смеси проводилась в лабораторном реакторе, установленном в печи, в течение 2 часов при температурах 650 °С, 750 °С, 800 °С и 900 °С при непрерывной подаче в реакционный объем инертного газа. Реакционная смесь состояла из карбонизата (исходное сырье – декстрин и оксид графена) и гидроксида калия (KOH). Диагностика характеристик, полученного активированного углеродного материала – параметры поверхности и пористости, проводилась по адсорбции азота с помощью анализатора NovaQuantachrome E1200: удельная поверхность – по многоточечному методу BET; распределение пор по размерам и удельный объем пор – по методу DFT, которые являются наиболее адекватными для исследуемых материалов (рис. 1).



а)



б)

Рис. 1. Результаты диагностики нанопористого углеродного материала: а) зависимость удельной поверхности от температуры; б) зависимость объема и распределения пор от температуры

В результате были получены нанопористые углеродные материалы со следующими характеристиками: удельная поверхность по BET 2000 – 2550 м²/г, удельная поверхность по DFT 1800 – 2100 м²/г удельный объем пор по DFT 0,97 – 1,2 см³/г, из них на микропоры ≈ 80 %. При этом можно отметить, что оптимальной температурой для протекания химической активации будет яв-

ляться 750 °С, а температурный режим является существенным фактором, определяющим параметры готового продукта. Однако, при этом, стоит также отметить, что данные характеристики активированного углеродного материала были получены при определенном исходном углеродном веществе, количестве КОН и времени процесса.

Список литературы

1. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов // Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. 518 с.
2. Synthesis of a Highly Porous Carbon Material with Magnetic Properties / S.I. Tsyganova, G.N. Bondarenko, I.V. Korol'kova et al. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2011, vol. 84, pp. 2131–2136.
3. Highly porous carbon materials for adsorbent from water hyacinth via hydrothermal carbonization / S. Chanpee, N. Suksai, N. Kaewtrakulchai et al. // AIP Conference Proceedings, 2020, vol. 2279. DOI: 10.1063/5.0025044
4. Hydrogen Storage in Carbon Nanostructures / M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, A. Quintel et al. // Journal of Alloys and Compounds, 2002, no. 330–332, pp. 654–658.
5. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. Монография / Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев // М.: Издательский дом «Спектр», 2013. 152 с.
6. Effect of temperature on chemical activation of carbon nanotubes / Jun Jie Niu, Jian Nong Wang // Solid State Sciences, 2008, vol. 10, no. 9, pp. 1189-1193.
7. Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance: Possible application in supercapacitors / Y. Volfkovich, V. Sosenkin, A. Rychagov et al. // Microporous and Mesoporous Materials, 2021, vol. 319.
8. Synthesis of Carbon Materials with Abnormally High Specific Surface Area / A.V. Melezhik, G.V. Smolsky, A.D. Zelenin et al. // Advanced Materials & Technologies, 2019, no. 2, pp. 19-24.

9. Пат. № 2620404 РФ, С01В 31/08. Способ получения мезопористого углерода / А.Г. Ткачев, А.В. Мележик, Г.В. Соломахо; Заявл. 26.01.2016; Опубл. 25.05.2017.

10. Features of Nanoporous Carbon Material Synthesis / A.A. Popova, R.E. Aliev, I.N Shubin // Advanced Materials & Technologies, 2020, no. 3, vol. 19, pp.028-032

DETERMINATION OF OPTIMAL TECHNOLOGICAL MODES OF ACTIVATION OF CARBON MATERIAL

ABSTRACT

Highly porous carbon materials with a high specific surface area and a large volume of nanosized pores are the most popular and promising materials. Modern highly efficient sorbents for liquid and gaseous media, electronics, power engineering and petrochemistry - this is a short list of directions for the practical application of these materials. Therefore, the development and improvement of the technology for their production is an urgent task. In this work, the influence of the temperature of chemical activation on the characteristics of the obtained carbon material was investigated and its optimal values were determined.

Keywords: nanoporous carbon material; activation; technological modes; diagnostics.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

*Дударев Владимир Иванович**

*д.т.н., профессор кафедры химии
и пищевой технологии
им. проф. В.В. Тутуриной,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
Россия, г. Иркутск*

Рыбарчук Ольга Владилиновна

*к.т.н., доцент кафедры физики
Иркутский национальный исследовательский
технический университет
Россия, г. Иркутск*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: vdudarev@mail.ru*

*Vladimir Dudarev**

*d.t.s., Professor of chemistry and food
technology they Professor V. V. Tuturinoj,
Irkutsk national research
technical University,
Irkutsk, Russia*

Olga Ribarchuk

*k.t.s., assistant professor of physics
Irkutsk national research
technical University
Irkutsk, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail vdudarev@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Углеродные адсорбенты для целевого извлечения благородных металлов из промышленных растворов получены наноструктурированием из природных каменных углей. Высокие значения констант скорости сорбции ионов золота из растворов имеют адсорбенты, изготовленные из коксующихся каменных углей Кузнецкого угольного бассейна.

Ключевые слова: углеродные адсорбенты; извлечение металлов из растворов.

Для целевого извлечения благородных металлов из промышленных растворов углеродные адсорбенты могут быть получены из природных каменных углей с применением технологий наноструктурирования. Типичные технологические схемы получения адсорбентов включают несколько обязательных стадий обработки исходных каменных углей: измельчение, формование, высокотемпературную карбонизацию и парогазовую активацию. Каждая стадия технологической схемы, позволяет формировать определенную структуру адсорбентов, необходимую развитость пористой структуры, создавать обширную и функционально направленную поверхность. Например, базовые физико-

химические характеристики углеродных сорбентов определяют термообработка в контролируемой среде, или карбонизация. А активация карбонизированных гранул с помощью водяного пара, двуокиси углерода или кислорода – сложный гетерогенный процесс, включающий стадии подвода реагентов к поверхности частиц, диффузию их в поры, хемосорбцию на поверхности, химические реакции, десорбцию продуктов реакции и отвод их с поверхности пор. От соотношения скоростей отдельных стадий процесса зависит распределение концентраций окислителя в объеме гранул и, следовательно, формирование поверхности и пористой структуры угля.

Изучение процессов сорбционного извлечения золота и серебра из цианистых водных растворов с помощью углеродных адсорбентов, полученных из различных видов углеродсодержащего сырья, показало, что высокие значения констант скорости сорбции ионов золота из растворов имеют адсорбенты, полученные из коксующихся каменных углей. Обращает на себя внимание использование в качестве сырья каменных углей Кузнецкого угольного бассейна, особенно технологической марки К, дающих наилучшие по характеристикам углеродные адсорбенты.

Табл. 1. Сравнительные результаты кинетики адсорбции цианистых ионов металлов из модельных растворов ($[Au] = 5,5$ мг/г, $[Ag] = 16$ мг/г, $[Zn] = 9,5$ мг/г; $[Cu] = 30$ мг/г, $[CaO] = 0,02$ %, $V = 700$ мл, $m = 2$ г)

Образец	Время адсорбции, ч											
	4				8				12			
	Au	Ag	Zn	Cu	Au	Ag	Zn	Cu	Au	Ag	Zn	Cu
1К	0,8	9,0	9,0	27,5	0,2	4,5	9,0	27,5	0,04	2,3	9,0	27,5
2К	0,75	9,0	9,0	27,5	0,2	4,5	9,0	27,5	0,04	2,1	9,0	27,5
3Д	0,8	11,0	9,0	27,5	0,45	7,5	9,0	27,5	0,25	5,5	8,0	27,5
1А	0,7	1,0	9,0	30,0	0,2	4,5	9,0	27,5	0,10	2,8	7,5	27,5
7А	0,9	9,0	9,0	27,5	0,2	4,5	9,0	27,5	0,03	2,0	9,0	27,5
ИГИ	1,1	9,0	9,0	27,5	0,7	8,0	9,0	27,5	0,45	7,5	9,0	27,5
GW612	0,9	9,0	9,0	30,0	0,2	4,5	9,0	27,5	0,10	3,1	9,0	27,5
АМ-2Б	0,65	2,5	2,2	17,5	0,04	1,2	следы	2,0	0,01	0,4	следы	0,6

К-коксующиеся угли; Д-длиннопламенные угли; А-антрациты; ИГИ-адсорбент Института горючих ископаемых; GW612 – Футакура, Япония; АМ-2Б-анионит

Заметна селективность извлечения цианидов золота и серебра даже в присутствии значительных преобладающих количеств ионов меди и цинка. Все представленные образцы по селективности превосходят промышленный анионит АМ-2Б, применяемый на фабриках страны для адсорбционного извлечения благородных металлов.

В целом, можно заключить, что углеродные адсорбенты, полученные из природных каменных углей, отличаются селективностью по извлечению золота по сравнению с ионообменными смолами. Вероятно, избирательность адсорбции ионов благородных металлов определяется природой поверхности углеродного адсорбента и специфическим набором поверхностных соединений. Конкретная направленность избирательности адсорбции направлена на ионы способные к образованию прочных координационных соединений и имеющих сравнительно высокие значения окислительно-восстановительных потенциалов.

MAKING CARBON ADSORBENTS TO EXTRACT PRECIOUS METALS FROM SOLUTIONS

ABSTRACT

Carbon adsorbents for target extraction of precious metals from industrial solutions are derived from natural coals. The high values of the constant of the speed of sorbation of gold ions from solutions have adsorbents derived from coking coal in the Kuznetska coal basin.

Keywords: carbon adsorbents; extracting metal solutions.

МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И СШИВОК

Ульянов Александр Николаевич*
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Сулова Евгения Викторовна
к.х.н., старший научный сотрудник,
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Маслаков Константин Игоревич
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Максимов Сергей Владимирович,
к.ф.-м.н., ведущий инженер,
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Савилов Сергей Вячеславович
д.х.н., заведующий лабораторией,
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: a-ulyanov52@yandex.ru

Alexander Ulyanov*
PhD in Physics, Senior Researcher,
Lomonosov Moscow State University
Moscow, Russia

Evgeniya Suslova
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Konstantin Maslakov
PhD in Physics, Senior Researcher,
Lomonosov Moscow State University
Moscow, Russia

Serguei Maksimov
PhD in Physics, Leading Engineer,
Lomonosov Moscow State University
Moscow, Russia

Serguei Savilov
DScChem, Head of Laboratory,
Lomonosov Moscow State University
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: a-ulyanov52@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы углеродные нанотрубки (УНТ), полученные пиролитическим разложением гексана и консолидированные методом искрового плазменного спекания с последующим окислением. Проведено сравнение свойств УНТ и сшитых УНТ. Для характеристики материалов использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) и просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) высокого разрешения. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при различных температурах изучена серия образцов УНТ и сшивок, что позволило определить различие в электронных свойствах указанных материалов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки и сшивки; просвечивающая электронная микроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; электронный парамагнитный резонанс.

УНТ синтезировали пиролизическим разложением гексана при 750 °С в присутствии катализатора Со/Мо-МgО. Полученный материал кипятили с обратным холодильником в растворе соляной кислоты в течение 8 ч, после чего промывали дистиллированной водой и сушили при 130 °С в течение 12 ч. Примесь аморфного углерода удаляли отжигом на воздухе при 400 °С в течение 4 ч.

Ковалентно сшитые УНТ получали при гидролизе 3-аминопропилтриэтоксисилана в присутствии окисленных УНТ (рис. 1). Спекание осуществляли в установке искрового плазменного спекания (ИПС) в течение 5 мин при 1100 °С и аксиальном давлении 30 МПа со скоростью нагрева 100 °С/мин [1, 2].

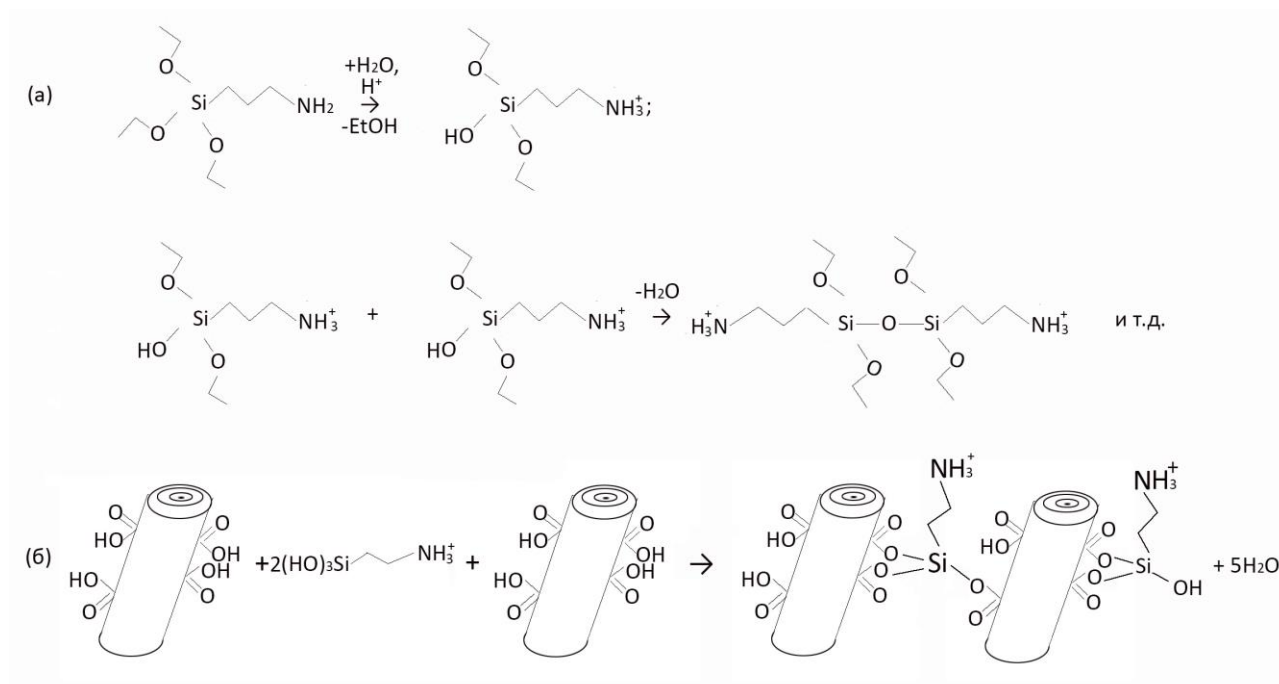


Рис. 1. Схема (а) гидролиза 3-аминопропилтриэтоксисилана с (б) одновременным образованием ковалентных связей между окисленными УНТ.

Синтезированные УНТ, согласно данным ПЭМ, содержали 10 – 15 углеродных слоев, параллельных центральному каналу (рис. 2, а). После ИПС тубу-

лярная структура, а также макродефекты сохранялись (рис. 2, б). Окисление УНТ привело к разрушению верхних слоев УНТ, причем степень повреждения увеличивалась с увеличением времени окисления (рис. 2, в – д).

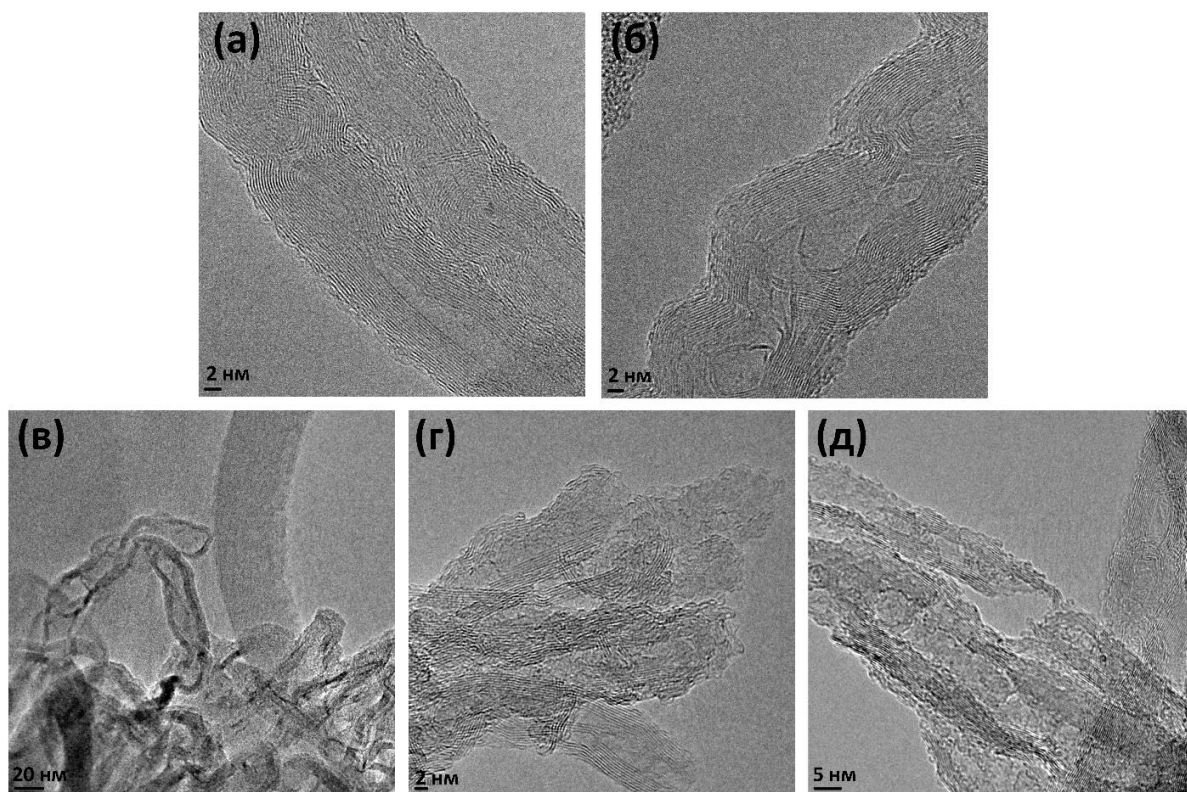


Рис. 2. ПЭМ изображения УНТ образцов.

По данным РФЭС содержание кислорода составляло 1,0 ат. % в исходных УНТ и 0,1 ат. % в трубках, подвергнутых ИПС и увеличилось до 11,3 и 14,9 ат. % после окисления продолжительностью 3 и 6 ч. При увеличении времени окисления увеличивалось не только содержание кислорода в трубках, но и изменялось соотношение доли компонент и кислорода и углерода.

Исходные УНТ и образцы, подвергнутые ИПС, содержащие малое количество кислорода, не показали парамагнитного отклика. ЭПР спектры окисленных образцов УНТ показывают сильный парамагнитный отклик (рис. 3). Это означает, что парамагнитные центры в последних образцах сформировались на основе неспаренных электронов, введенных процессом окисления. Интенсивность линий спектров ЭПР, их ширина и g-фактор зависят от температуры, в составе линий выделяется две компоненты: узкая и широкая. Различные g-

факторы узких и широких линий отражают различное окружение парамагнитных центров, приписываемых этим линиям. Интенсивность и g-фактор уменьшаются с температурой, а ширина линий изменяется немонотонно. Количество парамагнитных центров, связанных с широкими и с узкими линиями, уменьшается с температурой, и отнесение этих линий к локализованным и/или делокализованным электронам обсуждается в связи механизмом проводимости.

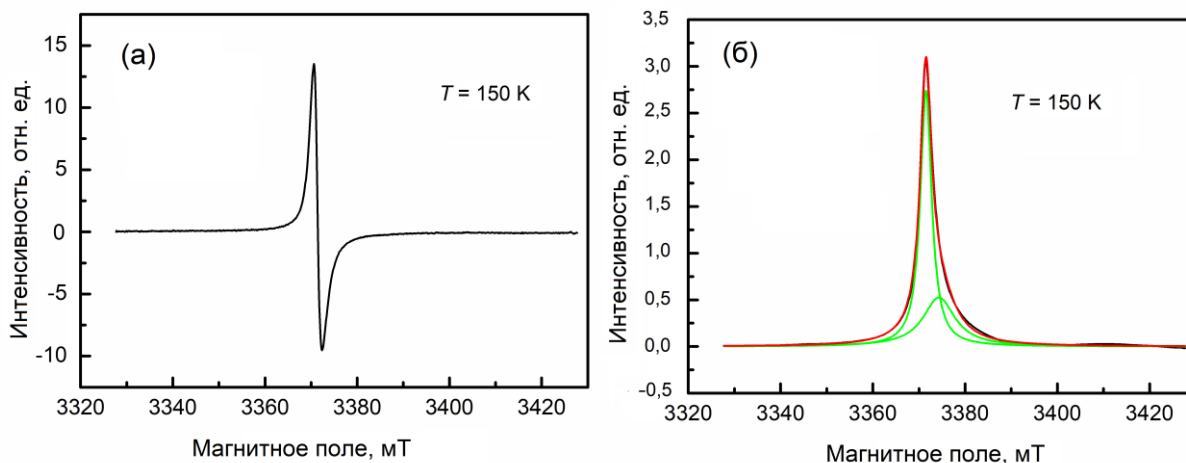


Рис. 3. ЭПР спектры, полученные при 150 К, образца УНТ, подвергнутого индукционному плазменному спеканию и окисленному 6 часов: (а) исходный экспериментальный спектр (производная от спектров поглощения) и (б) спектр поглощения.

Отметим также следующее. По результатам ЭПР исследований количество неспаренных электронов в шшивках существенно меньше, чем в трубках, неспаренные электроны в шшивках появляются уже до окисления. Ширина ЭПР линий в шшивках меньше, чем в трубках, что указывает на различную величину дисперсии неспаренных электронов в указанных материалах.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект RSF-№ 21-43-00023).*

Список литературы

1. Conversion of Secondary C3-C4 Aliphatic Alcohols on Carbon Nanotubes Consolidated by Spark Plasma Sintering / S. Savilov, E. Suslova, V. Epishev,

E. Tveritina, Y. Zhitnev, A. Ulyanov, K. Maslakov, O. Isaikina // *Nanomaterials*, 2021, Vol. 11. P. 352.

2. Особенности газофазного окисления продуктов искрового плазменного спекания ковалентно сшитых углеродных нанотрубок / Е. Сулова, В. Епишев, С. Максимов, К. Маслаков, О. Исайкина, С. Савилов // *Журнал физической химии*. – 2021. – Т. 95. № 7, С. 1068-1077.

MORPHOLOGY AND ELECTRONIC PROPERTIES CARBON NANOTUBES AND LINKS

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) obtained by pyrolytic decomposition of hexane and consolidated by spark plasma sintering with subsequent oxidation have been investigated. The properties of CNTs and crosslinked CNTs are compared. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and high-resolution transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the materials. A series of CNT samples and crosslinks were studied by the method of electron paramagnetic resonance (EPR) at different temperatures, which made it possible to determine the difference in the electronic properties of these materials.

Keywords: carbon nanotubes and crosslinks; transmission electron microscopy; X-ray photoelectron spectroscopy; electron paramagnetic resonance.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК КОМПОНЕНТА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пушина Екатерина Александровна*

Младший научный сотрудник,
ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва, г. Троицк

Мордкович Владимир Зальманович
Д.х.н., заведующий отделом НХТуНМ,
ФГБНУ ТИСНУМ,

Россия, г. Москва, г. Троицк

Караева Аида Разимовна

Ведущий научный сотрудник,
ФГБНУ ТИСНУМ,

Россия, г. Москва, г. Троицк

Казеннов Никита Владимирович

Старший научный сотрудник,
ФГБНУ ТИСНУМ,

Россия, г. Москва, г. Троицк

Урванов Сергей Алексеевич

Старший научный сотрудник,
ФГБНУ ТИСНУМ,

Россия, г. Москва, г. Троицк

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: katyazhu@tisnum.ru

Ekaterina Pushina*

Junior research scientist,
FSBI TISNCM,
Moscow, Troitsk, Russia,

Vladimir Mordkovich
PhD, Professor,

Head of Department of new chemical
technologies and nanomaterials,

FSBI TISNCM,

Moscow, Troitsk, Russia,

Aida Karaeva

Leader research scientist,

FSBI TISNCM,

Moscow, Troitsk, Russia

Nikita Kazennov

Senior research scientist ,

FSBI TISNCM,

Moscow, Troitsk, Russia

Sergei Urvanov

Senior research scientist ,

FSBI TISNCM,

Moscow, Troitsk, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: katyazhu@tisnum.ru

АННОТАЦИЯ

Комплексный термический анализ (КТА) представлен как инструмент исследования термической устойчивости УНТ, волокон и композитов на их основе. Установлено, что остаточное железо в УНТ является катализатором окисления УНТ. Показано, что КТА применим для оценки качества покрытия УВ защитным слоем Al_2O_3 и степени покрытия его поверхности УНТ. Разработана методика нанесения C_{60} на поверхность УНТ. Применение методов РФЭС, ПЭМ и КРС позволяет установить полимеризацию C_{60} и оценить качество его закрепления на УНТ. Введение УНТ в силикон и полиуретан повышает термическую устойчивость полимеров.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; термическая устойчивость; композиционный материал; фуллерен, углеродное волокно.

В связи с недавним появлением длинных малостенных УНТ как нового класса углеродных наноматериалов представляется важным исследовать термическую устойчивость таких УНТ, а также их ближайшего по важности для КМ аналога: гибридного волокна УВ+УНТ, представляющего собой филаменты УВ, покрытые защитным слоем оксида алюминия с привитыми к поверхности защитного слоя УНТ. Были синтезированы УНТ аэрозольным методом из предельных одноатомных спиртов с применением ферроцена и тиофена в качестве катализатора и промотора. Термический анализ (ТА) показал, что процесс высокотемпературного окисления почти всех образцов проходит в два этапа. На рис. 1 представлены типичные кривые термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) УНТ, полученных из этанола.

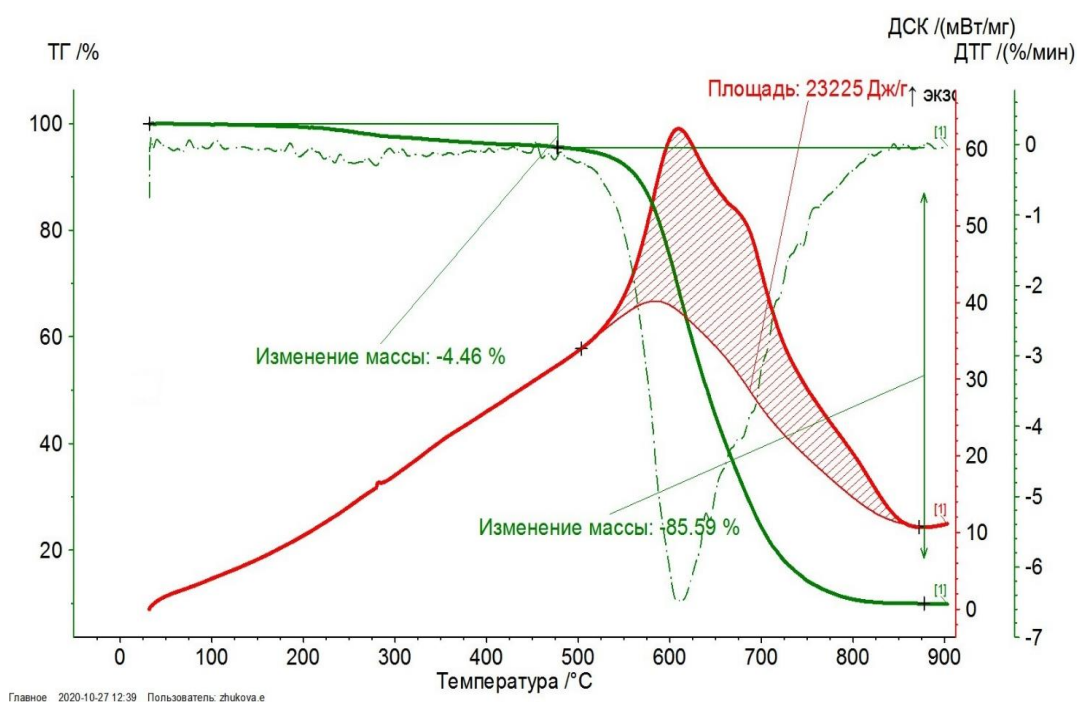


Рис. 1. Результаты ТА образцов УНТ, полученных из этанола в окислительной атмосфере (синтетический воздух – 50 мл/мин, гелий – 20 мл/мин): ТГ кривая (зеленый), ДТГ кривая (зеленый пунктир) и ДСК-кривая (красный).

Первая ступень потери массы находится в диапазоне 220 – 450 °C (рис. 1) и связана с окислением органических соединений, на нее приходится в среднем 5 – 7 масс. %, она сопровождается небольшим экзо-эффектом на кривой ДСК. Вто-

рая ступень находится в диапазоне 450 – 790 °С. Как видно на кривых ДСК и ДТГ, наблюдается суперпозиция эффектов в этой области температур. Разложение пиков на компоненты в диапазоне 450 – 800 °С позволило предположить, что УНТ содержат компоненты двух типов: менее 50 масс. % компонента 1 и чуть более 50 масс. % компонента 2. Результаты просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии показали, что образцы представляют собой смесь пучков длинных сплетенных между собой УНТ и нетрубчатого углеродного материала (НУМ).

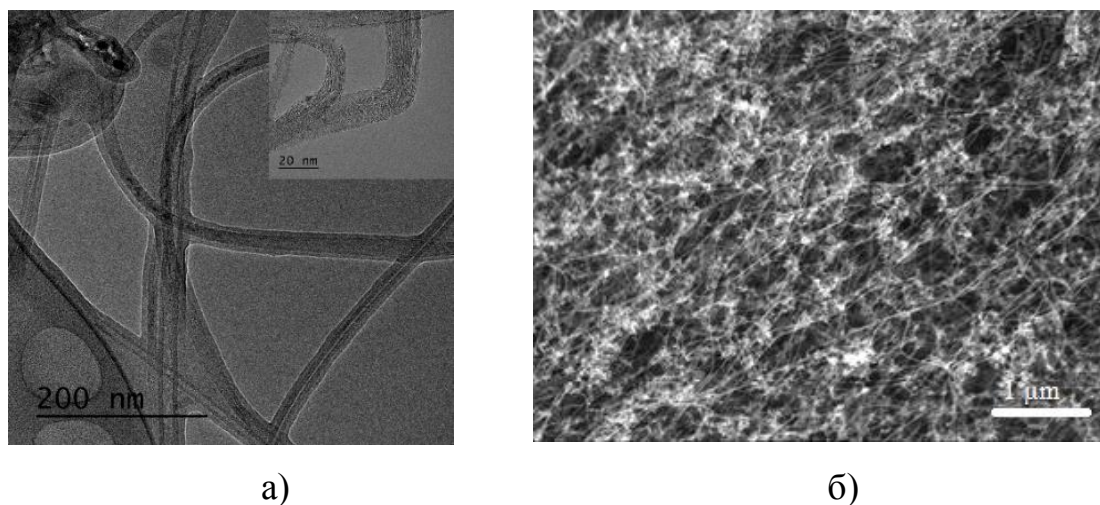


Рис. 2. УНТ, полученные из этанола: а) ПЭМ-изображение, б) РЭМ-изображение.

Внешний диаметр пучков УНТ, полученных из этанола, составляет 7 – 20 нм, длина около 100 мкм. В образце присутствует большое количество НУМ, что согласуется с данными ТА. Содержание железа в УНТ, полученных из метанола, этанола, пропанола, бутанола, изопропанола, изоамилового спирта, определенное методом ТГА, коррелирует с температурой начала их окисления. Установлено, что содержащееся в УНТ остаточное железо является катализатором окисления УНТ кислородом воздуха, снижение содержания железа приводит к повышению устойчивости УНТ к окислению. Были проведены эксперименты по окислению УНТ, полученных из этанола, в приборе термического анализа с одновременным анализом выделяющихся газов (АВГ) методом квадрупольной масс-спектрометрии. Определение начала окисления методом масс-

спектрометрии заключалось в обнаружении пиков с массовым числом m/z 44, которое соответствует выделению CO_2 . Согласно результатам исследования, время транспорта выделяющегося вещества от ячейки до датчика масс-спектрометра слишком велико для определения температуры начала окисления с помощью АВГ в выбранных условиях. Экстраполяция кривой ДТГ на нулевую скорость является более корректной. Получены гибридные волокна УВ+УНТ посредством синтеза УНТ на поверхности углеродных волокон (УВ) методом CVD на лабораторной установке с проточным кварцевым CVD – реактором. по методике, заключающейся в предварительной обработке поверхности УВ; покрытии УВ защитным слоем оксида алюминия; нанесении катализатора; синтезе УНТ на поверхности УВ. Оборудование термического анализа использовано как инструмент для определения качества покрытия УВ углеродными нанотрубками и защитным слоем из Al_2O_3 . Образцы нагревали до $450\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха, проводили изотермическую выдержку при $450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа. Исследования методом ТГА и электронной микроскопии показало, что не покрытое защитным слоем УВ довольно быстро окисляется, теряет около 19 % своей массы. В случае, когда УВ покрыто защитным слоем не полностью, оно также достаточно быстро окисляется за счет тонкого и неравномерного слоя Al_2O_3 , который слабо препятствует диффузии кислорода. В случае, когда УВ покрыто равномерным защитным слоем Al_2O_3 , оно практически не теряет в своей массе. Были получены покрытия из фуллерена C_{60} на поверхности УНТ. Пропитанные фуллереном УНТ подвергали обработке ультрафиолетовым излучением при мощности ультрафиолетового источника облучения 48 Вт, удельная доза облучения составляла 6 – 12 Дж/мм². Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало изменения в спектрах $\text{C}1s$ в облученных образцах УНТ+ C_{60} в сравнении со спектрами исходных компонент. Оно заключалось в изменении соотношения площади основного пика к площади сателлита, что сможет свидетельствовать об изменении характера связи в сторону увеличения доли sp^3 связей. Сравнительный анализ ПЭМ изображений исходного образца УНТ и необлученного образца УНТ+ C_{60} показал, что

поверхность УНТ покрыта рыхлым слоем фуллеренов C_{60} . После облучения на поверхности образца УНТ+ C_{60} появляется сплошное покрытие толщиной 2 – 5 нм, что может свидетельствовать о полимеризации кластеров фуллерена C_{60} . Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) удалось обнаружить фуллерен в образцах УНТ, модифицированных C_{60} , но этот метод не позволил однозначно идентифицировать факт полимеризации фуллеренов. Исследования методом ТГА показали, что нет различия в окислении облученных и необлученных образцов. Это представляется логичным, так как, согласно литературным данным, при температуре 240 °С начинается деполимеризация фуллерена. Были изготовлены образцы композиционных материалов (КМ) на основе эпоксидной смолы, силиконового каучука и полиуретана. В качестве наполнителей были использованы УНТ в свободном виде и гибридные волокна УВ+УНТ. КМ исследованы методом ТА с целью определения влияния УНТ на термическую устойчивость полимеров. Исследование показало, что введение УНТ в силикон и полиуретан повышает термическую устойчивость полимеров.

THERMAL STABILITY OF CARBON NANOTUBES AS A COMPONENT OF COMPOSITES

ABSTRACT

The complex thermal analysis is presented as a tool for investigation of thermal stability of CNTs. It was found that the residual iron contained in CNTs is a catalyst of the CNTs oxidation. Thermal analysis is appropriate to evaluate the quality of Al_2O_3 coating and degree of CNTs coating of carbon fiber. The method of C_{60} coating of CNTs was developed. The application of XPS, TEM, and Raman spectroscopy allows to establish the polymerization of C_{60} and evaluate its fixation on the CNT surface. The introduction of CNTs into silicone and polyurethane increases the thermal stability of polymers.

Keywords: carbon nanotubes; thermal stability; composite; fullerene; carbon fiber.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Герасимова Алёна Владимировна*

ассистент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Дьячкова Татьяна Петровна

д.х.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Мележик Александр Васильевич

к.х.н., старший научный сотрудник,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Меметов Нариман Рустемович

к.т.н., заведующий кафедрой
«Инжиниринг нанотехнологий»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Чапаксов Николай Андреевич

аспирант, инженер
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru

Alena Gerasimova

Assistant,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Tatiana Dyachkova

Doctor of Chem. Sciences, Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Alexander Melezhik

Ph.D in Chemistry, Senior Researcher,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Nariman Memetov

Ph.D., Head of the department
"Engineering of nanotechnologies",
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Nikolay Chapaksov

graduate student, engineer,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Доказана возможность применения фенолформальдегидной смолы (ФФС) и аминокумулена (АК) для стабилизации водных дисперсий графеновых нанопластинок (ГНП) с концентрациями 7,5 г/л и 10 г/л соответственно, сохраняющих агрегативную устойчивость в течение 6 месяцев. ФФС использована для перевода модифицированных полигидрохиноном ГНП в жидкие среды с концентрацией до 30 г/л. АК показал высокую эффективность в качестве диспергатора при жидкофазной механической эксфолиации графита.

Ключевые слова: графен; графеновые нанопластины; полигидрохинон; фенолформальдегидная смола; аминокумулен; дисперсия.

Графеновые нанопластины, получаемые различными методами, представляют собой углеродные наноструктуры, состоящие из небольшого числа графе-

новых слоев и демонстрирующие ряд уникальных свойств, отличных от обычного графита и присущих монослойному графену [1]. Как и другие углеродные наноматериалы, ГНП склоны образовывать агломераты за счет сил Ван-дер-Вальса, что препятствует достижению необходимых эффектов при использовании их в составе композитов. Как показывает практика, удобнее всего вводить ГНП в полимеры в виде заранее приготовленных дисперсий в различных растворителях. При этом чаще всего используют различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) и ультразвуковую обработку.

Например, стабильные дисперсии ГНП в органическом растворителе были получены с использованием уксусной кислоты и катионного ПАВ цетилтриаммонийбромида [2]. Водные растворы ГНП с концентрацией до 0,3 мг/мл удалось стабилизировать за счет применения холата натрия и долговременной ультразвуковой обработки при низкой мощности [3]. Часто для получения устойчивых дисперсий ГНП в качестве стабилизаторов используются реагенты, не относящиеся к ПАВ, такие как карминовая [4] и фосфорная кислота [5], растворы хлорида и йодида натрия [6, 7]. Однако все эти вещества не позволяют обеспечить достаточную агрегативную и седиментационную устойчивость высококонцентрированных дисперсий ГНП.

В наших предыдущих исследованиях [8, 9] показано, что ФФС и АК эффективно стабилизируют углеродные нанотрубки в щелочных и кислых средах. Целью настоящей работы являлась апробация АК и ФФС в качестве стабилизаторов концентрированных водных дисперсий ГНП.

В качестве исходных материалов использовались: расширенное соединение графита, ФФС марки «Фенотам GR-326», АК, полученный в результате полимеризации гексаметилентетрамина [9] и дистиллированная вода. Ультразвуковую обработку растворов проводили на лабораторной ультразвуковой установке ИЛ-10, согласно методике [10].

В результате были получены водные дисперсии ГНП, максимальная концентрация которых составила 7,5 г/л с использованием ФФС, и 10 г/л с исполь-

зованием АК. Агрегативная устойчивость полученных систем сохранялась на протяжении более 6 месяцев.

Кроме того, была доказана эффективность использования АК в качестве диспергатора для получения ГНП при жидкофазной эксфолиации природного графита. При этом было показано, что увеличение продолжительности ультразвуковой обработки приводит к увеличению эффективного коэффициента светопоглощения, что указывает на образование стабильных дисперсий ГНП. Электронные изображения полученных ГНП представлены на рис. 1. В аналогичных условиях в присутствии традиционно применяемого диспергатора ОП-7 происходит агрегация графеновых частиц практически сразу после отключения ультразвуковой установки.

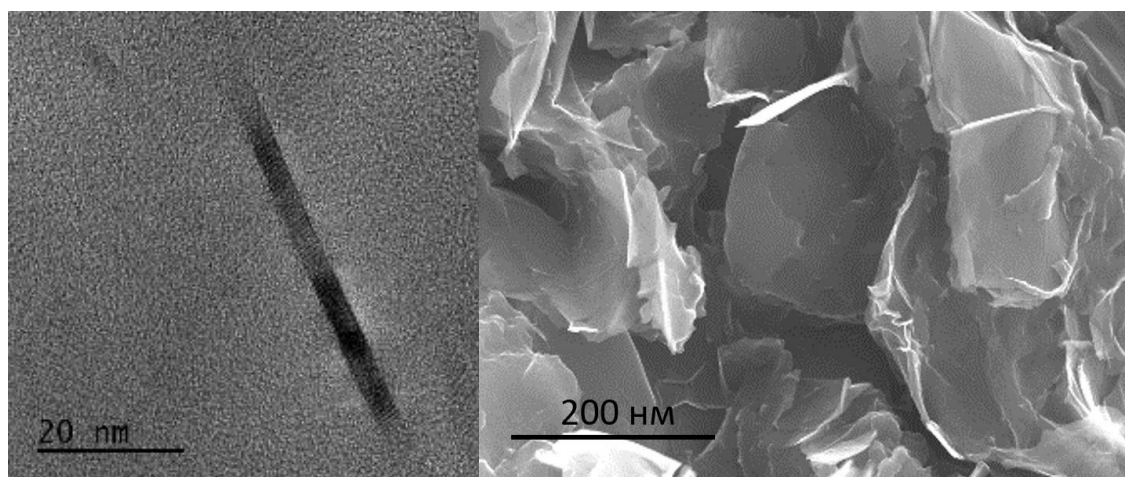


Рис. 1. ПЭМ- и СЭМ-изображения ГНП, полученных жидкофазной эксфолиацией природного графита в присутствии АК.

ФФС позволила перевести в растворимую форму композитные частицы, полученные посредством модифицирования ГНП полигидрохиноном. Содержание ГНП в полученной системе составило 30 г/л. Это максимальное значение концентрации ГНП в стабильной дисперсии известное на сегодняшний день.

Список литературы

1. Graphene based materials: Past, present and future / V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal // *Progress in Materials Science*, 2011, Vol. 56, no. 8, pp. 1178-1271.
2. Surfactants with aromatic headgroups for optimizing properties of graphene/natural rubber latex composites (NRL): Surfactants with aromatic amine polar heads / T. Ardyani, A. Mohamed, S. A. Bakar, M. Sagisaka, Y. Umetsu, M. H. Mamat, M. K. Ahmade, H.P.S. A. Khalil, S. King, S. E. Rogers, J. Eastoe // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, Vol. 454, pp. 184-194.
3. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions / M. Lotya, P.J. King, U. Khan, S. De, J.N. Coleman // *ACS Nano*, 2010, Vol. 4, pp. 3155-3162.
4. Scalable method for the reductive dissolution, purification, and separation of single-walled carbon nanotubes / S. Fogden, C. A. Howard, R. K. Heenan, N. T. Skipper and M. S. P. Shaffer // *ACS Nano*, 2012, Vol. 6, no.1, pp. 54–62.
5. Получение графенсодержащих суспензий диспергированием в водных растворах ПАВ / В.Б. Кульметьева, А.А. Поносова // *Современные проблемы науки и образования*. – 2015. – № 2-2. – С.166-171.
6. Stable aqueous colloidal solutions of intact surfactant-free graphene nanoribbons and related graphitic nanostructures / A. M. Dimiev, A. Gizzatov, L. J. Wilson and J. M. Tour // *Chem. Commun*, 2013, Vol. 49, no. 26, pp. 2613–2615.
7. Molecular mechanisms of salt effects on carbon nanotube dispersions in anorganic solvent (N-methyl-2-pyrrolidone) / A. I. Frolov, R. N. Arif, M. Kolar, A. O. Romanova, M. V. Fedorov, A. G. Rozhin // *Chem. Sci*, 2012, Vol.3, no. 2, pp. 541–548.
8. New Way of Developing Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes and Graphene Nanoplatelets / E. Burakova, A. Melezhyk, A. Gerasimova, E. Galunin, N. Memetov, A. Tkachev // *Nanopages*, 2016, Vol. 11, pp. 1-11.
9. Polycondensation of hexamethylenetetramine in anhydrous acid media as a new approach to carbyne-like materials and its applications as dispersant of car-

bon materials / J. Iniesta, A. Gerasimova, O. Alyokhina, L. G. Cruz, A. Melezhik, A. Tkachev // C - the journal of carbon research, 2019, Vol. 5, no.54, pp. 1-12.

10. Получение устойчивых дисперсий графеновых нанопластинок / Е.А. Буракова, А.В. Герасимова, А.В. Мележик // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. – 2018. – Т.24. – № 4. – С. 196 – 204.

RECEIVING HIGHLY CONCENTRATED DISPERSIONS BASED ON GRAPHENE

ABSTRACT

The possibility of using phenol-formaldehyde resin (PFR) and aminocumulene (AC) to stabilize aqueous dispersions of graphene nanoplates (GNP) with concentrations of 7.5 g/l and 10 g/l, respectively, maintaining aggregate stability for 6 months has been proven. PFR is used to convert GNP modified with polyhydroquinone into liquid media with a concentration of up to 30 g/l. AC showed high efficiency as a dispersant in liquid-phase mechanical exfoliation of graphite.

Keywords: graphene; graphene nanoplates; phenol-formaldehyde resin, aminocumulene, dispersion.

ОБ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ И СВОЙСТВАХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ХРОМ-ОКСИД ГРАФЕНА

Целуйкин Виталий Николаевич*

*д.т.н., профессор,
Энгельсский технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский
государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Энгельс*

Джумиева Асель Сериковна
аспирант,

*ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет
имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Саратов*

Яковлев Андрей Васильевич

*д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет
имени Гагарина Ю.А.»,
Россия, г. Саратов*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: tseluikin@mail.ru*

Vitaly Tseluikin*

*DScTechn, Full Professor,
Engels Technological Institute (Branch) of Yuri
Gagarin Saratov State Technical University
Engels, Russia*

Asel Dzhumieva

*Post graduate student
Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia*

Andrey Yakovlev

*DScTechn, Full Professor,
Yuri Gagarin Saratov State Technical University
Saratov, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: tseluikin@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе сплава никель–хром, модифицированные многослойным оксидом графена (ОГ). В потенциодинамическом и гальваностатическом режимах изучен процесс электроосаждения данных покрытий. Методами сканирующей электронной микроскопии и лазерного микроспектрального анализа исследованы структура и состав КЭП никель-хром-ОГ. Установлено, что включение частиц ОГ в состав электролитических покрытий сплавом никель-хром приводит к возрастанию их микротвердости.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия; сплав никель-хром; оксид графена; структура; микротвердость.

Осаждение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является надежным и экономически обоснованным методом модификации металлических поверхностей [1 – 3]. Среди КЭП широко распространены покрытия на основе никеля и его сплавов, что обусловлено способностью никеля формировать электролитические осадки с дисперсными частицами разной природы, обладающие хорошей адгезией к основе [3]. Электрохимическое осаждение сплавов – один из частных случаев протекания параллельных электродных реакций при их значительном взаимном влиянии. Получение покрытий сплавами является более сложным процессом по сравнению с катодным осаждением индивидуальных металлов. Однако, электролитические сплавы, как правило, обладают лучшими эксплуатационными характеристиками, чем их отдельные компоненты. В частности, сплавы никель–хром, которые используют в качестве твердых и износостойких покрытий.

Эксплуатационные характеристики КЭП в значительной степени определяются природой дисперсной фазы [3]. В настоящее время активно исследуются композиционные покрытия, модифицированные различными углеродными материалами. Отдельный интерес в качестве дисперсных фаз, используемых при получении КЭП, представляют графит и его производные, в частности, оксид графена.

Цель настоящей работы – получить КЭП никель-хром-ОГ, исследовать процесс их электроосаждения, структуру и физико-механические свойства данных покрытий.

Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава никель-хром и композиционных покрытий на его основе показывают, что введение оксида графена в электролит сплавообразования облегчает катодный процесс. Сплав никель-хром в присутствии дисперсных частиц выделяется на катоде при менее отрицательных значениях потенциалов, т.е. процесс протекает с деполяризацией. Токи электроосаждения КЭП никель-хром-ОГ увеличиваются по сравнению с покрытиями чистым сплавом, и это свидетельствует о возрастании скорости катодного процесса. При осаждении сплава никель-хром в галь-

ваностатическом режиме также наблюдается сдвиг потенциалов в положительную сторону при введении в объем электролита дисперсной фазы ОГ, что подтверждает результаты потенциодинамических исследований. В отличие от гальваностатической кривой композиционного покрытия, на кривой чистого сплава в начальный момент времени наблюдаются выраженные скачки потенциала. Это можно объяснить тем, что в отсутствие дисперсии ОГ при включении тока необходимы большие затраты энергии на образование зародышей металла.

Исследование оксида графена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что он обладает слоистой структурой с развитой поверхностью. На частицах ОГ может происходить адсорбция катионов из раствора электролита, что приводит к формированию положительного заряда дисперсной фазы. Поэтому перенос ОГ к катоду происходит, вероятно, не только вследствие конвекции, но также под действием электрофоретических сил. Катионы, адсорбированные на частицах ОГ, участвуют в их «мостиковом» связывании с электродной поверхностью. Данное связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между оксидом графена и катодом, усиливая адгезию.

СЭМ-изображения изученных покрытий показывают, что при переходе от чистого сплава никель-хром к КЭП никель-хром-ОГ заметно изменяется микротопография поверхности. Композиционное покрытие обладает упорядоченной мелкозернистой структурой по сравнению с чистым сплавом. КЭП является плотным и равномерным, тогда как на никель-хромовом сплаве без дисперсной фазы наблюдаются микротрещины. Вероятно, на катодной поверхности частицы оксида графена выступают в качестве центров кристаллизации, определяя формирование и дальнейший рост электролитического осадка. Следует отметить, что КЭП никель-хром-ОГ являются плотными и равномерными. При нанесении сетки царапин установлено, что на контрольных образцах не наблюдается отслаивание покрытий от металлической основы. Включение оксида графена в никель-хромовую матрицу не приводит к ухудшению адгезии фор-

мирующихся покрытий, независимо от того, при какой плотности тока они осаждались.

Табл. 1. Влияние плотности катодного тока на микротвердость HV_{100} , МПа сплавов никель-хром и КЭП никель-хром-ОГ

i , А/дм ²	HV_{100} , МПа	
	Никель–хром	Никель–хром– ОГ
10	4423	6120
20	4935	6590
30	5480	7320

Включение дисперсной фазы в гальваническое покрытие влечет изменение не только его состава и структуры, но также эксплуатационных свойств. Существенный интерес в практическом отношении представляют физико-механические характеристики металлических поверхностей, в частности, их микротвердость. Исследование КЭП никель-хром-ОГ методом лазерного микроспектрального анализа показало, что содержание углерода в них увеличивается по мере продвижения от подложки к поверхности. Кроме того, в поверхностных слоях изученных покрытий возрастает содержание хрома, что должно сказываться на их твердости. Действительно, с ростом катодной плотности тока наблюдается увеличение микротвердости никель-хромовых сплавов (табл. 1). Вероятно, это обусловлено включением в осадки водорода и гидроксидов, ведущим к деформированию и сжатию кристаллов покрытия. Согласно данным лазерного микроспектрального анализа, с ростом катодной плотности тока происходит обогащение изученных сплавов хромом, что также способствует увеличению их микротвердости. Как отмечалось выше, включение дисперсной фазы оксида графена в никель-хромовые осадки приводит к их уплотнению и формированию мелкокристаллических покрытий. Потому имеет место рост микротвердости КЭП никель-хром-ОГ по сравнению с чистыми сплавами (табл. 1), независимо от режима электролиза.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048.*

Список литературы

1. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – Киев: Техника, 1986. – 200 с.
2. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
3. О структуре и свойствах композиционных электрохимических покрытий. Обзор / Целуйкин В.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2016, Т. 52, № 2, С. 171 – 184.

ELECTRODEPOSITION AND PROPERTIES OF COMPOSITE COATINGS NICKEL-CHROMIUM-GRAPHENE OXIDE

ABSTRACT

Composite electrochemical coatings (CECs) based on nickel-chromium alloy and modified with multilayer graphene oxide (GO) have been obtained. The electro-deposition process of these coatings has been studied in the potentiodynamic mode. The structure and the composition of nickel–chromium–GO CECs have been studied by scanning electron microscopy and laser microspectral analysis. It has been established that the addition of GO particles into the composition of electrolytic coatings with a nickel-chromium alloy results in the increase in their microhardness.

Keywords: composite electrochemical coatings; nickel-chromium alloy; graphene oxide; structure; microhardness.

ОКСИД ГРАФЕНА – НОВЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ПЕРВИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

Корнилов Денис Юрьевич
д.т.н., заведующий лабораторией,
ООО «НПО «Графеника»,
Россия, г. Москва
E-mail: kornilovdenis@rambler.ru

Denis Kornilov
DScIng, Head of the Laboratory,
"Grafenika" LLC,
Moscow, Russia
E-mail: kornilovdenis@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

Последние несколько лет большое внимание во многих исследовательских лабораториях сосредоточено в направлении исследования графеновых материалов. При этом оксид графена рассматривается как промежуточное звено при получении восстановленного оксида графена, поскольку сочетания свойств оксида графена не столь уникальны, как у графена. Но оксиду графена свойственны гидрофильность, высокая химическая активность, протонная проводимость, что позволяет варьировать его свойствами и в целом рассматривать оксид графена, как электродный наноматериал для химических источников тока.

Ключевые слова: оксид графена; восстановленный оксид графена; электрохимическое восстановление.

С каждым днем вопрос увеличения удельной энергоемкости устройств хранения энергии становится все более актуальным. В связи с этим, ведется поиск новых материалов, технологических и конструкционных решений в соответствующих областях науки и техники. В настоящей работе было проведено направленное систематическое физико-химическое исследование свойств оксида графена в различных формах (пленки, микросферы, аэрогели) с целью анализа возможности использования оксида графена для модификации существующих и создания новых электроактивных компонентов химических источников тока. Представлена возможность прямого применения оксида графена в качестве основного токообразующего компонента катода первичного литиевого химического источника тока с высокой удельной разрядной емкостью, достигающей практических значений в 720 мА ч/г, что превышает значения разрядной

емкости известных катодных материалов используемых при производстве первичных химических источников тока в 1,6 – 3,2 раз. Установлена зависимость изменения разрядной емкости оксида графена от содержания кислорода, площади поверхности, толщины слоя и токов разряда, что демонстрирует возможность изготовления первичных химических источников тока с заданными характеристиками путем изменения условий химического синтеза оксида графена и технологических условий получения катодных материалов на его основе. Предложен процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите, основанный на результатах исследования изменения структуры связей, морфологии поверхности и состава оксида графена при электрохимическом восстановлении. Произведен теоретический расчет емкости электрохимического восстановления оксида графена, соответствующий 3292 Кл/г или 914 мА ч/г. На основе практических результатов произведен расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы литий/оксид графена с удельной (весовой) энергоемкостью, достигающей 749 Вт·ч/кг, что превышает значения удельной (весовой) энергоемкости литиевых гальванических элементов, выпускаемых промышленностью, на 25 – 390 %.

GRAPHENE OXIDE - NEW CATHODE MATERIAL PRIMARY CHEMICAL CURRENT SOURCE

ABSTRACT

Over the past few years, much attention in many research laboratories has been focused on the study of graphene materials. In this case, graphene oxide is considered as an intermediate in the production of reduced graphene oxide, since the combinations of properties of graphene oxide are not as unique as in graphene. But graphene oxide is characterized by hydrophilicity, high chemical activity, and proton conductivity, which makes it possible to vary its properties and, in general, to consider graphene oxide as an electrode nanomaterial for chemical current sources.

Keywords: graphene oxide; reduced graphene oxide; electrochemical reduction.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СИНТЕЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Богданова Алиса Рашидовна*

аспирант,

Сколковский институт науки и технологий

Россия, г. Москва

Хабушев Эльдар Маратович

аспирант,

Сколковский институт науки и технологий

Россия, г. Москва

Матюшкин Яков Евгеньевич

младший научный сотрудник,

Московский физико-технический институт

Россия, г. Долгопрудный

Федоров Георгий Евгеньевич

к.ф.-м.н., доцент, заместитель заведующего

лабораторией наноуглеродных материалов,

Московский физико-технический институт

Россия, г. Долгопрудный

Красников Дмитрий Викторович

к.х.н., научный сотрудник,

Сколковский институт науки и технологий

Россия, г. Москва

Насибулин Альберт Галиевич

д.т.н., профессор, заведующий

лабораторией наноматериалов,

Сколковский институт науки и технологий,

Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: alisa.shaikhulova@skoltech.ru

Alisa Bogdanova*

PhD student,

Skoltech,

Moscow, Russia

Eldar Khabushev

PhD student,

Skoltech,

Moscow, Russia

Yakov Matyushkin

Junior Researcher,

Moscow Institute of Physics and Technology,

Dolgoprudny, Russia

Georgiy Fedorov

Dr. Sci., Assistant Professor, Deputy Head

of the Laboratory of Nanocarbon Materials,

Moscow Institute of Physics and Technology,

Dolgoprudny, Russia

Dmitry Krasnikov

Ph.D., Researcher,

Skoltech,

Moscow, Russia

Albert Nasibulin

Dr. Sci., Professor,

Head of the Laboratory of Nanomaterials,

Skoltech,

Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: alisa.shaikhulova@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе было исследовано влияние водорода на рост однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) методом аэрозольного химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), при использовании этилена в качестве источника углерода и ферроцена в качестве предшественника катализатора. Было показано, что добавление водорода подавляет некаталитический пиролиз этилена при чрезмерном увеличении концентрации углеводорода и улучшает характеристики плёнок ОУНТ. Выявлены три различных режима роста ОУНТ при добавлении водорода, которые были исследованы методом РЭМ.

Ключевые слова: однослойные углеродные нанотрубки; аэрозольный синтез; водород.

Однослойные углеродные нанотрубки зарекомендовали себя как перспективный материал для применения в различных сферах: биотехнологии, фотонике и электронике. Однако, текущее технологическое направление их развития ориентируется на использование их уникальных свойств в новых оптоэлектронных устройствах. Метод аэрозольного химического осаждения из газовой фазы считается одной из наиболее перспективных технологий промышленного производства ОУНТ для данных применений из-за возможности настраивать такие свойства индивидуальных нанотрубок, как диаметр, хиральность и длина, путем изменения условий роста и природы катализатора. Добавление промотирующей добавки также является одним из способов влияния на синтез и свойства ОУНТ. Например, водород известен тем, что ускоряет рост ОУНТ и повышает выход материала [1].

В данной работе было рассмотрено влияние водорода на рост ОУНТ с использованием этилена в качестве источника углерода и ферроцена в качестве предшественника катализатора. Было обнаружено, что добавление водорода способно предотвратить некаталитический пиролиз этилена с высвобождением аморфного углерода, который приводит к ингибированию роста нанотрубок. Более того, метод спектроскопии комбинационного рассеяния выявил улучшение характеристик плёнок ОУНТ в присутствии водорода (I_G/I_D принимает значения до 180).

Дальнейшие исследования с помощью комплексного набора физико-химических методов (РЭМ, оптическая спектроскопия, измерение электропроводности тонких пленок) позволили выявить три режима влияния водорода на рост ОУНТ. В частности, метод РЭМ доказал существование третьего режима и показал, что значения длины синтезированных методом аэрозольного ХОГФ ОУНТ примерно $\bar{l} = 7$ мкм. Более того, методом оптической спектроскопии было установлено, что с добавлением водорода ОУНТ становятся толще.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-20050).

Список литературы

1. The effects of hydrogen and temperature on the growth and microstructure of carbon nanotubes obtained by the $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gas-phase-catalytic chemical vapor deposition. / D. H. Kuo, M. Y. Su // Surface and Coatings Technology, 2007, Vol. 201, no. 22-23, pp. 9172-9178

HYDROGEN INFLUENCE ON THE SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE SYNTHESIS

ABSTRACT

In this work, the effect of hydrogen on the growth of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) by aerosol chemical vapor deposition synthesis using ethylene as a carbon source and ferrocene as a catalyst precursor was investigated. It was shown that hydrogen suppresses the non-catalytic pyrolysis of ethylene with an excessive increase in the hydrocarbon concentration and improves the performance of SWCNT films. Three different regimes of SWCNT growth with the addition of hydrogen were revealed, which were investigated by the SEM method.

Keywords: single-walled carbon nanotubes; chemical vapor deposition; hydrogen.

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В МЕМБРАНАХ
ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ:
ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ**

Рыжков Илья Игоревич*

*д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник,
Институт вычислительного моделирования
СО РАН*

Россия, г. Красноярск

Харченко Иван Александрович

инженер

*Институт вычислительного моделирования
СО РАН*

Россия, г. Красноярск

Михлина Елена Владимировна

*Институт вычислительного моделирования
СО РАН*

Россия, г. Красноярск

Минаков Андрей Викторович

к.ф.-м.н., доцент

Сибирский федеральный университет

Россия, г. Красноярск

Гузей Дмитрий Викторович

научный сотрудник

Сибирский федеральный университет

Россия, г. Красноярск

Коробко Алексей Александрович

инженер

*Институт вычислительного моделирования
СО РАН*

Россия, г. Красноярск

Волочаев Михаил Николаевич

к.ф.-м.н., научный сотрудник

Институт физики им. Л.В. Киренского

Россия, г. Красноярск

Немцев Иван Васильевич

научный сотрудник

*Федеральный исследовательский центр КИЦ
СО РАН*

Россия, г. Красноярск

Симунин Михаил Максимович

к.ф.-м.н., доцент

Сибирский федеральный университет

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: rii@icm.krasn.ru

Илья Рыжков*

*DScPhysMath, Leading Researcher,
Institute of Computational Modelling SB RAS
Krasnoyarsk, Russia*

Ivan Kharchenko

Engineer

*Institute of Computational Modelling SB RAS
Krasnoyarsk, Russia*

Elena Mikhlina

Junior researcher

*Institute of Computational Modelling SB RAS
Krasnoyarsk, Russia*

Andrey Minakov

*PhD in Phys & Math, Assistant professor
Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russia

Dmitry Guzei

Researcher

Siberian Federal University

Krasnoyarsk, Russia

Alexey Korobko

Engineer

*Institute of Computational Modelling SB RAS
Krasnoyarsk, Russia*

Mikhail Volochaev

PhD in Phys & Math, Researcher

Kirensky Institute of Physics

Krasnoyarsk, Russia

Ivan Nemtsev

Researcher

Federal Research Center KSC SB RAS

Mikhail Simunin

*PhD in Phys & Math, Assistant professor
Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: rii@icm.krasn.ru

АННОТАЦИЯ

Предложена математическая модель для количественного описания синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) в мембранах из пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) в коммерческом CVD реакторе. Проведено экспериментальное исследование синтеза УНТ из паров этанола и аргона в качестве газ-носителя. Полученные результаты позволяют объяснить закономерности роста УНТ в нанопористых средах и разработать количественные рекомендации по синтезу мембран ПАОА–УНТ с точно контролируемой геометрией нанопор.

Ключевые слова: пористый анодный оксид алюминия; химическое осаждение из газовой фазы; углеродные нанотрубки; математическое моделирование.

Мембраны из пористого анодного оксида алюминия являются хорошо изученным и широко используемым шаблоном для производства углеродных нанотрубок [1]. Мембраны ПАОА–УНТ обладают рядом уникальных свойств, таких как контролируемая геометрия нанотрубок, селективность на основе размера и химического взаимодействия, а также высокая водопроницаемость [2]. В данной работе предлагается математическая модель для количественного описания роста углеродных нанотрубок в ПАОА мембранах в коммерческом трубчатом CVD-реакторе [3]. Модель учитывает химические реакции в газовой фазе и на поверхности мембраны. В работе также проведено экспериментальное исследование синтеза УНТ с использованием этанола в качестве прекурсора и аргона в качестве газ-носителя. Предложен новый метод характеристики углеродных нанотрубок с помощью обработки РЭМ и ПЭМ изображений поперечных срезов мембраны (рис. 1). Моделирование показывает, что скорость роста углерода (в нм/мин), усредненная по мембране, остается постоянной в течение процесса осаждения до тех пор, пока диаметр пор не станет достаточно малым, а после этого быстро падает до практически до нуля. Установлено, что толщина углеродных нанотрубок у поверхности мембраны немного больше, чем в центре мембраны.

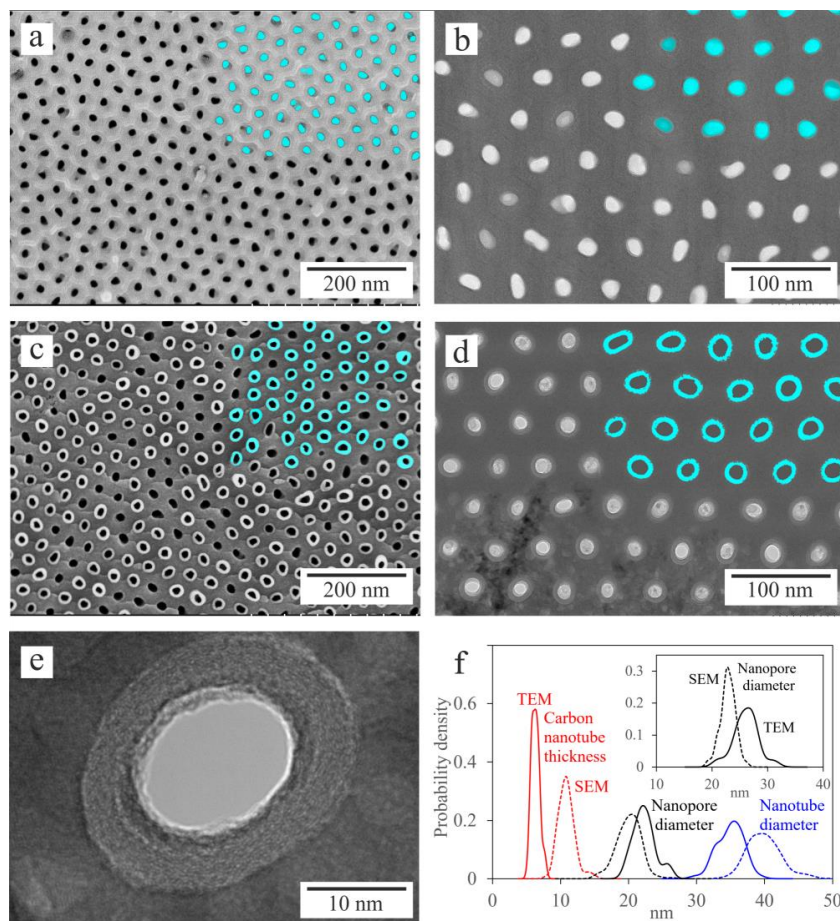


Рис. 1. РЭМ (а, с) и ПЭМ (b, d) изображения поперечного сечения мембраны ПАК до осаждения углерода (а, b) и после осаждения углерода (с, d). ПЭМ изображение одной нанопоры с углеродной нанотрубкой (е). Распределение диаметра нанотрубок, диаметра нанопор и толщины нанотрубок (f). Результаты для мембран до осаждения углерода (вставка).

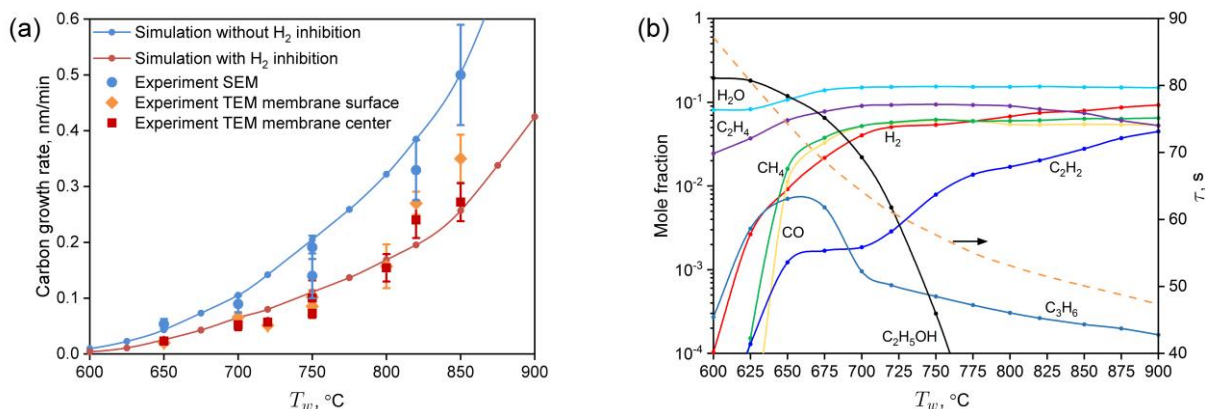


Рис. 2. Зависимость скорости роста стенок углеродных нанотрубок (а) и мольных долей частиц, усредненных по поверхности мембраны/времени пребывания (b) от температуры стенки реактора. Давление 0.5 бар, расход аргона 200 мл/мин, расход этанола 0.083 мл/мин.

Скорость роста углерода увеличивается с увеличением температуры (рис. 2) и давления синтеза, в то время как она уменьшается с увеличением расхода аргона. Зависимость скорости роста углерода от расхода этанола достигает максимума при некотором промежуточном значении расхода. Эти результаты подтверждаются экспериментальными данными, полученными с помощью обработки РЭМ / ПЭМ изображений. Установлено, что данные РЭМ дают завышенные значения диаметра и толщины нанотрубок по сравнению с данными ПЭМ (рис. 1). Полученные результаты позволяют объяснить закономерности кинетики роста УНТ в нанопористых средах и разработать количественные рекомендации по синтезу мембран ПАОА–УНТ с точно контролируемой геометрией нанопор. Они также верифицируют предложенную комбинированную модель гомогенных / гетерогенных реакций и тепломассопереноса для описания процесса осаждения углерода в нанометровом масштабе.

**Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 18-29-19078.*

Список литературы

1. Carbon nanotube membranes – Strategies and challenges towards scalable manufacturing and practical separation applications / A.O. Rashed, A. Merenda, T. Kondo, M. Lima, J. Razal, L. Kong, C. Huynh, L.F. Dumeé. // Sep. Purif. Techn. 2011, Vol. 257, 117929.
2. Vertically aligned carbon nanotube membranes: water purification and beyond / J.H. Lee, H.S. Kim, E.T. Yun, S.Y. Ham, J.H. Park, C.H. Ahn, S.H. Lee, H.D. Park // Membranes 2020, Vol. 10, 273.
3. Growth of carbon nanotubes inside porous anodic alumina membranes: Simulation and experiment / I.I. Ryzhkov, I.A. Kharchenko, E.V. Mikhлина, A.V. Minakov, D.V. Guzei, I.V. Nemtsev, M.N. Volochaev, A.V. Korobko, M.M. Simunin // International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021. Vol. 176 121414.

SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES INSIDE POROUS ANODIC ALUMINA MEMBRANES: SIMULATION AND EXPERIMENT

ABSTRACT

In this work, we first propose a combination of gas phase and surface reaction models to quantitatively describe the growth of carbon nanotubes (CNT) in porous anodic alumina (PAA) membranes in a commercial CVD reactor. A complimentary experimental study of CNT formation from ethanol precursor with argon as a carrier gas is performed. The obtained results provide new insights into the CNT growth kinetics in nanoporous media, and develop quantitative guidelines for synthesis of CNT–PAA membranes with precisely controlled nanopore geometry.

Keywords: porous anodic alumina; chemical vapour deposition; carbon nanotubes; mathematical modeling.

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В МОЛЕКУЛАХ ВЗРЫВЧАТЫХ
ВЕЩЕСТВ НА ВЫХОД ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ
О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ,
НЕ СОДЕРЖАЩИХ АЗОТ**

Долматов Валерий Юрьевич*

*д.т.н., начальник
научно-исследовательской лаборатории,
ФГУП СКТБ «Технолог»,
Россия, г. Санкт-Петербург*

Озерин Александр Никифорович

*д.х.н., главный научный сотрудник
ФГБУН Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
Россия, Москва*

Myllymäki Vesa

*PhD, генеральный директор,
Carbodeon Ltd. Oy,
Финляндия, г. Вантаа*

Vehanen Asko

*PhD, директор,
Carbodeon Ltd. Oy,
Финляндия, г. Вантаа*

Шамес Александр Исаакович

*PhD, начальник лаборатории
Department of Physics,
Ben-Gurion University of the Negev
Израиль*

Панич Александр Моисеевич

*PhD, начальник лаборатории
Department of Physics,
Ben-Gurion University of the Negev
Израиль*

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: diamondcentre@mail.ru

Valery Dolmatov*

*Doctor of Technical Sciences,
Head of Research Laboratory,
FSUE SDTB "Technolog",
St. Petersburg, Russia*

Alexander Ozerin

*Doctor of Chemical Sciences,
Chief Researcher
FSBIS Institute of synthetic polymeric
materials named after
N.S. Enikolopov RAS*

Moscow, Russia

Myllymäki Vesa

*PhD, CEO,
Carbodeon Ltd. Oy,
Finland, Vantaa*

Vehanen Asko

*PhD, director,
Carbodeon Ltd. Oy,
Finland, Vantaa*

Alexander Shames

*PhD, head of laboratory
Department of Physics,
Ben-Gurion University of the Negev
Israel*

Alexander Panich

*PhD, head of laboratory
Department of Physics,
Ben-Gurion University of the Negev
Israel*

** Corresponding author (participant):*

E-mail: diamondcentre@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе обосновано предположение о возможности получения ДНА, содержащих ~ 0,5 % азота. Определена зависимость выхода ДНА от содержания азота в молекулах исходных ВВ, указан оптимальный диапазон по азоту (23 – 28 масс. %) для выхода ДНА более 6 масс. % от исходного ВВ.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы; азот; пентаэритриттетранитрат; безазотные наноалмазы.

Увеличение количества областей использования детонационных наноалмазов (ДНА) приводит к необходимости получения и применения безазотных ДНА. Например, такие ДНА практически идеально подходят в качестве отражающего вещества для медленных нейтронов (МН) для сооружения из них ловушек [1].

Нами показано, что условия синтеза и состав ВВ мало влияют на содержание азота в ДНА. О существовании углеродсодержащих безазотных ВВ, имеющих нужный кислородный баланс (КБ) $\sim -35 \div -55 \%$ и необходимую удельную мощность неизвестно.

Теоретически можно использовать нитроэфиры, например, ТЭН (пентаэритриттетранитрат), в котором отсутствует ковалентная связь С-N. Однако, КБ этого мощного ВВ составляет лишь $-10,1 \%$, т.е. очень мало «свободного» углерода, при том, что удельная мощность его достаточно высока – $72370 \text{ кДж/кг}^* \text{мс}$. Добавка в ТЭН безкислородных и безазотных органических соединений до рекомендуемого КБ, возможно, позволила бы получить безазотные или малоазотные ДНА ($< 0,5 \text{ масс. \% азота}$).

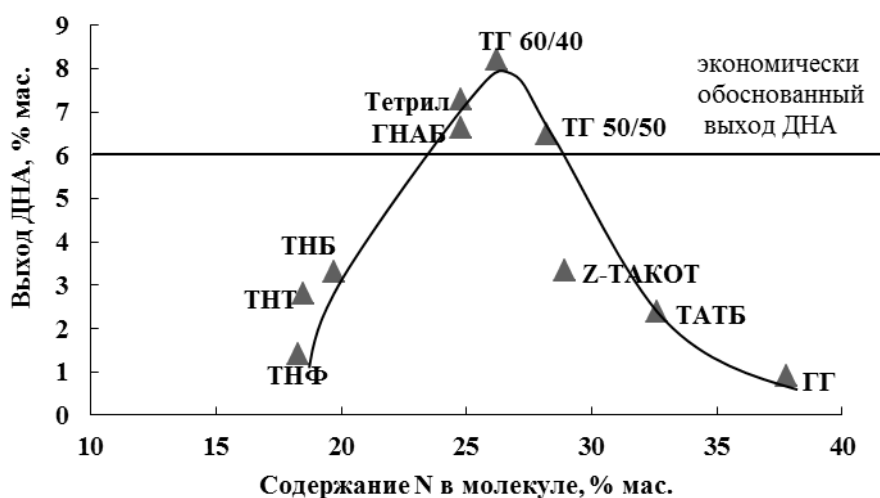


Рис. 1. Зависимость выхода ДНА от содержания азота в индивидуальных ВВ и смесевых зарядах.

1. Впервые рассмотрена возможность целенаправленного получения безазотных ДНА.
2. Впервые определена зависимость выхода ДНА от содержания ковалентно связанного с углеродом азота в молекулах ВВ и определён оптимальный диапазон от 23 до 28 масс. % (рис. 1).
3. Рекомендовано использование нитроэфиров для получения безазотных или малоазотных (<0,5 % азота) ДНА.

**Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–29–19112.*

Список литературы

1. Fluorinated nanodiamonds as unique neutron reflector / V. Nesvizhevsky, U. Koster, M. Dubois, N. Batische, L. Frezet, A. Bosak, L. Gines and O. Williams // *Carbon*. – 2018. – Vol. 130. – P. 799-805.

INFLUENCE OF NITROGEN CONTENT IN EXPLOSIVE MOLECULES ON THE YIELD OF DETONATION NANODIAMONDS ON THE POSSIBILITY OF OBTAINING NITROGEN-FREE DETONATION NANODIAMONDS

ABSTRACT

The paper substantiates the assumption that it is possible to obtain DNDs containing ~ 0.5 % nitrogen. The dependence of the DND yield on the nitrogen content in the molecules of the starting explosives was determined; the optimal range for nitrogen (23 – 28 wt.%) for the DND yield of more than 6 wt. % was indicated from the original explosive.

Keywords: detonation nanodiamonds; nitrogen; pentaerythritol tetranitrate; nitrogen-free nanodiamonds.

НОВЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР С МЕЗОПОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРОФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БЕТУЛИНА

Богословский Владимир Михайлович*

аспирант 2 года ИШХБМТ,

НИ ТПУ,

Россия, г. Томск

Нурпейис Енлик

аспирант 4 года ИШХБМТ,

НИ ТПУ,

Россия, г. Томск

Слепченко Галина Борисовна

д.х.н., профессор,

научный руководитель

НИ ТПУ,

Россия, г. Томск

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: vladimir.shaman375@gmail.com

Vladimir Bogoslovskiy*

Postgraduate student 2 years

RSCBT_NR TPU,

Tomsk, Russia

Enlik Nurpeyis

Postgraduate student 4 years

RSCBT_NR TPU,

Tomsk, Russia

Galina Slepchenko

D.CH.N., professor,

supervisor

NR TPU,

Tomsk, Russia

** Corresponding author (participant):*

E-mail: vladimir.shaman375@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Предложен новый электрохимический сенсор с мезопористым углеродом для определения нитрофенольных соединений и бетулина. Разработан способ модифицирования поверхности графитового электрода мезопористым углеродом и изучены основные характеристики сенсора. Основным этапом получения модифицированной поверхности является восстановление оксида графена сверхкритическим изопропанолом в автоклаве. Синтез не требует использования токсичных реагентов и жестких условий проведения реакции. На основе полученных результатов предложена вольтамперометрическая методика количественной оценки нитрофенольных соединений и бетулина в модельных растворах.

Ключевые слова: мезопористый углерод; графитовый электрод; бетулин; нитрофенольные соединения; вольтамперометрия, методика.

На сегодняшний день требуется разработка новых материалов, превосходящих по чувствительности и селективности существующие. Применение угле-

родных нанотрубок, графена, технического углерода и его производных в качестве дополнительных модификаторов, позволяет задавать электропроводные и теплопроводные свойства материала, менять морфологию его поверхности, что является критичным для производства проводящих поверхностей для электрохимических сенсоров [1]. Перед нами стояла задача разработать новый электрохимический сенсор с использованием мезопористого углерода (ООО «НаноТехЦентр» Тамбов, РФ) пестицидов класса фенолов и бетулина.

Фенольные производные оказывают подавляющее воздействие на центральную нервную систему и когнитивные функции организма мелких млекопитающих, хордовых, ракообразных и в больших концентрациях опасны для человека. При длительном воздействии и употреблении жидкостей и продуктов питания, фенольные производные способны накапливаться внутри организма, а выведение продуктов распада является длительным процессом. По этим причинам организм человека, вышеперечисленных животных и водных обитателей, постепенно накапливает полулетальную дозу с ухудшением общего состояния, потерей здоровья и болезнями. [2].

Природные соединения, особенно растения, использовались для лечения различных заболеваний на протяжении тысячелетий. Одним из самых полезных средств естественного происхождения была береста белая, используемая в народной медицине. Наружная кора березы богата пентациклическими тритерпеноидными соединениями, такими как бетулин, бетулиновая кислота, бетулиновый альдегид, лупеол, олеаноловая кислота и другие второстепенные компоненты. Пищевые продукты, богатые бетулином, используются для лечения неинфекционных кишечных заболеваний [3].

Вольтамперограммы регистрировали на вольтамперометрическом комплексе СТА (ТУ 4215-001-20694097-98) в дифференциальном режиме. Использовали ячейку с модифицированным электрохимическим сенсором и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения (нас.х.с.). Кислород из раствора удаляли с помощью токов азота с массовой долей кислорода не более 0,01 % (ГОСТ 9293–74). Для модификации сенсора использовали Поверхностный Ак-

тивный Модификатор (ПАМ) с добавлением углеродных нанотрубок «Таунит-М» в соотношении 80/20 % по массе.

Способ нанесения модификатора.

Взятие навески полистирола, мезопористого углерода, углеродных нанотрубок, растворение навесок в 1.2 дихлорэтано с последующим помещением в ультразвук при температуре ванны в 45 °С. После подготовки модификатора, его наносят на рабочую область электрода с помощью дозатора с последующей сушкой при комнатной температуре.

Мезопористый углерод представляет собой упорядоченную структуру с различным расположением пор, в зависимости от его модификации, диапазон пор составляет 2 – 50 нм и занимает 70 – 80 % площади частицы. Может применяться в качестве катализатора, сорбента и химического сенсора. Возможна последующая поверхностная модификация с помощью других веществ и соединений [4]. Углеродные нанотрубки (УНТ) «Таунит-М» представляют собой квазиодномерные, наномасштабные, нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом. При смешивании мезопористого углерода и углеродных нанотрубок получаются активные сферы с выступающими гранями из нанотрубок, способных адсорбировать на себя различные элементы, тем самым увеличивая полезную площадь рабочего электрода, что приводит к увеличению чувствительности метода. Структура модифицированной поверхности графитового электрода на основе мезопористого углерода представлена на рис. 1.

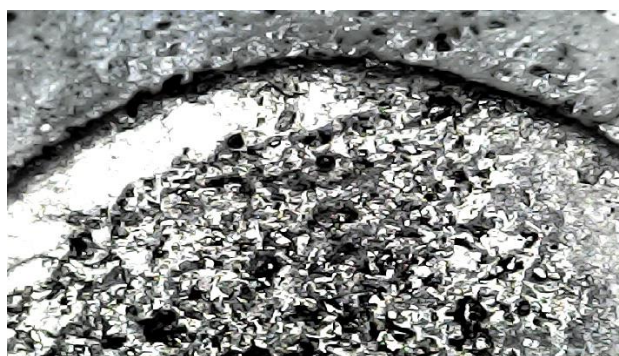


Рис. 1. Распределение частиц поверхностно активного модификатора (ПАМ) на графитовом электроде.

ПАМ позволяет покрывать краевые дефекты поверхности и изменяет морфологию поверхности, за счёт чего происходит увеличение активной рабочей поверхности с новыми адгезионными центрами, на которые осаждается определяемое вещество.

Изучена зависимость аналитического сигнала пестицидов и бетулина от времени контакта модификатора, выбраны рабочие условия определения данных аналитов. Нами впервые получены вольтамперограммы п-нитрофенола на графитовом электроде, модифицированном мезопористым углеродом (рис. 2).

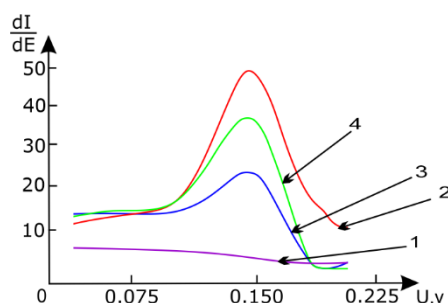


Рис. 2. Вольтамперограммы П-нитрофенола, где: 1 – фон фосфатный буфер (рН = 5.18); 2 – $C_{\text{нитрофенол}} = 0.2 \text{ мг/дм}^3$ +графитовый электрод; 3 – то же + графитовый электрод с ПАМ; 4 – то же + графитовый электрод с ПАМ и УНТ.

Как видно из рис. 1, высота сигнала в зависимости от модификатора увеличивается в 2 раза.

При вольтамперометрическом определении органических веществ существенную роль играет рН среды. Поэтому нами изучена зависимость высоты аналитического сигнала п-нитрофенола от рН фонового электролита, полученного в широком диапазоне рН от 4 до 12 и выбраны оптимальные условия фонового электролита (рис. 3).

Аналогичные исследования проведены для вольтамперометрического определения бетулина с использованием новых электрохимических сенсоров. Чувствительность аналитического сигнала бетулина также возросла в 2 раза.

Разработана вольтамперометрическая методика количественной оценки нитрофенольных соединений и бетулина в модельных растворах.

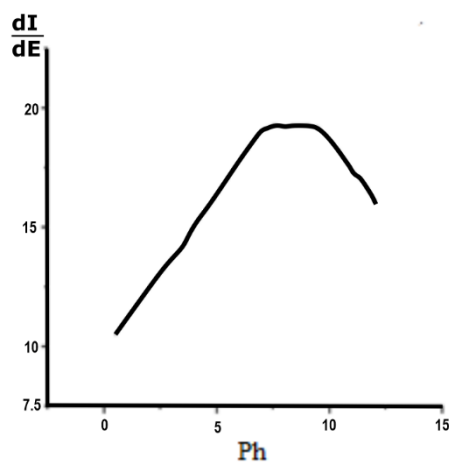


Рис. 3. Зависимость высота пика п-нитрофенола от рН фонового электролита. Фон – фосфатный буфер.

Таким образом, нами разработан новый электрохимический сенсор, подобраны рабочие условия вольтамперометрического определения пестицидов и бетулина и разработана методика их количественного определения.

**Работа выполнена при поддержке РФФИ 20-33-90293 Аспиранты.*

Список литературы

1. Stejskal, J. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation / J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová // Progress in Polymer Science. - 2010. - Vol. 35, № 12 - 1420-1281.
2. Capelari T. B. et al. Sensitive simultaneous determination of o-nitrophenol and p-nitrophenol in water by surfactant-mediated differential pulse voltammetry //Analytical Letters. – 2019. – Т. 52. – №. 9. – С. 1462-1476.
3. Yogeewari P, Sriram D. Betulinic Acid and Its Derivatives: A Review on their Biological Properties. Curr Med Chem, 2005, Vol. 12, no 6, pp. 657–666.
4. Benzigar M. R. et al. Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: synthesis and applications //Chemical Society Reviews. – 2018. – Т. 47. – №. 8. – С. 2680-2721.

МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ В СОСТАВЕ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Хантимиров Аяз Габдрашитович**
аспирант,
Абдрахманова Ляйля Абдулловна
д.т.н., профессор,
Казанский государственный архитектурно-
строительный университет,
Россия, г. Казань
*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: khantimirov94@mail.ru

*Ayaz Khantimirov **
graduate student,
Lyailya Abdrakhmanova
DScTech, Professor,
Kazan State University of Architecture
and Engineering,
Kazan, Russia
*Corresponding (participant) author:
E-mail: khantimirov94@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Изучена эффективность применения механоактивированных нефтяных коксов в качестве связующих агентов в древесно-полимерных композитах (ДПК) на основе поливинилхлорида (ПВХ). Показано, что при введении коксов наблюдается ориентация надмолекулярных образований композитов по направлению осевого потока при переработке композиций экструзионным способом, что приводит к повышению прочностных показателей и модуля высокоэластичности. Установлены оптимальные концентрации добавок от 0,1 до 5 масс. % по отношению к древесной муке.

Ключевые слова: поливинилхлорид; древесно-полимерный композит; связующий агент; углеродные наноструктуры.

Основным направлением для модификации ДПК является уменьшение полимерной составляющей в данных композитах, для чего в них вводят повышенное количество древесной составляющей (более 50 м.ч.) [1]. Однако, это негативно сказывается на технологических и эксплуатационных характеристиках, что связано с ухудшением адгезии между наполнителем и полимером. Наиболее эффективным способом увеличения степени взаимодействия между древесной мукой и полимером является использование связующих агентов, в том числе и наномодификаторов [2 – 4].

В данной работе качестве наномодификатора использован механоактивированный тонкодисперсный продукт переработки нефтяного кокса. Механическая активация способствует появлению на поверхности частиц кокса кислородосодержащих групп, за счет чего возрастают кулоновские силы отталкивания между отрицательно заряженными агрегатами, что препятствует их агрегированию в более крупные агломераты. В работе использовались коксы с различными степенями механоактивации: 1,34 мэкв/г (кокс 1) и 0,57 мэкв/г (кокс 2).

Исследование гранулометрического состава показало, что средние размеры агломератов частиц кокса 1 составили 28 мкм, кокса 2 – 35 мкм. Большие размеры агрегатов кокса 2 по сравнению с агрегатами кокса 1 обусловлены тем, что у последнего степень механоактивации выше, а значит, имеется большее количество кислородосодержащих групп на поверхности частиц, приводящих к разной морфологии агрегированных частиц кокса и, возможно, препятствующих образованию более крупных агломератов.

Важнейшим свойством углеродных структур является способность образовывать цепочные структуры. Если посмотреть распределение частиц коксов, полученных на сканирующем электронном микроскопе, то можно увидеть значительную разницу в морфологии частиц двух коксов (рис. 1).

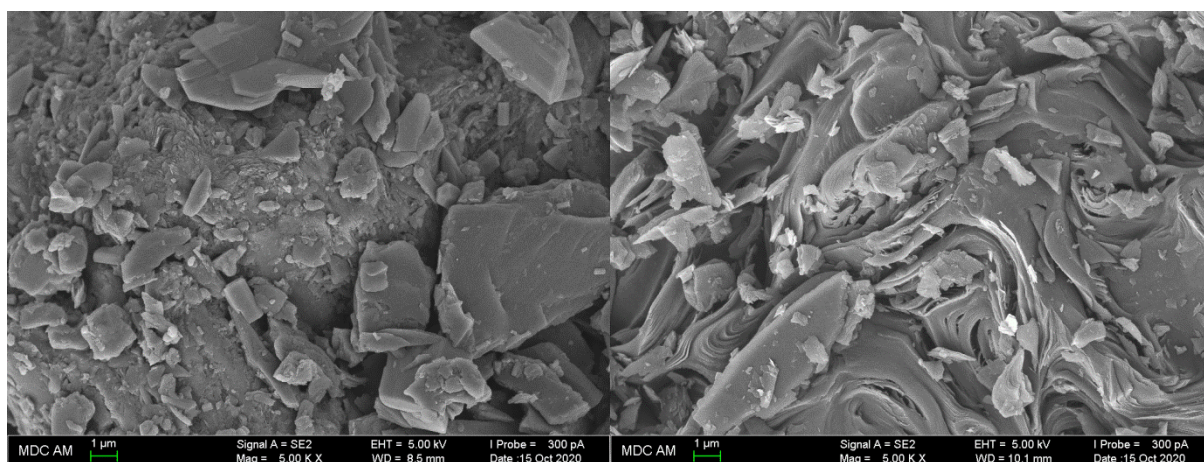


Рис. 1. Микрофотографии кокса 1 (а) и кокса 2 (б)

В агломератах кокса 2 преобладает цепочное строение, в то время как агломераты кокса 1 представлены в основном в виде дисперсных частиц размерами от 6 мкм до единичных агрегатов размером до 100 мкм. За счет образова-

ния цепочных структур модификатора можно ожидать при их введении в состав композиции большего упрочнения полимерного композита.

Для пленочных образцов были определены такие показатели, как прочность при разрыве, показатель текучести расплава (ПТР) и термостабильность. По результатам изучения комплексных свойств пленочных образцов для дальнейшего изучения были взяты оптимальные концентрации для их дальнейшего изучения на экструдатах.

Основным результатом работы стало получение ДПК на основе ПВХ с улучшенными технологическими (показатель текучести расплава, модуль высокоэластичности) и эксплуатационными (прочности при разрыве и изгибе, плотность и водопоглощение) характеристиками.

Кроме того, механоактивация позволила уменьшить агрегирование частиц кокса в более крупные агломераты, что дает возможность эффективного введения наномодификатора в сухом виде, а не в виде водных дисперсий, являющегося довольно энергоемкой операцией производства.

Список литературы

1. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 736 с;
2. Silvano L.T., Vittorazzo Jr. A.L., Araujo R.G. Effect of preparation method on the electrical and mechanical properties of PVC/Carbon nanotubes nanocomposites. *Materials Research*. 2018; Vol. 21, no. 5, pp. 1-6. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-1148>;
3. Shieh Y.-T., Hsieh K.-C., Cheng C.-C. Carbon nanotubes stabilize poly(vinyl chloride) against thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*. 2017; Vol. 144, pp. 221-230. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.017>;
4. Игуменова Т.И., Клейменова Н.Л., Акатов Е.С., Попов Г.В. Применение фуллеренсодержащего технического углерода для модификации свойств полиэтилена // Вестник ТГТУ. – 2011. – Том 17. - №4. - 1071-1076.

**MECHANOACTIVATED CARBON NANOSTRUCTURES IN
THE COMPOSITION OF WOOD-POLYMER
COMPOSITES BASED ON POLYVINYL CHLORIDE**

ABSTRACT

The efficiency of using mechanically activated petroleum cokes as binding agents in wood-polymer composites (WPC) based on polyvinyl chloride (PVC) has been studied. It is shown that with the introduction of cokes, the orientation of the supramolecular formations of the composites in the direction of the axial flow is observed during the processing of the composites by the extrusion method, which leads to an increase in the strength parameters and the modulus of high elasticity. The optimal concentration of additives was determined from 0.1 to 5 wt. % in relation to wood flour.

Keywords: polyvinyl chloride; wood-polymer composite; binding agent; carbon nanostructures.

ПРОЦЕСС МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

*Свиридов Артем Сергеевич**

*студент,
ФГБОУ ВО “ТГТУ”,
Россия, г. Тамбов*

Климкин Илья Владимирович

*ФГБОУ ВО “ТГТУ”,
Россия, г. Тамбов*

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: ilya_klimkin@bk.ru

*Artem Sviridov**

*Student,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia*

Ilya Klimkin

*Tambov State Technical University
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: ilya_klimkin@bk.ru

АННОТАЦИЯ

Исследован способ введения углеродных нанотрубок в эпоксидные смолы марки «ЭД-20» при помощи трехвалковой машины ЕХАКТ, оценено влияние режимов обработки на размер и распределение наноструктур в полимерной матрице.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; эпоксидная смола; полимерная матрица; наноструктуры.

Эпоксидные смолы являются важнейшим классом реактопластов, широко применяемым от бытовых клеевых композиций до конструкционных полимерных композитов. Они имеют широкое распространение в различных отраслях как клеи, связующие для полимерных композитов, лаки и краски различного типа. При получении изделий эпоксидных смол из сравнительно низкомолекулярных олигомеров с добавками различных модификаторов при отверждении получают неплавкие и нерастворимые матрицы и покрытия с хорошей водостойкостью [1]. Благодаря использованию различных модификаторов (пластификатор дибутилфталат, модификация полиизоцианаты, модификация бисмалеимиды) эпоксидные составы улучшают свои эксплуатационные характеристики (прочность, влагостойкость), и находят все больше областей применения в науке и технике. Анализ научно-технической литературы позволил сделать вывод о том, что существенное улучшение эксплуатационных характеристик

эпоксидных смол наблюдается при введении углеродных наноструктур (фуллерены, графены).

Чаще всего в качестве модификатора эпоксидных смол используют углеродные нанотрубки (УНТ), так как УНТ имеют лучшие по сравнению с графитом и нановолокнами прочностные характеристики [2]. Благодаря низкой себестоимости и доступности МУНТ являются достаточно привлекательным модификатором по сравнению с ОУНТ. Можно отметить исключительную эластичность УНТ при изгибе, так как иные материалы, имеющие сходные прочностные характеристики, являются достаточно хрупкими [2]. Благодаря высокой удельной поверхности, термостабильности и превосходным механическим характеристикам, углеродные наноматериалы (УНТ, нановолокна, графены) имеют перспективы широкого применения в составе облегченных полимерных композитов для авиа- и автомобилестроения, упаковки продуктов питания и лекарств [3]. Есть множество исследований, в которых занимаются введением нанотрубок в эпоксидную смолу с целью изменения её характеристик [4 - 6].

В данной работе исследована зависимость между размерами агломератов нанотрубок и способом их введения в полимерную матрицу, приведена таблица и подробный отчет по диспергированию нанотрубок на трехвалковой машине. В качестве модификатора были выбраны УНТ серии «Таунит» (ООО «НаноТехЦентр», Тамбов), представляющие собой квазиодномерные, наномасштабные, нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом. [7]. Характеристики УНТ «Таунит»: $D = 10 - 30$ нм, $d_{\text{вн}} = 5 - 15$ нм, длина ≥ 2 мкм, $S_{\text{уд}} \geq 270$ м²/г, $\rho_{\text{нас}} = 0,025 - 0,06$ г/см³ [8]. Для распределения УНТ (навеска 0,25 г.) использовали трехвалковую машину ЕХАКТ (ООО «СТС Технологии», Россия) представляющую собой три вала с регулируемым зазором. Для оценки распределения модификатора в эпоксидной смоле (навеска 60 г) использовали оптически микроскоп Микромед-1 («МИКРОМЕД», Санкт-Петербург).

В процессе диспергирования варьировали зазоры между валками и значения усилий. В ходе эксперимента пастообразная смесь закладывалась в зазор

между первым и вторым валками, откуда обрабатываемая система подается средним валком в зазор между вторым и третьим валками. В результате прохода обрабатываемой системы наномодификатор диспергируется и равномерно распределяется в полимерной матрице. Схема трехвалковой машины представлены на рис. 1.

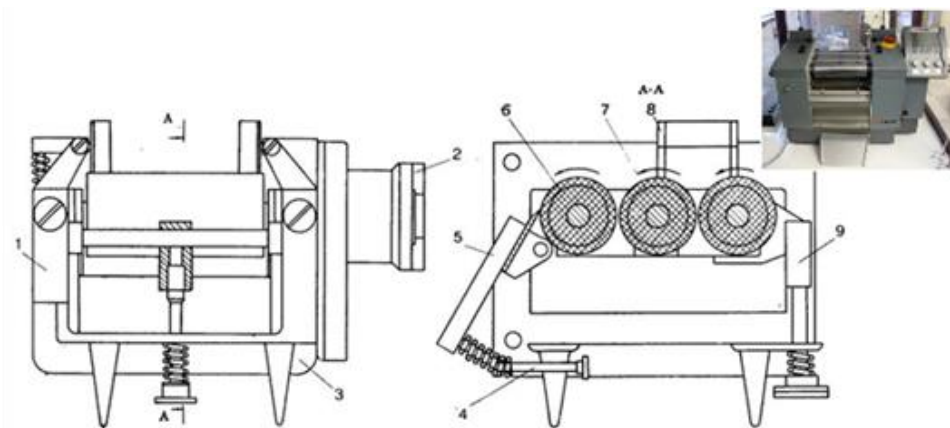


Рис. 1. Схема трехвалковой машины ЕХАКТ [8]. 1 – корпус подшипников; 2 – полумуфта; 3 – станина; 4 – поджим; 5 – скребок; 6, 7 – валок; 8 – бункер; 9 – регулятор зазора.

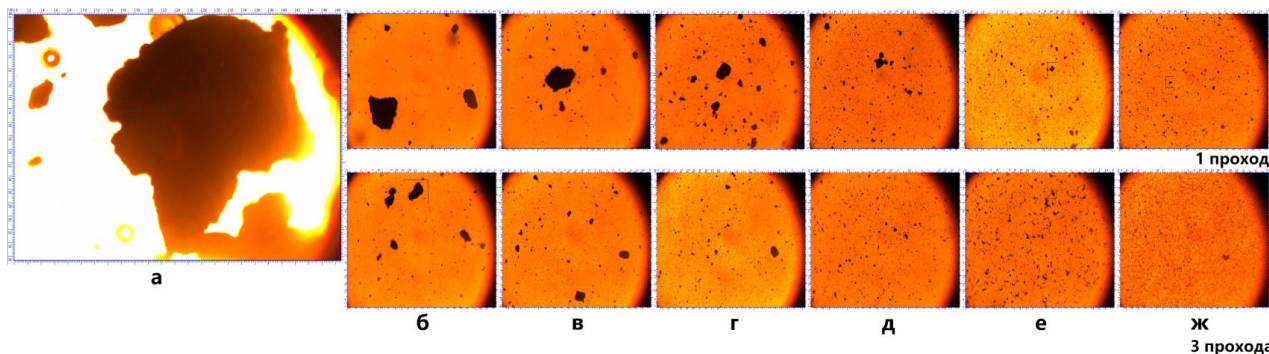


Рис. 2. Микроизображения образцов полимерной системы «УНТ-ЭД20», полученных при различных режимах обработки трехвалковой машины «ЕХАКТ». а – ручная обработка; б – мех. обработка при размерах зазора 60/30 мкм; в – при размерах зазора 30/15 мкм; г – при размерах зазора 15/15 мкм; д) – при усилии 4:4 Н/мм; е – при усилии 6:6 Н/мм; ж – при усилии 8:8 Н/мм.

Для определения качества распределения УНТ в ЭД-20 использовали оптическую микроскопию. Микроизображения образцов наномодифицированной

эпоксидной смолы, полученных при различных режимах, представлены на рис. 2.

В ходе работы изучены методы введения углеродных нанотрубок в полимерную матрицу. Выявлено, что механический метод диспергирования эффективнее ручного перемешивания. Результаты, полученные в работе, свидетельствуют о возможности получения гомогенной системы «эпоксидная смола – УНТ», выявлены режимы работы трехвалковой машины (усилие 6:6 Н/мм, 3 прохода системы через зону измельчения), позволяющие диспергировать и равномерно распределить УНТ в полимерной матрице.

Список литературы

1. Связующие для полимерных композиционных материалов / А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова // М.: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова – 2010. – С. 33-35.
2. Дьячкова, Т.П. Физико-химические основы функционализации и модифицирования углеродных наноматериалов: автореф. дис. ... д-р. хим. наук: 02.00.04. – Тамбов, 2016. – С. 26.
3. Упрочнение эпоксидных материалов фторированными углеродными нанотрубками / А.Г. Ткачев, А.П. Харитонов, Г.В. Симбирцева, Л.Н. Харитонова, А.Н. Блохин, Т.П. Дьячкова, В.Н. Дружинина, А.В. Максимкин, Д.И. Чуков, В.В. Чердынцев // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2.
4. Влияние углеродных нанотрубок на прочность полимерного композита «эпоксидная смола - углеродные нанотрубки» / А.Ю. Крюков [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 4.
5. Влияние углеродных нанотрубок на процесс отверждения и прочность эпоксидной смолы / А.М. Ермаханова, М.Б. Исмаилов // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. – Т. 4, № 307. – С. 105-114.

6. Получение полимерных нанокомпозитов с использованием гранулированных многослойных углеродных нанотрубок / В.А. Крючков [и др.] // Композиты и наноструктуры. – 2014. – Т. 6, № 4. – С. 223-229.

7. История развития коллоидной химии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.sites.google.com/site/kolloidnaahimia/sol-sol-zol-metody-polucenia-dispersnyh-sistem/metod-polucenia-dispersnyh-sistem-dispergirovanie>. – Дата обращения: 22.04.2021.

8. ООО "НаноТехЦентр" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nanotc.ru/producrions/87-cnm-taunit>. – Дата обращения: 22.04.2021.

THE PROCESS OF MODIFYING EPOXY RESINS WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The method of introducing carbon nanotubes, epoxy resins of the "ED-20" brand using a three-roll machine EXAKT, was investigated, the effect of processing modes on the size and distribution of nanostructures in the polymer matrix was estimated.

Keywords: carbon nanotubes; epoxy resin; polymer matrix; nanostructures.

**СИНТЕЗ ГРАФЕНОВОГО НАНОКОМПОЗИТА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНОМ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Мкртчян Элина Сааковна* аспирант, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Elina Mkrtchyan* postgraduate student, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Курнос Дмтрий Александрович аспирант, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Dmitry Kurnosov postgraduate student, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Бураков Александр Евгеньевич к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Alexander Burakov Ph.D., Assistant Professor, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Буракова Ирина Владимировна к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Irina Burakova Ph.D., Assistant Professor, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Мележик Александр Васильевич к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Alexander Melezhik Ph.D., Senior Researcher, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Ананьева Оксана Альбертовна, студент, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Oksana Ananyeva, student, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Сухарева Яна Игоревна, студент, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Yana Sukhareva, student, Tambov State Technical University Tambov, Russia
Ткачев Алексей Григорьевич д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Alexey Tkachev DScEng, Professor, Tambov State Technical University Tambov, Russia
<i>*Автор-корреспондент (участник): E-mail: elina.mkrtchyan@yandex.ru</i>	<i>*Corresponding (participant) author: E-mail: elina.mkrtchyan@yandex.ru</i>

АННОТАЦИЯ

В работе исследован синтез высокоэффективного сорбционного материала – аэрогеля на основе оксида графена, модифицированного хитозаном, полученного с использованием сублимационной обработки для сохранения развитой пористой структуры. Изучена кинетика жидкофазной адсорбции на разработанном материале органических красителей – метиленового синего (МС) и солнеч-

но желтого (СЖ). Установлено, что адсорбционная емкость по МС составила 1998 мг/г, по СЖ – 341 мг/г, эффективное время сорбции – 10 мин.

Ключевые слова: композиционный материал; адсорбент; оксид графена; аэрогель; хитозан; модифицирование; лиофильная обработка.

Проблема загрязнения окружающей среды, в частности, загрязнения водных объектов, остро стоит перед человечеством во всем мире. В гидросферу Земли поступает большой спектр загрязняющих веществ, которые пагубно влияют на жизнедеятельность живых организмов, на окружающую природу и человека. Основными источниками загрязнения воды являются сточные воды предприятий различных отраслей промышленности: текстильной, полиграфической, химической [1].

Самым действенным методом удаления токсичных загрязнений низких концентраций из воды является адсорбция, которая позволяет извлекать вредные примеси практически до нулевых концентраций.

Существует ряд традиционно используемых сорбционных материалов, в частности, для удаления органических загрязнений из водных систем широко применяют активированный уголь. Однако, с развитием промышленности и ростом требований к качеству очистки, эффективность традиционных сорбентов становится недостаточной. В связи с этим, актуальной является задача синтеза новых высокоэффективных материалов с улучшенными функциональными свойствами.

За основу разработанного материала брали оксид графена (ОГ) в виде водной суспензии (из-за его уникальных физико-химических свойств, в частности, высокой удельной поверхности). В качестве модифицирующего вещества был выбран хитозан – биополимер, который интересен благодаря способности образовывать большое количество водородных связей с органическими водорастворимыми веществами.

Авторами статьи в качестве модельных загрязняющих веществ были использованы растворы МС и СЖ красителей. МС – это катионный азокраситель,

в основном используемый для окраски материалов [2]. Однако из-за наличия ароматического кольца МС чрезвычайно токсичен, канцерогенен и процесс его разложения очень сложен [3]. СЖ (Желтый 6, Е 110) – пищевой краситель, используемый для улучшения однородности цвета, стабильности продуктов к кислороду, свету и рН (конфеты, напитки, молочные продукты, фармацевтические препараты). Тем не менее, чрезмерное потребление СЖ может привести к развитию заболеваний (опухоли почек, повреждению хромосом, гиперактивности, аллергии) [4].

Синтез адсорбционного материала состоит из нескольких стадий. Первым этапом являлось получение водного раствора хитозана. Для этого в водный раствор уксусной кислоты (ХЧ, РМ Инжиниринг, Россия) (2,5 масс. %) добавляли порошок хитозана, затем перемешивали. Следующим этапом было смешение суспензии оксида графена (1 мг/мл) с раствором хитозана; предварительно значения рН суспензии ОГ были доведены до 10 (путем добавления NaOH). Полученную смесь нагревали до 95 °С в течение 24 ч, в результате образовывался гидрогель «ОГ-хитозан». Полученный гидрогель подвергали лиофильной обработке в сушилке (Scientz-10N, Scientz, Китай) для сохранения пористой структуры ($t = -55$ °С, $P = 10$ Па).



Рис. 1. Внешний вид полученного адсорбционного материала – криогеля ОГ-хитозан.

В процессе проведения сорбционных исследований 0,01 г синтезированного материала ОГ-хитозан помещали в пробирку с модельным раствором МС

или СЖ (начальная концентрация 1500 мг/л) объемом 30 мл. рН буферного раствора МС составлял 6 (5,5 мл уксусной кислоты; 4 г гидроксида натрия; 994,5 мл воды), раствор СЖ готовили в буфере с рН = 2 (4 мл соляной кислоты; 3,9 г аминоксусной кислоты; 996 мл воды). Время контакта составляло 5, 10, 20 и 40 мин. В результате проведенных исследований были получены кинетические зависимости процесса жидкофазного извлечения МС и СЖ, представленные на рис. 2.

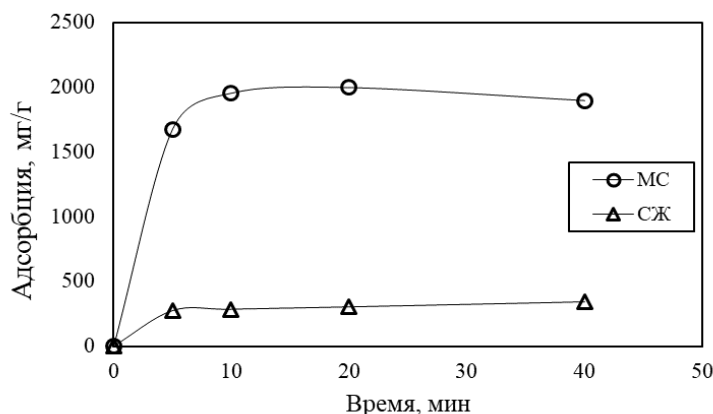


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции красителей МС и СЖ на графеном нанокompозите ОГ-хитозан.

Анализируя полученные данные, видно, что графеновый нанокompозит показывает высокую активность при поглощении молекулы МС и СЖ из водных растворов. При этом, эффективность поглощения молекул МС красителя значительно выше, чем для СЖ красителя. Адсорбционная емкость по МС составила 1998 мг/г, по СЖ – 341 мг/г, эффективное время сорбции – 10 мин. Таким образом, показано, что разработанный сорбционный материал на основе модифицированного графена проявляет высокую результативность при извлечении молекул органических красителей из водных растворов.

Список литературы

1. Super-assembled highly compressible and flexible cellulose aerogels for methylene blue removal from water / M. Luo, M. Wang, H. Pang, R. Zhang, J.

Huang, K. Liang, P. Chen, P. Sun, B. Kong // Chinese Chemical Letters, 2021, Vol. 32, no. 6, pp. 2091-2096.

2. Instant removal of methylene blue using water-soluble non-cadmium based quantum dots / G.M. Mbaz, S. Parani, O.S. Oluwafemi // Materials Letters, 2021, Vol. 303, 130495.

3. Banana stem based activated carbon as a low-cost adsorbent for methylene blue removal: Isotherm, kinetics, and reusability / E. Misran, O. Bani, E.M. Situmeang, A.S. Purba // Alexandria Engineering Journal, 2021, 07, 22.

4. PDMAEMA grafted microspheres as an efficient adsorbent for the removal of Sunset yellow from pharmaceutical preparations, beverages and waste water / O. Yayayürük, A.E. Yayayürük, P. Özmen, B. Karagöz // European Polymer Journal, 2020, Vol. 141, 10089.

5. Fabrication of Graphene-Based Xerogels for Removal of Heavy Metal Ions and Capacitive Deionization / X. Gu, Y. Yang, Y. Hu, M. Hu, Ch. Wang // ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, Vol. 3, no. 6, pp. 1056-1065.

SYNTHESIS OF GRAPHENE NANOCOMPOSITE MODIFIED WITH CHITOSAN TO REMOVE ORGANIC COMPOUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

The synthesis of a highly efficient sorption material – aerogel based on graphene oxide modified with chitosan, obtained using sublimation treatment to preserve a developed porous structure, was investigated. The liquid-phase adsorption kinetics of organic dyes – methylene blue (MB) and solar yellow (SY), was studied. It was found that the graphene-based nanocomposite adsorption capacity to MB was 1998 mg/g, to SY – 341 mg/g, the contact time was 10 min.

Keywords: composite material; adsorbent; graphene oxide; aerogel; chitosan; modification; lyophilic treatment.

ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ DLP 3D ПЕЧАТИ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ

Смирнова Валерия Эдуардовна*
бакалавр, младший научный сотрудник,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
Россия, г. Санкт-Петербург

Возняковский Алексей Александрович
к.х.н., младший научный сотрудник,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
Россия, г. Санкт-Петербург

Возняковский Александр Петрович
д.х.н., заведующий сектором,
ФГУП "НИИСК",
Россия, г. Санкт-Петербург

Овчинников Евгений Витальевич
д.т.н., профессор,
Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы,
Беларусь, г. Гродно

Эйсымонт Евгения Ивановна
к.т.н., доцент,
Гродненский государственный университет
имени Янки Купалы,
Беларусь, г. Гродно

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: vsmirnova13@mail.ru

Valeriia Smirnova
master student, research assistant,
Ioffe Institute Russian Academy of Sciences,
Saint Petersburg, Russia

Aleksei Vozniakovskii
PhD in Chemistry, research assistant,
Ioffe Institute Russian Academy of Sciences,
Saint Petersburg, Russia

Alexander Vozniakovskii
Doctor of Chemical Sciences, sector manager,
FSUE "NIISK",
Saint Petersburg, Russia

Evgeniy Ovchinnikov
Doctor of Technical Sciences, professor,
Grodno State University
Grodno, Belarus

Evgeniya Eismont
PhD in Technical Sciences, assistant professor,
Grodno State University
Grodno, Belarus

*Corresponding (participant) author:
E-mail: vsmirnova13@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Предложен способ применения малослойного графена, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в качестве модифицирующих добавок в фотополимерные смолы для повышения прочностных свойств полимерных композиционных материалов с использованием DLP 3D печати.

Ключевые слова: полимерные композиты; 3D печать; малослойный графен; твердость; прочность на изгиб.

Индустрия 3D печати на настоящий момент стремительно развивается благодаря возможностям создания материалов с низкой себестоимостью и заданными характеристиками. Цифровая обработка светом (DLP - digital light pro-

cessing) - вид 3D печати, при котором изготовление изделия происходит путем послойного отверждения полимера под воздействием ультрафиолетового излучения. Данная технология имеет высокие разрешение и детализацию, температурную стойкость, высокую скорость печати и качество по сравнению с аналогами, однако изделия характеризуются низкой прочностью. Возможным решением проблемы является введение в полимерную матрицу углеродных наноматериалов, а именно графеновых наноструктур (ГНС) ввиду их уникальных прочностных, механических, тепловых, электрических свойств. Однако, высокая себестоимость ГНС, различия в способах получения зачастую не приводят к воспроизводимости результатов, также значение имеют параметры печати, условия диспергирования частиц в жидких полимерах, устойчивость которых влияет на повторное покрытие слоя и самовыравнивание в процессе отверждения, на точность и интеграцию между слоями [1].

В данной работе представлены результаты исследования влияния малослойного графена (МГ), синтезированного в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) на твердость и прочность на разрыв полимерных композиционных материалов, полученных с использованием DLP 3D печати.

В данной работе МГ был синтезирован в условиях СВС процесса, который позволяет получать большие объемы материала по низкой себестоимости из биополимеров циклического строения. В качестве исходного биополимера использовали целлюлозу (ч.д.а.). Подробно методика синтеза изложена в [2]. Для получения информации о строении синтезированных образцов было проведено исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результат представлен на рис.1.

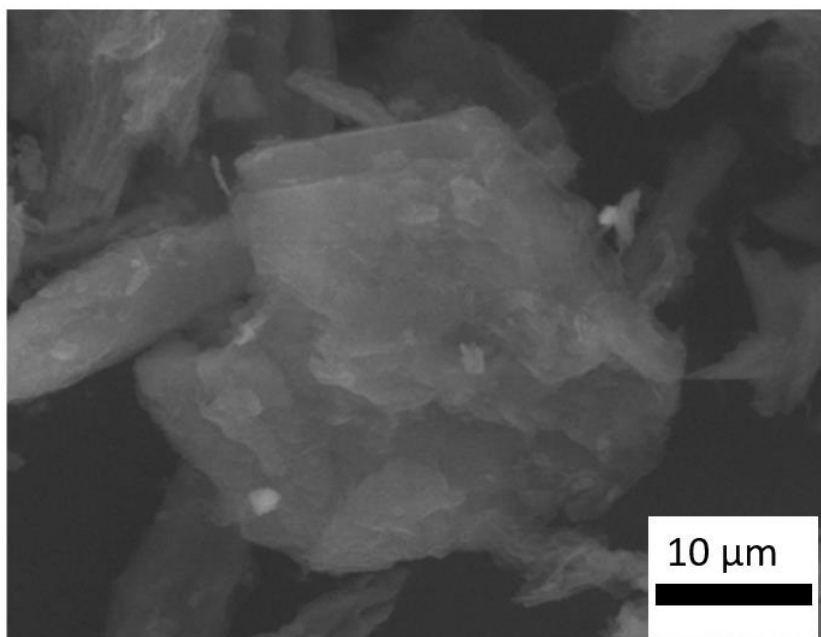


Рис. 1. Изображение СЭМ порошка МГ, полученного СВС из целлюлозы.

Для получения композитов навески МГ в концентрации 0 - 4,0 масс. % приводили в контакт с фотополимерной смолой (марки Anycubic Photon) и подвергали ультразвуковому воздействию в течение 30 минут при 50 °С. В результате была получена устойчивая суспензия, которая послужила материалом для печати на 3D принтере Anycubic Photon S. На рис. 2 представлен внешний вид синтезированных образцов, где видно относительно однородное распределение МГ в полимерной матрице.

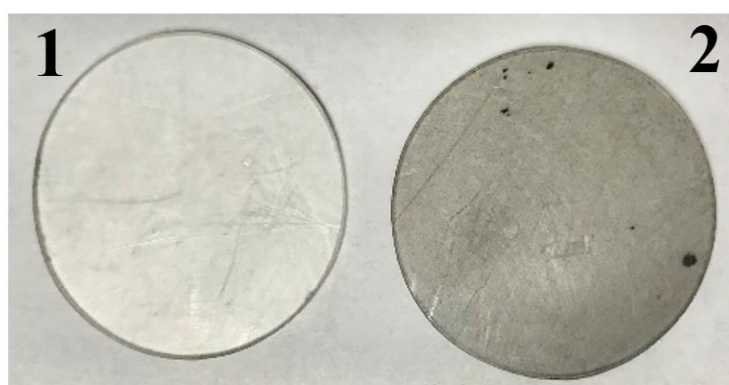


Рис. 2. Образцы изделий из чистой смолы (1) и из смолы, модифицированной МГ (0,1 масс. %). (2).

Для исследования прочностных характеристик были измерены твердость по Бринеллю и прочность на изгиб. На рис. 3 представлена зависимость изменения твердости по Бринеллю от концентрации МГ. На рис. 4 представлено изменение прочности на изгиб.

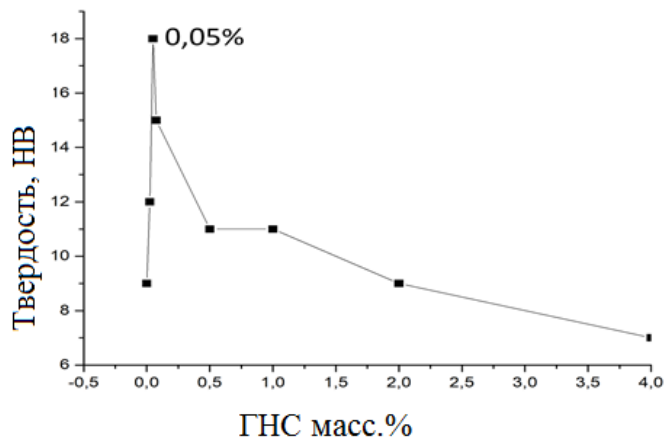


Рис. 3. Изменение твердости в зависимости от концентрации ГНС (погрешность $\pm 0,5$).

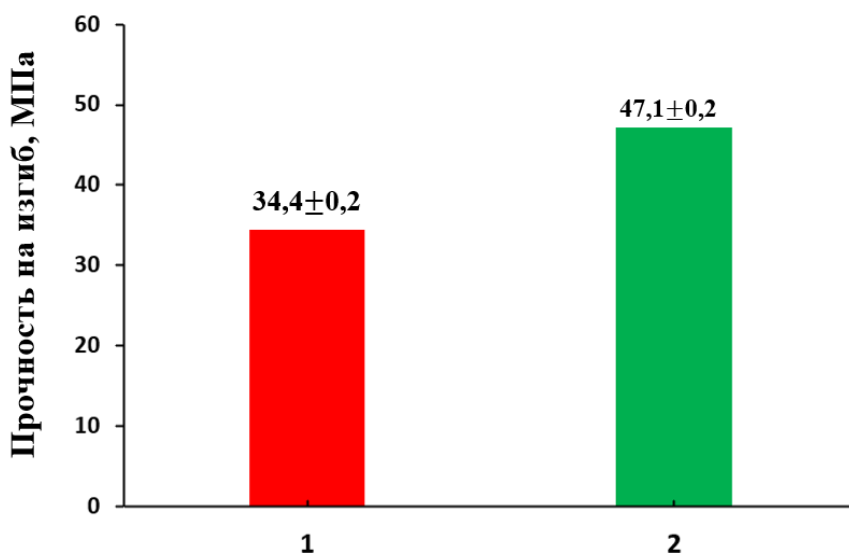


Рис. 4. Изменение прочности на изгиб образцов из чистой смолы (1) и модифицированной 0,05 масс. % МГ (2).

Из рис. 3, 4 видно, что добавление 0,05 масс. % МГ приводит к увеличению твердости в 2 раза и повышению прочности на изгиб на 36 %.

Введение МГ в фотополимерную смолу позволило существенно повысить твердость и прочность на разрыв конечного композита при крайне низкой концентрации (0,05 %), что демонстрирует эффективность использования МГ.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ № 20-53-04026.*

Список литературы

1. Comparative Studies on Polyurethane Composites Filled with Polyani-line and Graphene for DLP-Type 3D Printing / H. Joo, S. Cho // *Polymers*, 2020, Vol. 12, no. 1, pp. 1-11.
2. Structure and Paramagnetic Properties of Graphene Nanoplatelets Prepared from Biopolymers Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis / A. A. Vozniakovskii, A. P. Voznyakovskii, S. V. Kidalov, V. Yu. Osipov // *Journal of Structural Chemistry*, 2020, Vol. 61, no. 5, pp.826-834.

STRENGTH PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES OBTAINED BY DLP 3D PRINTING AND MODIFIED WITH FEW-LAYER GRAPHENE

ABSTRACT

A method is proposed for using few-layer graphene obtained by self-propagating high-temperature synthesis as modifying additives in photopolymer resins to improve the strength properties of polymer composite materials using DLP 3D printing.

Keywords: polymer composites; 3D printing; few-layer graphene; hardness; flexural strength.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Каллаев Сулейман Нурулисламович*

д.ф.-м.н., заведующий лабораторией,
Институт физики ДФИЦ РАН,
Россия, г. Махачкала

Бакмаев Абумуслим Гасанович

научный сотрудник,
Институт физики ДФИЦ РАН,
Россия, г. Махачкала

Бабаев Ариф Азимович,

д.ф.-м.н., заведующий лабораторией,
Институт физики ДФИЦ РАН,
Россия, г. Махачкала

Билалов Аликбер Ракмазанович

старший научный сотрудник,
Институт физики ДФИЦ РАН,
Россия, г. Махачкала

Теруков Евгений Иванович

д.ф.-м.н., главный научный сотрудник
Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН,
Россия, Санкт-Петербург

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

Suleiman Kallaev *

DSc of Physics and Mathematics,
Head of the Laboratory,
Institute of Physics, DFRC RAS,

Makhachkala, Russia

Abumuslim Bakmaev

Researcher,
Institute of Physics, DFRC RAS,
Makhachkala, Russia

Arif Babaev

DSc of Physics and Mathematics,
Head of the Laboratory,
Institute of Physics, DFRC RAS,

Makhachkala, Russia

Alikber Bilalov

Senior Researcher,
Institute of Physics, DFRC RAS,
Makhachkala, Russia

Evgeny Terukov

Doctor of Physics and Mathematics,
Chief Researcher of the Physico-Technical
Institute named after A.F. Ioffe RAS,
St. Petersburg, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

Проведены исследования теплофизических и электрических свойств терморасширенного графита в области температур 300 – 800 К. Установлено, что фоновый вклад в процессы теплопереноса в терморасширенном графите является доминирующим. Определена зависимость средней длины свободного пробега фононов от температуры. На температурных зависимостях теплоемкости C_p , теплопроводности и электропроводности обнаружены слабые аномалии в области температур 550 – 600 К. Показано, что теплопроводность в терморасширенном графите на два порядка меньше, чем в обычном графите и на три порядка меньше, чем в графене и углеродных нанотрубках.

Ключевые слова: терморасширенный графит; теплопроводность; электропроводность.

В последние годы повышенное внимание уделяется созданию и исследованию высокотехнологичного углеродного материала нового поколения на основе терморасширенного графита. Терморасширенный графит (ТРГ), который часто называют пенографитом или терморасщепленным графитом, представляет собой низкоплотный углеродный материал, обладающий уникальными физико-химическими свойствами: большая удельная поверхность, достаточно высокая термическая и химическая стойкости, низкая теплопроводность, высокая пористость и др. В данной работе представлены результаты исследования теплофизических свойств керамики на основе терморасширенного графита из малослойных графеновых кластеров.

Графеновые кластеры для исследования готовились в два этапа, которые подробно описаны в работе [1]. На рис. 1 представлена электронная микрофотография терморасширенного графита, полученная на растровом электронном микроскопе JSM-7001F (JEOL, Япония).

Образцы получены методом холодного прессования порошка графита в воздушной среде при давлении 900 кг/см^2 в течение 10 мин. с последующим отжигом в воздушной среде при температуре $650 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Плотность образца составляла 0.816 г/см^3 .

Исследования температуропроводности и теплопроводности проводилось методом лазерной вспышки на установке LFA-457 MicroFlash (NETZSCH Германия). Измерение теплоемкости проводилось на калориметре DSC 204F1 Phoenix (NETZSCH).

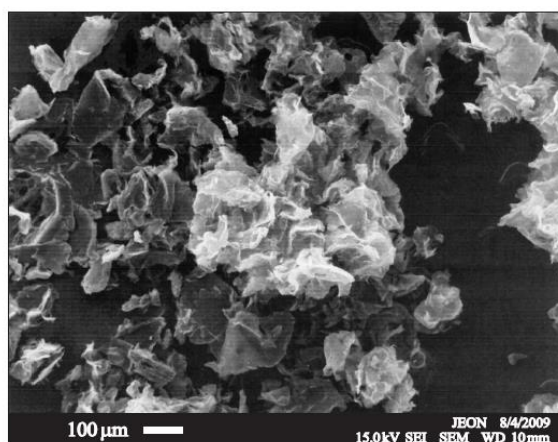


Рис. 1. Микрофотография ТРГ с меньшим увеличением, показывающая форму и размер графитовых кластеров (чешуек).

На рис. 2, 3 представлены температурные зависимости температуропроводности η , теплопроводности λ , теплоемкости C_p ТРГ в области температур 300 – 800 К. Для анализа температурных зависимостей теплопроводности и температуропроводности рассчитаем длину свободного пробега фонона l_{ph} , используя известное соотношение $\eta = (1/3)v_s l_{ph}$ и выражение Дебая для теплопроводности фононов $\lambda = (1/3)C_v v_s l_{ph}$. Величины η , λ_{ph} и C_p ($C_p \approx C_v$) определяются из эксперимента, данные скорости звука v_s для обычного графита взяты из [2].

Независимые оценки l_{ph} из измерений теплопроводности и температуропроводности приводят к одной и той же величине $l_{ph} \sim 2 - 4$ нм и ее температурной зависимости, которая представлена на вставке рис. 2. Таким образом, можно пренебречь рассеянием фононов на границах кристаллитов, размеры которых порядка нескольких микрон, т.к. $l_{ph} \ll d$, где d – средний размер гранул. Отсюда можно предположить, что структурные искажения (т.е. центры рассеяния), ограничивающие длину свободного пробега фононов в терморасширенном графите, имеют величину порядка нескольких нанометров и меньше. В качестве таких центров рассеяния могут выступать локальные искажения решетки и смещения тонкослойных фракций (толщина, которых порядка нанометров). Такие искажения могут сыграть существенную роль в ограничении фононного теплопереноса в этих материалах.

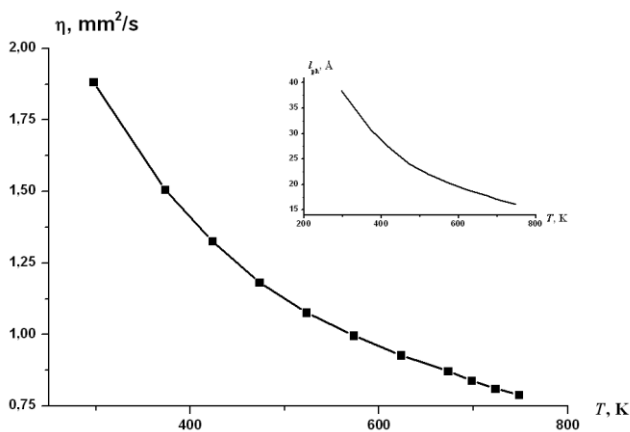


Рис. 2. Температурная зависимость температуропроводности η ТРГ. На вставке температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов l_{ph} .

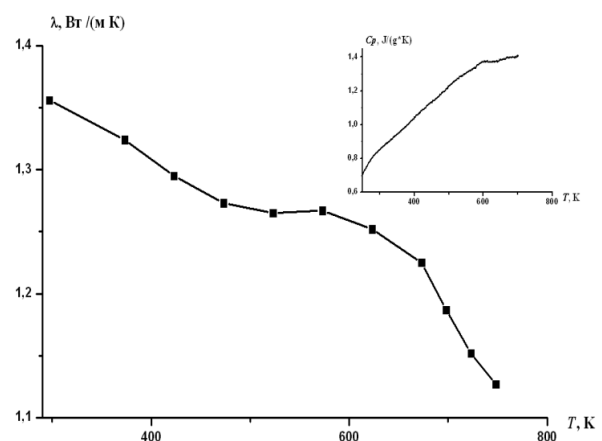


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности λ ТРГ. На вставке температурная зависимость теплоёмкости C_p .

Как видно из рис. 3 (вставка), на зависимости $C_p(T)$ наблюдаются слабая аномалия в области температур $T = 600$ К, которая может быть связана со структурными изменениями в ТРГ. В температурной области 550 – 600 К также наблюдаются изменения на температурных зависимостях теплопроводности (рис. 3) и электропроводности σ (рис. 4). Как видно из рис. 3, теплопроводность ТРГ на два порядка меньше, чем в обычном графите, и на три порядка меньше, чем в графене [3] и углеродных нанотрубках (УНТ) [4, 5].

Динамика решётки кристалла, в котором учитывается фонон-фононное взаимодействие, очень сложна, но в конечном результате оказывается, что длина свободного пробега фононов обратно пропорциональна температуре. Как видно из рисунка 2 (вставка), аналогичная зависимость длины свободного пробега фононов наблюдается и для ТРГ.

В области температур 550 – 600 К теплопроводность с увеличением температуры почти не изменяется, что может быть связано с повышением теплоемкости в этой температурной области. В этой температурной области электропроводность также не зависит от температуры. По мере роста температуры в области $T \geq 600$ К зависимость $\lambda(T)$ спадает в результате увеличения концентрации рассеивающих центров (фононов). Следует отметить, что согласно работе [6] с ростом температуры коэффициент теплового расширения ТРГ увеличивается до 500 К, затем в интервале 500 – 600 К почти не зависит от температуры, а в области $T > 600$ К уменьшается. Т.е. при $T > 600$ К происходит сжатие керамики ТРГ, что, возможно, приводит к уменьшению теплопроводности и электропроводности.

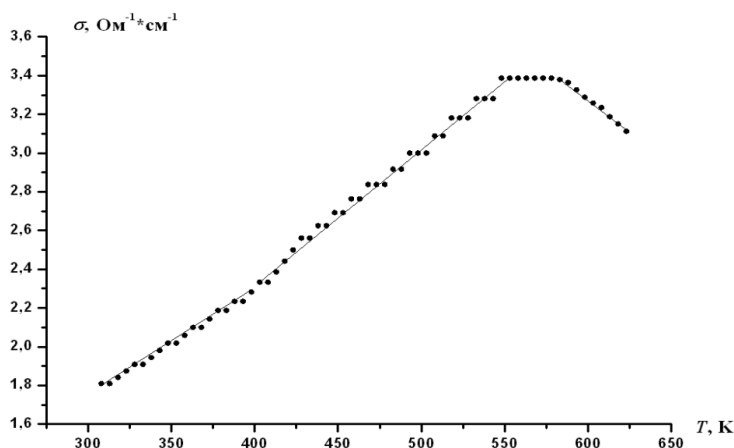


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности σ терморасширенного графита.

Список литературы

1. Механохимическое диспергирование терморасширенного графита / М.Е. Компан, Е.В. Москалев, Е.И. Теруков, Д.С. Крылов, Д.А. Саксеев, П.В. Гладких, В.Г. Рупышев, Ю.В. Четаев // Письма в ЖТФ. - 2010. - Т. 36. - В. 13. - С. 81.
2. Основы молекулярной акустики. / И.Г. Михайлов, В.А. Соловьев, Ю.П. Сырников // М.: Наука, 1964. 118 с.
3. Bioinspired effective prevention of restacking in multilayered graphene films: Towards the next generation of high-performance supercapacitors / X. Yang, J. Zhu, L. Qiu, D. Li // Adv. Mater. 2011, V. 23, P. 2833.
4. Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films / Q. Wu, Y. Xu, Z. Yao, A. Liu, G. Shi // ACSNano. 2010, V. 4, P. 1963
5. Нанюуглеродные материалы. Физико-химические и эксплуатационные свойства, методы синтеза, энергетические применения / А.В. Елецкий, В.Ю. Зицерман, Г.А. Кобзев // ТВТ. - 2015. - Т. 53. - № 1. - С. 117.
6. Определение коэффициента термического линейного расширения композиционных полимерных материалов на основе терморасширенного графита / А.А. Нестеров, Л.Д. Сиротенко, Е.В. Матыгуллина, В.А. Москалев // Известия Самар. НЦ РАН. - 2013. - Т. 15. - № 6-2. - С. 425.

THERMAL PROPERTIES THERMALLY EXPANDED GRAPHITE

ABSTRACT

Investigations of the thermophysical and electrical properties of thermally expanded graphite in the temperature range of 300 - 800 K. It is established that the phonon contribution to the processes of heat transfer in thermally expanded graphite is dominant. The dependence of the mean free path of phonons on temperature has been determined. The temperature dependences of the heat capacity C_p , thermal conductivity and electrical conductivity revealed weak anomalies in the temperature range 550 - 600 K. It is shown that the thermal conductivity in thermally expanded graphite is two orders of magnitude lower than in ordinary graphite and three orders of magnitude less than in graphene and carbon nanotubes.

Keywords: thermally expanded graphite; thermal and electrical conductivity.

РАЗРАБОТКА ЭМИССИОННЫХ ЛАМП УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ КАТОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шешин Евгений Павлович*

*д.ф.-м.н., профессор,
МФТИ,*

Россия, г. Долгопрудный

Таикин Андрей Юрьевич

*студент,
МФТИ,*

Россия, г. Долгопрудный

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: sheshin.ep@mail.ru

Evgeny Sheshin*

*Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Honored Professor of MIPT, Deputy Head of
the Department of Vacuum Electronics, Head*

*laboratory of vacuum and microwave electronic,
Moscow Institute of Physics and Technology*

Dolgoprudny, Russia

Andrey Taikin

student

Moscow Institute of Physics and Technology

Dolgoprudny, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: sheshin.ep@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Предложена конструкция источников ультрафиолетового излучения на основе автокатодов, изготовленных из углеродных нанотрубок. Изготовлены рабочие прототипы ламп такой конструкции, измерены их спектральные и яркостные характеристики.

Ключевые слова: углеродные нановолокна; автоэмиссия; автокатоды.

За последние годы активно ведутся работы по нахождению новых источников света, которые в ближайшем будущем заменили бы ультрафиолетовые лампы, а в дальнейшей перспективе – обычные светодиоды. Такой заменой могут служить катодолюминесцентные источники УФ и видимого света.

Катодолюминесцентный источник излучения представляет собой вакуумную лампу с электронной пушкой и анодным экраном, покрытым люминофором. Поскольку спектр лампы зависит только от типа используемого анодного люминофора, одинаковая конструкция может быть применена к созданию источников УФ и видимого света путем изменения люминофора. Наиболее эффективная конструкция может быть достигнута при использовании полевых эмиссионных катодов вместо термоэлектронных.

Данная работа описывает конструкцию источников света на основе эффекта автоэлектронной эмиссии. В качестве автокатода используются ПАН-углеродные волокна, свойства которых хорошо описаны в [1] и [2]. Отличительными особенностями такой конструкции является простота изготовления, низкая склонность к саморазрушению при долговременном использовании и отличные эмиссионные характеристики (высокий формфактор). В результате работы были получены спектральные и яркостные характеристики источников света, были исследованы зависимости яркости и спектра от изменения напряжения на аноде и катоде.

Список литературы

1. The study of field emission properties of carbon fibers / A.Y. Kolodyazhnyj, E.P. Sheshin // IVNC 2015 - Technical Digest: 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference 26 August 2015, Article №7225556, Pages 124-125.
2. Prototype of cathodoluminescent lamp for general lighting using carbon fiber field emission cathode / E.P. Sheshin, A.Y. Kolodyazhnyj, N.N. Chadaev, A.O. Getman, M.I. Danilkin, D.I. Ozol // Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics, 2019, Vol. 37, no. 3 (1), Article № 031213.

DEVELOPMENT OF ULTRAVIOLET EMISSION LAMPS BASED ON CATHODES FROM CARBON MATERIALS

ABSTRACT

The design of ultraviolet radiation sources based on autocathodes made of carbon nanotubes is proposed. Working prototypes of lamps of this design were made, their spectral and brightness characteristics were measured.

Keywords: carbon nanofibers; auto emission; autocathodes.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ЙОДОМ, НА КЛЕТКИ АДЕНОКАРЦИНОМЫ МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ И БАКТЕРИИ *E. COLI*

Белова Валерия Владимировна

студент,
ФГБОУ ВО ТГУ имени Г.Р. Державина,
Россия, Тамбов

Захарова Ольга Владимировна

к.б.н., заведующая лабораторией,
ФГБОУ ВО ТГУ имени Г.Р. Державина,
Россия, Тамбов;

ведущий научный сотрудник Инжинирингового
центра ФГБОУ ВО Российский экономический
университет им. Г. В. Плеханова,
Россия, Москва

Столяров Роман Александрович

к.т.н., доцент кафедры
Инжиниринг нанотехнологий
ФГБОУ ВО Тамбовский государственный
технический университет,
Россия, Тамбов

Васюкова Инна Анатольевна

к.б.н., помощник директора НИИ
нанотехнологии и наноматериалы
ФГБОУ ВО ТГУ имени Г.Р. Державина,
Россия, Тамбов

Баранчиков Петр Александрович

аспирант,
ФГБОУ ВО ТГУ имени Г.Р. Державина,
Россия, Тамбов

Меметова Анастасия Евгеньевна

к.т.н., доцент кафедры Техника и технологии
производство нанопродуктов
ФГБОУ ВО Тамбовский государственный
технический университет,
Россия, Тамбов

Чапаксов Николай Андреевич

аспирант, ФГБОУ ВО Тамбовский
государственный технический университет,
Россия, Тамбов

Гусев Александр Анатольевич*

д.б.н., директор НИИ экологии и биотехноло-
гии ФГБОУ ВО ТГУ имени Г.Р. Державина,
Россия, Тамбов

старший научный сотрудник кафедры ФНС и
ВТМ ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС»,
Россия, Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: nanosecurity@mail.ru

Valeria Belova

student, Derzhavin Tambov State University,
Tambov, Russia

Olga Zakharova

PhD, head of laboratory,
Derzhavin Tambov State University,
Tambov, Russia;

Leading Researcher, Engineering Center Plek-
hanov Russian University of Economics,
Moscow, Russia

Roman Stolyarov

PhD, Associate Professor of the Department
of Nanotechnology Engineering
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Inna Vasyukova

PhD, Assistant Director of the Research Institute
for Nanotechnology and Nanomaterials
Derzhavin Tambov State University,
Tambov, Russia

Petr Baranchikov

PhD student, Derzhavin Tambov State University,
Tambov, Russia

Anastasia Memetova

PhD., Associate Professor of the Department
of Engineering and Technology of Nanoproduct
Production Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Nikolay Chapaksov

PhD student, Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Alexander Gusev*

PhD, DSc., Director of the Research Institute for
Environmental Science and Biotechnology
Derzhavin Tambov State University,
Tambov, Russia;

Senior Researcher of the Department FNS and
HTM National University of Science
and Technology "MISIS"
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: nanosecurity@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Нами были получены композиты многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с йодом и проведены тесты на опухолевых клетках аденокарциномы молочной железы MCF – 7 и бактериях *E. coli*. В результате были выявлены концентрационно-зависимые антибактериальные эффекты, усиливающиеся как с ростом общей концентрации МУНТ, так и содержания йода в их составе. Цитотоксические эффекты оказались менее выраженными.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; функционализация йодом; клетки аденокарциномы молочной железы; бактерии *E. coli*.

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) – распространенный углеродный наноматериал, который для улучшения характеристик часто подвергается функционализации. При этом, вместе с улучшением свойств и расширением области применения, функционализация поверхности МУНТ зачастую приводит к изменению их токсических свойств и биосовместимости.

Нами были получены функционалированные йодом МУНТ, содержащие 5, 10 и 15 масс. % йода. Для этого МУНТ производства ООО «НаноТехЦентр», (Тамбов, Россия) помещали в герметичную стеклянную тару, устанавливали в термошкаф и выдерживали 2 часа при температуре 120 °С.

Суспензии МУНТ, функционализированных йодом, готовили на основе стерильной дистиллированной воды с помощью ультразвуковой обработки с добавлением Твин 20 (1 %). Исходная концентрация МУНТ во всех растворах составляла 0,1 г/л, из которой путем разбавления дистиллированной водой готовили суспензии с концентрацией 0,01; 0,001 и 0,0001 г/л. Для сравнения в работе использовались дисперсии МУНТ без йода в тех же концентрациях и водные суспензии йода в концентрациях, аналогичным содержанию йода в суспензиях функционализированных МУНТ: 0,00005; 0,0001; 0,00015; 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,005; 0,01; 0,015 г/л. В качестве положительного контроля брали растворы натриевой соли дихлоризоциануровой кислоты (sodium dichloroisocyanurate C₃Cl₂N₃NaO₃, SDC) (ООО НПФ «Практика», Россия).

В качестве тест-объектов использовались биосенсор «Эколюм» - лиофилизированная культура люминесцентного штамма *E. coli* (ЗАО «НВО Иммуно-тех», Россия) и клеточная линия MCF – 7 (Michigan Cancer Foundation – 7) – клетки аденокарциномы молочной железы человека. Для оценки антибактериального действия растворов МУНТ была использована широко распространенная биолюминесцентная методика. Цитотоксическое действие МУНТ оценивали с использованием МТТ-колориметрического теста, основанного на способности бесцветной соли тетразолия (3-[4,5-диметилтиазол-2-ил]-2,5-дифенилтетразолия бромид, МТТ) восстанавливаться до окрашенного формазана в присутствии митохондриальных ферментов живых клеток.

В результате исследования отмечено существенное возрастание антибактериальной активности МУНТ при функционализации их йодом. В тесте на бактериях отмечено существенное увеличение противомикробной активности МУНТ при их модификации 15 и 10 % йода – при концентрациях 0,1 и 0.01 г/л выживаемость бактерий составила менее 2 %, в то время как для МУНТ без йода показатель составил 7 и 30 %, соответственно. На клетки MCF – 7 также наибольшее цитотоксическое действие оказали МУНТ, содержащие 15 и 10 % йода. В отличие от бактерий, разница показателей выживаемости клеток по сравнению с чистыми МУНТ была не более 3 %. Различия в цитотоксичности между группами I-МУНТ были незначительными. Сравнение влияния йода в составе МУНТ и чистого йода показало, что для бактерий большей токсичностью обладали функционализированные МУНТ в концентрациях выше 0,001 г/л, когда как для клеток растворы чистого йода обладали большей цитотоксичностью.

Полученные результаты могут быть полезны при разработке нанотехнологических методов очистки воды от бактериальных загрязнений, а также в биомедицинских исследованиях.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова».*

STUDY OF THE EFFECT OF IODINE-FUNCTIONALIZED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES ON BREAST ADENOCARCINOMA CELLS AND *E. COLI* BACTERIA

ABSTRACT

We have obtained composites of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with iodine and carried out tests on MCF-7 breast adenocarcinoma tumor cells and *E. coli* bacteria. As a result, concentration-dependent antibacterial effects were revealed, which intensify both with an increase in the total concentration of MWCNTs and the content of iodine in their composition. The cytotoxic effects were less pronounced.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes; functionalization with iodine; breast adenocarcinoma cells; *E. coli* bacteria.

ПЛЕНКА ПОИАНИЛИНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ОДНОВРЕМЕННО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Данилаев Максим Петрович *

*д.т.н., профессор Казанского национального
исследовательского технического
университета им. А.Н. Туполева, КАИ,
Россия, г. Казань*

Дробышев Сергей Викторович,

*Инженер Казанского национального
исследовательского технического
университета им. А.Н. Туполева, КАИ,
Россия, г. Казань*

Карандашов Сергей Алексеевич,

*инженер Казанского национального
исследовательского технического
университета им. А.Н. Туполева, КАИ,
Россия, г. Казань*

Куклин Владимир Александрович,

*к.ф.-м.н., инженер Казанского национального
исследовательского технического
университета им. А.Н. Туполева, КАИ,
Россия, г. Казань*

Пудовкин Максим Сергеевич,

*к.ф.-м.н., с.н.с.
Казанский федеральный университет
Россия, г. Казань*

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: danilaev@mail.ru

Maxim Danilaev*

*Dr. of science, professor,
Kazan National Research Technical University
named after A. N. Tupolev – KAI
Kazan, Russia*

Sergey Drobushev

*Engineer,
Kazan National Research Technical University
named after A. N. Tupolev - KAI
Kazan, Russia*

Sergey Karandashov

*Engineer,
Kazan National Research Technical University
named after A. N. Tupolev - KAI
Kazan, Russia*

Vladimir Kuklin

*PhD., Engineer,
Kazan National Research Technical University
named after A. N. Tupolev - KAI
Kazan, Russia*

Maxim Pudovkin

*PhD,
Kazan federation university
Kazan, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: danilaev@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследования свойств полимерных пленок, полученных в плазме барьерного разряда атмосферного давления из анилина аморфной формы с одновременным образованием углеродных частиц в пленках. Показано, что структура таких пленок соответствует виду, характерному для аморфных полимеров. Углеродные частицы образуют агломераты, концентрация которых слабо зависит от плотности энергии разряда. Показано, что основной вклад в проводимость полученных из анилина пленок, наполненных углеродными частицами, вносит величина их влагонасыщенности.

Ключевые слова: барьерный разряд атмосферного давления; углеродные частицы; проводимость.

Большое разнообразие свойств пленок проводящего полианилина (ПАНИ) от электропроводности и намагниченности до фотоэлектрического эффекта и газопроницаемости определяет широкий спектр практического использования данного материала [1, 2]. Процесс синтеза проводящей пленки ПАНИ существенно упрощается при плазменно-химическом осаждении мономера из паровой фазы (PECVD) при давлении до 100 мТорр [2]. Переход к плазме атмосферного давления, с использованием барьерного разряда, позволяет получить полимерную пленку с одновременным формированием углеродных частиц [3], что приводит к увеличению эффективности преобразования мощности фотоэлектрических элементов и увеличению проводимости [1, 4]. Следует отметить, что для различных практических применений важна морфология образующейся пленки. В данной работе приведены результаты исследования морфологии пленки ПАНИ в зависимости от условий ее получения в плазме барьерного коронного разряда атмосферного давления.

Формирование пленки ПАНИ с одновременным образованием в ней углеродных частиц осуществлялось в барьерном коронном разряде переменного тока по методике, приведенной в [3, 5] на предметном стекле (стекло марки СП-7102 толщиной 1 мм).

Морфология поверхности образцов пленки после полимеризации изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Zeiss Libra 120 со встроенным ОМЕГА. Структуры молекул ПАНИ (лейкоэмеральдин, эмеральдин, пернигранилин), которые обеспечивают различную проводимость, возможно различать по цвету пленки [6]. Поэтому при исследовании динамики проводимости пленки ПАНИ снимались спектры ее поглощения. Измерения осуществлялись с использованием спектрометра StellarNet EPP2000 Spectrometer с разрешением 0.5 нм. Контроль проводимости осуществлялся на постоянном токе по ГОСТ Р-50499-93, и на переменном токе с использованием метода диэлектрической спектроскопии на спектрометре Novocontrol BDS-80.

Морфология поверхности пленки ПАНИ соответствует характерному для аморфных полимеров виду, в отличие от зернистой и гранулярной морфологии пленок, полученных электрохимическим осаждением или вакуумным напылением. Углеродные агломераты распределены достаточно равномерно по площади и имеют средний размер 4 – 6 мкм. Существенной зависимости среднего размера агломератов от уровня плотности энергии не обнаружено. Изменение их концентрации имеет слабую тенденцию к увеличению с ростом энерговыклада разряда и оценивается величиной $(4 \div 7) \cdot 10^4 \text{ 1/см}^2$.

Спектр поглощения пленки ПАНИ по завершению полимеризации соответствует лейкоэмеральдиновой форме полианилина. Это характеризуется отсутствием полосы поглощения в длинноволновой части спектра, которая определяется окисленным блоком в звене полианилина [7]. Воздействие атмосферы на пленку ПАНИ приводит к росту поглощения на длинах волн выше 500 нм, что говорит об окислении части восстановленных блоков и переходе лейкоэмеральдина в форму эмеральдина [6]. Появление отдельной полосы поглощения в области 980 нм можно связать с увеличением количества гидроксильных групп ОН, поглощенных из атмосферного воздуха [8].

Таким образом, метод плазмо-химического осаждения из паров анилина позволяет получать однородные пленки без зернистой и гранулярной структур. Полимеризация пленки в вакууме обеспечивает формирование ПАНИ в форме непроводящего лейкоэмеральдина. Доля углеродных частиц кристаллической аллотропной формы возрастает с ростом плотности энергии разряда, что связано с ростом температуры в стримерах и чехле коронного разряда. Установлено, что структура поверхности полученных пленок соответствует виду, характерному для аморфных полимеров. Причем, сплошность покрытия достигается при плотностях энергии выше $\sim 30 \text{ Дж/м}$, а средняя скорость роста пленки изменяется с $\sim 1.2 \pm 0.2 \text{ мкм/мин}$ (для $\sim 25 \text{ мДж/м}$) до $\sim 3 \pm 0.5 \text{ мкм/мин}$ (для $\sim 45 \text{ Дж/м}$).

**Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению номер 075-03-2020-051/3 от 09.06.2020 (номер темы fzsu-2020-0021).*

Список литературы

1. Межуев Я. О. и др. Новые аспекты механизма окислительной полимеризации анилина // Пластические массы. – 2011. – №. 3. – С. 25-30.
2. Ndiaye A. A. et al. A better understanding of the very low-pressure plasma polymerization of aniline by optical emission spectroscopy analysis //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2018. – Т. 38. – №. 4. – С. 887-902.
3. Danilaev M. P. et al. Single-stage plasma-chemical synthesis and characterization of carbon nanoparticle-polymer suspensions //Plasma Processes and Polymers. – 2020. – Т. 17. – №. 4. – С. 1900204.
4. Wang R. X., Huang L. F., Tian X. Y. Understanding the protonation of polyaniline and polyaniline–graphene interaction //The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Т. 116. – №. 24. – С. 13120-13126.
5. Bogoslov E. A. et al. Morphology of polymer film coatings produced in a barrier gas discharge at atmospheric pressure //Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Т. 9. – №. 3. – С. 385-388.
6. Боева Ж. А., Сергеев В. Г. Полианилин: синтез, свойства и применение //Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2014. – Т. 56. – №. 1. – С. 153-153.
7. Компан М. Е. и др. Электропроводящий полианилин-молекулярный магнетик с возможностью химического управления магнитными свойствами //Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – №. 12. – С. 2275-2281.
8. Зуев В. Е., Креков Г. М. Оптические модели атмосферы. – 1986.

POLYANILINE FILM FILLED CARBON NANOPARTICLES THAT OBTAINED SIMULTANEOUSLY BY PLASMOCHEMICAL METHOD

ABSTRACT

The films properties produced from aniline contemporaneously with carbon particles in the atmospheric pressure plasma are considered in that paper. It was showing that the such films has the amorphous morphology. It was defined that the carbon particles agglomerates in the PANI films. The carbon particles agglomerates concentration in the PANI films. So the conductivity of that films can't be increasing by this particle. It was shown that the films moisture saturation is the main reason of them conductivity increasion.

Keywords: atmospheric pressure barrier discharge; carbon particles; conductivity.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С НАНЕСЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА: ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРА МЕТАЛЛА И НОСИТЕЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМИЧЕСКОМУ РАЗЛОЖЕНИЮ

Охлопкова Людмила Борисовна*
к.х.н., научный сотрудник,
Федеральный исследовательский центр
угля и углехимии СО РАН
Россия, Кемерово

Хицова Людмила Михайловна
Федеральный исследовательский центр
угля и углехимии СО РАН
Россия, Кемерово

Исмагилов Зинфер Ришатович
академик РАН,
научный руководитель,
Федеральный исследовательский центр
угля и углехимии СО РАН
Россия, Кемерово

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: lokhlopkova@yandex.ru

Lyudmila Okhlopkova *
PhD in Chemistry, Researcher,
Federal Research Center for Coal and
Coal Chemistry SB RAS
Kemerovo, Russia

Lyudmila Khitsova
Federal Research Center for Coal and
Coal Chemistry SB RAS
Kemerovo, Russia

Zinfer Ismagilov
Academician of the RAS
scientific director,
Federal Research Center for Coal and
Coal Chemistry SB RAS
Kemerovo, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: lokhlopkova@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

С целью разработки новых катализаторов на основе нанесенных наночастиц биметаллических оксидов для окислительных превращений соединений серы серия образцов состава $M_1M_2O_x/C$ ($M_1M_2 = Ce, Mo, Cu, C = \text{Сибунит}, C@Al_2O_3, \text{«Таунит»}$, окисленный «Таунит») была приготовлена пропиткой по влагоемкости. Функциональный состав поверхности и термическая стабильность носителя были изучены с помощью ИК-Фурье спектроскопии и термического анализа в сочетании с масс-спектрометрией. Подобраны оптимальные носитель и прекурсоры биметаллических оксидов для синтеза перспективного наноразмерного катализатора $M_1M_2O_x/\text{«Таунит»}$.

Ключевые слова: углеродный наноматериал; биметаллические оксидные наночастицы; катализатор; термический анализ; ИК-Фурье спектроскопия.

Окислительное обессеривание (ОДС) является альтернативой гидрообессериванию из-за более низких энергетических затрат на удаление термостойких соеди-

нений серы, таких, как дибензотиофен (ДБТ), из более тяжелых фракций нефти. Дизельное топливо, содержащее ДБТ, может быть окислено с использованием гетерогенного катализатора, который эффективен для избирательного окисления и удаления термостойких соединений серы из дизельного топлива. Оксиды переходных металлов (WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , TiO_2 , CeO_2 , CuO) в качестве катализаторов широко применяются в ОДС дизельного топлива из-за их уникальных свойств, а именно, высокой степени окисления и легкости восстановления [1]. Активность окисления чистых оксидов относительно низкая, поэтому важно дополнительно улучшить его каталитические характеристики в реакции ОДС с помощью эффективных методов, таких как: 1). увеличение площади контакта с соединениями серы путем нанесения оксидов на подложки с большой площадью поверхности и хорошей электронной проводимостью (углеродные нанотрубки [2], графитоподобный углерод [3], активированный углерод [1], окисленный углерод [4]); 2). модификация поверхности металлов для улучшения их текстурных характеристик [5], 3). применение биметаллических катализаторов, обеспечивающих более высокую каталитическую активность в ОДС [6]. В настоящее время значительные усилия были направлены на поиск систем оксидов на биметаллических носителях, однако проблема устойчивости носителей с нанесенными металлическими прекурсорами к разложению остается нерешенной задачей.

В этом исследовании мы синтезировали $CeCuO_{1.5}/C$ на различных углеродных материалах ($C@Al_2O_3$, углеродные нанотрубки «Таунит», графитоподобный углеродный материал Сибунит, окисленный «Таунит») путем пропитки по влагоемкости и исследовали термическую стабильность носителей с нанесенными металлическими прекурсорами с помощью ИК-Фурье спектроскопии и термического анализа (ТА). Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что содержание кислородсодержащих групп на поверхности носителя увеличивается в ряду $CeCu/«Таунит» < CeCu/Sib < CeCu/«Таунит»_{окисл}^{-1} < CeCu/«Таунит»_{окисл}^{-2} < CeCu/C@Al_2O_3$. Устойчивость образцов к термической деструкции, установленная методом ТА, снижается в следующем ряду: $CeCu/C@Al_2O_3 > CeCu/«Таунит» > CeCu/Sib > CeCu/«Таунит»_{окисл}^{-1} > CeCu/«Таунит»_{окисл}^{-2}$ (рис. 1, а). Наиболее устойчивым к разложению оказался образец на необработанном «Тауните», так как в его присутствии наблюдались

наименьшие значения потери массы при температурах 290 – 1000 °С (рис. 1, а) и наибольшая температура начала разрушения матрицы «Таунита» (рис. 1, б).

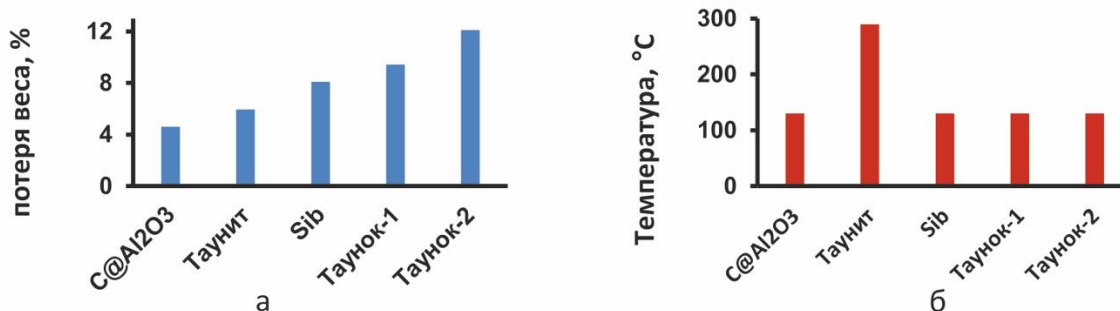


Рис. 1. Влияние природы носителя на окисление/разложение носителя при термообработке (в N₂) высушенных образцов CeCuO_{1.5}/C: потеря веса (а) и температура начала выделения CO₂ (б).

Для образцов M₁M₂O_x/«Таунит» (M₁M₂= Ce, Mo, Cu) изучено влияние природы металлического прекурсора на функционализацию поверхности носителя и термостабильность носителя. Установлено, что разложение носителей с нанесенными биметаллическими оксидами начинается при температуре на 210 – 285 °С ниже, чем в случае немодифицированного носителя. Устойчивость «Таунита» к термической деструкции увеличивается в следующем ряду катионов металлов: CuMo/«Таунит»<CeMo/«Таунит»<CeCu/«Таунит»<«Таунит» (рис. 2, а). Cu и Mo характеризовались самой высокой реакционной способностью. Именно в их присутствии наблюдались самые низкие температуры начала разложения матрицы «Таунита» (рис. 2, б).

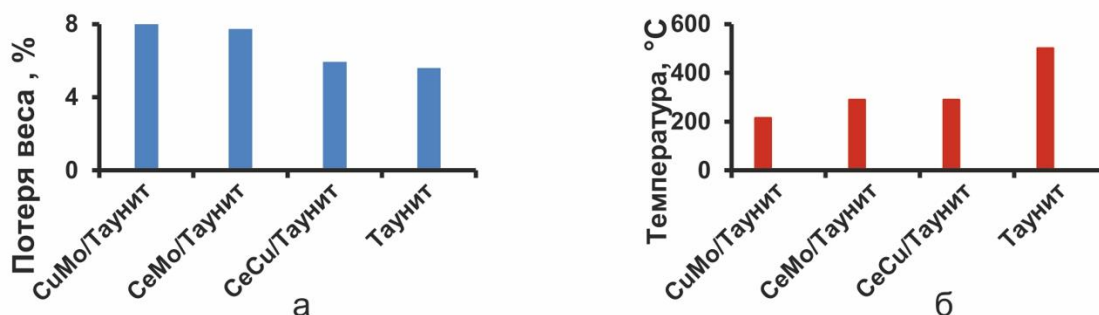


Рис. 2. Влияние природы прекурсора на окисление/разложение носителя УНТ во время термической обработки нанокompозита: потеря веса (а) и температура начала выделения CO₂ (б).

Основным результатом проведенной работы является выбор оптимальных носителя – УНТ «Таунит» и предшественников активного компонента – нитратов Се(III) и Cu(II) для синтеза перспективного катализатора на основе УНТ «Таунит» с нанесенными биметаллическими оксидными наночастицами.

**Работа выполнена с использованием оборудования КемЦКП ФИЦ УУХ СО РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-13-00129).*

Список литературы

1. Ultra-deep adsorptive desulfurization of fuels on cobalt and molybdenum nanoparticles loaded on activated carbon derived from waste rubber / Saleh T.A., Al-Hammadi S.A., Tanimu A., Alhooshani K. // J. Colloid Interface Sci., 2018, Vol. 513, pp. 779–787. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.076>.

2. Carbon nanotube catalysts for oxidative desulfurization of a model diesel fuel using molecular oxygen / Zhang W., Zhang H., Xiao J., Zhao Z., Yu M., Li Z. // 2014, Green Chem. Vol.16, pp. 211–220. <https://doi.org/10.1039/c3gc41106k>.

3. THz TDS study of several sp² carbon materials: Graphite, needle coke and graphene oxides / Chamorro-Posada P., Vázquez-Cabo J., Rubiños-López Ó., Martín-Gil J., Hernández-Navarro S., Martín-Ramos P., Sánchez-Arévalo F.M., Tamashausky A. V., Merino-Sánchez C., Dante R.C. // Carbon N. Y., 2016, Vol. 98, pp. 484–490. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.020>.

4. Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon / Saleh T.A. // J. Clean. Prod., 2018, Vol.172, pp. 2123–2132. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.208>.

5. Effect of acid treatment on the functionalization of surface, structural and textural properties of carbon nanotubes taunit / Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Shikina N. V., Matus E. V., Efimova O.S., Popova A.N., Nikitin A.P. // Eurasian Chem. J., 2019, vol.21, pp. 291–302. <https://doi.org/10.18321/ectj886>.

6. Oxidation of refractory sulfur compounds with molecular oxygen over a Ce-Mo-O catalyst / Shi Y., Liu G., Zhang B., Zhang X. // Green Chem., 2016, Vol. 18, pp. 5273–5279. <https://doi.org/10.1039/c6gc01357k>.

**PREPARATION OF CARBON NANOTUBES WITH DEPOSITED
BIMETALLIC OXIDE NANOPARTICLES: THE EFFECT OF A METAL
PRECURSOR AND A SUPPORT ON THE FUNCTIONAL COMPOSITION OF
THE SUPPORT SURFACE AND ITS STABILITY TO THERMAL
DECOMPOSITION**

ABSTRACT

In order to develop new catalysts based on supported nanoparticles of bimetallic oxides for oxidative transformations of sulfur compounds, a series of samples $M_1M_2O_x/C$ ($M_1M_2 = Ce, Mo, Cu, C = \text{Sibunit}, C@Al_2O_3, \langle\text{Taunit}\rangle, \text{oxidized } \langle\text{Taunit}\rangle$) was prepared by incipient wetness impregnation. The functional composition of the surface and the thermal stability of the support were studied using FTIR spectroscopy and thermal analysis in combination with mass spectrometry. The optimal support and precursors of bimetallic oxides have been selected for the synthesis of a promising nanosized catalyst $M_1M_2O_x/\langle\text{Taunit}\rangle$.

Keywords: carbon nanomaterial, bimetallic oxide nanoparticles, catalyst, thermal analysis, FTIR spectroscopy.

АДСОРБЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БИСФЕНОЛА ГРАФЕНОМ И УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ

*Созыкин Сергей Анатольевич**
к.ф.-м.н., доцент,
Южно-Уральский государственный
университет,
Россия, г. Челябинск
*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: sozykinsa@susu.ru

*Sergey Sozykin**
PhD in Physics and Mathematics,
Associate Professor,
South Ural State University,
Chelyabinsk, Russia
*Corresponding (participant) author:
E-mail: sozykinsa@susu.ru

АННОТАЦИЯ

В работе приведены результаты моделирования адсорбции производных бисфенола на графене и углеродной нанотрубке. Исследование проводилось в рамках метода функционала электронной плотности. Было установлено, что увеличение кривизны поверхности наноматериала не приводит к улучшению связывания производных бисфенола с их поверхностью.

Ключевые слова: графен; углеродная нанотрубка; бисфенол; адсорбция.

Одним из самых простых применений углеродных наноматериалов является модификация прочностных характеристик существующих материалов. Дело в том, что сильные ковалентные связи С-С позволяют им сочетать выдающиеся механические свойства с очень малой плотностью. Это позволяет увеличивать прочность матрицы, в которой находятся углеродные наноматериалы, без увеличения ее плотности даже для материалов с малой плотностью как у эпоксидной смолы. Главной проблемой на пути воплощения в жизнь этой идеи является то, что поверхность таких наноматериалов, как графен и углеродные нанотрубки достаточно инертна, что создает сложности при попытке создания их прочного механического контакта с окружением.

В настоящей работе приведены результаты теоретического изучения слабых межмолекулярных взаимодействий структурных элементов эпоксидной смолы, производных бисфенола, с гексагональной поверхностью из атомов уг-

лерода. Моделирование проводилось в рамках теории функционала электронной плотности, реализованной в пакете SIESTA [1].

В расчетах накладывались периодические граничные условия таким образом, чтобы смоделировать бесконечный графен и углеродную нанотрубку. По оставшимся одному в случае графена и двум в случае нанотрубки измерениям параметр трансляции выбирался достаточно большим, чтобы исключить взаимодействие между периодическими изображениями модели в этих направлениях.

Исследовалась энергетическая привлекательность различных ориентаций производной бисфенола относительно графена и углеродной нанотрубки, а также молекулы димера данной производной бисфенола вблизи графена. Наиболее выгодные с энергетической точки зрения конфигурации приведены на рис. 1.

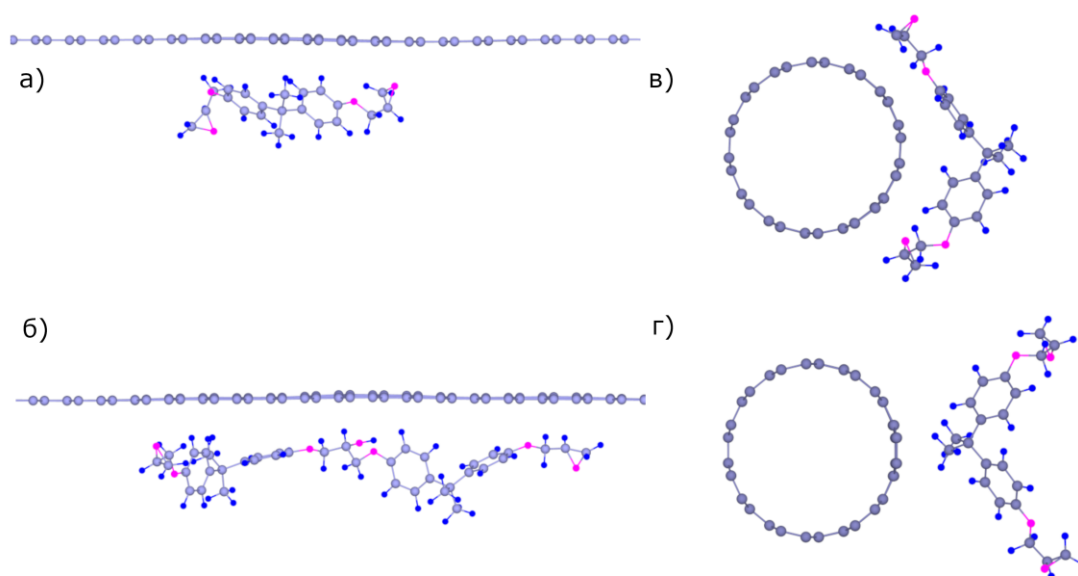


Рис. 1. Модели комплексов графена с производной бисфенола (а) и его димером (б), ОУНТ (7,7) с производной бисфенола в двух различных ориентациях (в) и (г).

Для производной бисфенола энергетически выгодным оказывается расположение в плоскости, параллельной графену (рис. 1, а). Энергия взаимодействия молекулы с графеном в таком комплексе оказалась равна 25 ккал/моль.

Для случая адсорбции димера эта энергия составила 42 ккал/моль. Почти двукратное увеличение энергии взаимодействия является следствием увеличения числа взаимодействующих атомов. Для адсорбции производной бисфенола на углеродной нанотрубке были рассмотрены две конфигурации, приведенные на рис. 1, в и 1, г). В случае, когда атомы молекулы находятся на минимальном удалении от нанотрубки (рис. 1, в), энергия взаимодействия составила 18 ккал/моль. То есть взаимодействие с нанотрубкой оказывается слабее, чем с графеном. При другой ориентации молекулы энергия взаимодействия, ожидаемо, уменьшается до 5 ккал/моль.

Полученный результат позволяет утверждать, что увеличение кривизны поверхности углеродных наноматериалов не приводит к улучшению их связывания с эпоксидной смолой, адсорбцию структурного элемента которой мы изучали в данной работе.

**Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (FENU - 2020-0019).*

Список литературы

1. The SIESTA method for ab initio order-N materials / M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garc, J. Junquera, P. Ordej, S. Daniel // J. Phys.: Condens. Matter, 2002, Vol. 2745, pp. 2745-2779.

ADSORPTION OF BISPHENOL DERIVATIVES BY GRAPHENE AND CARBON NANOTUBE

ABSTRACT

The paper presents the results of modeling the adsorption of bisphenol derivatives on graphene and carbon nanotube. The study was carried out within the framework of the density functional theory. It was found that an increase in the curvature of the surface of the nanomaterial does not lead to an improvement in the binding of bisphenol derivatives to surface.

Keywords: grapheme; carbon nanotube; bisphenol; adsorption.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПЕНОГРАФИТА, МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Панина Лидия Васильевна*

*ведущий инженер,
ФИЦ УУХ СО РАН,
Россия, г. Кемерово*

Ефимова Ольга Сергеевна

*к.х.н., заведующий лабораторией,
ФИЦ УУХ СО РАН,
Россия, г. Кемерово*

Попова Анна Николаевна

*старший научный сотрудник
ФИЦ УУХ СО РАН,
Россия, г. Кемерово*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: lida1193@mail.ru*

Lydia Panina*

*Lead Engineer,
FRC CCC SB RAS,
Kemerovo, Russia*

Olga Efimova

*PhD in Chemistry, Head of the Laboratory,
FRC CCC SB RAS,
Kemerovo, Russia*

Anna Popova

*PhD in Chemistry, senior researcher
FRC CCC SB RAS,
Kemerovo, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: lida1193@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Оксид графена (ОГ) синтезировали по модифицированному методу Хаммерса, используя в качестве исходного материала пенографит (ПГ). Кристалличность структур пленок ОГ исследовали при помощи рентгенодифракционного анализа (РФА).

Ключевые слова: пенографит; оксид графена; модифицированный метод Хаммерса; метод рентгеноструктурного анализа.

Выбор исходного углеродного материала для синтеза ОГ является одним из главных факторов, определяющих длительность процесса окисления, структурные и функциональные особенности получаемого углеродного наноматериала. Наиболее часто в качестве исходного вещества используют чешуйчатый графит, который представляет собой природный минерал. Окисление обычного кристаллического графита является трудоемким и длительным процессом. Низкая реакционная способность графитов затрудняет синтез углеродных материалов на их основе. Однако графиты обладают свойством взаимодействовать с различными веществами с образованием соединений внедрения, которые увеличивают в десятки и сотни раз свой объем

при нагревании [1]. В результате такой обработки образуется пенографит (ПГ), также называемый терморасширенный или термически расщепленный графит (ТГ, ТРГ) [2, 3]. Окисление пенографита проводили при помощи модифицированного метода Хаммерса.

Различные партии оксида графена, полученные одним и тем же методом окисления, могут обладать структурным различием из-за процессов центрифугирования или сушки. Суспензию ОГ (рис. 1) осаждали на центрифуге и делили на две фракции (ОГ-U, ОГ-D), которые высушивали в эксикаторе при 25 °С и в сушильном шкафу при 105 °С (ОГ-U 25, ОГ-D 25, ОГ-U 105, ОГ-D 105).

Дифрактограммы РФА ПГ и пленок оксида графена были получены на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 с использованием монохроматизированного излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). Для поглощения не характеристического излучения использовался Ni-фильтр на первичном пучке при комнатной температуре по методу поликристалла (порошка). Условия съемки: классическая схема фокусировки по Бреггу-Брентано (для достижения высокой интенсивности дифрагированного излучения и высокого разрешения). Регистрация дифрактограмм проводилась в пошаговом режиме (шаг сканирования 0.02 град, скорость сканирования $5 \cdot 10^{-5}$ град/с). Дифрактограммы РФА обрабатывались с использованием программы OriginPro 8.

Дифрактограммы образцов ОГ-U 25, ОГ-D 25, ОГ-U 105, ОГ-D 105 имеют характерные пики дифракции $2\theta = 10.6^\circ$, 10.6° , 13.7° и 13.4° , соответственно (рис. 1).

При изменении условий сушки ОГ, увеличении температуры сушки с 25 °С до 105 °С, происходит смещение положения рефлекса на рентгенограмме в область больших углов 2θ . При изменении температуры сушки ОГ с 25 °С до 105 °С происходит уменьшение значений межплоскостного расстояния. Так, образцы оксида графена с температурой сушки 25 °С (ОГ-U 25, ОГ-D 25) соответствуют межплоскостному расстоянию 8.3 Å, тогда как ОГ-U 105, ОГ-D 105 соответствуют значениям $d = 6.5 \text{ \AA}$ и 6.6 \AA .

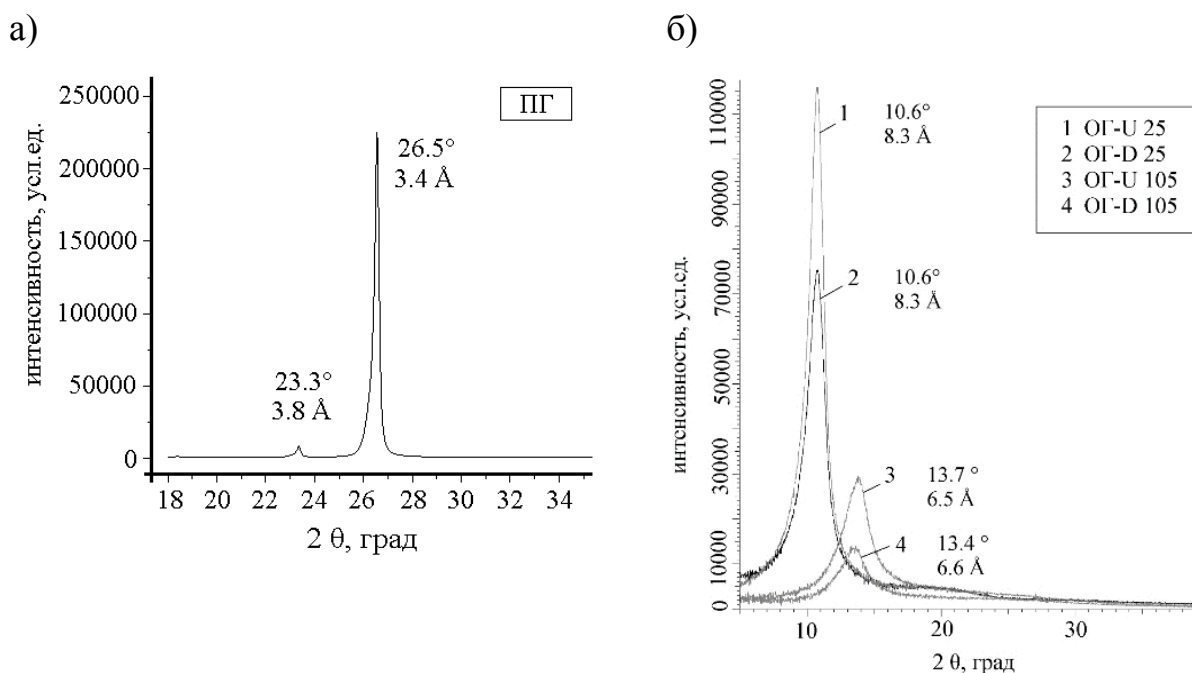


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходного ПГ (а) и продуктов его окисления (б).

Более детальное исследование дифракционных пиков, с помощью методов разложения на составляющие, позволило выявить параметры кристаллической решетки и степень расширения окисленных графеновых структур. Ниже представлены данные рентгеноструктурных характеристик, выполненные при помощи программы OriginPro 8.

Результаты рентгеноструктурных характеристик образцов ПГ, ОГ-U 25, ОГ-D 25, ОГ-U 105, ОГ-D 105 представлены в табл. 1. Согласно работе [3], межплоскостные расстояния (d_{001}) для образцов рассчитывали по формуле (1), где λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$); θ – угол отражения (001) ((001) – (002) или (004)), n – порядок отражения, т.е. положительное целое число. Толщину пакетов полиареновых слоев (L_c) оценивали по формуле (2), где β_{001} – ширина рефлекса (001) на половине его высоты. Степень графитации фазы (соответствие структуре графита) рассчитывали по формуле (3), где 3.440 – межплоскостное расстояние в углероде турбостратного строения, 3.354 – межплоскостное расстояние в бездефектном монокристалле графита. Плотность упаковки слоев рассчитывали по формуле (4). Число полиареновых слоев

в пачке оценивали по формуле (5). Продольный размер структурных элементов (L_a) рассчитывался по формуле Уоррена (5), где β_{001} – ширина рефлекса (100) на половине его высоты, θ_{001} – величина угла отражения плоскости (100).

$$d_{001} = n\lambda/2 \sin \theta_{001} \quad (1)$$

$$L_c = 0.9 \cdot \lambda / (\beta_{001} \cdot \cos \theta_{001}) \quad (2)$$

$$Y = (3.440 - d_{001}) / (3.440 - 3.354) \quad (3)$$

$$\rho = 0.762/d_{001} \quad (4)$$

$$N = L_c / d_{001} + 1 \quad (5)$$

$$L_a = 1.84 \cdot \lambda / (\beta_{001} \cdot \cos \theta_{001}) \quad (6)$$

Табл. 1. Рентгеноструктурная характеристика ПГ, ОГ-U 25, ОГ-D 25, ОГ-U 105, ОГ-D 105.

Образец	Характеристика									
	Фаза, №	Содерж. фазы, %	R^2	2θ , град	d , Å	L_c , Å	L_a , Å	$Y, \%$	ρ , г/см ³	N , шт
ПГ	1	100	0.9518	26.5	3.4	331	676	97	2.27	76
ОГ-U 25	1	100	0.9350	10.6	8.3	49	101	-	0.92	5
ОГ-D 25	1	100	0.9706	10.6	8.3	52	105	-	0.92	6
ОГ-U 105	1	100	0.9661	13.7	6.5	31	64	-	1.12	4
ОГ-D 105	1	100	0.9720	13.4	6.6	36	74	-	1.16	5

Таким образом, полученные результаты исследования методом РФА позволяют получить данные об изменении межплоскостного расстояния в образцах ОГ полученного по модифицированному методу Хаммерса из ПГ, в зависимости от метода сушки ОГ. Так, значение межплоскостного расстояния, для ОГ полученного из ПГ, по модифицированному методу Хаммерса, может варьироваться от 0.62 – 0.94 нм.

**Работа выполнена в рамках государственного задания Института углеродной химии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН по проекту 121031500512-7.*

Список литературы

1. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков // М.: Аспект-Пресс, 1997. 718 с.
2. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита: учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы» / Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев, А.С. Тихомиров, М.А. Лутфуллин, М.И. Саидаминов // М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2010. 50 с.
3. Оценка кристаллографических параметров структурных углеродных материалов на примере графита методом рентгеновской дифракции / А.Н. Попова // Бутлеровские сообщения. - 2017. - Т.51, - № 7. С. 86-90.

STUDY OF GRAPHENE OXIDE FILMS OBTAINED FROM PENOGRAPHITE BY X-RAY DIFFRACTION

ABSTRACT

Graphene oxide (GO) was synthesized by the modified Hammers method using graphite foam (PG) as a starting material. The crystallinity of the structures of GO films was investigated using X-ray diffraction analysis (XRD).

Keywords: graphite foam; graphene oxide; modified Hammers method; X-ray structural analysis method.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА КОНТРОЛЯ КОЛИЧЕСТВА ГРАФЕНОВЫХ СЛОЕВ В СУСПЕНЗИЯХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Самойлов Владимир Маркович*
д.т.н., главный научный сотрудник
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва

Находнова Анастасия Васильевна
к.т.н., старший научный сотрудник
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва

Ельчанинова Виктория Андреевна
научный сотрудник,
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва

Борисова Елена Алексеевна
Стажер-исследователь,
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: VMSamoylov@rosatom.ru

Vladimir Samoilov*
DSc, Main Researcher
«NIIGrafit» JSC,
Moscow, Russia

Anastasiya Nakhodnova
PhD, Senior Researcher,
«NIIGrafit» JSC,
Moscow, Russia

Victoria Elchaninova
Researcher,
«NIIGrafit» JSC,
Moscow, Russia

Elena Borisova
Research Assistant,
«NIIGrafit» JSC,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: VMSamoylov@rosatom.ru

АННОТАЦИЯ

Проведен анализ и экспериментальное испытание методик определения количества слоёв в частицах малослойных графенов в водных суспензиях, полученных путем прямой эксфолиации природного графита под воздействием ультразвука в присутствии ПАВ по данным рамановской спектроскопии. Исследованы спектральные характеристики опытных образцов. Сделан вывод о возможности определения среднего количества слоёв по отношению интенсивностей пиков G и $2D$. Даны примеры применения данного подхода для оценки качества графеновых препаратов.

Ключевые слова: графен; графеновые суспензии; рамановская спектроскопия.

Рамановская спектроскопия является структурно-чувствительного методом для исследования углеродных материалов.

Рамановская спектроскопия является одним из основных методов идентификации графена [2 – 10]. Множество исследований посвящено применению рамановской спектроскопии, как не разрушающего метода для контроля качества готовых структур [2 – 9].

Важнейшими параметрами качества графеновых структур являются дефектность и количество графеновых слоёв. Целью данной работы была разработка методов оценки количества слоёв в частицах малослойных графенов методом рамановской спектроскопии.

Для отработки методики определения количества слоёв в частицах малослойных графенов использовались образцы после жидкофазной эксфолиации. Исходным сырьём являлся природный графит марок ГСМ и ГС-2. Образцы предварительно проходили газотермическую очистку в атмосфере фреона при 2000 °С и обработку на виброистирателе в течение 30 – 240 мин. Водную суспензию готовили из навески природного графита массой 300 мг, воды объёмом 50 мл и ПАВ полиглицидиловый эфир 1Н,1Н,11Н-эйкозофтор-1-ундеканол с брутто-формулой $C_{26}H_{34}O_{11}F_{20}$ массой 30 мг.

Полученная суспензия 6 часов обрабатывалась ультразвуком (УЗ) частотой 22,5 кГц с акустической мощностью 200 Вт. Проба в жидком виде переносилась на пластину монокристаллического кремния и высушивалась (серия 1). Серия 2 была получена аналогичным образом, при длительности УЗ обработки 4 ч. Серия 3 и 4 образцов суспензий были получены по схожей методике, однако перед УЗ обработкой образцы измельчались на роликовом виброистирателе с преобладанием истирающе-раздавливающего действия в течении 30 мин (серия 3) и 2 часов (серия 4). Образцы серий 5 и 6, предоставленные фирмой «GoldKG», г. Бишкек (Киргизия), были получены путём циркулирования водно-спиртовой графитсодержащей суспензии в дезинтеграторе с диаметром ротора 200 мм, с различной скоростью и длительностью процесса.

Рамановские спектры образцов малослойных графенов содержат три основные линии: D (1360 см^{-1}), G (1580 см^{-1}) и $2D$ (2700 см^{-1}). Линия G определяется колебаниями атомов углерода в плоскости «графеновых» слоёв [1 – 3]. Линия D индуцируется неупорядоченными атомами углерода и ассоциируется с атомами, локализуемыми в области дефектов и периферии «графеновых» слоёв [1 – 7]. Изначально предполагалось, что она является модой 2-го порядка по отношению к линии D . Однако в последнее время выполнены теоретические работы, указывающие на связь линии $2D$ с графеновыми слоями, расположенными под основным слоем [2 – 4].

Наиболее чувствительным к количеству графеновых слоёв является параметр I_{2D}/I_G [3 – 10]. По данным работы Холми [9] была получена аппроксимирующая зависимость для определения среднего количества слоёв графена n :

$$n = \sqrt{\frac{b}{I_{2D}/I_G - a}}, \quad (1)$$

где $b = 1.667$, $a = 0.238$. На рис. 1 приведены функции распределения по количеству слоёв графена для исследуемых суспензий, рассчитанные по I_{2D}/I_G по формуле 1.

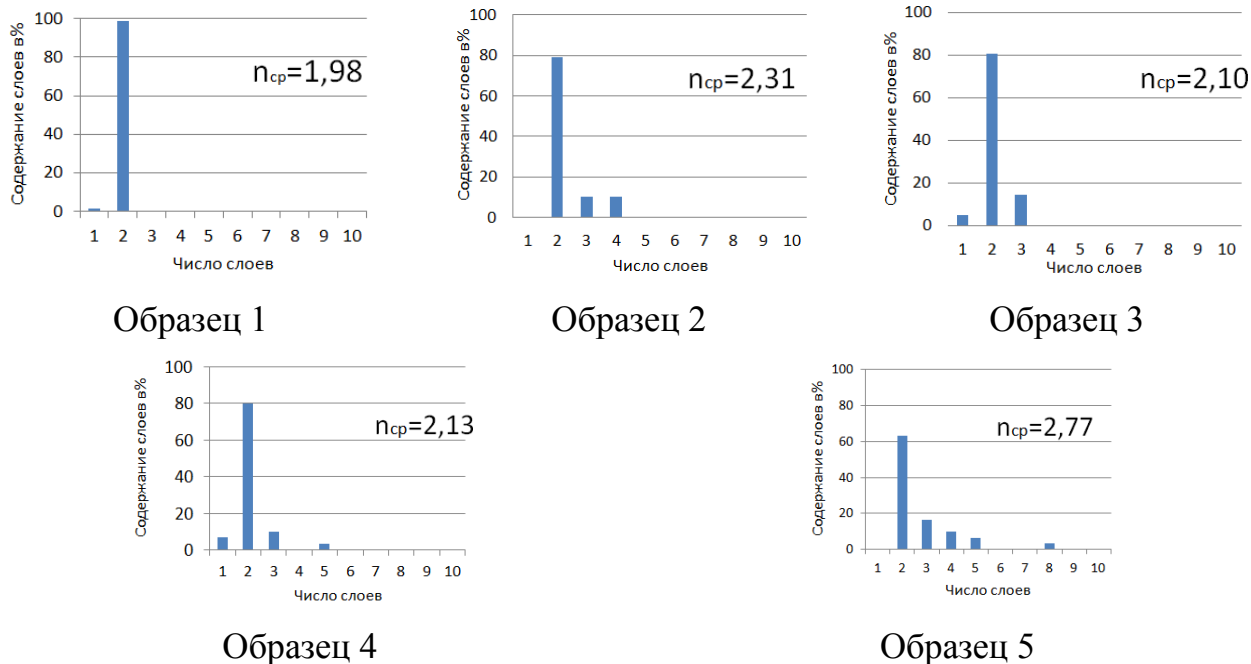


Рис. 1. Гистограмма распределения количества слоёв графена.

Для оценки качества суспензий использовали параметр I_D/I_G (рис. 2). Отношение интегральных интенсивностей линий D и G (I_D/I_G) определяется средним расстоянием между дефектами в случае аморфизированных структур, и размерами кристаллитов L_a для естественных графитов и различных углеродных материалов после высокотемпературной обработки на стадии графитации [2 – 4]. Т.к. степень графитации исходных материалов (естественных графитов) практически одинакова, увеличение параметра I_D/I_G показывает изменение степени дефектности материала в процессе эксфолиации.

Установлено, что эксфолиация под воздействием УЗ в присутствии ПАВ позволяет получать суспензии малослойных графенов с минимальным количеством слоёв и низкой дефектностью. Увеличение длительности УЗ обработки приводит к сниже-

нию количества слоёв. Предварительная механическая обработка не приводит к уменьшению количества слоёв, но повышает дефектность слоёв.

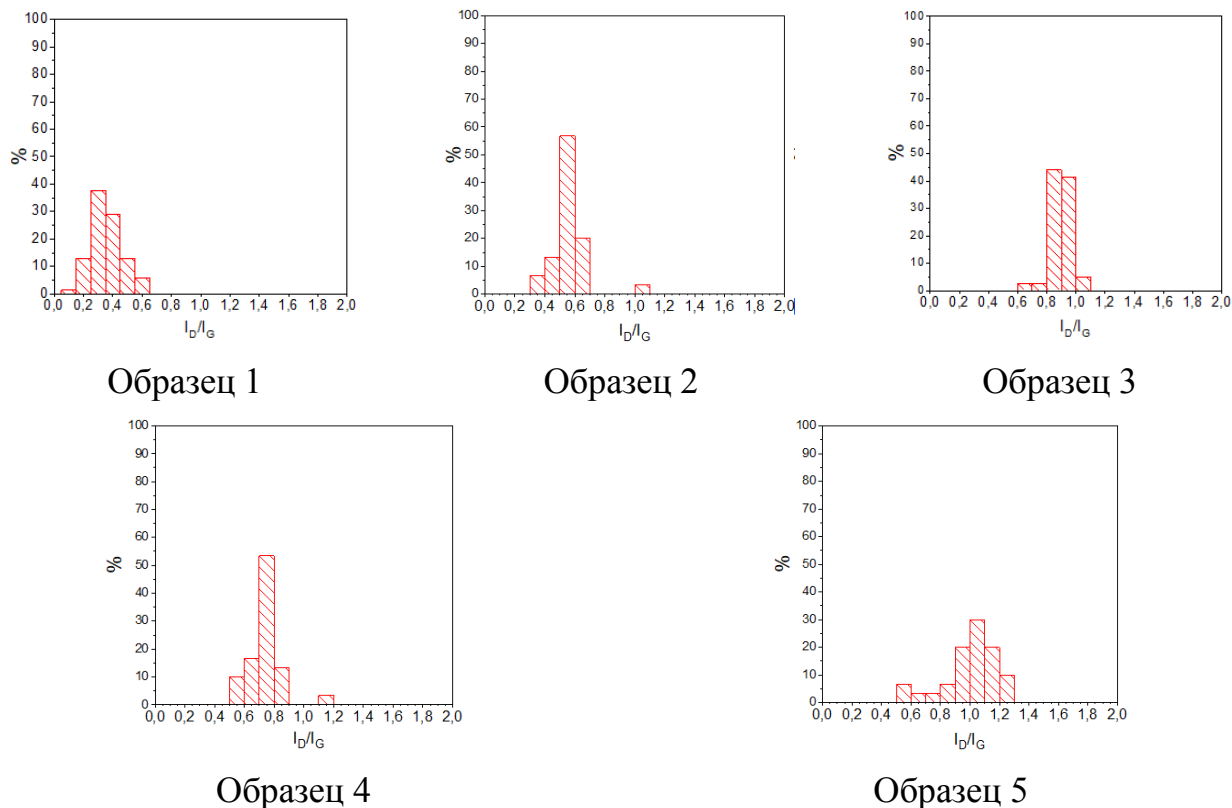


Рис. 2. Гистограмма распределения параметра I_D/I_G для исследуемых образцов.

Полученные результаты позволяют вести дальнейшие исследования в области разработки эффективных технологий получения малослойных графенов и использования рамановской спектроскопии, как метода контроля.

Список литературы

1. L.G. Cançado; K. Takai; T. Enoki; M. Endo; Y.A. Kim; H. Mizusaki; N.L. Speziali; A. Jorio; M.A. Pimenta (2008). Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy., Carbon 46 (2), 272–275.
2. Ferrari. A.; Robertson. J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. 61(20), 14095–14107.
3. Ferrari.A.C., Meyer.J.C., Scardaci.V., CasiraghiC., Lazzeri.M., Mauri.F., Piscanec.S., Jiang.D., Novoselov, K. S.; Roth, S. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. , 97(18), 187401–0.

4. Wu, Jiang-Bin; Lin, Miao-Ling; Cong, Xin; Liu, He-Nan; Tan, Ping-Heng (2018). Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 10.1039.C6CS00915H–.
5. Das, A., Chakraborty, B., & Sood, A. K. (2008). Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bulletin of Materials Science*, 31(3), 579–584.
6. Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S., & Eklund. (2006). Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supportedn-Graphene Layer Films. *Nano Letters*, 6(12), 2667–2673.
7. Wenjuan Z., Dimitrakopoulos C., Freitag M., Avouris.P. (2011). Layer Number Determination and Thickness-Dependent Properties of Graphene Grown on SiC. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 10(5), 1196–1201.
8. Graf, D., Molitor, F., Ensslin, K., Stampfer, C., Jungen, A., Hierold, C., & Wirtz, L. (2007). Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene. *Nano Letters*, 7(2), 238–242.
9. Joonas Holmi. Determining the number of graphene layers by Raman-based Si-peak analysis <https://core.ac.uk/download/pdf/80719206.pdf>
10. Kumar, V.; Kumar, A.; Lee, D.-J.; Park, S.-S. Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review. *Materials* 2021, 14, 4590.

METHOD FOR ESTIMATING THE GRAPHENE LAYERS NUMBER IN FEW-LAYER GRAPHENE PARTICLES IN SUSPENSIONS USING RAMAN SPECTROSCOPY

ABSTRACT

The distribution functions of graphene layers number and defectiveness degree of graphene particles in aqueous dispersions obtained by various methods are determined using the parameters of Raman spectroscopy. It has been shown that the minimum graphene layers number with the minimum defectiveness is realized by sonicating of natural graphite in the presence of a surfactant.

Keywords: graphene; graphene suspensions; Raman spectroscopy.

КАМЕННЫЕ УГЛИ – ОСНОВНОЙ ТИП СЫРЬЯ ДЛЯ МНОГОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Мухин Виктор Михайлович*

*д.т.н., профессор,
начальник лаборатории активных углей,
эластичных сорбентов и катализаторов,
АО «Электростальское НПО «Неорганика»,
Россия, г. Электросталь*

Наинг Зо Е

*к.т.н., докторант кафедры промышленной экологии,
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Россия, г. Москва*

Клушин Виталий Николаевич

*д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии,
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Россия, г. Москва*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: victormukhin@yandex.ru*

Viktor Mukhin*

*DSc, professor, JSC "Elektrostal
NPO "Neorganika",
Elektrostal, Russia*

Zo E Naing,

*PhD, D. I. Mendeleev Russian Institute
of Chemical Technology,
Moscow, Russia*

Vitaly Klushin

*DSc, professor, D. I. Mendeleev Russian Institute
of Chemical Technology,
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: victormukhin@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ

В статье обозначены проблемы загрязнения окружающей среды и показано, что активные угли являются идеальными сорбционными материалами для решения проблем защиты биосферы от промышленных выбросов. Обосновано, что наилучшим сырьем для производства активных углей являются каменные угли. Получены и исследованы активные угли на основе антрацита Кузнецкого бассейна (Россия) и месторождения Тиджит (Республика Мьянма). Показаны перспективы развития производства активных углей.

Ключевые слова: активные угли, каменные угли, антрацит, адсорбционные свойства, объем микропор.

Прогрессирующее загрязнение окружающей среды сделало экологическую опасность важной составляющей национальной безопасности в целом. Сегодня практически вся планета и, особенно, районы массового проживания людей подвержены серьезным экологическим угрозам, главными из которых являются: радиационное загрязнение территорий; угнетение почв кислотными дождями; загрязнение почв химическими веществами и пестицидами; разливы нефти на суше и на море и разрушение атмосферы [1].

В силу своих физико-химических свойств активные угли (углеродные адсорбенты) являются уникальными и идеальными сорбционными материалами, которые позволяют решать большой круг вопросов обеспечения химической и биологической безопасности человека, окружающей среды и инфраструктуры [2].

Для получения активных углей (АУ) может использоваться любой тип углеродосодержащего сырья. Безусловно, из всего разнообразия углеродосодержащего сырья наибольший интерес представляют каменные угли, т.к. они имеют два неоспоримых преимущества: огромные природные запасы и высокую степень обуглероженности (низкое содержание летучих). С этой точки зрения наибольший интерес представляют антрациты.

Потенциальные запасы и объёмы этого типа каменноугольного сырья составляют 35 миллиардов тонн. Наибольший интерес представляют антрациты Донецкого бассейна, Кузнецкого бассейна и Магаданской области. Для организации на их основе новых производств активных углей будет потребляться не более 2×10^{-5} % их запаса. [3].

Особо важно отметить низкое содержание летучих веществ (менее 5%), что позволяет подвергать такой материал непосредственно активации без проведения операций карбонизации и обезлетучивания. Также данный материал отличает малая зольность. Как следствие, технологический процесс изготовления активного угля на основе антрацита включает всего 4 технологические операции, в то время как производство АУ на каменноугольной основе марки АГ-3 требует 11 операций.

В работе академика М.Н. Дубинина [4] было показано, что рациональный уголь для адсорбции газов и паров из растворов должен характеризоваться прежде всего высоким развитием объёма микропор на единицу объёма, а не веса угля. Уровень развития микропористой структуры и величина адсорбционной способности на единицу объёма при этом вычисляется путём умножения объёма микропор на единицу веса ($\text{см}^3/\text{г}$) на насыпную плотность ($\text{г}/\text{см}^3$) и, соответственно, адсорбционной способности ($\text{мг}/\text{г}$) также на показатель насыпной плотности ($\text{г}/\text{см}^3$).

В настоящее время в АО «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь, Московская область) полностью завершена разработка технологии получения уникального активного угля на основе антрацита. В качестве исходного сырья был взят антрацит Восточного Донбасса шахты Обуховская (Ростовская область). После дробления кусков антрацита высевали требуемую фракцию 1-3 мм, которую подвергали активации в лабораторной вращающейся электропечи в среде диоксида углерода и водяного пара (в соотношении 1:3) при температуре 870°C , активацию проводили до величины обгара 15%. [5]

В таблице 1 приведены технические характеристики активных углей марки ДАС на основе антрацита и промышленных углей АГ-3 (Россия, ОАО «Сорбент», на основе каменного угля марки СС) и GCN 830 (Нидерланды, фирма «Norit», на основе скорлупы кокосового ореха).

Табл. 1. Технические характеристики активных углей.

Показатели	АГ-3	ДАС	На основе кокоса GSN 830
Насыпная плотность, г/дм ³	400-500	780	550
Прочность при истирании, %	70-75	75,2	92,0
Содержание золы, %	12-15	2,2	2,4
Объём микропор, V _Σ			
- см ³ /г	0,20-0,22	0,22	0,34
- см ³ /см ³	0,09	0,17	0,19
Адсорбционная активность по йоду,			
- мг/г	650-670	600	800
- мг/см ³	297	468	400
Динамическая активность по бензолу, г/дм ³	40-42	53	72

Очевидно, что адсорбционные свойства ДАС на единицу объёма в среднем в 1,5 раза выше, чем у АГ-3, что обусловлено его высоким объёмом микропор на единицу объёма (см³/см³). При этом по своему качеству (за исключением прочности) ДАС находится даже на уровне лучшего мирового аналога GCN 830, полученного из скорлупы кокосового ореха.

Республика Мьянма - одна из немногих стран, которые обладают большими запасами каменного угля. В таблице 2 приведены свойства ископаемого угля месторождения Тиджит (республика Мьянма).

Табл. 2. Свойства ископаемого угля месторождения Тиджит.

Показатель и его размерность	Значение показателя
С, % масс.	84,00
О, % масс.	4,30
S, % масс.	-
N, % масс.	2,60
Зольность, % масс.	11,40
Влага, % масс.	17,90
Летучие вещества, % масс.	48,40
Отражение витринита, %	0,43
Прочность при истирании, %	99,20
Плотность, г/см ³ (фракция 3-5 мм)	1,18

Процесс пиролиза данного сырья в виде его зёрен фракции 3-5 мм изучен в области параметров термического воздействия, частично базирующихся на данных его термографических испытаний и составивших 5-20 °С/мин для интенсивности нагревания, 650-850 °С для предельной температуры и 30-90 мин для длительности изотермической выдержки при конечной температуре. Лучшие из результатов продемонстрировал целевой продукт пиролиза (карбонизат), полученный при интенсивности нагревания 15

°С/мин до 800 °С с последующей изотермической выдержкой в течение 60 мин. При величине выхода 39 % его характеризуют следующие структурно-адсорбционные показатели: суммарная пористость по воде $V_{\Sigma} = 0,23 \text{ см}^3/\text{г}$, объёмы сорбирующих пор V_s по парам воды, четыреххлористого углерода и бензола при 22 °С 0,12, 0,08 и 0,07 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно, поглощение красителя метиленового голубого (МГ) и йода (J) из их растворов при той же температуре составило 260 и 311 мг/г.

При изучении целесообразных условий активации этого карбонизата водяным паром выявлено, что их обеспечивают сочетание интенсивности подъёма температуры 10 °С/мин, удельный расход пара 10 г на 1 г получаемого адсорбента, предельная температура 900 °С и длительность изотермической выдержки при ней 30 мин. Структурно-адсорбционные свойства целевого продукта, полученного в этих условиях, и его выход по отношению к карбонизату выражает вторая строка таблицы 3.

Табл. 3. Характеристики целевых продуктов операций различной термической переработки ископаемого угля месторождения Тиджит (республика Мьянма).

Операция	V_s ($\text{см}^3/\text{г}$) по парам:			V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	Поглощение, мг/г:		Выход, %
	H_2O	CCl_4	C_6H_6		МГ	J	
Пиролиз	0,12	0,08	0,07	0,23	260	311	39
Активация паром	0,27	0,47	0,39	1,76	263	610	52

Сопоставление ее данных с данными для карбонизата (строка 1) указывает на существенное (в 7,6 раза) увеличение в активном угле суммарного объема пор при двойном росте величин поглощения йода и V_s по парам воды, примерно 6-кратном росте V_s по парам CCl_4 и C_6H_6 с обеспечением массового выхода по отношению к сырью несколько более 20 %.

Известно, что активные угли для сорбции из растворов должны иметь ёмкость поглощения МГ больше 225 мг/г, а по йоду больше 600 мг/г и полученный активный уголь имеет хорошие перспективы для использования в жидкофазных процессах (гидрометаллургия золота, очистка питьевой воды, очистка сточных вод и др.).

Общий объём производства АУ в мире составляет сегодня 1 млн. 250 тыс. т в год и характеризуется устойчивым ростом 5 % годовых. Говоря об уровне экологии и экономики страны, следует обратить внимание на удельное производство АУ, которое в США, Японии, Западной Европе находится на уровне 0,5 кг/чел. в год. Следовательно, учитывая население Земли, сегодня надо производить свыше 3 млн. тонн активного угля в год для решения проблем экологии и экономики в различных странах.

В России в настоящее время производится 3,5 тыс. тонн активного угля в год, следовательно, удельное производство составляет 0,02 кг/чел. в год. Исходя из вышеска-

занного, нашей стране нужно производить не менее 70 тыс. тонн активных углей в год для устойчивого развития экономики и создания высокого качества жизни населения.

Таким образом, скорейшая организация новых производств активных углей как в Российской Федерации на базе отечественного каменноугольного сырья (прежде всего, Кузбасса), так и в Республике Мьянма на базе месторождения Тиджит, безусловно, даст мощный толчок развитию производительных сил и обеспечению высокого качества защиты окружающей среды обоих наших государств, что в полной мере укладывается в концепцию устойчивого развития и создания высокого качества жизни людей.

Список литературы

1. Производство и применение углеродных адсорбентов / В.М. Мухин, В.Н. Клушин // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 308 с.
2. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев // М.: Химия, 1976. 511 с.
3. Атлас микрокомпонентов и петрогенетических типов антрацитов / Л.Я. Кизильштейн, А.Л. Шпицглюз // Ростов на Дону: Изд-во Северо-Кавказского научного центра высшей школы, 1998. 254 с.
4. Научные основы развития производства активных углей / М.М. Дубинин // М.: ИФХ АН СССР, 1976. 46 с.
5. Активные угли, эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог / Под общей редакцией д.т.н. В.М. Мухина. // М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. 278 с.

HARD COALS ARE THE MAIN TYPE OF RAW MATERIALS FOR THE MULTI-TONNAGE PRODUCTION OF ACTIVATED COALS

ABSTRACT

The article identifies the problems of environmental pollution and shows that active coals are ideal sorption materials for solving the problems of protecting the biosphere from industrial emissions. It is proved that the best raw materials for the production of active coals are hard coals. Active coals based on anthracite from the Kuznetsk basin (Russia) and the Tijit deposit (Republic of Myanmar) were obtained and studied. The prospects for the development of the production of active coals are shown.

Keywords: active coals, hard coals, anthracite, adsorption properties, volume of micropores.

**ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
И РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
В ХАРАКТЕРИЗАЦИИ МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ГРАФЕН**

Белоногов Евгений Константинович*
д.ф.-м.н., профессор ВГТУ, ВГУ,
Россия, Воронеж
Ахмедов Андрей Валерьевич,
конструктор, АО «Концерн «Созвездие»,
Россия, Воронеж
Ахмедов Валерий Юлдашевич,
зам. гл. инженера ООО «Школа водолазов»,
Россия, Воронеж
Голощанов Дмитрий Леонидович,
к.ф.-м.н., доцент, кафедра ФТТиНС ВГУ,
Россия, Воронеж,
Середин Павел Владимирович,
д.ф.-м.н., зав.каф., кафедра ФТТиНС ВГУ,
Россия, Воронеж,
Тураева Татьяна Леонидовна
к.ф.-м.н., зав.каф., кафедра Физики ВГТУ,
Россия, Воронеж
*Автор-корреспондент: ekbelonogov@mail.ru

Evgeny Belonogov*
Doctor of Phys. and Mathem. Sciences,
Professor of VSTU, VSU,
Voronezh, Russia
Andrey Akhmedov,
designer, "Concern "Sozvezdie" JSC,
Voronezh, Russia
Valery Akhmedov,
deputy. ch. engineer of the
LLC "School of divers"
Voronezh, Russia
Dmitry Goloshchapor,
Ph.D., As. Professor
of the Dep. of SSPh. and Nanosyst., VSU,
Voronezh, Russia
Pavel Seredin,
Doctor of Phys. and Mathem. Sciences,
Head of the Dep. of SSPh. and Nanosyst., VSU,
Voronezh, Russia
Tatiana Turaeva,
Ph.D., Head of Dep. of Physics, VSTU,
Voronezh, Russia
*Corresponding author: ekbelonogov@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В рамках метода жидкофазной сдвиговой эксфолиации графита предложен способ изготовления суспензии – органическая жидкость с частицами графена во взвешенном состоянии. Проведена характеристика материала и идентификация частиц, содержащих графен, методами ПЭМ, ДБЭ и РС.

Ключевые слова: графен; ПЭМ; ДБЭ; РС.

Для описания графена и материалов, содержащих графен, существует общепринятая терминология журнала Carbon [1]: графен - гексагонально упорядоченный атомарный слой, состоящий из атомов углерода в sp^2 гибридизации; может существовать в виде золя, находиться в подвешенном состоянии или на подложке. Производные графена из семейства 2D материалов имеют свое уни-

кальное название. Двух-, трехслойный графен - 2D материал, состоящий из двух-трех слоев, связанных между собой либо по типу АВ (регулярной ГПУ решетки), либо хаотично повернутыми друг относительно друга (турбостратный графит). Многослойный графен - 2D материал (существующий в подвешенном состоянии и на подложке), содержащий от двух до десяти отдельных слоев, связанных между собой вдоль протяженной плоскости по типу АВА (регулярной ГПУ), или слабой связью хаотично повернутыми друг относительно друга слоями. Расслоенный графит – материал, полученный частичным расслоением (термически, химически или механически) графита на многослойные частицы (толщиной до 100 нм).

В данной работе предложен метод получения графена в процессе создания суспензии с частицами графена во взвешенном состоянии в органических жидкостях (керосин, этиловый спирт). В качестве исходного материала использован графит специальный малозольный ГСМ-2. Процесс эксфолиации и деструкция графита - «взрывной» эффект газовой фазы в растворителе (know how). Расщепление графита сопровождается формированием тонких чешуек графита, расслоенного графита и многослойного графена.

На рисунках 1 представлены результаты исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Фрагменты листов расслоенного графита имеют размеры в латеральном направлении до 10 мкм. ПЭМ-анализ сгибов, а также краёв свободно свисающих листов графена дает количество слоев путем прямой визуализации. Дискретные частицы графена расположены и поддерживаются на слое аморфного углерода (см. рис. 1а, поз. 0). ПЭМ контраст разрешает одно-, дву-, трех- и четырехслойные листы графена (см. рис. 1а, поз. 1,2,3,4).

На рис. 1б в пределах двухслойного графена выявлен полосчатый контраст (муаровый узор) с периодом 5 нм, возникающий из-за разворота плоскостей (0001) турбостратного графита на угол $\sim 2^\circ$. Фрагмент ДБЭ (рис. 1в) указывает на ориентацию плоскости (0001) графена в плоскости наблюдения.

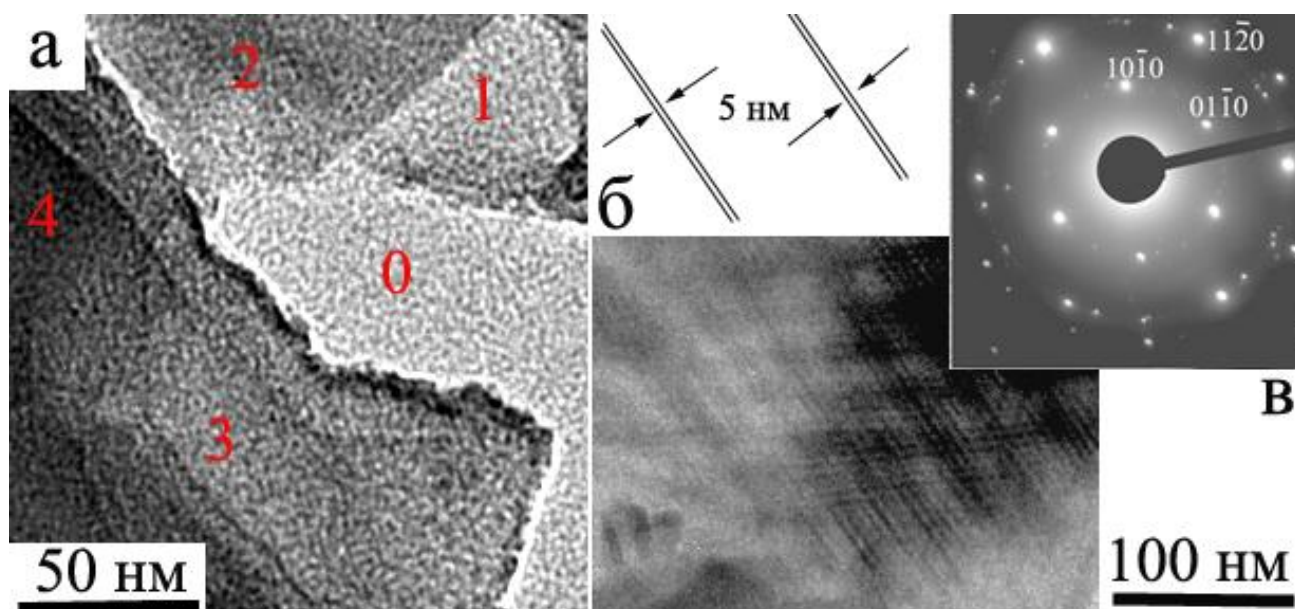


Рис. 1. ПЭМ изображения (а, б) и фрагмент ДБЭ (в) листов графена.

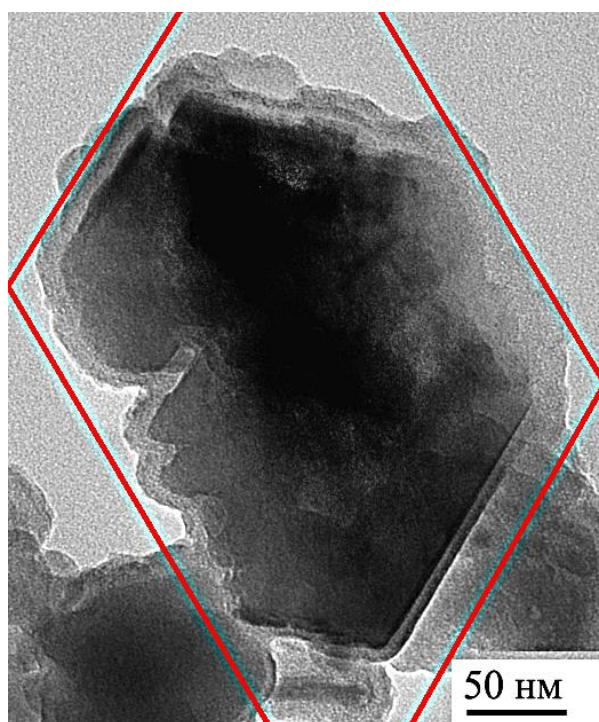


Рис. 2. ПЭМ изображение двухслойного графена на поверхности аморфного углерода.

Высокая интенсивность рефлексов $01\bar{1}0$ и $11\bar{2}0$ (их табличная интенсивность до 4%) и отсутствие рефлексов 0002 свидетельствует о деструкции решетки графита в направлении $[0001]$, образовании расслоенного графита и графена. На рис. 2 хорошо заметна 120° симметрия латеральной огранки слоёв графена.

На рис. 3 представлены результаты исследования методом комбинационного рассеяния: прибор РС РамМикс М532; спектральное разрешение менее 2 см^{-1} в диапазоне $100\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$; возбуждающее излучение лазера 532 нм . В Рамановских спектрах графита и графена преобладают две полосы $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ и 2700 см^{-1} . Первый G пик - Рамановский диапазон первого порядка, а второй (2D) – результат взаимодействия двух фононов [2].

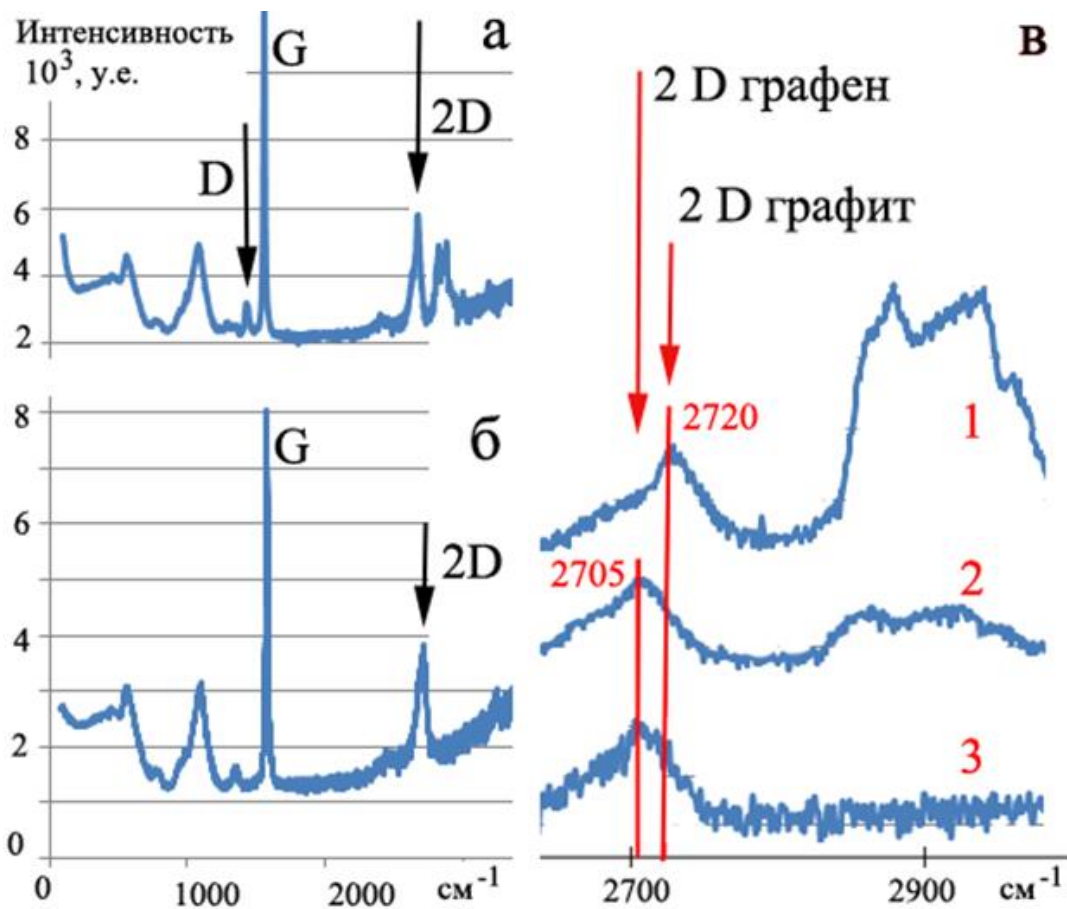


Рис. 3. РС суспензий, содержащих графен до «взрывной» эксфолиации (в1) и после (а, б, в3); растворители керосин (а, в1, в2), этиловый спирт (б, в3);

Все пики (кроме G) комбинированные или обертоновые. Ещё один пик $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ (половина частоты 2D) называют полосой D [3], его интенсивность увеличивается с ростом дефектности решетки графита. Полоса D - индикатор беспорядка в образце (турбоэстратный графит). Результаты РС свидетельствуют о существенной доле графена и турбоэстратного графита в суспензиях, полученных жидкофазной эксфолиацией графита.

Электронная структура графена отражена в его РС, который меняется с ростом числа слоев. РС отражает изменения в электронной структуре и электрон-фононных взаимодействиях, а ПЭМ и ДБЭ идентифицируют субструктуру и морфологию одно-, двух- и многослойного графена.

**Работа поддержана грантом РФФИ 18-29-11062 МК*

Список литературы

1. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials / Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T. // Carbon. 2013. Т. 65, № 0. С. 1-6.
2. Resonance Raman spectroscopy of graphite and graphene / V. Zolyomi, J. Koltai, J. Kurti // Phys. Status Solidi, Vol. B 248, no. 11, 2011, pp. 2435–2444.
3. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers / A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim // Phys. Rev. Lett. Vol. 97, no. 18, 2006, pp. 187401.

TRANSMISSION ELECTRONIC MICROSCOPY AND RAMAN SPECTROSCOPY IN CHARACTERIZATION OF MATERIAL CONTAINING GRAPHENE.

ABSTRACT

Within the framework of the method of liquid-phase shear exfoliation of graphite, a method for preparing a suspension is proposed - an organic liquid with graphene particles in a suspended state. The material was characterized and the particles containing graphene were identified by TEM, RHEED, and RS.

Keywords: graphene; TEM; RHEED; RS.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С КОРОНЕНОМ: ТЕСТИРОВАНИЕ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ И БИОЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ

Понаморева Ольга Николаевна*

д.х.н., заведующий кафедрой биотехнологии,
ФГБОУ ВО «Тульский государственный
университет»,
Россия, Тула

Абдуллатыпов Азат Вадимович,

к.б.н., научный сотрудник, Институт
фундаментальных проблем биологии РАН –
обособленное структурное подразделение
ФИЦ ПНЦБИ РАН,
Россия, Пущино

Панковская Виктория Игоревна,

магистр химии, м.н.с., ФГБОУ ВО «Тульский
государственный университет»,
Россия, Тула

Алферов Сергей Валерьевич

к.х.н., ст.н.с., ФГБОУ ВО «Тульский
государственный университет»,
Россия, Тула

Коломыцева Марина Павловна,

к.б.н., и.о. заведующего лабораторией,
Институт биохимии и физиологии микроор-
ганизмов РАН - обособленное структурное
подразделение ФИЦ ПНЦБИ РАН,
Россия, Пущино

Алферов Валерий Анатольевич

к.х.н., директор естественно-научного
института, ФГБОУ ВО «Тульский
государственный университет»,
Россия, Тула

*Автор-корреспондент:
olgaponamoreva@mail.ru

Olga Ponamoreva*

DScChem, Head of Biotechnology Department,
Tula State University,
Tula, Russia

Azat Abdullatypov

PhD, researcher, Institute of Basic Biological
Problems RAS – A Separate Subdivision of
PSCBR RAS (IBBP RAS),
Pushchino, Russia

Victoria Pankovskaya

MScChem, Junior Researcher,
Tula State University,
Tula, Russia

Alferov Sergey

PhD, Senior Researcher,
Tula State University,
Tula, Russia

Marina Kolomytseva,

PhD, Head of Laboratory, Institute of
Biochemistry and Physiology of Microorganisms
RAS – A Separate Subdivision of PSCBR RAS
(IBBP RAS),
Pushchino, Russia

Alferov Valery

PhD, Head of Natural Science Institute,
Tula State University,
Tula, Russia

*Corresponding author:
olgaponamoreva@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Графитовые электроды, модифицированные МУНТ и короненом, охарактеризованы методом циклической вольтамперометрии. Показано, что нанотрубки способствуют увеличению эффективности электрокаталитического окисления/восстановления метиленового синего и биоэлектрокатализа иммобилизованной на электроде лакказой. Коронен ослаблял этот эффект углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: коронен; многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ); циклическая вольтамперометрия; электрокатализ; лакказа; молекулярный докинг.

Гибридные наноматериалы на основе углеродных нанотрубок и планарных органических соединений, таких как графен, оксид графена, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), в последнее время привлекают внимание исследователей благодаря проявлению особых свойств в таких системах, в частности, высокой подвижности переносчиков заряда. Коронен – полициклический углеводород, состоящий из семи конденсированных ароматических колец и имеющий D_{6h} -симметрию, можно рассматривать как элементарный фрагмент графена. Теоретические расчёты взаимодействия коронена с одностенными нанотрубками показали, что он может встраиваться в них упорядоченным образом, что способствует резкому увеличению проводимости гибридного материала [1]. Однако для многостенных углеродных нанотрубок, которые часто применяют для модификации электродов, такие расчёты не проводились.

В нашем электрохимическом исследовании для модификации поверхности графитовых электродов (грифели Bruno Visconti Graphix твёрдостью НВ и диаметром 2,0 мм) использовались многостенные карбоксилированные нанотрубки (МУНТ-СООН) «Таунит-М» с внутренним диаметром от 5 нм и внешним диаметром 10-30 нм (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов) и коронен. Влияние этих модифицирующих агентов на электрохимические свойства системы выявляли методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке (рабочий электрод – грифели в различных модификациях; вспомогательный электрод – платиновая проволока; электрод сравнения – хлорсеребряный) в присутствии редокс-соединения метиленового синего. Вид вольтамперограмм во всех электрохимических системах сохранялся независимо от типа модификации поверхности электрода [2], но при этом анодные и катодные токи увеличивались при использовании МУНТ-СООН. Следует отметить, что ожидаемого увеличения электрокаталитической активности в присутствии коронена в реакциях восста-

новления метиленовой сини не наблюдалось. Возможно, это связано с тем, что при встраивании между внутренними и наружными стенками нанотрубок коронен выступает в роли диэлектрика, приводя к увеличению омического сопротивления (рис. 1).

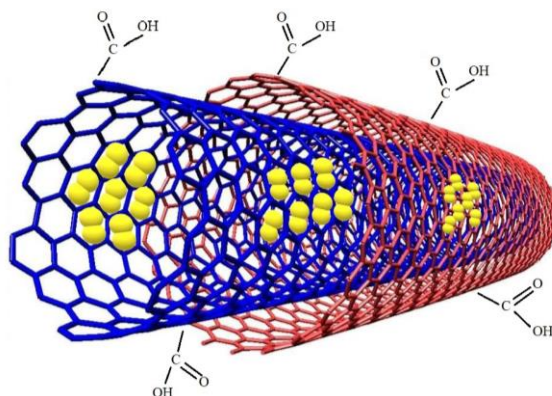


Рис. 1. Возможная схема взаимодействия коронена (жёлтые сферы) с МУНТ-СООН: интеркаляция молекул коронена между внутренней и наружной стенками, адсорбция с внутренней и внешней стороны нанотрубок.

Для определения лимитирующих стадий электродных процессов использовали графическое решение уравнения Рэндлса-Шевчика, связывающего предельные диффузионные токи со скоростью развёртки потенциала и поверхностной концентрацией редокс-соединения. Лимитирующей стадией для электрода, модифицированного МУНТ-СООН и короненом, является диффузия, в то время как для электрода с МУНТ-СООН процесс носит смешанный характер, и определяющая скорость фаза зависит от концентрации вещества. Коронен препятствует прямому взаимодействию между МУНТ-СООН и метиленовым синим, как мы предполагали ранее (рис. 1).

Для биоэлектрокаталитических экспериментов на все четыре типа электродов иммобилизовали лакказу гриба *Microthielavia ovispora* [3]. Применение нанотрубок приводило к увеличению плотности токов восстановления кислорода по сравнению с электродами без нанотрубок, но присутствие коронена снижало эффективность биоэлектрокатализа.

Для определения возможности связывания коронена с различными участками лакказы был проведён молекулярный докинг коронена (PubChem ID: 9915) к трёхмерной структуре лакказы из близкородственного вида *Thielavia arenaria* (*Canariomyces arenarius*; PDB ID - 3PPS) в программе Autodock VINA [4]. Центром ячейки для докинга были координаты меди T1; размер кубической ячейки выбирался равным 50 и 120 Å для оценки связывания лиганда вблизи и вдали от атомов меди. Результаты показали, что наивысшим сродством к ферменту коронен обладает при расположении вдали от T1-меди, в пределах 30 Å от T1 и T2/T3 центров; при ограничении размера ячейки коронен связывался в 20-22 Å от T1 и T2/T3 меди, но с меньшим сродством (рис. 2). Это позволяет предположить, что большая часть фермента связывается с короненом в неоптимальной для переноса электрона конфигурации.

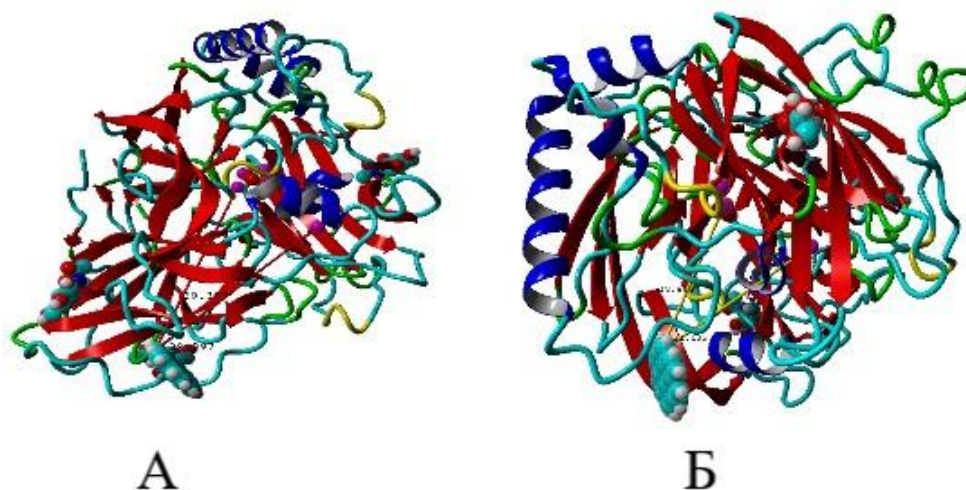


Рис. 2. Расчётная модель связывания коронена с лакказой *Th. arenaria*: А – размер ячейки для докинга 120 Å, $\Delta G_{\text{св}} = -9,8$ ккал/моль, расстояние до атома меди T1 – 29,997 Å, до ближайшего атома T2/T3 – 29,399 Å (красные стрелки); Б - размер ячейки 50 Å, $\Delta G_{\text{св}} = -9,0$ ккал/моль, расстояние до атома меди T1 – 21,105 Å, до ближайшего атома T2/T3 – 18,875 Å (жёлтые стрелки).

Таким образом, использование коронена с многостенными углеродными нанотрубками привело к снижению эффективности электрохимических процес-

сов. Возможно, получение эффективных гибридных наноматериалов на основе коронена и МУНТ требует других технологических решений.

**Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Госзадание FEWG-2020-0008).*

Список литературы

1. Ultrahigh charge carrier mobility in nanotube encapsulated coronene stack / S. Bag, P.K. Maiti // *Physical Review B*, 2017, Vol. 96, no. 24, pp. 245401-5.
2. Development of new modified electrode based on β -cyclodextrin for methylene blue detection / I. Ghodbane, S. Zougar, R. Lamari, R. Kherrrat // *Sensor Review*, 2020, Vol. 48, no. 8, pp. 909-915.
3. Novel biocatalyst from *Microthielavia ovispora* VKM F-1735 for industrial dye decolorization in the absence of mediators / A.D. Shebanova, A.M. Chernykh, B.P. Baskunov, A.S. Gaidina, N.M. Myasoedova, Z.V. Renfeld, O.N. Ponamorenva, M.P. Kolomytseva // *Process Biochemistry*, 2021, Vol. 109, pp. 186-197.
4. AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading / O. Trott, A.J. Olson // *Journal of Computational Chemistry*, 2010, Vol. 31, pp. 455-461.

INTERACTION OF CARBON NANOTUBES WITH CORONENE: EXAMINATION IN ELECTROCATALYSIS AND BIOELECTROCATALYSIS

ABSTRACT

MWCNT- and coronene-modified graphite electrodes were characterized by cyclic voltammetry. The nanotubes were shown to enhance the efficiency of electrocatalytic oxidation/reduction of methylene blue and of bioelectrocatalysis by laccase immobilized on the electrode surface. Coronene alleviated this effect of carbon nanotubes.

Keywords: coronene; multiwall carbon nanotubes (MWCNT); cyclic voltammetry; electrocatalysis; laccase; molecular docking.

ТЕХНОЛОГИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК ГРАФЕНОВЫМИ ПЛАСТИНАМИ

Алхило Заман
инструктор, университет Куфа,
Республика Ирак
Аль-Джарах Руаа,
Мансур Васем,
Альдавуд Саиф,
Аль-Маишхадани Али
Аспиранты кафедры «Техника и технологии
производства нанопродуктов,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Жумагалиева Гаухар
к.т.н., старший преподаватель высшей
школы машиностроения, Западно-
Казахстанский аграрно-технический
университет имени Жангир хана
*Першин Владимир Федорович**
д.т.н., профессор кафедры «Техника
и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
*Автор-корреспондент (участник):
pershin.home@mail.ru

Zaman Alhilo
instructor Kufa university / Faculty of
Engineering / Mechanical Dept.,
Republic of Iraq
Ruaa Al-Jarah
Saif Aldawood
Ali Al-Mashhadani
Postgraduate students of the Department
of Engineering and production technology
nanoproducts,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
Gaukhar Zhumagalieva
Ph.D., senior lecturer of higher School
of Mechanical Engineering, West Kazakhstan
Agricultural and Technical University
Vladimir Pershin,
DSc.Tech., Professor of the Department
"Technology and production technology
nanoproducts",
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia
*Corresponding (participant) author:
pershin.home@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Предложена технология производства графеносодержащих суспензий жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита и модифицирования пластичных смазок в непрерывном режиме. Технология и ее аппаратное оформление — это совместная работа группы аспирантов. В этой технологии последовательно реализованы следующие основные процессы: дозирование жидких компонентов (базового масла); дозирование графитового порошка по двухступенчатой технологии; механическая активация исходного графитового порошка в барабанной прутковой мельнице непрерывного действия; эксфолиация графита в роторном аппарате с подвижными лопастями; фильтрация суспензии; гомогенизация смеси графеновых пластин и смазки.

Ключевые слова: смазочные материалы; графеновые пластины; механическая активация; дозирование; эксфолиация сдвигом; гомогенизация.

Трение вызывает износ соприкасающихся и движущихся относительно друг друга деталей, что в конечном итоге приводит к повреждению механизма или машины в целом. Кроме того, расходуется много энергии на преодоление трения. Для уменьшения трения используются смазочные материалы. Использование графеновых пластин в качестве модификаторов смазочных материалов в промышленных масштабах сдерживается высокой стоимостью и сложностью технологии их производства. Разработана экологически чистая, безотходная и легко масштабируемая технология получения графеносодержащих суспензий жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита. Экспериментально установлено, что графеновые пластины улучшают практически все эксплуатационные характеристики пластичных смазок. Технология производства графенового концентрата и модификации смазочных материалов включает следующие основные операции: дозирование компонентов; механическая активация графита; эксфолиация графита; фильтрация суспензии, содержащей графен; смешивание смазки и графеновых пластин.

Данная технология реализована следующим образом. Питатели подают в стержневую барабанную мельницу либо чистое масло, которое является основой для модифицированной смазки, либо осветленную суспензию после фильтрации и порошок кристаллического графита. На мельнице графит подвергается механической активации и частичной эксфолиации. После механической активации частицы имеют толщину менее 100 нм. Из мельницы смесь поступает в емкость с мешалкой, куда одновременно поступает либо чистое масло, либо осветленная суспензия из фильтра. Из емкости суспензия перекачивается в роторный аппарат (эксфолиатор), имеющий подвижные лопасти, обеспечивающие интенсивное расслоение графита сдвигом. На реальном промышленном предприятии последовательно устанавливают 10-15 роторных аппаратов. После каскада отшелушивающих средств суспензия попадает на фильтр, где отделяются необработанные частицы графита и крупные частицы графена. Фильтрат поступает на фильтр тонкой очистки, где графеновые пластины и масло разделяются. Осветленная часть суспензии подается дозатором в стержневую мельницу и в емкость, установленную перед блоком эксфолиации. Осадок с фильтра тонкой очистки подается в смеситель, в который одновременно подается чистая смазка. Из смесителя смесь подается в дисковый диспергатор. После гомогенизации смеси производственный процесс модификации смазки графеновыми пластинами заканчивается. Рассмотрим подробнее каждую из операций.

Как отмечалось ранее, исходными материалами являются масло и графитовый порошок. Дозирование масла не представляет проблемы, поскольку многие устройства для дозирования жидкости с хорошей точностью производятся серийно. Для дозирования графитового порошка использовался двухстадийная технология. Дозирование осуществляется следующим образом. Основной питатель формирует отдельные порции, с одинаковым весом и через равные промежутки времени подает эти порции в вибрирующий лоток. Вес материала, подаваемого в лоток, определялся по уменьшению веса материала в бункере. Следует отметить, что вес материала в бункере определяется при выключенном приводе, т.е. на весовую платформу не действуют динамические нагрузки. Сигнал с весовой платформы подается на блок управления где определяется вес очередной порции. Привод настроен таким образом, что даже с учетом возможных погрешностей вес порции P не превышает заданного или расчетного веса P_p , определенного по формуле:

$$P_p = Q/T, \quad (1)$$

где Q —заданная производительность дозатора, г/с

После этого подается управляющий сигнал на привод, дополнительного спиральный питателя, на подачу дополнительной порции порошка в лоток весом равным разнице P_p и P . Производительность дополнительного питателя по крайней мере в 10 раз меньше, чем производительность основного питателя. В качестве привода используется шаговый двигатель, который по сигналу с блока управления поворачивает спираль питателя на заданный угол. Следует особо отметить, что поток материала из питателя подается непосредственно в лоток, где все еще находится часть материала из питателя. Таким образом, обеспечивается исправление ошибок при формировании отдельной порции питателем 10, что значительно повышает точность непрерывного дозирования.

Технология механоактивации графита в стержневой барабанной мельницы и ее конструкция достаточно хорошо изучена. Основным недостатком этой мельницы является невысокая производительность, так как помольные стержни занимают не более 5% рабочего объема. Для увеличения производительности предлагается использовать несколько барабанов, которые расположены один в другом. Механическая активация графита осуществляется следующим образом. Графитовый порошок непрерывно подается во внутренний барабан дозатором. В то же время второй дозатор непрерывно подает масло. Внутри барабана находятся стержни, соединенные между собой гибким тросиком, которые непрерывно скользят по внутренней поверхности барабана. В зоне контакта стержней с внутренней поверхно-

стью барабана, из-за сжимающих и сдвиговых воздействий на частицы, графит механически активируется. Кроме этого, происходит частичная эксфолиация частиц. Смесь частиц графита и масла движется по внутреннему барабану и далее попадает во внешний барабан, где продолжается процессы механической активации и эксфолиации графита. При диаметре большого барабана 500 мм и диаметре стержней 20 мм внутри этого барабана можно разместить 5 дополнительных барабанов и повысить производительность более чем в 3 раза.

Результаты наших экспериментов показали, что за счет механической активации в 5-6 раз увеличивается количество графита, который затем в результате расслоения превращается в пластинки графена. Многократная механическая активация осадка графеновой суспензии после эксфолиации в роторном аппарате с подвижными лопастями позволяет в конечном итоге превратить более 90% графита в малослойные (3-7слоев) и многослойные (менее 25 слоев) графеновые пластины, которые используются для модификации смазочных материалов.

В экспериментальной схеме, два аппарата были соединены последовательно. Суспензия подается в первый роторный аппарат насосом, а на выходе из второго аппарата установлен вентиль. Это позволяет контролировать время пребывания суспензии во вращающемся устройстве и прогнозировать концентрацию графеновых пластинок в суспензии на выходе из последнего эксфолиатора. Сила прижатия лопасти к внутренней поверхности статора регулировалась весом лопасти.

Экспериментально установлено, что концентрация графеновых пластинок в суспензии прямо пропорциональна общей длине пробега частиц в роторном аппарате, где они движутся по винтовой траектории. Установлено, что основная мощность привода роторного аппарата расходуется на преодоление крутящего момента, который создается силами трения лопаток о внутреннюю поверхность статора. Было высказано предположение, что в первую очередь от частиц графита отслаиваются пластинки графена, имеющие наиболее слабые межплоскостные связи. Итак, сдвигающие силы, действующие на частицу графита в зоне контакта лопасти и внутренней поверхности статора, согласно этой гипотезе, должны возрастать от первого роторного аппарата к последнему аппарату. Результаты экспериментальных исследований подтвердили правильность этой гипотезы. В ходе диагностики графеновых пластин было установлено, что их форма и распределение по размерам, в основном зависят от формы и распределения по размерам исходных частиц графита. Также было обнаружено, что концентрация графеновых пластинок в суспензии при эксфолиации асимптотически стремится к некоторому значению, ко-

торое мы назвали критической концентрацией. Численное значение критической концентрации обратно пропорционально среднему размеру пластин и прямо пропорционально среднему количеству слоев графена, из которых состоят пластины. Эти закономерности были использованы для расчета оптимальных параметров промышленных роторных аппаратов.

Разработана конструкция диспергатора со ступенчатыми дисками, что позволило удвоить длину пути смеси в малом зазоре между неподвижным статором и вращающимся диском. Кроме этого, в зонах изменения направления движения смеси на 90^0 происходит не только интенсивное перемешивание пластин графена и смазки, но и расслаивание частиц с большим количеством слоев графена.

В результате модифицирования смазок графеновыми пластинами было достигнуто улучшение трибологических характеристик, в частности, для комплексной литиевой смазки: коэффициент трения снижен на 60%; диаметр пятна износа уменьшен на 35%; индекс значка увеличился на 14%; критическая нагрузка увеличена на 36%; сварочная нагрузка увеличилась на 114%.

**Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90159.*

TECHNOLOGY FOR MODIFYING PLASTIC LUBRICANTS WITH GRAPHENE

ABSTRACT

A technology for the production of graphene-containing suspensions by liquid-phase shear exfoliation of graphite and modification of plastic lubricants in a continuous mode is proposed. The technology and its hardware design is a joint work of a group of graduate students. This technology consistently implements the following main processes: dosing of liquid components (base oil); dosing of graphite powder using two-stage technology; mechanical activation of the original graphite powder in a continuous drum bar mill; exfoliation of graphite in a rotary apparatus with movable blades; suspension filtration; homogenization of a mixture of graphene plates and grease.

Keywords: lubricants; graphene plates; mechanical activation; feeding; exfoliation by shear; homogenization.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО КОМПАУНДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МУНТ

*Земцова Наталья Викторовна**

*аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов*

Щегольков Александр Викторович

*к.т.н., доцент,
научный руководитель,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail natasha_paramonova_68@mail.ru*

*Natalia Zemtsova**

*Ph.D. Student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Alexandr Shchegolkov

*Ph.D., Associate Professor,
Research Supervisor,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail natasha_paramonova_68@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Проведено исследование уплотнительного элемента на основе композитной матрицы эластомера (кремнийорганический компаунд), модифицированной многослойными углеродными нанотрубками. Исследованы тепловыделения электронагревателей на основе кремнийорганического компаунда, модифицированного МУНТ, выполненного в виде окружности с отверстием. Практическую значимость уплотнительные элементы с функцией саморегулируемого электронагрева имеют при эксплуатации различных гидравлических систем в условиях низких температур окружающей среды.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; функциональный материал; кремнийорганический компаунд; нагреватель; уплотнительный элемент.

Весомым фактором развития экономики РФ является создание новых технологий, обладающих высокой энергоэффективностью, энергосбережением и экологичностью для различных сфер жизнедеятельности человека. В этом плане стоит уделить внимание технологиям электронагрева. На сегодняшний день наиболее известными материалами для электронагревателей являются металлические сплавы и керамика. Наиболее востребованными являются нагреватели на основе наномодифицированных эластомеров.

Применение эластомеров, в качестве основы (матрицы) для электронагревателей, открывает целый ряд перспектив, и в первую очередь это связано с их высокой ударопрочностью и стойкостью к коррозионным процессам, гибкостью (эластичностью), что упрощает их монтаж. В то же время для таких нагревателей на основе эластомеров характерна низкая удельная мощность.

В качестве дисперсного наполнителя полимерных нагревателей принято использовать электропроводящую сажу [1]. Замена сажи углеродными наноструктурами позволяет существенно повысить мощность полимерных нагревателей [2]. Особенно это касается применения полимерной матрицы на основе эластомера. В качестве эластомеров может быть кремнийорганический компаунд с полярными Si-O связями [2].

Кремнийорганические полимеры (силиконы, полиорганосиликоны) являются термостойкими высокомолекулярными элементоорганическими соединениями, которые содержат в составе макромолекулы атомы углерода и кремния. Такие полимерные материалы достаточно устойчивы к воздействию большинства щелочей и кислот. Смолы проходят процесс переработки в полимерные композиционные материалы с помощью пропитки наполнителей с дальнейшим отверждением. Изделия производят с помощью методов контактного формования, прямого прессования и т.д.

Тип композитной матрицы эластомера (кремнийорганический компаунд) определяет свойства нагревателя. К этим свойствам относятся гибкость, термостойкость, равномерность распределения проводящих дисперсных наполнителей, а также свойства саморегулирования температуры [3].

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) оказывают комплексное влияние на матрицу эластомера: кроме электропроводности происходит увеличение теплопроводности. МУНТ в эластомере необходимо равномерно распределить, так как для рабочих режимов тепловыделений характерны эффекты поляризации эластомеров. Поляризация эластомера имеет различный характер при различных концентрациях МУНТ. Распределение МУНТ в эластомере происходит с помощью ультразвукового и механического перемешивания. Синтез

МУНТ может быть осуществлен с помощью микроволнового излучения с применением металлоорганических катализаторов. Важным применением различных типов эластомеров являются различные типы уплотнительных элементов. Особую важность имеет придание функциональных свойств для уплотнительных элементов, которые обеспечат разогрев до заданной температуры, что позволит устранить утечки смазывающих жидкостей при эксплуатации в условиях низких температур.

На рис. 1а представлен уплотнительный элемент, выполненный в виде окружности и снабженный металлическими электродами. Для изготовления уплотнительного элемента была использована полимерная матрица на основе эластомера, модифицированного МУНТ. Изготовление образца уплотнителя было выполнено по технологии, представленной в работе [2, 3]. При подаче электрического напряжения на электроды – происходит тепловыделение в уплотнительном элементе с максимальной температурой 70,4 °С (рис. 1б).

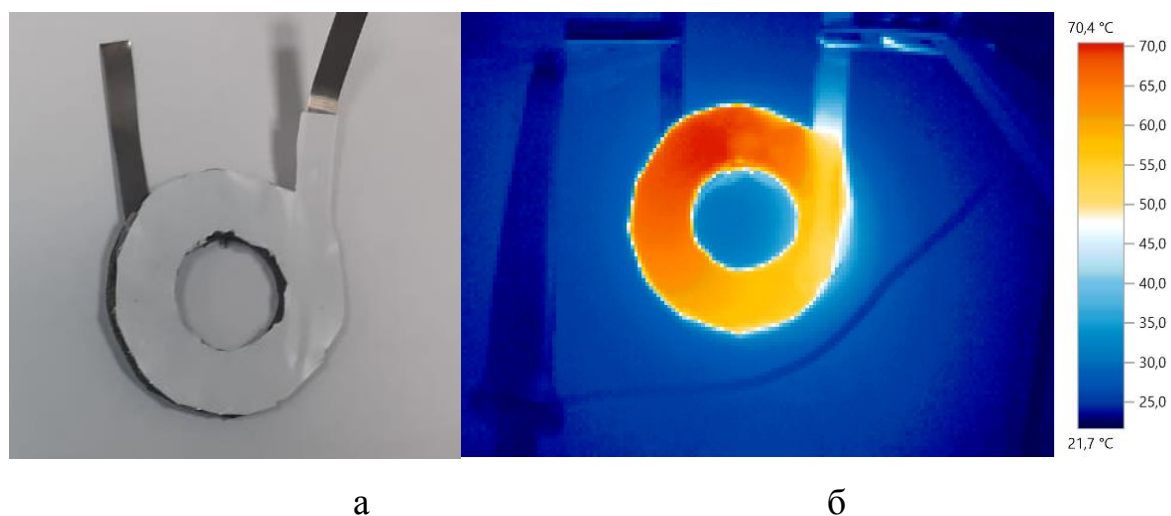


Рис. 1. а - уплотнительный элемент, выполненный в виде окружности; б – распределение температурного поля на поверхности уплотнительного элемента.

Как показывают лабораторные исследования для нагревателя на основе наноструктурированного эластомера удельная мощность доходит до 300 Вт/м², а диапазоны саморегулирования температуры достигают 170 °С.

Список литературы

1. Poly(butylene terephthalate) / poly(ethylene-co-alkyl acrylate) / carbon black conductive composites: Influence of composition and morphology on electrical properties / C. Lagrève, J.F. Feller, I. Linossier, G. Levesque // Polym Eng Sci, 2001, Vol. 41, pp. 1124-1132.
2. Сравнительный анализ тепловых эффектов в эластомерах, модифицированных МУНТ при постоянном электрическом напряжении / А. В. Щегольков // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2021. – Вып. 1. – С. 63-73.
3. Temperature self-regulating flat electric heaters based on MWCNTs-modified polymers / I. Ali, T.S. AlGarni, A. Shchegolkov, A. Shchegolkov, S.-H. Jang, E. Galunin, F. Komarov, P. Borovskikh, G.T. Imanova // Polymer Bulletin, 2020, <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03483-y>.

FUNCTIONAL SEALING ELEMENTS BASED ON ORGANOSILICON COMPOUND, MODIFIED MUNT

ABSTRACT

A study of a sealing element based on an elastomer composite matrix (organosilicon compound) modified with multilayer carbon nanotubes has been carried out. The heat release of electric heaters based on an organosilicon compound modified by MWCNT, made in the form of a circle with a hole, has been investigated. The sealing elements with the function of self-regulating electric heating are of practical importance when operating various hydraulic systems at low ambient temperatures.

Keywords: carbon nanotubes; functional material; organosilicon compound; heater; sealing element.

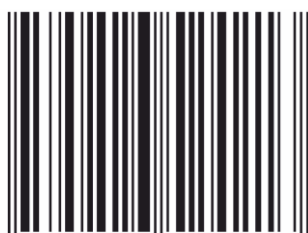
Научное электронное издание

**ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ:
СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ
(GRS–2021)**

Материалы IV Международной научно-практической конференции

Обложка, упаковка, тиражирование Т. Ю. Зотовой

ISBN 978-5-8265-2421-3



9 785826 524213

Подписано к использованию 02.12.2021.

Тираж 100 шт. Заказ № 136

Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14.

Тел. 8(4752) 63-81-08.

E-mail: izdatelstvo@.tstu.ru