



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

5th International Scientific-Practical Conference
GRAPHENE AND RELATED STRUCTURES:
SYNTHESIS, PRODUCTION, AND APPLICATION

12 - 13 октября 2023 года
г.Тамбов

October 12 - 13, 2023
Tambov

ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



Министерство науки и высшего образования РФ
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»
ФГБУН «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии» РАН
Российско-Китайский научно-исследовательский институт графена
Белорусский государственный университет
ООО «НаноТехЦентр»
ФГБУН «Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского» РАН

ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ (GRS–2023)

Материалы V Международной научно-практической конференции
(Тамбов, 12–13 октября 2023 г.)

Научное электронное издание



Тамбов
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
2023

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 V Международной научно-практической конференции / под общ. ред. оргкомитета ; ФГБОУ ВО «ТГТУ», 12–13 октября 2023 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 ; 18,0 Mb ; RAM ; Windows 95/98/XP ; мышь. – Загл. с экрана.
ISBN 978-5-8265-2653-8

Опубликованы доклады V 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 978-5-8265-2653-8

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»), 2023
© Авторы статей, 2023

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

- Бузник Вячеслав Михайлович – д.х.н., академик РАН, профессор, ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
- Мясоедов Борис Федорович – д.х.н., академик РАН, профессор, Советник при Президиуме РАН, Москва, Россия
- Комаров Фадей Фадеевич – д.т.н., академик НАН РБ, профессор, Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь
- Краснянский Михаил Николаевич – д.т.н., профессор, ректор ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия

Члены:

- Антипов Евгений Викторович – д.х.н., член–корреспондент РАН, профессор, МГУ им М.В. Ломоносова, Москва, Россия
- Гороховский Александр Владиленович – д.х.н., профессор ФГБОУ ВО «СГТУ им. Ю.А. Гагарина», Саратов, Россия
- Дмитриев Александр Сергеевич – д.т.н., профессор, ООО «Институт Графена», Москва, Россия
- Десятов Андрей Викторович – д.т.н., профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 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 «МИСиС», 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., профессор, зам. директора 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
- Степанов Александр Викторович – к.т.н., главный инженер, ОАО «Элеконд», г. Сарапул, Удмуртская Республика, 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., член–корреспондент РАН, профессор, директор, ФГБУН «ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН», Москва, Россия
- Чудинов Евгений Алексеевич – д.т.н., к.х.н., профессор, ООО «Рэнера», Москва, Россия
- Шилова Ольга Алексеевна – д.х.н., профессор, г.н.с., 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
- Захидов Анвар Абдулахадович – Ph.D., профессор, Институт нанотехнологий, Техасский университет, Ричардсон–Даллас, Штат Техас, США.
- Труханов Алексей Валентинович – д.ф.–м.н., профессор, зам. ген. директора ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Республика Беларусь
- Ali Imran – Ph.D., профессор, Джамия Миллиа Исламия – Центральный университет, Дели, Индия
- Iniesta Valcárcel Jesús – 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
- Rami J. Sldozian – Ph.D., преподаватель, Департамент прикладных наук, Технологический университет, Ирак

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Члены:

Краснянский Михаил Николаевич	– д.т.н., профессор, ректор ФГБОУ ВО «ТГТУ» – <u>Председатель</u>
Ткачев Алексей Григорьевич	– д.т.н., профессор, зав. кафедрой «ТТПН», ФГБОУ ВО «ТГТУ» – <u>Зам. Председателя</u>
Буракова Ирина Владимировна	– к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ» – <u>Ученый секретарь</u>
Муромцев Дмитрий Юрьевич	– д.т.н., профессор, проректор по научной работе, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Молоткова Наталия Вячеславовна	– д.п.н., профессор, первый проректор ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Мищенко Елена Сергеевна	– д.э.н., профессор, проректор по международной деятельности ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Майстренко Александр Владимирович	– к.т.н., доцент, проректор по развитию имущественного комплекса ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Завражин Дмитрий Олегович	– к.т.н., ведущий специалист по научно–техническим программам ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Буракова Елена Анатольевна	– к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Пасько Татьяна Владимировна	– к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Бураков Александр Евгеньевич	– к.т.н., доцент, с.н.с., ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Баранов Андрей Алексеевич	– к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Блохин Александр Николаевич	– к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Меметов Нариман Рустемович	– к.т.н., доцент, директор Инжинирингового Центра «Новые материалы и технологии гражданского и двойного назначения» ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Попов Андрей Иванович	– к.п.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Бабкин Александр Викторович	– к.т.н., научный сотрудник МГУ им. М.В. Ломоносова
Нескоромная Елена Анатольевна	– к.т.н., Ученый секретарь АО «Гиредмет»

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1. ГРАФЕН, УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА	19
<i>Аникина Е.В., Бескачко В.П.</i>	
Дефектные углеродные нанотрубки как материал – накопитель водорода: DFT моделирование	20
<i>Бабаев А.А, Багаутдинов Б.Ш.</i>	
Особенности температурной зависимости электрофизических, теплофизических свойств, рентгеновской дифракции композита на основе многостенных углеродных нанотрубок, полученных в плазме дугового разряда и тетрафторэтилена	25
<i>Барбин Н.М, Якупова Л.В., Терентьев Д.И.</i>	
Изменение свойств фуллеренов C ₂₈ –C ₅₀ при термическом воздействии в системе углерод–азот	30
<i>Баскаков С.А., Мумятова В.А., Красникова С.С., Баскакова Ю.В., Альперович А.В., Шульга Ю.М</i>	
Антибактериальная активность графенового аэрогеля, декорированного наночастицами серебра	35
<i>Борознин С.В., Запороцкова И.В., Борознина Н.П.</i>	
Исследование влияния замещающих атомов бора на активационную проводимость углеродных нанотрубок	41
<i>Брудник С.В., Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Алфёров А.А.</i>	
Гидротермальная модификация многослойного оксида графена триэтаноломином	47
<i>Буракова Е.А., Акимова В.А., Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г., Туголуков Е.Н., Рухов А.В., Буракова А.А., Иконникова Я.В.</i>	
Поддержка принятия решений при производстве катализатора синтеза углеродных нанотрубок	51
<i>Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В., Овчинников Е.В.</i>	
Синтез малослойного графена из циклических биополимеров в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и его применение	57
<i>Ворожейкин В.Н., Полубояринов Д.А., Баранов А.А.</i>	
Кинетика получения катализаторов синтеза углеродных нанотрубок в процессе термического воздействия продуктов сгорания на нитрат–органические прекурсоры	61

<i>Гудков М.В., Новосадов Н.И., Рабчинский М.К., Кириленко Д.А., Рыжков С.А., Червякова П.Д., Мельников В.П.</i>	
Направленная ковалентная функционализация одностенных углеродных нанотрубок	66
<i>Данилов Е.А., Веретенников М.Р., Дарханов Е.В., Комаров И.А., Самойлов В.М.</i>	
Влияние поверхностных свойств среды на получение малослойных графеновых частиц методом прямой жидкофазной эксфолиации	71
<i>Дмитриев А.В., Пыхова Н.В., Кульницкий Б.А.</i>	
Восстановление кристаллической структуры смятых графитовых нанопластинок при деструкции материала подложки	77
<i>Князев Е.В., Корусенко П.М., Макушенко Р.В., Поворознюк С.Н., Ивлев К.Е., Соколов Д.В., Виноградов А.С., Петрова О.В.</i>	
Изменение межфазной адгезии слоя МУНТ после ионного облучения	82
<i>Мележик А.В., Ткачев А.Г.</i>	
Синтез и исследование углеродных (графеновых) квантовых точек	87
<i>Михайлов Р.В., Перов Д.А., Коробов Н.Н., Шубин И.Н.</i>	
К вопросу повышения эффективности процесса высокотемпературной активации углеродного материала	92
<i>Мордкович В.З., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Караева А.Р.</i>	
Опытно–промышленная технология сверхдлинных углеродных нанотрубок: непрерывный рост жгутов километровой длины и перспективные приложения	97
<i>Небогатикова Н.А., Антонова И.В., Селезнев В.А.</i>	
Влияние отжига на электрические свойства гетероструктур V_2O_5/Si	99
<i>Новиков В.П., Рязанов И.В., Сергеев К.Э., Казаченко В.П., Ломоносов В.А., Васютченко П.П.</i>	
Графеноподобный углерод, получаемый низкотемпературным методом, и материалы на его основе	104
<i>Овсянников Д.А., Гордеева Т.А., Кульницкий Б.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д.</i>	
Образование лонсдейлита в алмазном порошке в результате обработки в планетарной мельнице	109
<i>Першин В.Ф., Альдавуд Саиф Сухаил Юсиф</i>	
Моделирование процесса эксфолиации графита в стержневой барабанной мельнице непрерывного принципа действия	113
<i>Шувалова Е.В.</i>	
Эффект модификации углеродных нанотрубок в направленной ориентации лакказ на биокатодах	118

<i>Алемасова Н.В., Бугорская Д.И., Бурховецкий В.В., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Зеленский М.Ю., Савоськин М.В.</i>	
Специфика исследования оксида графита физическими методами.....	123
<i>Imran Ali</i>	
Role of Graphene and its Compounds in water treatment	129
<i>Бухаров Д.Н., Осипов А.В., Кучерик А.О., Аракелян С.М.</i>	
1D–углеродные фрактальные структуры: топологические модели и алгоритмы в электрофизике нанокластерных конфигураций с использованием лазерной абляции.....	130
<i>Ахмедов В.Ю., Ахмедов А.В., Белоногов Е.К., Ткачев А.Г.</i>	
Способ получения расслоенного графита и многослойного графена.....	135
<i>Баранов А.А., Полубояринов Д.А., Ворожейкин В.Н.</i>	
Термохимический реактор на базе аппарата пульсирующего горения для синтеза нанодисперсных оксидов металлов сжиганием нитрат–органических прекурсоров в слое.....	141
<i>Дмитриев А.С., Михайлова И.А., Tran Quoc Thinh</i>	
Особенности нагрева и испарения вращающейся графеновой наножидкости под действием солнечного излучения.....	146
<i>Галиахметова Л.Х., Мурзаев Р.Т., Баимова Ю.А.</i>	
Влияние точечных дефектов на образование и динамику дефектов в решетке графена.....	150
<i>Кувшинов Е.А., Конобеева Н.Н., Белоненко М.Б.</i>	
Моделирование распространения лазерного пучка в массиве углеродных нанотрубок при учете магнитного поля.....	153
<i>Кузнецов В.Л., Мосеенков С.И., Золотарев Н.А., Колесов Б.А., Просвирин И.П., Ищенко А.В., Заворин А.В.</i>	
Исследование содержания аморфного углерода в наноструктурированных углеродных материалах.....	156
<i>Левин М.М., Купреенко С.Ю., Савилов С.В.</i>	
Влияние гетерозамещения в малослойных графитовых фрагментах на кинетику адсорбции паров органических растворителей.....	161
<i>Полякова П.В., Мурзаев Р.Т., Баимова Ю.А.</i>	
Определение констант упругости графина и алмаза методом молекулярной динамики.....	166
<i>Прудченко А.П., Полякова О.Ю.</i>	
Низкотемпературный темплатный CCVD – синтез углеродных нанотрубок.....	171

<i>Родионова Е.В., Родин Е.А., Томилин О.Б., Мякишев А.Ю.</i>	
Эмиссионные свойства наноколец.....	176
<i>Саад Мухаммад, Никитин С.И., Таюрский Д.А., Юсупов Р.В.</i>	
Ферромагнетизм в тонкодисперсном пиролитическом графите: влияние металлических примесей и умеренного отжига.....	181
<i>Самойлов В.М., Ельчанинова В.А., Клеусов Б.С., Титов Е.Ю., Бодриков И.В., Васильев А.Л., Данилов Е.А., Гончарова Н.Н.</i>	
Особенности структуры углеродных материалов, образующихся при плазмохимическом пиролизе углеводородного сырья в жидкой фазе после высокотемпературной обработки.....	185
<i>Синельникова Ю.Е., Уваров Н.Ф.</i>	
Темплатный метод получения азотсодержащих углеродных материалов.....	192
<i>Туголуков Е.Н., Буракова Е.А., Дьячкова Т.П.</i>	
Математическая модель процесса отмывки гидролизованного расширенного соединения графита от серной кислоты.....	196
<i>Ульянов А.Н., Савилов С.В.</i>	
Углеродные наноматериалы. Электронный парамагнитный резонанс.....	201
<i>Хасков М.А., Наумова В.А, Караева А.Р., Дё В.В., Мордкович В.З.</i>	
Интенсификация процессов термохимической очистки углеродных нанотрубок с предварительной обработкой в парах воды и соляной кислотой.....	207
<i>Чумакова Н.А., Градов О.В., Марнаутов Н.А., Матвеев М.В.</i>	
Ориентационная упорядоченность мембран из оксида графена по данным метода спинового зонда и сканирующей электронной микроскопии.....	212
<i>Пахаруков Ю.В., Шабиев Ф.К., Сафаргалиев Р.Ф., Шабиева А.В.</i>	
Явление самоорганизации графеновых наночастиц на границе нанофлюид – углеводород.....	217
<i>Яковлев В.Я., Красников Д.В., Хабушев Э., Насибулин А.Г.</i>	
Методы машинного обучения для прогнозирования химического синтеза углеродных наноматериалов.....	222
СЕКЦИЯ 2. НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	228
<i>Абдрахманова Л.А., Хантимиров А.Г., Хозин В.Г., Низамов Р.К.</i>	
Механизм усиления поливинилхлоридных композитов углеродными нанотрубками.....	229

<i>Акимова В.А.</i>	
Перспективы введения наночастиц в лакокрасочные материалы	233
<i>Арсентьев С.С., Белов Д.В., Беляев С.Н., Радищев Д.Б.</i>	
Функциональные покрытия на основе графеноподобных материалов для оптических элементов группы KDP	239
<i>Ананьева О.А., Яркин В.О., Бураков А.Е., Буракова И.В., Кузнецова Т.С., Тимиргалиев А.Н., Бадин Д.А., Ткачев А.Г.</i>	
Влияние комплексной модификации на сорбционную способность нанокомпозита оксид графена/лигносульфонат при удалении органических загрязнителей из водных растворов	244
<i>Бадин Д.А., Тимиргалиев А.Н., Бураков А.Е., Буракова И.В., Кузнецова Т.С., Ананьева О.А., Яркин В.О., Ткачев А.Г.</i>	
Активированные биоугли, полученные гидротермальной карбонизацией – высокоэффективные сорбенты органических соединений	250
<i>Балабанов Р.Д., Дьячкова Т.П., Баклыкова М.А., Стариченко Н.С.</i>	
Разработка антифрикционного композита на основе графита, модифицированного оксидом графена	255
<i>Блохин А.Н., Зайцев И.А., Попов А.И., Аль-Халиди Мустафа Тамер Али, Лишин М.А., Яцишин Н.Ю., Воронин А.В.</i>	
Регулирование дисперсности агломератов УНТ для использования в качестве покрытий с развитой поверхностью в строительстве	259
<i>Борознина Н.П., Запороцкова И.В., Запороцков П.А.</i>	
Влияние углеродных нанотрубок на теплопроводящие свойства термопасты	264
<i>Вермель В.Д., Захаржевский П.А., Титов С.А.</i>	
Влияние диспергирования УНТ «Таунит-М» в эпоксидном связующем на характеристики деталей, изготавливаемых вакуумным формованием	269
<i>Запороцкова И.В., Чешева М.Ф., Звонарева Д.А.</i>	
Углеродные нанотрубки как компонент сверхтонкого лекарственного покрытия медицинских стентов	273
<i>Капустин С.Н., Воицков В.И.</i>	
Процессы агломерации и деагломерации УНТ при создании защитных покрытий	281
<i>Лишин М.А., Зайцев И.А., Блохин А.Н., Попов А.И., Аль-Халиди Мустафа Тамер Али, Яцишин Н.Ю.</i>	
Модифицирование эпоксидных композитов графеновыми нанопластинками	286

<i>Ложкомоев А.С., Бакина О.В., Казанцев С.О., Бураков А.Е., Буракова И.В.</i> Получение и свойства композита УНТ/AlOON/Ag.....	292
<i>Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Зеленин А.Д.</i> Новый сорбент на основе отходов кофе для адсорбции метана.....	297
<i>Головачев В.А., Лаврова А.С., Бородин Е.В., Петин А.А., Сладковский Д.А.</i> О возможности селективной гидроочистки тяжёлого газоля каталитического крекинга.....	301
<i>Понаморева О.Н., Алферов С.В., Алферов В.А., Оськин П.В., Абдуллатыпов А.В., Дьячкова Т.П.</i> Углеродные наноматериалы серии «Таунит» для разработки биоэлектродокаталитических систем.....	306
<i>Бардыш А.В., Шемчак И.Р., Трошкина И.Д.</i> Углеродный композит, модифицированный политетрафторэтиленом, для извлечения редких элементов.....	311
<i>Федоров Ф., Гойхман Б., Зайцев В., Сунил Кумар, Дмитриева В., Симоненко Н., Евлашин С., Квашин Д., Арсенов П., Симоненко Т., Суханова Е., Попов З, Баннов А., Волков И., Симоненко Е., Насибулин А.</i> Аддитивные технологии для создания высокочувствительных газоаналитических систем.....	314
<i>Чеботарева С.П., Баранчиков П.А., Захарова О.В., Гусев А.А.</i> Применение нанопластин оксида графена в качестве стимуляторов роста и защиты древесных растений, полученных методом микрклонального размножения.....	319
<i>Шигабаева Г.Н., Чичигина Я.М., Галунин Е.В., Емельянова Е.А., Исаенко К.Р., Беккер М.Р.</i> Сравнительный анализ содержания тяжелых металлов и органических веществ в почвах города Тюмени и его окрестностей за длительный период.....	324
<i>Шилов М.А., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.</i> Влияние типа присадок углеродных наноструктур на ползучесть пластичных смазочных материалов.....	329
<i>Шульга Ю.М., Баскаков С.А.</i> Влияние небольших добавок оксида графена на свойства пленок и покрытий из полиуретана.....	333
<i>Шурыкина К.А., Кадум Али Хуссейн Кадум, Кузнецова Т.С., Буракова И.В., Бадин Д.А., Тимиргалиев А.Н., Ананьева О.А., Бураков А.Е.</i> Влияние оксида графена на сорбционную способность высокопористого углерода на основе региональных с/х отходов.....	336

<i>Щавелева Е.Н.</i> Влияние модификации углеродных нанотрубок на электрохимическое поведение 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфо кислоты) диаммониевой соли в сенсорных системах.....	340
<i>Элбакян Л.С., Запороцкова И.В.</i> Теоретические и экспериментальные исследования полимерных композитных материалов на основе полиметилметакрилата, полибутилметакрилата, полипропилена и углеродных нанотрубок.....	345
<i>Слдозян Рами Джозеф, Буракова И.В., Аль-Джарах Руаа, Бураков А.Е., Кадхим Рукая, Ткачев А.Г.</i> Optimizing mechanical properties of Lightweight foam concrete by incorporating ultra small content of CNTS and Iraqi metakaolin.....	350
<i>Альджабуби Дхафер Зейд Мохаммед, Бураков А.Е., Буракова И.В., Ткачев А.Г.</i> Исследование теплопроводности неавтоклавного газобетона, модифицированного составом «оксид графена/лигносульфонат».....	355
<i>Архипова Е.А., Новоторцев Р.Ю., Иванов А.С., Маслаков К.И., Савилов С.В.</i> Уголь из золы рисовой шелухи: окислительная функционализация.....	359
<i>Баннов А.Г.</i> Углеродные наноматериалы и композиты на их основе для газовой сенсорики.....	363
<i>Бейлина Н.Ю.</i> Графен, углеродные нанотрубки и нановолокна как модификаторы свойств углеродных конструкционных материалов.....	367
<i>Белибихин С.В., Конобеева Н.Н.</i> Предельно короткие оптические импульсы в тонкой пленке полимера с углеродными нанотрубками.....	373
<i>Вовкотруб П.А., Ломовкин В.В., Рабчинский М.К., Столярова Д.Ю.</i> Жидкое рабочее тело на основе композита оксид графена-хитозан и силиконового масла.....	376
<i>Вошиков В.И., Красильникова Л.Н., Хамидулин Я.А., Иванова А.Г., Шилова О.А.</i> Антистатические термостойкие органосиликатные покрытия, модифицированные углеродными нанотрубками.....	380
<i>Гудыма Т.С., Дик Д.В., Крутский Ю.Л.</i> Использование нановолокнистого углерода для изготовления композиционной керамики на основе карбида бора.....	385

<i>Галунин Е.В., Чичигина Я.М., Шигабаева Г.Н., Баимачникова А.Д., Чертихина О.В., Коняхина Я.Е.</i> Сравнительное исследование сорбции поллютантов различной химической природы из водных сред на традиционных и наноструктурных материалах.....	388
<i>Джумиева А.С., Целуйкин В.Н, Яковлев А.В., Тихонов Д.А, Трибис А.И.</i> Электроосаждение и свойства композиционных никелевых покрытий, модифицированных многослойным оксидом графена.....	393
<i>Дмитриев А.С., Михайлов В.В., Сизов И.В.</i> Активные термоинтерфейсы на основе гибридных графеновых материалов.....	399
<i>Дрючков Е.С., Запорожкова И.В., Вережкина К.Ю., Звонарева Д.А.</i> Исследование сенсорных свойств модифицированных оксидом никеля углеродных нанотрубок.....	403
<i>Дударев В.И., Коконова Ю.И., Дударев Д.И.</i> Изучение пористой структуры углеродных сорбентов.....	408
<i>Дьячкова Т.П, Рухов А.В., Хан Ю.А., Буракова Е.А., Столбов Д.Н., Сухинин А.А., Титов Г.А.</i> Композиты на основе гибридных углеродных наноструктур.....	412
<i>Жукова М.Н., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д., Новиков Л.С., Черник В.Н.</i> Оптические характеристики в диапазоне 0,2 – 25 мкм модифицированных воздействием кислородной плазмы полимерных композитов, структурированных углеродными наноматериалами.....	417
<i>Захаров Н.А., Ткачев А.Г., Шелехов Е.В., Алиев А.Д., Матвеев В.В., Киселев М.Р., Гоева Л.В., Коваль Е.М., Захарова Т.В.</i> Влияние типа углеродного материала на свойства фосфата кальция в составе композиционных материалов ФК / УМ.....	422
<i>Захарченко Е.А., Казин В.И., Хлуднева А.О., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н., Колотов В.П.</i> Модифицированные углеродные наноматериалы для концентрирования редкоземельных элементов или благородных металлов для определения их ультранизких концентраций методом МС–ИСП.....	425
<i>Иони Ю.В.</i> Материалы на основе оксида графена как перспективные сорбенты.....	431
<i>Каплин А.В., Еремина Е.А., Чумакова Н.А., Матвеев М.В., Коробов М.В.</i> Мембраны на основе оксида графита: синтез, строение и сорбция полярных жидкостей.....	436

<i>Какорина О.А., Запороцкова И.В., Какорин И.А., Панченко А.Н.</i> Механизм образования полимерного композита на основе пиролизованного полиакрилонитрила, модифицированного углеродными нанотрубками	439
<i>Каплун М.В., Аникина Е.В., Бескачко В.П.</i> Сорбция Li и Ca на двухслойном графене для применения в водородной энергетике	445
<i>Комаров Ф.Ф., Ткачев А.Г., Парфимович И.Д., Жукова М.Н.</i> Полимерные материалы, модифицированные углеродными наноструктурами для защиты от электромагнитного излучения	448
<i>Баннов А.Г., Курмашов П.Б.</i> Применение СВЧ–излучения в производстве катализаторов методом горения растворов	453
<i>Мелешко К.А., Мананникова Е.Н., Аникеенко А.А.</i> Влияние малослойного углерода на адгезионные свойства PSA материалов	459
<i>Милютин В.В., Некрасова Н.А., Бураков А.Е., Буракова И.В., Мележик А.В.</i> Использование углеродного мезопористого нанокompозита для сорбции радионуклидов из водных растворов	463
<i>Мухин В.М.</i> Углеродосодержащие отходы как перспективное сырье для получения активных углей	467
<i>Насибулин А.Г., Гольдт А.Е., Глухова О.Е., Красников Д.В.</i> Прозрачные проводящие пленки на основе углеродных нанотрубок	471
<i>Нескоромная Е.А., Бабкин А.В., Милютин В.В., Цыганков П.Ю., Кислинская А.Ю.</i> Сорбционные свойства аэрогелей на основе оксида графена, полученных методами сверхкритической и сублимационной сушки	473
<i>Парфимович И.Д., Комаров Ф.Ф., Кныш В.П., Ткачев А.Г.</i> Наноструктурированные углеродными нанотрубками широкополосные радиопоглощающие покрытия	479
<i>Пасько Т.В., Пасько А.А.</i> Анализ динамики изобретательской активности в области электрохимического обессоливания воды	485
<i>Подложнюк Н.Д., Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В.</i> Адсорбционные свойства малослойного графена в отношении высокотоксичных органических и неорганических веществ	490
<i>Раков И.И., Красников Д.В., Рагинов Н.И., Насибулин А.Г.</i> Настройка макроструктуры тонких пленок ОУНТ для специальных приложений	495

<i>Сизов В.А., Сидорова П.Г.</i> Влияние модифицированных углеродных наноматериалов на закономерности горения баллистических порохов	499
<i>Созыкин С.А.</i> Адсорбция молекулярного водорода декорированными титаном углеродными нанотрубками	505
<i>Суслова Е.В., Шашурин Д.А., Рожков В.А., Шелков Г.А.</i> Малослойные графитовые фрагменты – носители контрастных агентов для энергочувствительной компьютерной томографии: влияние состава и структуры на поглощение рентгеновского излучения	510
<i>Толчков Ю.Н.</i> Полифункциональные наноуглеродные модификаторы для композитов специального назначения	515
<i>Торкунов М.К., Шиянова К.А., Гудков М.В., Гулин А.А., Рывкина Н.Г., Мельников В.П.</i> Получение электропроводящего композита полимеризацией бутилметакрилата в присутствии оксида графена	520
<i>Хробак А.В., Дьячкова Т.П., Полохов С.Д., Рыбакова С.О., Сергеев М.М., Титов Г.А.</i> Влияние силанизации углеродных наноматериалов на их модифицирующий эффект в эпоксидных композитах	523
<i>Чапаксов Н.А., Дьячкова Т.П., Столяров Р.А., Ягубов В.С., Агапов В.П.</i> Электропроводность хлоропренового каучука, содержащего йодированный мезопористый углерод	528
<i>Шиянова К.А., Гудков М.В., Торкунов М.К., Рывкина Н.Г., Гулин А.А., Баженов С.Л., Мельников В.П.</i> Электропроводящие полимерные композиты с сегрегированной структурой, наполненные углеродными наноматериалами	532
<i>Шубин И.Н., Ананьева О.А., Михайлов Р.В., Коробов Н.Н.</i> Исследования адсорбционных характеристик перспективного сорбента на основе высокопористого углеродного материала	535
<i>Якимович С.В., Иванова А.В.</i> Влияние модифицированных многостенных углеродных нанотрубок на биоэлектродокаталитические свойства двухдоменных бактериальных лакказ	541
<i>Яцишин Н.Ю., Зайцев И.А., Попов А.И., Лишних М.А., Блохин А.Н., Воронин А.В.</i> Влияние малослойного графена нативного и йодированного на степень отверждения эпоксидной смолы	546

<i>Ягубов В.С., Таров Д.В., Евлахин Д.А., Зеленин А.Д., Столяров Р.А., Чапаксов Н.А., Меметов Н.Р., Меметова А.Е., Агапов В.П.</i> Восприимчивые к микроволновому электромагнитному излучению нанокомпозиционные битумные вяжущие, содержащие углеродные нанотрубки и многослойный графен	550
СЕКЦИЯ 3. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ	555
<i>Шешин Е.П.</i> Автоэлектронная эмиссия углеродных материалов и ее использование в современной электронике	556
<i>Крюков А.Ю., Трешкина Ю.И., Десятов А.В., Павлицева Т.А., Коваль К.А., Морозов А.Н., Асеев А.В.</i> Прозрачные нагревательные элементы на основе углеродных наноматериалов	560
<i>Карасева Е.В., Ионина А.М., Кузьмина Е.В., Чжан Цян, Колосницын В.С.</i> Углеродные материалы для положительных электродов литий–серных аккумуляторов	566
<i>Киселев Н.В., Бойченко Е.А., Петрунин А.С., Бурмистров И.Н.</i> Влияние добавки изопропилового спирта на параметры термоэлектрохимических преобразователей на основе ориентированных массивов МУНТ	572
<i>Мотовило Т.А., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В.</i> Неграфитизируемый углерод на основе производных лигнина как анодный материал для металл–ионных аккумуляторов	576
<i>Гоффман В.Г., Рзаев В.А. Рза оглы, Гороховский А.В.</i> Новые наноматериалы на основе 3D ячеистых подложек и голландитоподобных твердых растворов допированных ионами переходных металлов	580
<i>Писарева Т.А., Харанжевский Е.В., Степанов А.В., Рыбин С.В.</i> Влияние контактного сопротивления между углеродными частицами электродных лент на характеристики суперконденсаторов	584
<i>Иванов В.В., Серая А.В., Лошкарёв А.А., Пилипенко П.Н., Токунов Ю.М.</i> Влияние углеродных нанотрубок на удельную ёмкость литий–ионного аккумулятора на основе железофосфата лития	589
<i>Антипов Е.В.</i> Металл–ионные аккумуляторы: проблемы и перспективы	595

<i>Чайка М.Ю., Денисенко А.В., Кравченко Т.А.</i> Углерод–полимерные биполярные пластины, допированные нанотрубками, для низкотемпературных водород–воздушных топливных элементов	597
<i>Бабкин А.В., Кубарьков А.В., Сергеев В.Г.</i> Композиционный катодный материал на основе феррофосфата лития и углеродных нанотрубок	601
<i>Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Алексеева А.М., Антипов Е.В.</i> Неграфитизируемый углерод как анодный материал для металл–ионных аккумуляторов – методы синтеза и механизм запасания энергии	604
<i>Головахин В., Литвинова В.И., Баннов А.Г.</i> Композиты проводящий полимер–многостенные углеродные нанотрубки для функциональных приложений	608
<i>Байняшев А.М., Горшков Н.В., Гороховский А.В., Гоффман В.Г.</i> Новые полимерматричные композиты на основе матрицы ПММА и голландитоподобных твердых растворов, допированных ионами переходных металлов	613
<i>Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В.</i> Гидротермальная карбонизация как способ получения неграфитизируемого углерода для натрий–ионных аккумуляторов	616
<i>Шешин Е.П., Таикин А.Ю.</i> Исследование автоэмиссионных характеристик катодов из углеродных материалов	620
<i>Муравьев Д.В., Дрожжин О.А., Бобылёва З.В.</i> Исследование осаждения натрия на углеродных анодных материалах для натрий–ионных аккумуляторов	624
<i>Насрауи Марием, Урванов С.А., Филимоненков И.С., Мордкович В.З.</i> Анодные материалы для Na–ионных батарей на основе фенолформальдегидных смол	629
<i>Осипов Н.И., Иванов А.С., Савилов С.В.</i> Композиты Fe ₂ O ₃ /C: синтез и емкостные характеристики	635
<i>Савилов С.В., Архипова Е.А., Новоторцев Р.Ю., Столбов Д.Н., Паслова М.С., Прамод Кумар Сингх</i> Углеродные материалы из перерабатываемых отходов в сорбции, катализе и системах хранения энергии	639
<i>Оськин П.В., Алферов С.В., Дьячкова Т.П.</i> Разработка углеродного композита для формирования графитово–пастовых электродов, модифицированных многостенными углеродными нанотрубками Таунит–М с воспроизводимой	

электро–химически–активной поверхностью	644
<i>Попов К.М., Ницакова А.Д., Шляхова Е.В., Федосеева Ю.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.</i>	
Материалы на основе пористого азотсодержащего углерода для электродов суперконденсатора	648
<i>Султанова Я.В., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В.</i>	
Неграфитизируемый углерод для натрий–ионных аккумуляторов, полученный из биомассы	651
<i>Федосеева Ю.В., Ницакова А.Д., Загузина А.А., Попов К.М., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.</i>	
Модифицированный фтором и азотом пористый углеродный материал для натрий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов	655
<i>Попов К.М., Архипов В.Е., Сысоев В.И., Окотруб А.В.</i>	
Композиционные материалы на основе МУНТ и продуктов пиролиза целлюлозы для электродов суперконденсатора	659
<i>Фефелов М.А., Лакиенко Г.П., Бобылева З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В.</i>	
Темплатный синтез неграфитизируемого углерода для натрий–ионных аккумуляторов	662
<i>Филимоненков И.С., Урванов С.А., Казённов Н.В., Мордкович В.З.</i>	
Полотно из углеродных нанотрубок как перспективный электрод водных суперконденсаторов	666
<i>Храменкова А.В., Мощенко В.В., Лаптий П.В., Финаева О.А.</i>	
Синтез гибких гибридных электродных материалов без связующего с использованием метода нестационарного электролиза	671
<i>Шешин Е.П., Киреев В.Б., Фунг Дык Мань, Кундикова Н.Д., Белов К.Н., Бердников А.С., Просеков Д.Н.</i>	
Структурные и автоэмиссионные характеристики углеродсодержащих катодов	678
<i>Коваль К.А., Крюков А.Ю., Десятов А.В., Павлищева Т.А., Трешкина Ю.И., Асеев А.В.</i>	
Модификация углеродных нанотрубок для применения их в литий-металлических батареях	683
<i>Костюкевич А.В., Савин В.В.</i>	
Применение высокодисперсных и высокопористых углеродных материалов собственного производства в качестве материалов активных масс накопителей электроэнергии	689

СЕКЦИЯ 1
ГРАФЕН, УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА

ДЕФЕКТНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК МАТЕРИАЛ – НАКОПИТЕЛЬ ВОДОРОДА: DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ

Аникина Екатерина Владимировна*

*к.ф.–м.н., доцент кафедры,
ЮУрГУ (НИУ),
Россия, г. Челябинск*

Бескачко Валерий Петрович

*д.ф.–м.н., доцент,
профессор кафедры,
ЮУрГУ (НИУ),
Россия, г. Челябинск*

**Автор–корреспондент (участник):
E–mail: anikinaev@susu.ru*

Ekaterina Anikina*

*PhD, Assistant Professor,
South Ural State University,
Chelyabinsk, Russia*

Valery Beskachko

*DSc(Phys.–Math.), Associate Professor,
Full Professor,
South Ural State University,
Chelyabinsk, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E–mail: anikinaev@susu.ru*

АННОТАЦИЯ

Методами первопринципного компьютерного моделирования исследована сорбция молекулярного водорода на углеродных нанотрубках со структурной моновакансией, декорированных атомом лития. Численные эксперименты проводились с помощью программного пакета SIESTA. Было показано, что внесение дефекта в структуру нанотрубки негативно сказывается на энергии связи водорода (максимальное уменьшение величины энергии связи по сравнению с сорбцией на бездефектной нанотрубке, декорированной литием, составило 50 %).

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; водородные хранилища; теория функционала электронной плотности; моновакансия.

Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря таким свойствам, как высокая удельная поверхность и низкая плотность, уже давно рассматриваются как перспективные структуры для создания безопасных компактных водородных хранилищ для применения в транспортных средствах [1]. К сожалению, чистая поверхность идеальных (бездефектных) УНТ связывает молекулы водорода слишком слабо (энергия связи составляет порядка 50 мэВ/молекула H₂), что не позволяет получить необходимые для эффективной работы термодинамические

условия циклов сорбции/десорбции водорода. Решением этой проблемы может стать создание более активных сорбционных центров на поверхности УНТ, например, путем декорирования нанотрубки атомами металлов или внесения структурных дефектов. В данной работе рассматривалось добавление атома лития, т.к. предыдущие исследования показали его эффективность в усилении связи H_2 с УНТ [2]. Однако атомы металлов при определенных концентрациях могут образовывать кластеры на поверхности УНТ, что приведет к уменьшению возможной водородной емкости материала. Поэтому в данной работе моделировалась сорбция водорода на комплексах, где атом лития сорбировался в области моновакансии на УНТ, т.к. в таком положении энергия связи лития с нанотрубкой значительно возрастает по сравнению с идеальной УНТ [3, 4].

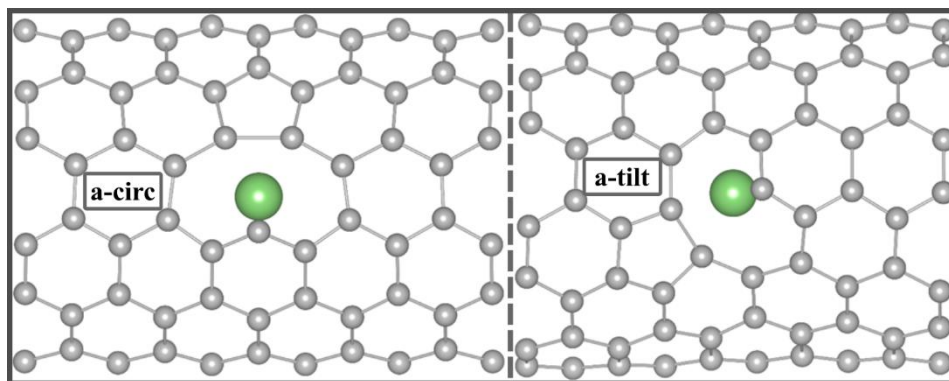


Рис. 1. Структура УНТ с литием в области моновакансии для разных ориентаций дефекта. Атомы углерода – серые, атом лития – зеленый.

DFT расчеты проводились с помощью пакета SIESTA [5], где реализованы периодические граничные условия. Для обменно–корреляционного функционала использовалось приближение локальной электронной плотности (функционал SA [6]). Атомная релаксация проводилась методом сопряженных градиентов. Расчетные ячейки содержали 8 элементарных ячеек УНТ (7, 7) с вакансией, атом лития и до 4 молекул водорода (атомная структура в области дефекта УНТ изображена на рис. 1). В не периодических направлениях было взято ~ 40 Å вакуума. Использовался оптимизированный DZP базис для всех элементов, входящих в рассматриваемые системы (H, C, Li) [7]. С порогом разбиения пря-

мого пространства 210 Рб и разбиением k -точек $1 \times 1 \times 32$ погрешность вычисления энергии связи H_2 не превышала 10 мэВ.

Энергия связи водорода рассчитывалась по следующей формуле:

$$E_{\text{bind}}(k) = E_{\text{УНТ}+(k-1)H_2} + E_{H_2} - E_{\text{УНТ}+kH_2} + E_{\text{СР}},$$

где $E_{\text{УНТ}+kH_2}$ – полная энергия системы с k адсорбированными молекулами водорода, E_{H_2} – полная энергия изолированной молекулы водорода, $E_{\text{СР}}$ – поправка Бойса–Бернарди к ошибке суперпозиции базисного набора [8]. Результаты расчетов энергии связи представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что, к сожалению, платой за более сильную связь лития с нанотрубкой стало ухудшение связи УНТ с водородом: во всех рассмотренных случаях наблюдалось уменьшение E_{bind} по сравнению с идеальной трубкой. При внешней сорбции из интервала желаемых энергий связи (200–600 мэВ/молекула H_2) выпали структуры даже с $k = 2$ (моновакансия с ориентацией a -tilt дала наименьшие энергии связи водорода). В случае внутренней сорбции E_{bind} даже после уменьшения находятся в желаемом интервале, но ограниченность объема внутренней полости УНТ не позволит получить высокие водородные емкости. Таким образом, внесение моновакансии в структуру УНТ не эффективно при создании активных сорбционных центров для водорода.

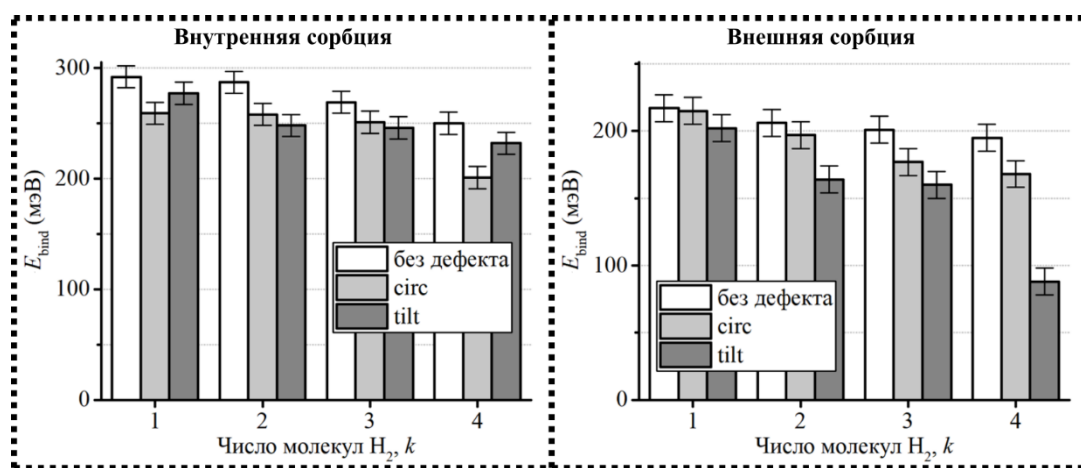


Рис. 2. Энергия связи водорода с дефектной УНТ, декорированной литием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание

№ FENU–2023–0011 Фундаментальные основы безопасных водородных технологий).

Список используемых источников

1. Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges / Y.D. Xia, Z.X. Yang, Y.Q. Zhu // *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, Vol. 1, no. 33, pp. 9365–9381.
2. Hydrogen storage in pure- and Li-doped carbon nanopores: Combined effects of concavity and doping / I. Cabria, M.J. Lopez, J.A. Alonso // *Journal of Chemical Physics*, 2008, Vol. 128, no. 14, pp. 144704.
3. Characteristics of lithium adsorption near divacancy defects on carbon nanotubes (7, 7) / S.A. Sozykin, V.P. Beskachko // *Diamond and Related Materials*, 2017, Vol. 70, pp. 127–132.
4. The structure and properties of a carbon nanotube (7,7) with a vacancy defect / S.A. Sozykin, V.P. Beskachko // *Letters on Materials*, 2022, Vol. 12, no. 1, pp. 32–36.
5. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale *et al.* // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, Vol. 14, no. 11, pp. 2745–2779.
6. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D.M. Ceperley, B.J. Alder // *Physical Review Letters*, 1980, Vol. 45, no. 7, pp. 566–569.
7. Ошибка суперпозиции базисного набора: влияние оптимизации атомно-подобного базиса на величину уравнивающей поправки / Е.В. Аникина, В.П. Бескачко // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 55–62.
8. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors / S.F. Boys, F. Bernardi // *Molecular Physics*, 2002, Vol. 100, no. 1, pp. 65–73.

DEFECT CARBON NANOTUBES AS HYDROGEN STORAGE MATERIAL: DFT SIMULATIONS

ABSTRACT

Molecular hydrogen sorption on lithium–decorated carbon nanotubes with a monovacancy was simulated using density functional theory, implemented in the SIESTA software package. It was demonstrated that the introduction of a structural defect onto carbon nanotube negatively affects the hydrogen binding energy (the decrease in its value in comparison to the ideal lithium–decorated nanotube was up to 50 %).

Keywords: carbon nanotubes; hydrogen storage; density functional theory; monovacancy.

**ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ,
РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ
МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ В
ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

Бабаев Ариф Азимович*
д.ф.–м.н., профессор, г.н.с.,
ИФ ДФИЦ РАН,
Россия, г. Махачкала

Багаутдинов Багаутдин Шафиевич
к.ф.–м.н.,

НИИ синхротронного излучения,
Япония, Каото

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

Arif Babaev*
DSc(Phys.), Professor, Chief Researcher,
IPh DFRC RAS,
Makhachkala, Russia

Bagautdin Bagautdinov
PhD,

Japan Synchrotron Radiation Institute
Kyoto, Japan

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

АННОТАЦИЯ

Исследован композит на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) (95 масс. %) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) (5 масс. %): температурные зависимости удельного сопротивления, теплоемкости, рентгеновской дифракции в температурном интервале 298 – 450 К, сопротивления и вольтамперные характеристики под давлением в процессе компрессии и декомпрессии композита. Выявлены особенности и аномалии вышеуказанных параметров и даны соответствующие объяснения.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки; плазма; компрессия; декомпрессия; политетрафторэтилен; вольтамперные характеристики; рентгеновская дифракция.

Результаты исследования температурной зависимости удельного электро-сопротивления и теплоемкости композитных пленок (МУНТ) (полученных в плазме дугового разряда) (95 масс. %) и (ПТФЭ) (5 масс. %) экспонировала аномалии при 340 и 420 К в процессе циклического нагрева и охлаждения в

диапазона 298 – 450 К (рис. 1) [1, 2]. Вольтамперные характеристики имеют линейный характер и коррелируют с изменением сопротивления.

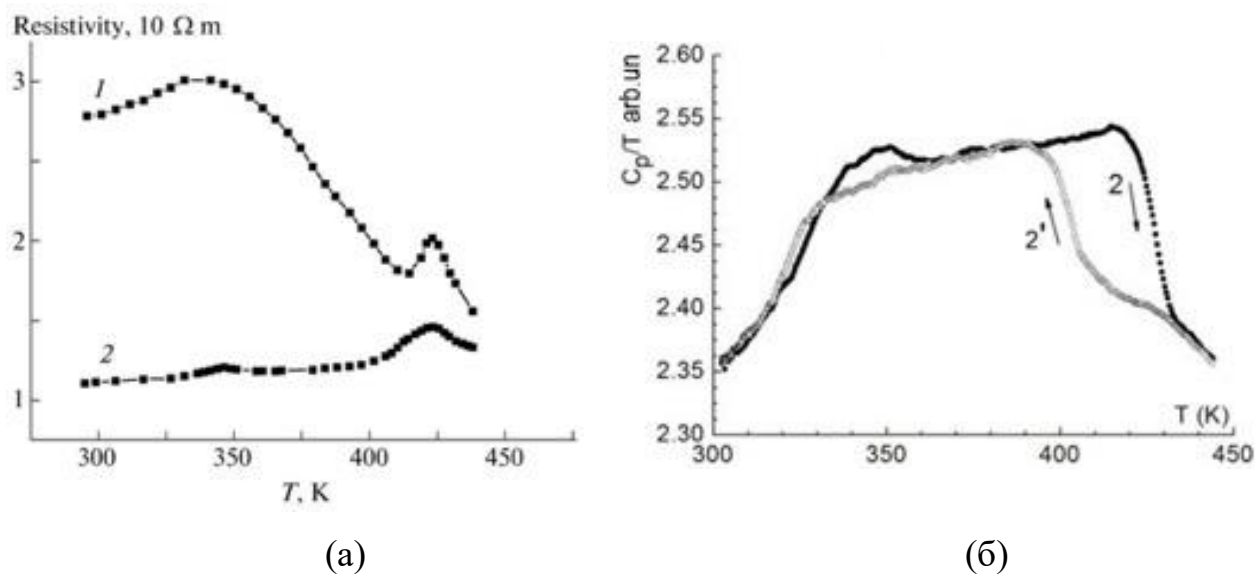


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления (R) компонента: 1 – первый нагрев (полупроводниковый характер проводимости), 2 – второй нагрев (металлический характер проводимости) (а). Зависимость теплоемкости от температуры в координатах C_p/T от T . (б).

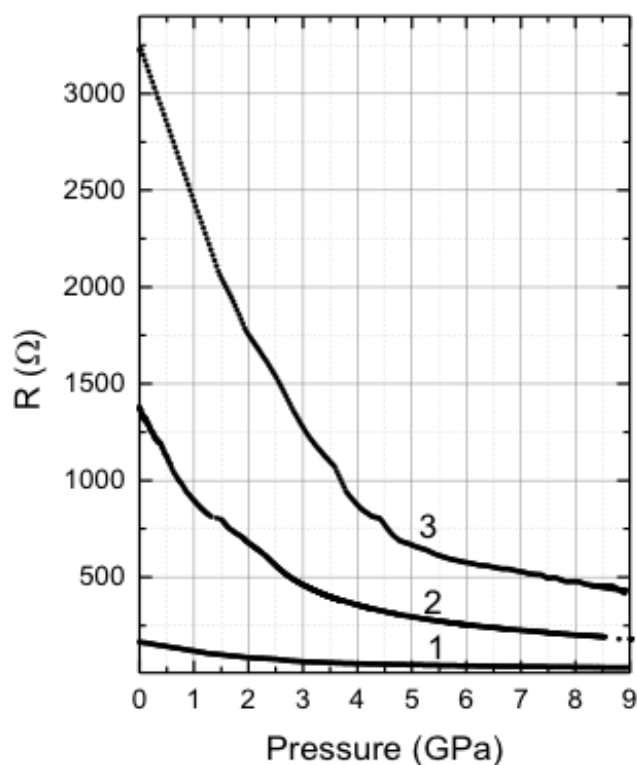


Рис. 2. Электрическое сопротивление при гидростатическом давлении.

На рис. 2 приведены результаты исследования сопротивления (R) под давлением до 9 ГПа. Выявлены особенности вольтамперных характеристик при гидростатическом давлении в процессе компрессии и декомпрессии [3].

Для выявления структуры МУНТ и природы перехода полупроводникового характера проводимости к металлическому (рис. 1) проведены исследования рентгеновской дифракции композита (XRD) в температурном интервале 298 – 450 К. [4]. Наблюдается выраженная диффузная дифрактограмма, которая состоит из несколько преобладающих брэгговских пиков, как относительно острых (между слоями), так и пилообразных ($hk0$) (внутри слоя) (рис. 4). Межслоевые расстояния МУНТ (3,406 Å при 313 К, 3,414 Å при 363 К и 3,420 Å при 423 К), оценены по центральному положению пиков (002), (004) (подгонка по Гауссу). XRD картины при разных температурах показывают одни и те же дифракционные характеристики.

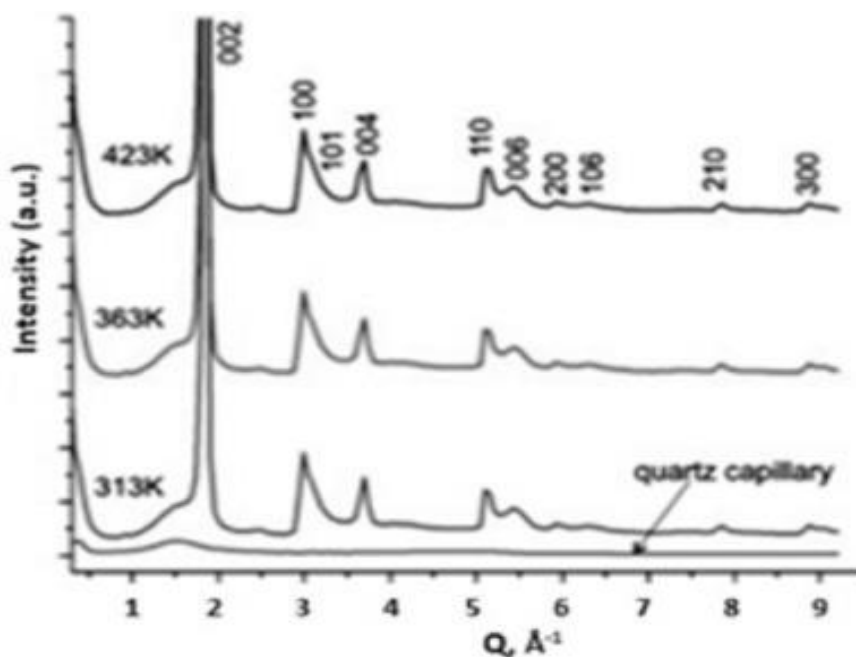


Рис. 3. Профиль порошка ND–XRD МУНТ при различных температурах.

Сформированная путем скручивания однослойного графена в спиральную структуру, структура является топологически открытой (спираль Ферма) и имеет два свободных края вдоль ее осевого направления, в отличие от концентрических и вложенных МУНТ, которые имеют закрытую топологию (спираль Архи-

меда) из-за своей бесшовной цилиндрической структуры. На дифрактограммах МУНТ, подвергнутых нагреву, наблюдается смещение рефлексов (004) и (006) в сторону $\text{low}-2\theta$ ($\text{low}-Q$), тогда как пики (100) , (110) . Перемещения пиков типа $(00l)$ указывают на расширение в радиальном направлении, т.е. увеличение межслоевого расстояния МУНТ при нагреве. Напротив, термически устойчивые $(h00)$ и $(hk0)$ означают, что тепловое расширение в плоскости пренебрежимо мало по сравнению с межслойным расстоянием. Взаимодействие между соседними слоями в сердцевине трубы слабо из-за большого межслоевого расстояния в самой внутренней ее части. Изменения сопротивления, которые происходят под давлением, не связаны с изменением круглой формы стенок трубок, как предсказывалось раньше, а связаны с изменением расстояния между слоями. Установлено, что аномалии при температуре 340 и 420 К связаны с особенностями теплового расширения фторопластовой матрицы композита [5].

Эксперименты с высокоэнергетической рентгеновской дифракцией (HE-XRD) проведены Б.Ш. Багаутдиновым в японском научно-исследовательском институте синхротронного излучения.

Работа выполнена при поддержке гранта MEXT (Япония) по программе Grant-in-Aid for Scientific Research.

Список используемых источников

1. Temperature dependence of electrical resistivity of composite films based on multiwalled carbon nanotubes / A.A. Babaev, P.P. Khokhlachev, E.I. Terukov, Yu. A. Nikolaev, A.B. Freidin, R.A. Filippov, A.K. Filippov // Phys. Solid State, 2015, Vol. 57, pp. 424–427.
2. Thermophysical properties of polymer composite based on multiwalled carbon nanotubes, obtained by electrospinning / A.A. Babaev, A.M. Aliev, E.I. Terukov, A.K. Filippov // High Temp, 2017, Vol. 55, pp. 502–505.

3. 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. Terukov, and A.K. Filippov //Applied Physics Letters, 2014, Vol. 105, 203103.

4. High–energy X–Ray diffraction study of multiwalled carbon nanotubes fabricated by arc discharge plasma process / B. Bagautdinov, K. Ohara, A.A. Babaev // Carbon, 2022, Vol. 191, pp. 75–83.

5. Природа аномалии электро–и теплофизических свойств композита на основе углеродных нанотрубок и политетрафторэтилена, А.А. Бабаев, А.В. Щегольков // Физикохимия поверхности и защита материалов 2023. – Т. 59. – № 3. – С. 292–297.

**PECULIARITIES OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF
ELECTROPHYSICAL, THERMOPHYSICAL PROPERTIES, X–RAY
DIFFRACTION OF COMPOSITE BASED ON MULTI–WALLED CARBON
NANOTUBES PRODUCED IN ARC DISCHARGE PLASMA AND
TETRAFLUOROETHYLENE**

ABSTRACT

A composite based on multi–walled carbon nanotubes (MWCNTs) (95 wt. %) and polytetrafluoroethylene (PTFE) (5 wt. %) has been investigated: temperature dependences of resistivity, heat capacity, X–ray diffraction in the temperature range 298 – 450 K, resistivity and voltametric characteristics under pressure during compression and decompression of the composite based on MWCNTs and PTFE. The peculiarities and anomalies of the above–mentioned parameters are revealed and the corresponding explanations are given.

Keywords: multilayer carbon nanotubes; plasma; compression; decompression; polytetrafluoroethylene; current–voltage characteristics; X–ray diffraction.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРЕНОВ C₂₈–C₅₀ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В СИСТЕМЕ УГЛЕРОД–АЗОТ

Барбин Николай Михайлович*

д.т.н., доцент, в.н.с.,
ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС
России»,
г.н.с.,
«Институт металлургии УрО РАН»,
Россия, г. Екатеринбург

Якупова Лидия Вячеславовна

с.н.с.,
ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС
России»,
Россия, г. Екатеринбург

Терентьев Дмитрий Иванович

к.х.н., доцент, в.н.с.,
ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС
России»,
Россия, г. Екатеринбург

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: nmbarbin@mail.ru

Nikolai Barbin*

DSc(Eng.), Associate Professor, Leading
Researcher, Ural Institute of the State Fire Ser-
vice EMERCOM of Russia,
Chief Researcher,
Institute of metallurgy of the UB of the RAS
Yekaterinburg, Russia

Lydia Yakupova

Senior Researcher, Ural Institute of State Fire
Service EMERCOM of Russia,
Yekaterinburg, Russia

Dmitry Terentyev

PhD, Associate Professor,
Leading Researcher,
Ural Institute of State Fire Service EMERCOM
of Russia,
Yekaterinburg, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: nmbarbin@mail.ru

АННОТАЦИЯ

С целью изучения термической стабильности фуллеренов C₂₈–C₅₀ в атмосфере азота, а также проведения сравнительного анализа изменения их свойств с увеличением атомов углерода при переходе из конденсированной фазы в газовую и дальнейших реакциях в паровой фазе использован метод термодинамического моделирования. По результатам расчета составлены химические реакции в системах C_n–N₂ (n = 28, 32, 44, 50) и выделены температурные интервалы для каждой реакции. В данной работе проведено сравнительное исследование интервалов термостабильности фуллеренов C_n в конденсированной и газовой фазах. Данное исследование является одной из серии работ, посвященных свойствам наночастиц в атмосфере азота, которые можно использовать при разработке новых огнезащитных составов.

Ключевые слова: фуллерены; термостабильность; термодинамическое моделирование; физико–химический процесс; химические реакции.

В настоящее время открыто много видов фуллеренов. Фуллерены – это класс молекул, представляющие собой одну из форм существования углерода. Спектр новых свойств, функциональных и эксплуатационных характеристик фуллерена позволяет внедрять данные наночастицы в различные области деятельности. Фуллерены обладают высокой термической стабильностью, с этим связано их использование в качестве добавок для огнезащиты в лакокрасочные материалы, способные образовывать покрытия, превращающиеся при пожаре в толстый слой негорючей пены с низкой теплопроводностью.

Вопрос о термической устойчивости наночастиц является одним из основных аспектов их изучения [1]. При термическом воздействии на систему происходит изменение структуры химического и физического состава веществ, что влечет за собой усложнение расчета содержания систем, но альтернативой является использование математического аппарата равновесной термодинамики, а именно метода термодинамического моделирования [2 – 3].

Данное исследование проводилось с использованием программного комплекса TERRA, с помощью которой определяется состав и свойства произвольных систем [4]. Расчеты перечня элементов, входящих в элементарный состав системы углерод–азот, а также их характеристик, выполняются на основании базы данных справочной литературы в систематической форме [5].

В работе рассмотрено использование метода термодинамического моделирования для изучения процесса нагрева фуллеренов C_n ($n = 28, 32, 44, 50$) в системе углерод–азот при соотношении 1 : 2 и давлении 10 МПа.

В системах C_n-N_2 конденсированная фаза содержит: конденсированный фуллерен $C_{n(c)}$, пары C_k , где $k = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 28, 32, 44, 50$ (в зависимости от исследуемого фуллерена, с большим числом атомов – запрещены) и газ N_2 .

В табл. 1 представлены протекающие реакции и их температурные интервалы в системах C_n-N_2 , которые можно разбить на 4 процесса.

Таблица 1. Термические процессы, протекающие в системах C_n-N_2 .

№ п/п	Процесс*	Реакции в системе $C_{28}-N_2$ с выделением температурных интервалов (К)	Реакции в системе $C_{32}-N_2$ с выделением температурных интервалов (К)	Реакции в системе $C_{44}-N_2$ с выделением температурных интервалов (К)	Реакции в системе $C_{50}-N_2$ с выделением температурных интервалов (К)
1	I	$C_{28(C)} \rightarrow C_{28}$ 373–673	$C_{32(C)} \rightarrow C_{32}$ 473–773	$C_{44(C)} \rightarrow C_{44}$ 573–873	$C_{50(C)} \rightarrow C_{50}$ 573–873
2	II	—	$7C_{32} \rightarrow 8C_{28}$ 1273–2873	$8C_{44} \rightarrow 11C_{32}$ 1273–2873	$22C_{50} \rightarrow 25C_{44}$ 1373–2973
3		$3C_{28} \rightarrow 28C_3$ 2273–3173	$3C_{32} \rightarrow 32C_3$ 2273–3173	$3C_{44} \rightarrow 44C_3$ 2273–3173	$3C_{50} \rightarrow 50C_3$ 2373–3173
4		$5C_{28} \rightarrow 28C_5$ 2273–3273	$5C_{32} \rightarrow 32C_5$ 2373–3273	$5C_{44} \rightarrow 44C_5$ 2373–3273	$C_{50} \rightarrow 10C_5$ 2473–3273
5		$C_{28} \rightarrow 14C_2$ 2573–3273	$C_{32} \rightarrow 16C_2$ 2573–3273	$C_{44} \rightarrow 22C_2$ 2673–3273	$C_{50} \rightarrow 25C_2$ 2673–3273
6		$C_{28} \rightarrow 7C_4$ 2573–3273	$C_{32} \rightarrow 8C_4$ 2673–3273	$C_{44} \rightarrow 11C_4$ 2673–3273	$2C_{50} \rightarrow 25C_4$ 2673–3273
7		II I	$C_{28}+14N_2 \rightarrow 14C_2$ N_2 1473–3073	$C_{32}+16N_2 \rightarrow 16C_2$ N_2 1473–3073	$C_{44}+22N_2 \rightarrow 22C_2$ N_2 1573–3173
8	$5C_{28}+14N_2 \rightarrow 28$ C_5N 1973–3073		$5C_{32}+16N_2 \rightarrow 32$ C_5N 2073–3173	$5C_{44}+22N_2 \rightarrow 44$ C_5N 2073–3173	$C_{50}+5N_2 \rightarrow 10C_5N$ 2173–3173
9	$C_{28}+7N_2 \rightarrow 14CN$ C 2173–3173		$C_{32}+8N_2 \rightarrow 16CN$ C 2273–3273	$C_{44}+11N_2 \rightarrow 22C$ NC 2273–3273	$2C_{50}+25N_2 \rightarrow 50C$ NC 2273–3273
10	$2C_{28}+7N_2 \rightarrow 14C_4$ N 2173–3173		$C_{32}+4N_2 \rightarrow 8C_4N$ 2273–3173	$2C_{44}+11N_2 \rightarrow 22$ C_4N 2273–3173	$4C_{50}+25N_2 \rightarrow 50C_4$ N 2373–3273
11	$C_{28}+7N_2 \rightarrow 14C_2$ N 2273–3273		$C_{32}+8N_2 \rightarrow 16C_2$ N 2373–3273	$C_{44}+11N_2 \rightarrow 22C_2$ N 2373–3273	$2C_{50}+25N_2 \rightarrow 50C_2$ N 2373–3273
12	I V	$C_5N \rightarrow C_3 + CNC$ 3173–3373	$C_5N \rightarrow C_3 + CNC$ 3173–3373	$C_5N \rightarrow C_3 + CNC$ 3173–3373	$C_5N \rightarrow C_3 + CNC$ 3173–3373

* I – сублимация с термической диссоциацией; II – диссоциация в газовой фазе; III – химические реакции протекающие в газовой фазе; IV – реакции диссоциации и молизации в газовой фазе.

По результатам исследования термических свойств фуллеренов C_n ($n=28, 32, 44, 50$) методом термодинамического моделирования в среде углерод–азот можно сделать следующие выводы:

- с увеличением числа атомов углерода в конденсированной фазе фуллерены проявляют свою термическую стабильность, прослеживается возрастание интервалов термостабильности исследуемых наночастиц, так, например для фуллерена C_{28} данный интервал составляет 100 К, а для C_{50} – 300 К;

- в газовой фазе с увеличением числа атомов заметно уменьшение промежутков термической стабильности исследуемых наночастиц, так, например для фуллерена C_{28} промежуток термостабильности составляет 800 К, а для C_{50} – 500 К;

- в системах C_n-N_2 протекают одинаковые термические процессы.

Данная работа продолжает серию работ по термическим свойствам и термодинамическим характеристикам наночастиц в системе углерод–азот [6 – 8].

Полученные данные могут быть использованы при создании углеродных наполнителей с целью введения в составы и увеличения срока службы огнезащитных вспучивающихся покрытий.

Список используемых источников

1. Термическая устойчивость фуллеренов / В.И. Бородин, В.А. Трухачева // Письма в журнал технической физики. – 2004. – Т. 30. – №. 14. – С. 53–55.
2. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов / Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин, Н.М. Барбин, Г.Ф. Казанцев // Российская академия наук, Уральское отделение РАН, Институт металлургии [и др.]. – Челябинск: ЮУрГУ, 2002. 165 с.
3. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем / Г.В. Белов, Б.Г. Трусов // М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.
4. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий / Б.Г. Трусов // Инженерный вестник. – 2012. – № 8.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4 томах/ Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев // М.: Наука, 1982. 623 с.

6. Thermal Properties of Fullerene C₅₆ / N.M. Barbin, L.V. Yakupova, D.I. Terent'ev, V.T. Kuanyshev // Materials Science Forum, 2021, Vol. 1040, pp. 15–20.

7. Comparative analysis of thermal characteristics of higher fullerenes when heated in a nitrogen atmosphere / N.M. Barbin, L.V. Yakupova, D.I. Terent'ev and V.T. Kuanyshev // Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2388.

8. Распад фуллерена C₂₈ в атмосфере азота при нагреве / Н.М. Барбин, Л.В. Якупова, Д.И. Терентьев, В.Т. Куанышев // Физико–химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – №. 14. – С. 24 – 30.

CHANGES IN THE PROPERTIES OF C₂₈–C₅₀ FULLERENES UNDER THERMAL INFLUENCE IN THE CARBON–NITROGEN SYSTEM

ABSTRACT

In order to study the thermal stability of C₂₈–C₅₀ fullerenes in a nitrogen atmosphere, as well as to conduct a comparative analysis of the change in their properties with an increase in carbon atoms during the transition from the condensed phase to the gas phase and further reactions in the vapor phase, the method of thermodynamic modeling was used. Based on the calculation results, chemical reactions in C_{*n*}–N₂ systems (*n* = 28, 32, 44, 50) were compiled and temperature ranges for each reaction were identified. In this work, a comparative study of the thermal stability intervals of C_{*n*} fullerenes in condensed and gas phases has been carried out. This study is one of a series of works devoted to the properties of nanoparticles in the nitrogen atmosphere, which can be used in the development of new flame–retardant compositions.

Keywords: fullerenes; thermal stability; thermodynamic modeling; physical and chemical process; chemical reactions.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ГРАФЕНОВОГО АЭРОГЕЛЯ, ДЕКОРИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Баскаков Сергей Алексеевич*

к.х.н., с.н.с.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Россия, г. Черноголовка

ген. директор ООО «ГРАФЕНОКС»

Россия, г. Черноголовка

Мумятова Виктория Александровна

н.с.

ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Россия, г. Черноголовка

Красникова Светлана Сергеевна

к.х.н., н.с.,

ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Россия, г. Черноголовка

Баскакова Юлия Владимировна

к.х.н., м.н.с.,

ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Россия, г. Черноголовка

Альперович Анастасия Вадимовна

Студент,

МФТИ,

Россия, г. Москва

Шульга Юрий Макарович

к.х.н., в.н.с.,

ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Россия, г. Черноголовка

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail: graphenox@gmail.com

Sergey Baskakov*

PhD, Senior Researcher,

FRC PCP MC RAS

Chernogolovka, Russia

CEO of Graphenox LLC,

Chernogolovka, Russia

Viktoria Mumyatova

Researcher,

FRC PCP MC RAS

Chernogolovka, Russia

Svetlana Krasnikova

PhD, Senior Researcher,

FRC PCP MC RAS

Chernogolovka, Russia

Yulia Baskakova

PhD, Junior Researcher,

FRC PCP MC RAS

Chernogolovka, Russia

Anastasiya Alperovich

Student,

MIPT,

Moscow, Russia

Yury Shulga,

PhD, Leading Researcher,

FRC PCP MC RAS

Chernogolovka, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: graphenox@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Были получены образцы аэрогелей восстановленного оксида графена, декорированные наночастицами серебра (от 1 до 15 масс. %). Восстановление ионов серебра было выполнено в процессе восстановления оксида графена и самосборки аэрогеля. Было установлено, что все образцы композитных графеновых аэрогелей ОГ–Ag обладают антибактериальными свойствами. Были определены минимальные концентрации, подавляющие видимый рост (МПК) граммотрицательных бактерий *E. coli* и грамположительных бактерий *M. Luteus*. Установлено, что образцы в отношении *M. Luteus* могут проявлять как бакте-

риостатическое, так и бактерицидное действие. Показано, что все образцы в концентрации МПК эффективно ингибируют образование биопленок бактерий *M. Luteus* за исключением ОГ–Ag15.

Ключевые слова: оксид графена; аэрогель; наночастицы серебра; антибактериальные свойства; минимальная подавляющая концентрация; минимальная бактерицидная концентрация; биопленка.

В 2010 году была открыта высокая антибактериальная активность чистого оксида графена (ОГ) [1]. С тех пор было создано и изучено большое число различных композиционных антибактериальных материалов на основе оксида графена. Использование ОГ в виде порошков или суспензий может быть малоэффективно ввиду его высокой дисперсности, что приводит к трудностям при его использовании, сборе, утилизации и регенерации. В качестве альтернативы предлагается разработка макроскопических материалов, таких как графеновые аэрогели. Однако антибактериальная активность аэрогелей на основе оксида графена, декорированных наночастицами серебра, остается малоизученной. В данной работе методом самосборки с восстановлением были получены аэрогели, содержащие наночастицы серебра от 1 до 15 масс. %. Восстановление ионов серебра было выполнено в процессе восстановления оксида графена и самосборки аэрогеля, при этом был использован один и тот же «зеленый» восстановитель – глюкоза. Для исследования антибактериальной активности графеновых аэрогелей применялся метод серийных разведений с учетом требований Методических указаний МУК 4.2.1890–04 [2], модифицированный под экспериментальные образцы. Данный метод позволяет определить минимальную концентрацию, подавляющую (МПК) видимый рост исследуемого микроорганизма в бульонной культуре, используя метод визуальной оценки суспензии бактерий. Для определения МБК, аликвоту из каждой пробирки, без видимого роста бактерий разводили в 10, 50, 100 раз, перемещали в новые пробирки и инкубировали при 37 °С. Через 24 ч визуально оценивали видимый рост бакте-

рий. Минимальная концентрация образца с отсутствием роста бактерий принималась за МБК.

В качестве бактериальных агентов использовали культуру грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* (штамм ВВ) и грамположительных – *Micrococcus luteus* (штамм 21/26). В качестве препарата сравнения использовали антибиотик ампициллин.

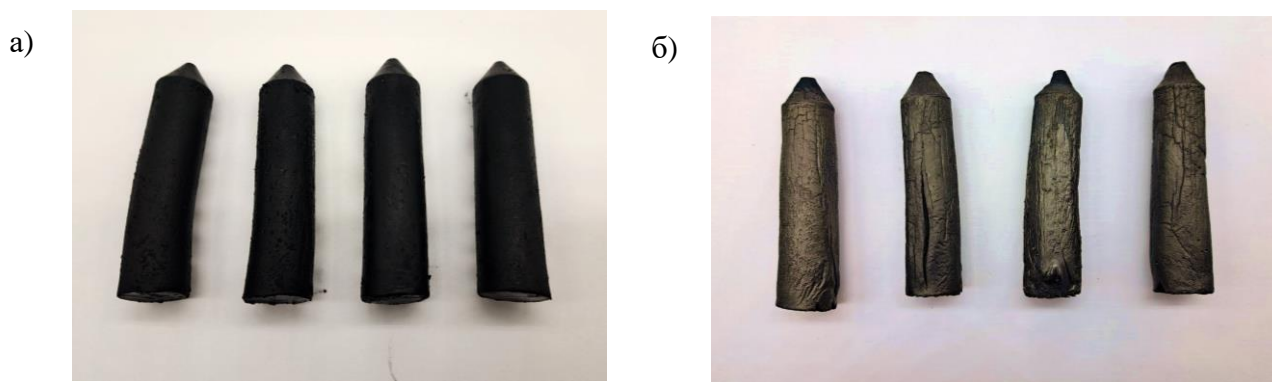


Рис. 1. Фотографии образцов: А – гидрогелей ОГ–Ag1, ОГ–Ag5, ОГ–Ag10 и ОГ–Ag15 (слева направо); Б – и аэрогелей после лиофильной сушки.

На рис. 1 представлены фотографии полученных образцов гидрогелей ОГ–Ag1, ОГ–Ag5, ОГ–Ag10 и ОГ–Ag15 с содержанием наночастиц серебра 1, 5, 10 и 15 масс.% соответственно и тех же образцов в виде аэрогелей после лиофильной сушки. Был проведен микроскопический анализ образцов аэрогелей на сканирующем электронном микроскопе. Показано, что по мере увеличения концентрации серебра в образцах, количество и размер частиц nAg увеличиваются с приблизительно 5–10 нм для образца ОГ–Ag1 до 30–80 нм для образца ОГ–Ag15.

Было показано, что все образцы проявили антибактериальные свойства. Следует отметить, что антибактериальный эффект против *M. luteus* увеличивался с повышением концентрации наночастиц серебра в образце и самым эффективным антибактериальным действием обладает образец ОГ–Ag15. Наиболее активным против *E. coli* оказался образец ОГ–Ag10, при этом МПК образца ОГ–Ag15 в 2 раза выше (см. табл. 1). Возможно, это связано с пористостью об-

разцов и особенностью наночастиц серебра с повышением концентрации образовывать агрегаты, не способные диффундировать из образца в раствор. Следует отметить, что данный образец (ОГ–Ag15) имеет схожее значение МПК для обоих бактериальных агентов.

Таблица 1. Значения МПК и МБК экспериментальных образцов.

	МПК мг/мл		МБК	
	<i>E. coli</i>	<i>M. luteus</i>	<i>E. coli</i>	<i>M. luteus</i>
ОГ–Ag1	5.78	5.84	–	–
ОГ–Ag5	0.405	1.67	–	–
ОГ–Ag10	0.09	0.48	3.7	–
ОГ–Ag15	0.235	0.205	2.24	1.97
ампициллин	0.000684	0.000342	0.00136	0.0875

Определяя МПК, не всегда можно четко говорить о гибели микроорганизма, поэтому нами были проведены исследования по определению бактерицидных свойств экспериментальных образцов. В табл. 2 представлены полученные значения МБК (минимальная бактерицидная концентрация). Показано, что не все экспериментальные образцы обладают бактерицидными свойствами. Для образцов ОГ–Ag1 и ОГ–Ag5 определить МБК не удалось в исследуемом диапазоне концентраций для обоих бактериальных агентов. В отношении грамотрицательных бактерий *E. coli* были получены значения МБК для ОГ–Ag10 и ОГ–Ag15, для грамположительных *M. Luteus* только ОГ–Ag15 проявил бактерицидные свойства.

На рис. 2, А представлены результаты влияния образцов на формирование биопленок. Образцы взяты в концентрации, соответствующей МПК и МБК. Показано, что все экспериментальные образцы, кроме образца ОГ–Ag15 в концентрации МПК, подавляют образование биопленок *M. luteus*. Наиболее эффективное действие оказывает образец ОГ–Ag5, ингибируя образование биопленок на 58 %, образцы ОГ–Ag1 и ОГ–Ag 10 ингибируют на 49 % и 47 % соответ-

ственно. Образец ОГ–Ag15 в концентрации соответствующей МБК снижает образование биопленок на 38 %. При этом все образцы, за исключением ОГ–Ag15 (МПК), ингибируют образование биопленок *M. luteus* значительно эффективнее, чем препарат сравнения ампициллин.

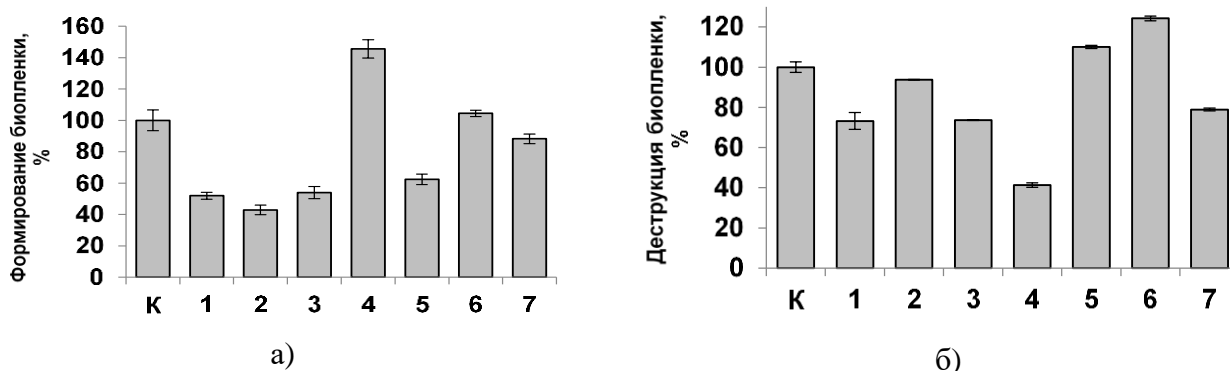


Рис. 2. Эффективность образования (А) и степень деструкции (Б) биопленки *M. luteus*, при действии экспериментальных образцов: К–контроль, 1 – ОГ–Ag1 (МПК), 2 – ОГ–Ag5 (МПК), 3 – ОГ–Ag10 (МПК), 4 – ОГ–Ag15 (МПК), 5 – ОГ–Ag15 (МБК), 6 – ампициллин (МПК), 7 – ампициллин (МБК).

Также была исследована способность экспериментальных образцов преодолевать защитный барьер в виде сформированных биопленок бактерий *M. luteus*. Установлено, что образец ОГ–Ag15 (МБК) наиболее эффективно разрушает барьерный матрикс биопленок *M. luteus*, степень деструкции составляет 59 %. Образцы ОГ–Ag1 и ОГ–Ag10 в концентрации МПК разрушают биопленку бактерий на 27%, что соответствует действию препарата сравнения ампициллина в концентрации МБК. При этом все образцы в концентрации МПК наиболее эффективно разрушают биопленку бактерий *M. luteus* в сравнении с действием препарата сравнения ампициллина в концентрации МПК.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий (номер государственной регистрации АААА–А19–119032690060–9) и Центра компетенций НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества».

Список используемых источников

1. Graphene-based antibacterial paper / W. Hu, C. Peng, W. Luo, M. Lv, X. Li, D. Li, Q. Huang, C. Fan // ACS Nano, 2010, Vol. 4, pp. 4317–4323.
2. МУК 4.2.1890–04. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. Методические указания: дата введения 2014–03–04. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 91 с.

ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF GRAPHENE AEROGELS DECORATED WITH SILVER NANOPARTICLES

ABSTRACT

Samples of reduced graphene oxide aerogels decorated with silver nanoparticles (from 1 to 15 wt %) were obtained. The reduction of silver ions was carried out in the process of reduction of graphene oxide and aerogel self-assembly. It was found that all samples of composite graphene aerogels GO–Ag have antibacterial properties. Minimum Apparent Growth Inhibitory Concentrations (MICs) of Gram-negative *E. coli* and Gram-positive *M. Luteus* bacteria were determined. It has been established that samples against *M. Luteus* can exhibit both bacteriostatic and bactericidal effects. It was shown that all samples at MIC concentration effectively inhibit the formation of *M. Luteus* bacteria biofilms, with the exception of GO–Ag15.

Keywords: graphene oxide; aerogel; silver nanoparticles; antibacterial properties; minimum inhibitory concentration; minimum bactericidal concentration; biofilm.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕЩАЮЩИХ АТОМОВ БОРА НА АКТИВАЦИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Борознин Сергей Владимирович*

д.ф.–м.н., заведующий кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения Волгоградский государственный университет, Россия, г. Волгоград

Запороцкова Ирина Владимировна

д.ф.–м.н., профессор, директор института приоритетных технологий, Волгоградский государственный университет, Россия, г. Волгоград

Борознина Наталья Павловна

д.ф.–м.н., профессор, Волгоградский государственный университет, Россия, г. Волгоград

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: boroznin@volsu.ru

Sergey Boroznin*

DSc(Phys.–Math.), Head of the Department of Forensic Examination and Physical Materials Science Volgograd State University, Volgograd, Russia

Irina Zaporotskova

DSc(Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies, Volgograd State University, Volgograd, Russia

Natalia Borozna

DSc(Phys.–Math.), Professor, Volgograd State University, Volgograd, Russia

*Correspondent author (participant):
E–mail: boroznin@volsu.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящее время поиск новых элементов питания является актуальной задачей. Это связано с рядом недостатков современных материалов, в частности, литий–ионных аккумуляторов. Поэтому современный исследовательский интерес обращен в сторону твердых материалов для батарей. В работе обсуждается возможность реализации активационной проводимости в углеродных нанотрубках, содержащих замещающие атомы бора. Выполнены квантово–химические исследования процесса миграции вакансии, отождествляемые с движением иона по поверхности нанотрубки и определено влияние замещающих атомов В на изучаемое явление.

Ключевые слова: нанотрубки; активационная проводимость; борирование; теория функционала плотности; квантово–химические исследования.

Изучение новых структур, обладающих активационной проводимостью, является весьма важной и актуальной задачей, так как, благодаря их использованию, можно совершенствовать современные элементы питания. Структуры с

активационной проводимостью могут выступать в них в качестве электролитов и электродов одновременно. В настоящее время в батареях и аккумуляторах используются жидкие проводники. Переход к новому типу материалов позволит избавиться от большинства существующих недостатков, таких как малое время жизни, недостаточная энергоемкость и возможность утечки раствора электролита из аккумулятора. Одним из самых популярных решений является использование так называемых твердых электролитов, в которых реализуется активационная проводимость [1 – 4]. В последнее время среди исследователей большую популярность получили различные вариации использования углеродных и борных нанотрубок в качестве приборов с различными типами проводимости [5 – 8]. В ряде работ приводится описание технологии получения бороуглеродных нанотрубок и даже интеркалирования их в полимерную матрицу [9 – 11]. Полученные результаты позволяют предсказать применение бороуглеродных нанотрубок в различных отраслях, таких, как высокоэффективные сенсоры [12], катализаторы [13]. Ожидается, что введение примесных атомов бора напрямую скажется на зависимости проводимости от температуры для углеродных нанотрубок [14]. Таким образом, использование модифицированных атомами бора углеродных нанотрубок среди прочих, может найти и приложение в качестве элементов питания, но для более точного выяснения физических принципов, лежащих в основе этого механизма, необходимо проведение теоретических исследований по установлению зависимости свойств нанотрубок от содержания в них различных концентраций примесных атомов бора. Именно этой проблеме и посвящена данная работа.

Для проверки реализации активационной проводимости в нанотрубках было выполнено моделирование перемещения вакансии по их поверхности. Моделирование процесса миграции вакансии в нанотрубках осуществлялось следующим образом: один из атомов удалялся с поверхности до момента полного отрыва и образования вакансионного дефекта. После этого происходило поэтапное (через 0,01 нм) приближение ближайшего соседнего атома к месту

локализации вакансии. То есть атом и вакансия фактически менялись местами, что можно отождествить с движением вакансии по поверхности нанотрубки. Для движения атома были выбраны два основных пути, которые соответствуют двум неэквивалентным химическим связям в нанотрубках. На рис. 1 приведены направления движений атомов нанотрубки к месту расположения вакансии. При движении допускалось отклонение атома от плоскости наноструктуры, что обеспечивалось сообщением ему при оптимизации трех степеней свободы. Положения всего остального окружения вакансионного дефекта оптимизировались для анализа геометрии системы. При выполнении квантово-химических расчетов был использован метод DFT в рамках функционала B3LYP и базиса 6-31G. Подобное моделирование обеспечивало соответствие движения вакансии по поверхности нанотрубки за счет замещения ее местоположения соседним атомом поверхности. В силу возникающего перераспределения электронной плотности и того, что окружение вакансии оказывалось заряжено из-за нескомпенсированных химических связей, ее перемещение возможно отождествить с движением иона по поверхности углеродной нанотрубки с замещающими атомами бора.

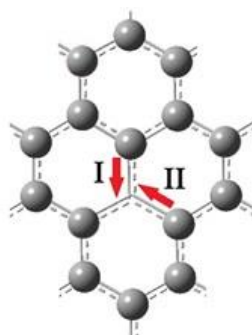


Рис. 1. Основные направления движения атомов к вакансии по поверхности графенового боросодержащего нанослоя.

Последовательное приближение позволило построить профили поверхности потенциальной энергии процесса переноса вакансии и рассчитать энергию активации (E_a) процесса. Анализ профилей потенциальной энергии показывает, что кривые качественно подобны: существуют два минимума энергии, соответ-

ствующие стационарному положению вакансии на поверхности трубки, и между ними – энергетический барьер. Были рассмотрены три концентрации замещающих атомов бора: 15 %, 25 %, 50 %. При минимальной концентрации бора и углерода высота потенциального барьера при прохождении по пути от углерода к бору составила 2,7 эВ для первого варианта перемещения и 4 эВ – для второго. Высота при миграции по пути I составляет 2,38 эВ, а по пути II – 3,44 эВ для нанотрубок, содержащих 25 % замещающих атомов бора. При равновесной концентрации бора и углерода происходит уменьшение высоты потенциального барьера до 1,5 эВ для первого пути и 2,7 эВ для пути 2. Этот барьер отождествляется с энергией активации дефекта. Было обнаружено, что с ростом концентрации примесных атомов бора процесс становится более энергетически выгодным. Это означает, что реализация механизма ионной проводимости в боросодержащих нанотрубках с энергетической точки зрения более выгодна, причем наблюдается прямая зависимость между концентрацией бора и энергией активации процесса, что позволяет контролировать реализацию активационной проводимости в твердых аккумуляторах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема "FZUU–2023–0001").

Список используемых источников

1. Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage / T.M. Gür // Energy Environ. Sci., 2018, Vol. 11, pp. 2696–2767.
2. Lithium Batteries for Electric Vehicles: From Economy to Research Strategy / A. Eftekhari // ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, Vol. 7, pp. 5602–5613.

3. Design of Complex Nanomaterials for Energy Storage: Past Success and Future Opportunity / Y. Liu, G. Zhou, K. Liu, Y. Cui // *Accounts of Chemical Research*, 2017, Vol. 50, pp. 2895–2905.

4. Lithium metal anodes for rechargeable batteries / W. Xu, J. L. Wang, F. Ding, X.L. Chen, E. Nasybutin, Y.H. Zhang, J.G. Zhang // *Energy Environ. Sci.*, 2014, Vol. 7, pp. 513–537.

5. Research of the vacancy migration process on the surface of BC nanolayer / S.V. Boroznin, I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina // *Journal of Nano– and Electronic Physics*, 2017, Vol. 9, no. 2, pp. 02034.

6. Boron monolayer X3–type. formation of the vacancy defect and pinhole / E.V. Boroznina, O.A. Davletova, I.V. Zaporotskova // *Journal of Nano– and Electronic Physics*, 2016, Vol. 8, no. 4, pp. 04054.

7. Vacancy transport properties in boron–carbon BC₃ nanotubes / I.V. Zaporotskova, S.V. Boroznin, E.V. Boroznina, D.I. Polikarpov // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2013, Vol. 5, no. 11, pp. 1164–1168.

8. Boron nanotubes: Sorption properties and proton conductivity / I.V. Zaporotskova, E.V. Perevalova, N.P. Zaporotskova // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2011, Vol. 3, no. 6, pp. 850–855.

9. Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron–doped carbon nanotubes / G. Keru, P.G. Ndungu, V.O. Nyamori // *Mater. Chem. Phys.*, 2015, Vol. 153, pp. 323–332.

10. Hydrothermal synthesis of boron–doped unzipped carbon nanotubes/sulfur composite for high– performance lithium–sulfur batteries / C. Xu, H. Zhou, C. Fu, Y. Huang, L. Chen, L. Yang, Y. Kuang // *Electrochim. Acta.*, 2017, Vol. 232, pp. 156–163.

11. Rapidly self–heating shape memory polyurethane nanocomposite with boron–doped single–walled carbon nanotubes using near–infrared laser / Y.–M. Ha, Y.–O. Kim, Y.–N. Kim, J. Kim, J.–S. Lee, J.W. Cho, M. Endo, H. Muramatsu, Y.A. Kim, Y.C. Jung // *Compos. Part B Eng.*, 2019, Vol. 175, pp. 107065.

12. Boron–doped multi–walled carbon nanotubes as sensing material for analysis of dopamine and epinephrine in presence of uric acid / N.G. Tsierkezos, U. Ritter, Y.N. Thaha, A. Knauer, D. Fernandes, A. Kelarakis, E.K. McCarthy // *Chem.Phys.Lett.*, 2018, Vol. 710, pp. 157–167.

13. Boron–doped graphene for electrocatalytic N₂ reduction / Y. Xiaomin, H. Peng, W. Zengxi, H. Linsong, G. Zhengxiang, P. Sijia, M. Jianmin, Z. Gengfeng // *Joule*, 2018, Vol.2, no. 8, pp. 1610–1622.

14. The effect of boron doping on the thermal conductivity of zigzag carbon nanotubes / H. Rezania // *Int. J. Mod. Phys. B.*, 2015, Vol. 29, pp. 1550025.

STUDY OF THE INFLUENCE OF SUBSTITUTE BORON ATOMS ON THE ACTIVATION CONDUCTIVITY OF CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

Currently, the search for new batteries is an urgent task. This is due to a number of shortcomings of modern materials, in particular lithium–ion batteries. Therefore, modern research interest is directed towards solid materials for batteries. The paper discusses the possibility of realizing activation conductivity in carbon nanotubes containing substituting boron atoms. Quantum chemical studies of the process of vacancy migration, identified with the movement of an ion along the surface of a nanotube, have been carried out and the influence of substituting B atoms on the phenomenon under study has been determined.

Keywords: nanotubes; activation conductivity; boridation; density functional theory; quantum chemical research.

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ТРИЭТАНОЛАМИНОМ

*Брудник Сергей Витальевич**

Аспирант

Яковлев Андрей Васильевич

д.т.н., профессор,

Яковлева Елена Владимировна

к.х.н., доцент,

Алфёров Андрей Алексеевич,

Студент бакалавр

*Sergey Brudnik**

PhD student

Andrey Yakovlev

DSc(Eng.), Full Professor,

Elena Yakovleva

PhD, Associate Professor

Andrey Alferov

student

ФГБОУ ВО «Саратовский

государственный технический

университет им. Гагарина Ю.А.»

Россия, г. Саратов

**Автор–корреспондент (участник):*

E-mail: sbrudraboch@gmail.com

Yuri Gagarin Saratov State

Technical University

Saratov, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: sbrudraboch@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В данной работе представлен гидротермальный синтез модифицированного многослойного оксида графена триэтанолламином. Модифицированные образцы многослойного оксида графена охарактеризованы методами ИК-, ИК-КР спектроскопии, рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: многослойный оксид графена; гидротермальная модификация; электрохимически окисленный графит.

Рост интереса к материалам на основе углерода и непрерывный прогресс нанотехнологий в материаловедении открыли новые пути для развития массивов новых функциональных материалов. В настоящее время, изучение процессов дериватизации поверхности оксида графена (ОГ) является одной из развивающихся тем в области изучения углеродных наноматериалов. Одним из эффективных способов получения модифицированных форм ОГ является гидротермальный метод синтеза, предполагающий использование стальных закрытых автоклавов с поддержанием внутри высокой температуры и давления [1].

Одним из возможных методов изменения строения поверхности может являться модификация ОГ азотсодержащими реагентами. Введение азота не только изменит функциональные возможности ОГ, но также химические, оптические и электронные свойства за счет замещения кислородсодержащих групп на азотсодержащие фрагменты. Данная работа посвящена исследованию условий синтеза и возможностям функционализации ОГ полученного электрохимическим (анодным) окислением графита.

Оксид графена (многослойный) был синтезирован методом электрохимического (анодного) окисления дисперсного графита в серной кислоте [2]. Модификацию поверхности проводили с помощью метода гидротермального синтеза. В качестве азотсодержащего реагента использовался триэтаноламин (ТЭА) [3].

Полученный ОГ (0.1 г) диспергировали в 100 мл дистиллированной воды, при ультразвуковом воздействии в течение 2 часов. После диспергированный ОГ и 10 мл триэтанолamina переносили в фторопластовый стакан, который помещали в стальной автоклав. Реакцию проводили при 180 °С в течение 20 часов (рис. 1). Полученный азот-модифицированный ОГ (ТЭА-ОГ) промывали 250 мл дистиллированной воды и сушили при 80 °С, в течение 10 часов. Помимо процессов восстановления кислородных групп на поверхности так же могут протекать процессы образования пиридиновых фрагментов, а так же взаимодействие с карбоксильными группами.

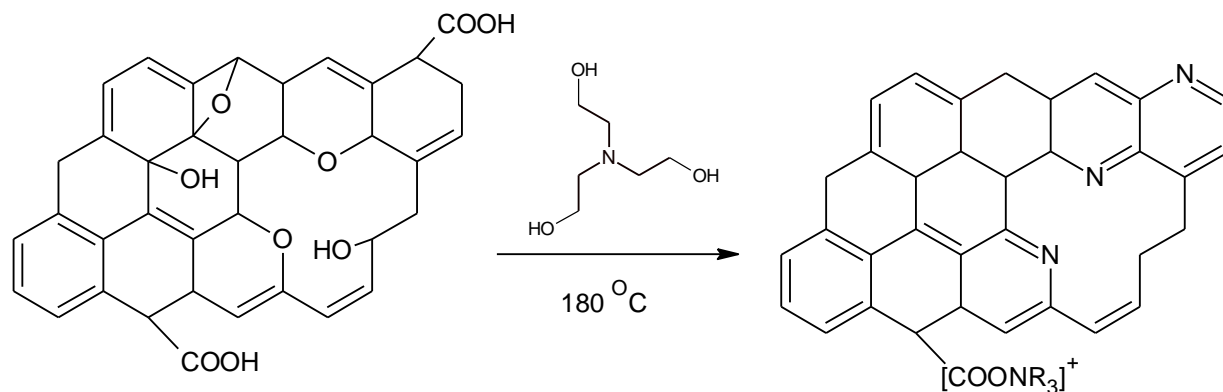


Рис. 1. Схема гидротермальной реакции оксида графена и триэтанолamina.

Для идентификации строения и исследования свойств синтезированного ТЭА–ОГ использовали методы ИК–, ИК–КР спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА).

На ИК–спектре ТЭА–ОГ уменьшается интенсивность пиков при ≈ 3500 – 3400 см^{-1} . Регистрируются пики при 665 см^{-1} , 1012 см^{-1} , 1240 см^{-1} соответствующие деформационным колебаниям структурного фрагмента C–N, валентные колебания фрагмента N–N при 1529 см^{-1} . Интенсивность колебания фрагмента C=C при 1630 см^{-1} уменьшается. Стоит отметить, что в ИК–спектрах N–ОГ не наблюдались пики, относящиеся к аминогруппам и карбонильным фрагментам. Кроме того, регистрируется слабоинтенсивный пик при 1112 см^{-1} появившийся, вероятно, в связи с образованием связи C–N и фрагмента C–O.

В спектре комбинационного рассеивания ТЭА–ОГ наблюдается смещение пиков по сравнению с ОГ, присутствует *D* – полоса с максимумом пика 1352 см^{-1} и *G* – полоса с максимумом 1588 см^{-1} . *G* полоса ТЭА–ОГ смещена в сторону меньших волновых чисел, что подтверждает наличие дефектов в графеновых слоях в результате удаления кислорода и восстановления графитовой структуры. Отношение интенсивностей полос $I_D/I_G = 1.28$. По сравнению с ОГ отношение I_D/I_G ТЭА–ОГ увеличилось из-за увеличения количества углерода sp^2 . Наличие плечевого пика справа от *G*–полосы в ТЭА–ОГ, связано с наличием дефектных графитовых структур, образовавшихся в ходе процессов гидротермальной модификации.

Спектры РФА свидетельствуют, на рентгенограмме ОГ регистрируется сигнал, с максимумом пика при $2\theta = 11.86^\circ$, что соответствует межслоевому расстоянию 7.78 \AA , вычисленному по уравнению Брэгга, рефлексы при $2\theta = 25.52^\circ$ соответствуют графитовой фазе. Однако, базальный пик ОГ на дифрактограмме ТЭА–ОГ отсутствует, пик при 25.52° смещается на 26.41° .

В результате проведенных исследований показана возможность получения азот–функционализированного многослойного оксида графена. Получен-

ные структуры были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК-, ИК–КР спектроскопии.

Список используемых источников

1. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review / W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, L. Jie // RSC advances, 2020, Vol. 10, no. 26, pp. 15328–15345.
2. Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse graphite / A.V. Yakovlev, E.V. Yakovleva, V.N. Tseluikin, V.V. Krasnov, A.S. Mostovoy, L.A. Rakhmetulina, I.N. Frolov // Russian Journal of Electrochemistry, 2019, Vol. 55, №. 12, pp. 1196 –1202.
3. Triethanolamine functionalized graphene-based composites for high performance supercapacitors / B. Song, C. Sizemore, L. Li, X. Huang, Z. Lin, K. Moon, C. Wong // Journal of Materials Chemistry A, 2015, Vol. 3, pp. 21789–21796.

HYDROTHERMAL MODIFICATION OF MULTILAYER GRAPHENE OXIDE WITH TRIETHANOLAMINE

ABSTRACT

This work presents the hydrothermal synthesis of modified multilayer graphene oxide with triethanolamine. Modified samples of multilayer graphene oxide were characterized by FTIR, Raman spectroscopy, and X-ray phase analysis.

Keywords: multilayer graphene oxide; hydrothermal modification; electrochemically oxidized graphite.

ПОДДЕРЖКА ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Буракова Елена Анатольевна*

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

Акимова Валерия Алексеевна

магистрант,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Дьячкова Татьяна Петровна

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

Ткачев Алексей Григорьевич

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

Туголуков Евгений Николаевич*

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

Рухов Артем Викторович

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

Буракова Анастасия Александровна

ученица
МБОУ «Школа–ЭКОТЕХ»,
Россия, г. Котовск

Иконникова Яна Владимировна

к.ф.н., доцент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail: elenburakova@yandex.ru

Elena Burakova*

PhD, Assistant Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Valeria Akimova

master's student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Tatyana Dyachkova

DSc(Chem.), Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Alexey Tkachev

DSc(Eng.), Professor
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Evgeny Tugolukov*

DSc(Eng.), professor
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Artem Rukhov

DSc(Eng.), Professor
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Anastasia Burakova

schoolchild
MBEI "School–ECOTECH",
Kotovsk, Russia

Yana Ikonnikova

PhD, Assistant Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: elenburakova@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана информационная система поддержки принятия решений при управлении технологической системой производства углеродных нанотрубок, которая позволяет определять условия формирования катализатора, обеспечивающего синтез наноструктур с заданными значениями параметров. Применение данной информационной системы позволит значительно уменьшить затра-

ты, необходимые для перевода производственной системы на выпуск нанотрубок с заданными параметрами.

Ключевые слова: система поддержки принятия решений; катализатор; углеродные нанотрубки; технологическая система.

С развитием промышленного производства углеродных наноматериалов, в частности углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон, а также композитов на их основе, актуальной становится проблема производства наноструктур для конкретных областей применения с необходимыми параметрами (внешний диаметр, степень дефектности, длина и др.).

Предлагается для повышения эффективности функционирования технологической системы (ТС) производства УНТ разработать систему информационной поддержки принятия решений (СППР) при реализации основных производственных процессов. В связи с тем, что производители заинтересованы в сохранении существующих условий реализации газофазного химического осаждения (температура, вид и расход углеродсодержащего сырья и др.), а морфология синтезированных наноструктур, как правило, определяется свойствами катализатора, то необходимо обеспечить поддержку принятия решений в процессе его производства.

Экспериментально установлено существенное влияние избирательных физических воздействий, инициирующих преобразование вещества, невозможное при использовании других традиционных для катализа методов, на свойства формируемых катализаторов и, как следствие, на параметры синтезируемых на них наноструктур. Поэтому принято решение в процесс получения катализатора синтеза УНТ ввести дополнительную стадию, заключающуюся в обработке раствора–расплава исходных компонентов катализатора акустическим, электромагнитным и другим типом физического воздействия, ранее не применяемого при производстве каталитических систем для синтеза углеродных наноструктур (нановолокна, нанотрубки). Варьируя условия реализации

дополнительно введенного процесса обработки раствора–расплава исходных компонентов катализатора, можно формировать каталитические системы с разными свойствами, не меняя ее состава, что способствует расширению ассортимента производимых наноструктур. Исходя из этого, разработка СППР будет основана на предлагаемом подходе к управлению свойствами катализатора и параметрами УНТ. В связи с отсутствием аналитических зависимостей избирательного физического воздействия на свойства катализаторов для синтеза УНМ и значения параметров формируемых наноструктур, на данном этапе предлагается в качестве уравнений связей использовать аппроксимационные зависимости полученных экспериментально данных. По мере развития данного направления эти зависимости должны быть заменены на уравнения моделей, описывающих физико–химические процессы, протекающие в катализаторах при избирательных физических воздействиях. Схема функционирования СППР в ТС производства УНТ методом газофазного химического осаждения представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема функционирования СППР в производстве УНТ.

Таким образом, для разработки и функционирования СППР необходимы: информация о системных связях и закономерностях функционирования основных элементов ТС производства УНТ; состав ее информационных потоков; ин-

формация об управляющих факторах, оказывающих влияние на параметры синтезируемых наноструктур; создание базы данных; постановка и решение задачи оптимизации условий получения катализатора, обеспечивающего формирование УНТ с заданными параметрами; разработка интерфейса, обеспечивающего взаимодействие СППР с лицом, принимающим решение.

Интерфейс СППР, разработанной на основе информации, установленной в результате системного анализа функционирования ТС производства УНМ и ее декомпозиции, представлен в [1]

В базе данных информация хранится в открытом формате в виде текстового файла заданной структуры, что позволяет легко вводить в нее вновь появляющуюся информацию. Первая строка указывает версию базы данных, затем последовательно следуют блоки, описывающие один состав катализатора. Количество блоков равняется количеству имеющихся составов катализатора. Данный блок начитается с символов «С<». Далее в квадратных скобках следует аббревиатура катализатора, которая в дальнейшем и выводится на экран для выбора лицом, принимающим решение. В следующем блоке последовательно перечисляются углеродсодержащие газы, используемые в процессе синтеза УНТ (начало блока с символов «G<»). В блоке газа предусмотрено поблочное перечисление типов физического воздействия, используемого в процессе получения катализатора. Блок физического воздействия начинается с символов «P<», внутри блока физического воздействия содержатся аппроксимационные зависимости параметров УНТ от условий реализации обработки раствора–расплава физическим воздействием. Зависимости представлены в формате Maple. Пример хранения информации в базе данных приведен ниже.

Здесь УЗ, ЭМП – обработка ультразвуковым и электромагнитным воздействием, соответственно, W – удельная мощность обработки, Вт/м³; t – температура, °С; τ – время обработки раствора–расплава, с, ν – удельная мощность перемешивания, Вт/м³.

Введение в ТС производства УНМ системы поддержки принятия решений позволяет пользователю, не прибегая к проведению большого количества экспериментов, устанавливать типы катализатора, физического воздействия и условия обработки раствора–расплава исходных компонентов катализатора, приводящие к получению каталитической системы, обеспечивающей формирование наноструктур с наиболее близкими значениями параметров к заданным.

$$C < [Ni/MgO]$$

$$G < [C_3H_8/C_4H_{10}]$$

$$P < [УЗ]$$

$$D = 50.0 + \tau_{обр}^{2.3} / W_{обр}^{0.9} - \ln t_{обр}$$

$$d = 46.3 + 1.19 \tau_{обр} - \ln(\text{ctg}(W_{обр}) / (\tau_{обр}^3 + t_{обр}^{2.6 + 17*v}))$$

$$\gamma = 10.3 / \exp(\tau_{обр}) + 4.4 t_{обр}$$

$$I_{D/G} = \exp(\tau_{обр}^2) / \ln(v \setminus W_{обр})$$

>

$$P < [ЭМП]$$

$$D = \dots$$

$$d = \dots$$

$$\gamma = \dots$$

$$I_{D/G} = \dots$$

>

>

>

Здесь УЗ, ЭМП – обработка ультразвуковым и электромагнитным воздействием, соответственно, W – удельная мощность обработки, Вт/м³; t – температура, °С; τ – время обработки раствора–расплава, с, v – удельная мощность перемешивания, Вт/м³.

Введение в ТС производства УНМ системы поддержки принятия решений позволяет пользователю, не прибегая к проведению большого количества экспериментов, устанавливать типы катализатора, физического воздействия и условия обработки раствора–расплава исходных компонентов катализатора, приводящие к получению каталитической системы, обеспечивающей формирование наноструктур с наиболее близкими значениями параметров к заданным.

Данная СППР предоставляет возможность оперативного перевода ТС на выпуск УНТ со значениями параметров, отличающихся от значений ранее производимых наноструктур.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 22–23–01072).

Список используемых источников

1. Подход к управлению процессом получения катализатора синтеза углеродных наноматериалов / Е.А. Буракова, Е.Н. Туголуков, А.В. Рухов, Т.П. Дьячкова, Ю.В. Литовка // Математические методы в технологиях и технике. – 2022. – № 4. – С. 16–19.

DECISION SUPPORT FOR CARBON NANOTUBES SYNTHESIS CATALYST PRODUCTION

ABSTRACT

An information decision support system has been developed for managing the technological system for the production of carbon nanotubes, which allows determining the conditions for the formation of a catalyst that provides the synthesis of nanostructures with specified parameter values. The use of this information system will significantly reduce the costs required to transfer the production system to the production of nanotubes with specified parameters.

Keywords: decision support system; catalyst; carbon nanotubes; technological system.

СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА ИЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ БИОПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Возняковский Алексей Александрович*

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

Возняковский Александр Петрович

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

Кидалов Сергей Викторович

д.ф.-м.н., в.н.с.,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург

Овчинников Евгений Витальевич

д.т.н., профессор,
ГрГУ имени Янки Купалы,
Белоруссия, г. Гродно

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: alexey_inform@mail.ru

Aleksei Vozniakovskii*

PhD, Senior Researcher,
Ioffe Institute,
Saint-Petersburg, Russia

Alexander Voznyakovskii

DSc(Chem.), Head of the sector,
FGBU NIISK,
Saint-Petersburg, Russia

Sergey Kidalov

DSc(Phys.-Math.), Leading Researcher,
Ioffe Institute,
Saint-Petersburg, Russia

Evgenii Auchynnika

DSc(Eng.), Professor,
Yanka Kupala State University,
Grodno, Belarus

*Corresponding (participant) author:

E-mail: alexey_inform@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения малослойного графена (не более 5 слоев) в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из биополимеров циклического строения. Методика позволяет синтезировать большие объемы материала (десятки килограмм), не содержащего дефекты Стоуна-Уэлса. Было установлено, что синтезированный малослойный графен показывает высокую эффективность при его использовании в полимерных композитах, а также суперконденсаторах.

Ключевые слова: малослойный графен; самораспространяющийся высокотемпературный синтез, СВС.

Графеновые наноструктуры за счет своих уникальных характеристик активно используются исследователями для решения различных задач в области материаловедения. Однако, не смотря на тысячи научных публикаций, в кото-

рых было экспериментально установлена высокая эффективность графеновых наноструктур, их внедрение в реальную промышленность до сих пор не произошло. Ключевым препятствием, мешающим промышленному внедрению графеновых наноструктур, является их высокая себестоимость, делающая их применение нерентабельным. Данная проблема обусловлена несовершенством существующих методик синтеза как по подходу “снизу–вверх”, так и по подходу “сверху–вниз” [1]. Кроме того, синтезированные по известным методикам графеновые наноструктуры часто содержат различные дефекты, которые приводят к значительному снижению эффективности графеновых наноструктур [2].

Для решения данных проблем нами была разработана методика синтеза малослойного графена (МГ, не более 5 слоев [3]) из биополимеров циклического строения в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4]. Данная методика позволяет синтезировать большие объемы МГ не содержащего дефекты Стоуна–Уэльса, что было показано нами с помощью разработанной химической методики количественного определения таких дефектов [5]. На рис. 1 представлено электронное изображение МГ, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

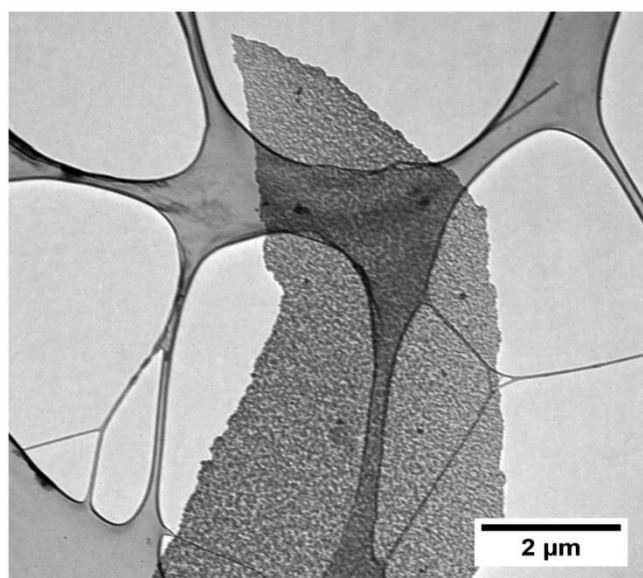


Рис. 1. ПЭМ изображение синтезированного МГ.

Эффективность синтезированного МГ была проверена на примере создания полимерных композитов DLP методом 3D печати и суперконденсаторов.

Было установлено, что введение МГ в концентрации не более 2 масс. % позволило повысить твердость на 120 %, прочность на изгиб на 102 %, ударную вязкость по Шарпи на 205 %, теплопроводность при 25 °С на 572 % по сравнению с исходной смолой. Такой результат был достигнут за счет отсутствия дефектов Стоуна–Уэйлса в структуре МГ за счет однородного распределения МГ, что было показано путем сравнения с использованием восстановленного оксида графена в той же концентрации, но содержащего данный тип дефектов.

В ходе сравнительного эксперимента также было установлено, что синтезированный МГ позволяет получить более высокие результаты при создании суперконденсаторов, чем при использовании классических материалов, а именно активированного угля (АУ). Установлено, что суперконденсатор на основе МГ имел более высокую удельную емкость – 65 Ф/г по сравнению с образцом из АУ, удельная емкость которого составляла 35 Ф/г. Для скорости 5 мВ/с эти значения составили 170 и 64 Ф/г соответственно. Падение емкости за 1000 циклов составило 4 %, что свидетельствует о достаточно высокой стабильности МГ и позволяет рассматривать ФЛГ, как перспективный материал для использования в суперконденсаторах.

Эксперименты показали, что синтезированный МГ за счет отсутствия дефектов Стоуна–Уэйлса позволяет получать более высокие результаты по сравнению с классическими материалами и графеновыми наноструктурами полученных по другим методикам.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23–79–10254.

Список используемых источников

1. Graphene and its derivatives for solar cells application / T. Mahmoudi, Y. Wang, Y.B. Hahn // *Nano Energy*, 2018, Vol. 47, pp. 51–65.
2. Various defects in graphene: a review / M.D. Bhatt, H. Kim, G. Kim // *RSC advances*, 2022, Vol. 12., no. 33, pp. 21520–21547.
3. ISO/TR 19733:2019 Nanotechnologies – Matrix of properties and measurement techniques for graphene and related two–dimensional (2D) materials.
4. New way of synthesis of few–layer graphene nanosheets by the self propagating high–temperature synthesis method from biopolymers / A.P. Voznyakovskii, A.A. Vozniakovskii, S. Kidalov // *Nanomaterials*, 2022, Vol. 12, no. 4, pp. 657.
5. A quantitative chemical method for determining the surface concentration of stone–wales defects for 1D and 2D carbon nanomaterials / A.P. Voznyakovskii, A. Neverovskaya, A.A. Vozniakovskii, S. Kidalov // *Nanomaterials*, 2022, Vol. 12, no. 5, pp. 883.

SYNTHESIS OF FEW–LAYER GRAPHEN FROM CYCLIC BIOPOLYMERS UNDER CONDITIONS OF SELF–PROPAGATING HIGH–TEMPERATURE SYNTHESIS AND ITS APPLICATIONS

ABSTRACT

A technique has been developed for obtaining few–layer graphene (no more than 5 layers) under conditions of self–propagating high–temperature synthesis from cyclic biopolymers. The method makes it possible to synthesize large volumes of material (tens of kilograms) that do not contain Stone–Wales defects. It was found that the synthesized few–layer graphene shows high efficiency when used in polymer composites, as well as supercapacitors.

Keywords: few–layer graphene; self–propagating high–temperature synthesis, SHS.

КИНЕТИКА ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ НА НИТРАТ– ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕКУРСОРЫ

Ворожейкин Владислав Николаевич*

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

Полубояринов Дмитрий Алексеевич

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

Баранов Андрей Алексеевич

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

**Автор–корреспондент (участник):
E–mail: vorojeikin18@mail.ru*

Vladislav Vorozheikin*

*master's student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Dmitry Poluboyarinov

*master's student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Andrey Baranov

*PhD, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E–mail: vorojeikin18@mail.ru*

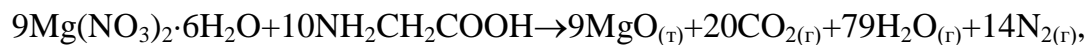
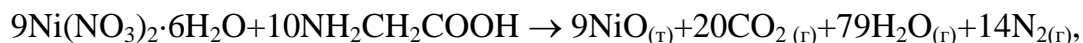
АННОТАЦИЯ

Проведены экспериментальные исследования кинетики получения металлоксидного катализатора синтеза углеродных нанотрубок на оригинальной установке с воздействием на нитрат–органический прекурсор пламени и продуктов сгорания органического топлива. Выявлена лимитирующая стадия процесса синтеза металлоксидных катализаторов.

Ключевые слова: нанодисперсные металлоксидные катализаторы; сжигание нитрат–органических прекурсоров; экспериментальная установка для исследования процесса получения металлоксидного катализатора.

Необходимость проведения экспериментальных исследований по изучению кинетики получения нанодисперсных оксидов металлов объясняется сложностью происходящих тепловых процессов с участием химических взаимодействий. Так, из стехиометрических уравнений получения оксидного ни-

кель–магниевого катализатора синтеза углеродных нанотрубок в процессе термического воздействия на водный раствор нитратов металлов с глицином:



следует, что на 1 моль твердого оксидного катализатора синтеза углеродных нанотрубок образуется ~ 13 молей газообразных продуктов. В ходе экспериментов по сжиганию нитрат–органического прекурсора в стехиометрическом соотношении компонентов получено, что исходная масса прекурсора падает более чем в 7,7 раз по отношению к готовому катализатору.

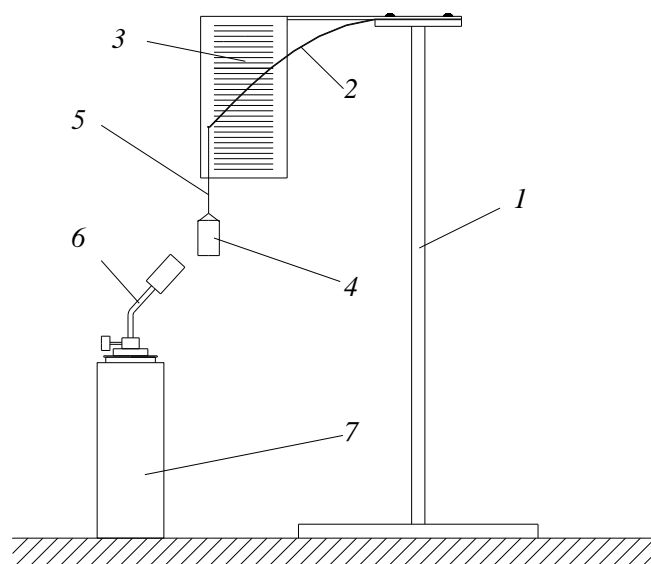


Рис. 1 – Схема определения убыли массы при сжигании нитрат–органических прекурсоров при прямом термическом воздействии пламени и продуктов сгорания: 1 – штатив лабораторный, 2 – измерительное устройство, 3 – измерительная шкала, 4 – ёмкость для прекурсора, 5 – нить подвеса ёмкости, 6 – газовая горелка, 7 – газовый баллон.

Для кинетических исследований сжигания нитрат–органических прекурсоров разработана несложная, легко воспроизводимая методика и схема установки для измерения убыли массы исходного раствора во времени при прямом термическом воздействии пламени и продуктов сгорания органического топлива на ёмкость с раствором (рис. 1).

Водный раствор азотнокислых солей с восстановителем помещается в большую металлическую ёмкость, которая с помощью проволоки крепится к измерительному устройству. В качестве измерительного устройства используется плоская пружина с линейной жесткостью в диапазоне экспериментальных нагрузений.

Для измерительного устройства была снята зависимость: нагрузка (масса) – изгиб пружины (перемещение указателя на конце пружины на фоне измерительной шкалы). Зависимость позволяет пересчитать перемещение указателя в убыль массы в процессе термического воздействия на нитрат–органический прекурсор пламенем и продуктами сгорания. За нулевое нагружение и нулевое перемещение принято положение, соответствующее прогибу измерительного устройства под действием массы пустой ёмкости с металлической нитью подвеса.

Была проведена серия экспериментов по получению кинетических кривых процесса получения катализатора. В ходе опытов подготавливался водный раствор нитрата металла или нитратов металлов с органическим горючим. Исследовались стехиометрические водные составы: магнией азотнокислый $Mg(NO_3)_2$ + карбамид $(NH_2)_2CO$ (брутто) и смесь нитратов металлов $Ni(NO_3)_2$ + $Mg(NO_3)_2$ с глициновым горючим $C_2H_5NO_2$. (брутто). Раствор нитрат–органического прекурсора помещался в ёмкость, так чтобы она была заполнена не более чем на треть. Ёмкость с помощью нити подвеса крепилась к измерительному устройству. Настраивалась видеокамера для съемки в режиме реального времени перемещения указателя пружины на фоне измерительной шкалы. Включалась видеокамера и зажигалась газовая горелка. Зажженная горелка подносилась к ёмкости таким образом, чтобы пламя нагревало корпус ёмкости, а отходящие продукты сгорания исключали доступ окружающего воздуха к открытой сверху ёмкости. За короткий промежуток воздействия пламени и продуктов сгорания в ёмкости инициировалась реакция горения нитрат–органической смеси с образованием пенообразных (кораллоподобных) твердых

структур из оксида металла или сложного оксида. В результате раскадровки полученного видеоряда и обработки данных получены типичные кинетические кривые, представленные на рис. 2 и рис. 3.

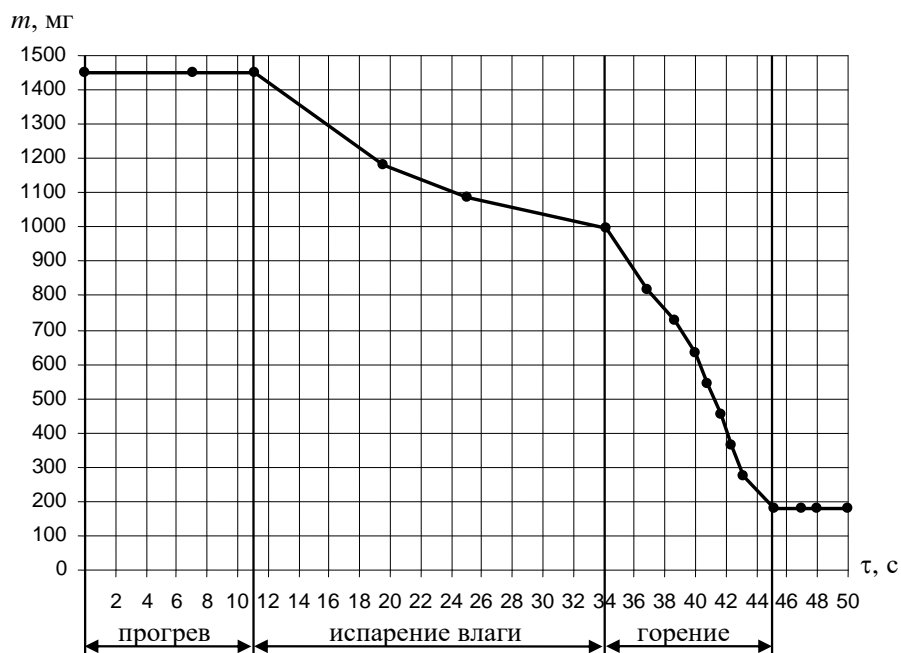


Рис. 2. Кривая убыли массы в процессе термического воздействия на прекурсор в виде водного раствора нитратов никеля и магния с глицином.

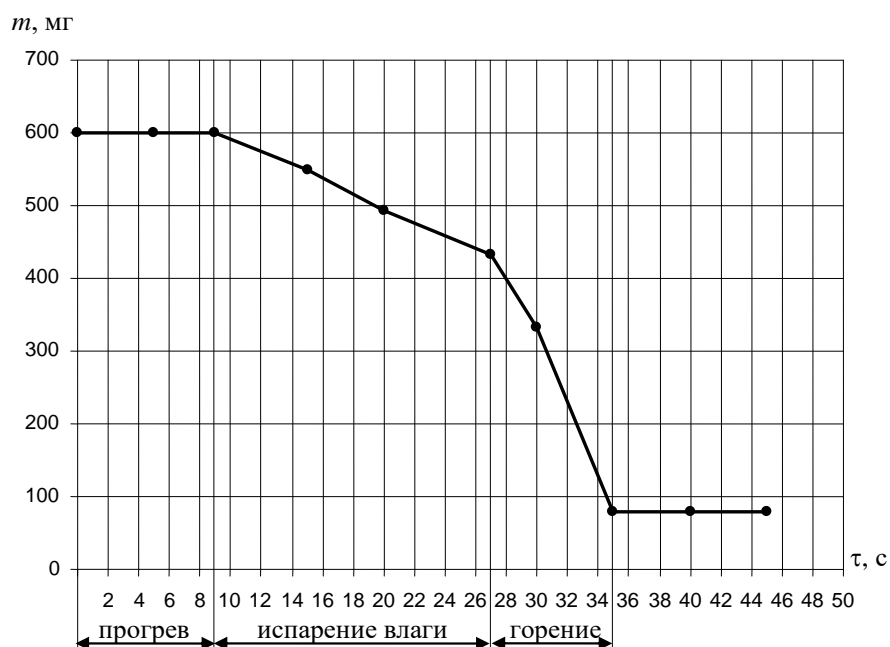


Рис. 3. Кривая убыли массы в процессе термического воздействия на прекурсор в виде водного раствора нитрата магния с карбамидом.

Таким образом, в процессе получения простого оксида MgO и сложного оксида NiO/MgO (катализатор синтеза углеродных нанотрубок) и, вероятнее всего, других оксидов металлов методом прямого воздействия пламени и продуктов сгорания на нитрат–органический прекурсоры, можно выделить три периода: прогрев, испарение влаги (растворная и, возможно, кристаллогидратная вода) и собственно химическая реакция горения нитрат–органической смеси. При этом лимитирующей стадией является период испарения влаги, а прогрев и химическая реакция образования нанодисперсного оксида соизмеримы по времени.

KINETICS OF CARBON NANOTUBE SYNTHESIS CATALYSTS PRODUCTION IN THE PROCESS OF THERMAL INFLUENCE OF COMBUSTION PRODUCTS ON ORGANO–NITRATE PRECURSORS

ABSTRACT

Experimental studies of kinetics of production of metal oxide catalyst for carbon nanotube synthesis at the original device with exposure of organic nitrate precursor to flame and combustion products of organic fuel were carried out.

The limiting stage of the metal oxide catalyst synthesis process has been identified.

Keywords: nanodispersed metal oxide catalysts; combustion of organo–nitrate precursors; experimental setup for research the process of metal oxide catalyst production.

НАПРАВЛЕННАЯ КОВАЛЕНТНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Гудков Максим Владимирович* к.х.н., научный сотрудник, ФИЦ ХФ РАН, Россия, г. Москва	Maksim Gudkov* PhD, Researcher, FRCCP RAS, Russia, Moscow
Новосадов Николай Иванович м.н.с., ФИЦ ХФ РАН, Россия, г. Москва	Nikolai Novosadov Junior Researcher, FRCCP RAS, Russia, Moscow
Рабчинский Максим Константинович к.ф.–м.н., научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия, г. Санкт–Петербург	Maxim Rabchinskii PhD, Researcher, Ioffe Institute, Russia, Saint Petersburg
Кириленко Демид Александрович д.ф.–м.н., в.н.с., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия, г. Санкт–Петербург	Demid Kirilenko DSc(Phys.–Math.), Leading Researcher, Ioffe Institute, Russia, Saint Petersburg
Рыжков Сергей Александрович м.н.с., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия, г. Санкт–Петербург	Sergey Ryzhkov Junior Researcher, Ioffe Institute, Russia, Saint Petersburg
Червякова Полина Демидовна лаборант, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия, г. Санкт–Петербург	Polina Chervyakova Laboratory Assistant, Ioffe Institute, Russia, Saint Petersburg
Мельников Валерий Павлович к.х.н., в.н.с., ФИЦ ХФ РАН, Россия, г. Москва	Valery Melnikov PhD, Leading Researcher, FRCCP RAS, Russia, Moscow
<i>*Автор–корреспондент (участник): E–mail: gudkovmv@chph.ras.ru</i>	<i>*Corresponding (participant) author: E–mail: gudkovmv@chph.ras.ru</i>

АННОТАЦИЯ

В рамках проделанной работы предложен метод прямой направленной функционализации одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) кислородсодержащими группами. Показано, что в зависимости от типа и содержания окислителя в реакционной смеси в широких пределах варьируется содержание гидроксильных, карбоксильных и карбонильных групп на поверхности ОУНТ, а условия синтеза позволяют сохранить морфологию нанотрубки, т.е. не происходит раскрытие трубки в наноленту даже при глубоких степенях окисления.

Ключевые слова: одностенные углеродные нанотрубки; ковалентная функционализация; кислородсодержащие группы.

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) вызывают широкий интерес во многих отраслях из-за их уникальных свойств: высокой электропроводности, теплопроводности, а также механических свойств [1]. Однако в исходном виде ОУНТ имеют высокие соотношения L/D и представляют собой плотно упакованные пучки и глобулы, которые редко удается «разбить» даже при воздействии высокомошного ультразвукового воздействия. Это существенно затрудняет их широкое применение. Одним из способов решения этой проблемы является окисление ОУНТ. Процесс окисления позволяет получить на поверхности трубки различное количество кислородсодержащих функциональных групп, которые способствуют кулоновскому расталкиванию единичных трубок между собой, что приводит к расслоению пучков. Однако, классические виды окисления смесью серной и азотной кислот негативно влияют на сам материал. Обработка смесью кислот приводит к образованию большого количества дефектов и ее укорачиванию. Поэтому встает вопрос об использовании тех окислителей, которые не вызывают подобных изменений. Одним из примеров является окисление углеродных нанотрубок (УНТ) в щелочной среде, например, пероксидами [2]. Щелочная среда обеспечивает образование отверстий в УНТ, а пероксид выступает в качестве окислителя и способствует образованию кислородсодержащих групп. Выяснено, что количество гидроксильных групп при таком способе окисления составляет 23.9 %, карбонильных групп – 7.5 %, карбоксильных – 0.1 %. Другим способом является окисление УНТ с помощью $KMnO_4$ в среде концентрированной серной кислоты [3]. Установлено, что при добавлении 500 % $KMnO_4$ наблюдается раскрытие углеродных нанотрубок в углеродные наноленты. Количественный анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров, к сожалению, не проводился. В другой работе сообщается о проведении 12 реакций окисления УНТ с варьированием температуры, содержания окислителей и кислотной среды [4]. В ходе исследования установлено, что в за-

висимости от условий реакций, на поверхности образуются карбонильные и карбоксильные группы. Определено, что чем выше температура и больше концентрация кислоты или смеси кислот, тем ниже соотношение С/О (от 16.1:1 до 1.4:1), что говорит о высокой степени окисления. Однако структура УНТ в подавляющем большинстве случаев нарушается, за исключением реакции, где С/О 16,1:1, и происходит расслоение в наноленты.

В то же время, при изучении литературных данных становится понятно, что окисление служит лишь промежуточным этапом в создании новых материалов. Возникшие на поверхности группы можно замещать на другие путем обработки различными реагентами. Много работ посвящено обработке окисленных УНТ гексаметилендиамином, этилендиамином, тионил хлоридом [5 – 7]. В процессе окисления образуются карбоксильные группы, которые могут замещаться в зависимости от задачи на аминогруппы или хлоридные группы. Далее с помощью метода нековалентной функционализации происходит создание композитных материалов.

Несмотря на перспективность использования функционализированных ОУНТ в различных сферах, ряд вопросов остается нерешенным. Литературные данные говорят о том, что в результате окисления нарушается структура УНТ, окисление происходит неравномерно, образуются различного рода дефекты, которые ухудшают электрофизические и механические свойства. Для решения проблем необходимо изучить влияние окислителя и условий реакции, и определить оптимальные условия, при которых поверхность УНТ будет окислена равномерно, возможно будет контролировать состав и соотношение тех или иных групп, а структура ОУНТ при этом будет сохранена (не произойдет расслоение).

В результате проведенных экспериментов посредством рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлен химический состав окисленных ОУНТ, получены количественные данные о составе кислородсодержащих групп в зависимости от типа окислителя и его доли в реакционной смеси. Полученные данные свидетельствуют о том, что образцы, окисленные KMnO_4 ,

$K_2Cr_2O_7$, имеют схожую тенденцию к образованию кислородсодержащих функциональных групп. Наблюдается рост содержания гидроксильных групп до некоторого предела, затем количество гидроксильных групп падает, и снова растет. Аналогично ведет себя зависимость содержания карбонильных групп при увеличении доли окислителя в смеси. Ситуация с карбоксильными группами иная. При малом количестве окислителя наблюдается снижение их содержания в образцах, затем наблюдается небольшой рост. Что касается образцов, окисленных смесью $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$, можно сказать, что зависимости количества гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп от доли окислителя в реакционной смеси, кардинально отличается от образцов, окисление которых происходило только посредством $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$.

Список используемых источников

1. Chemistry of carbon nanotubes / F.V. Ferreira, W. Francisco, B.R.C. de Menezes, L.D.S. Cividanes, A. dos Reis Coutinho, G.P. Thim // Chemical reviews, 2006, Vol. 106, no. 3, pp. 1105–1136.
2. Preparation of hydroxyl and (3-aminopropyl) triethoxysilane functionalized multiwall carbon nanotubes for use as conductive fillers in the polyurethane composite / S. Li, Z. Wang, J. Jia, C. Hou, X. Hao, H. Zhang // Polymer Composites, 2018, Vol. 39, no. 4, pp. 1212–1222.
3. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons / D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour // Nature, 2009, Vol. 458, no. 7240, pp. 872–876.
4. Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes / A.L. Higginbotham, D.V. Kosynkin, A. Sinitskii, Z. Sun, J.M. Tour // ACS nano, 2010, Vol. 4, no. 4, pp. 2059–2069.
5. Influence of carbon nanotubes on epoxy resin cure reaction using different techniques: a comprehensive review / L.S. Cividanes, E.A. Simonetti, M.B. Moraes, F.W. Fernandes, G.P. Thim // Polymer Engineering & Science, 2014, Vol. 54, no. 11, pp. 2461–2469.

6. Functionalization of multi-walled carbon nanotube and mechanical property of epoxy-based nanocomposite / W. Francisco, F.V. Ferreira, E.V. Ferreira, L.D.S. Cividanes, A.D.R. Coutinho, G.P. Thim // *Journal of Aerospace Technology and Management*, 2015, Vol. 7, pp. 289–293.

7. Carbon nanotube functionalized with dodecylamine for the effective dispersion in solvents / F.V. Ferreira, W. Francisco, B.R.C. de Menezes, L.D.S. Cividanes, A. dos Reis Coutinho, G.P. Thim // *Applied Surface Science*, 2015, Vol. 357, pp. 2154–2159.

DIRECTIONAL COVALENT FUNCTIONALIZATION OF SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

Within the framework of the work done, the directional covalent functionalization of single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) method with oxygen-containing groups was proposed. It is shown that, depending on the type and content of the oxidizing agent in the reaction mixture, the content of hydroxyl, carboxyl, and carbonyl groups on SWCNTs surface varies over a wide range, and the synthesis conditions allow the nanotube morphology to be preserve, the tube does not open into a nanoribbon even at deep oxidation states.

Keywords: single-wall carbon nanotubes; covalent functionalization; oxygen-containing groups.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СРЕДЫ НА ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ

Данилов Егор Андреевич*

*к.х.н., начальник лаборатории,
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва*

Веретенников Михаил Романович

*м.н.с.,
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва*

Дарханов Евгений Владленович

*стажер–исследователь
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва*

Комаров Иван Александрович

*к.т.н., с.н.с.,
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва*

Самойлов Владимир Маркович

*д.т.н., г.н.с.,
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва*

**Автор–корреспондент (участник):
E-mail: danilovegor1@gmail.com*

Egor Danilov*

*PhD, Head of Laboratory,
JSC “NIIGrafit”,
Moscow, Russia*

Mikhail Veretennikov

*Junior Researcher,
JSC “NIIGrafit”,
Moscow, Russia*

Evgeniy Darkhanov

*Trainee Researcher,
JSC “NIIGrafit”,
Moscow, Russia*

Ivan Komarov

*PhD, Senior Researcher,
JSC “NIIGrafit”,
Moscow, Russia*

Vladimir Samoilov

*DSc(Eng.), Chief Researcher,
JSC “NIIGrafit”,
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: danilovegor1@gmail.com*

АННОТАЦИЯ

В работе описаны результаты исследований получения устойчивых суспензий малослойных графеновых препаратов методом прямой жидкофазной эксфолиации в водных и органических средах. На основе данных по поверхностной энергии установлены значения свободных энергий смешения с различными типами дисперсионных сред. Экспериментально установлено наличие/отсутствие корреляций свободной энергия смешения с основными параметрами суспензий: размер частиц, скорость диспергирования, устойчивость, электропроводность, оптические свойства, выход графена. Обсуждены возможные причины наблюдаемых зависимостей.

Ключевые слова: графен; природный графит; эксфолиация; поверхностная энергия; поверхностное натяжение; электропроводность; распределение частиц по размерам.

Наиболее распространенный на сегодняшний день вариант получения устойчивых суспензий препаратов на основе графеноподобных материалов в виде устойчивых суспензий основан на получении оксида графена (ОГ) с последующим его восстановлением [1]. Недостатком метода является повышенная дефектность получаемых частиц, в связи с чем значительные перспективы имеются у методов, связанных с непосредственным переводом графитового материала (в первую очередь, природного графита) в малослойные графеновые частицы (МГЧ) в жидкой фазе при механических воздействиях – методов прямой жидкофазной эксфолиации [2]. Требования к дисперсионной среде или стабилизаторам включают целый комплекс параметров – поверхностное натяжение, величину адсорбции на графеновой плоскости, подходящую вязкость, температуру кипения, межфазное натяжение и др.

Несмотря на то, что вопрос выбора подходящей дисперсионной среды нельзя считать решенным, в ряде работ [3, 4] предпринимались попытки связать различные свойства графеновых суспензий со свободной энергией смешения дисперсионной среды и поверхности графена. При этом авторы использовали данные поверхностной энергии для графита или восстановленного оксида графена (ВОГ), что по понятным причинам (наличие поверхностных функциональных слоев, адсорбция на межкристаллитных границах) является не вполне корректным. В настоящей работе на основе данных по смачиванию пленок МГЧ жидкостями в широком спектре значений поверхностного натяжения (21 – 72 мН/м) с использованием модифицированного метода Нейманна [5] установлено уточненное значение поверхностной энергии МГЧ равное 48,40 мДж/м².

С использованием прямого термодинамического расчета, а также с подходом, связанным с использованием параметров Ханнсена, были рассчитаны

свободные энергии смещения графена с различными дисперсионными средами. Несмотря на количественные различия, подходы дали качественно похожий результат с точки зрения ряда дисперсионных сред по ожидаемой эффективности.

Эксперимент показал, что конечный размер частиц, определяемый как математическое ожидание распределения по результатам ультразвуковой обработки в течение 6–7 часов, действительно показывает заметную корреляцию со значением свободной энергии смещения. С другой стороны, скорость изменения размера частиц в первые 60 мин. не коррелирует со свободной энергией смещения, несколько лучше – с энергией смещения, взятой для исходного природного графита. Таким образом, диспергирование графита и МГЧ принципиально определяется термодинамическими параметрами дисперсионной среды.

Вопрос функциональных свойств получаемых суспензий гораздо сложнее рассмотреть с термодинамической точки зрения. Так, на устойчивость суспензий, очевидно, значительное влияние оказывает вязкость дисперсионной среды и сольватация поверхности МГЧ, что делает относительно высоковязкие среды с высокой диэлектрической проницаемостью (например, этиленгликоль (ЭГ)) оптимальным вариантом для получения суспензий МГЧ.

Вместе с тем, одной из основных областей применения суспензий МГЧ является разработка электропроводящих чернил для перспективных электронных технологий. В этом случае, помимо требований к устойчивости и размеру частиц, дополнительные требования предъявляются к удельной электропроводности самой суспензии. На рис. 1, а показано сравнение временных зависимостей удельной электропроводности суспензий в различных средах. Видно, что в данном случае для выбранной концентрации водные суспензии обладали заметно более высокой электропроводностью, что можно связать с доминированием эффектов двойного электрического слоя над проводимостью МГЧ.

Высокая электропроводность в сочетании с технологически приемлемой стабильностью водных суспензий МГЧ с добавками стабилизаторов потенциально позволяет осуществить рациональный выбор концентрации добавки.

На рис. 1, б приведено влияние концентрации модельной добавки – карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) на удельную электропроводность водных суспензий. Очевидно, применение стабилизатора в количестве 0,6–1,0 мг/мл позволяет повысить электропроводность суспензий 2–3 раза с одновременным повышением стабильности (при более высоких концентрациях возрастает вязкость).

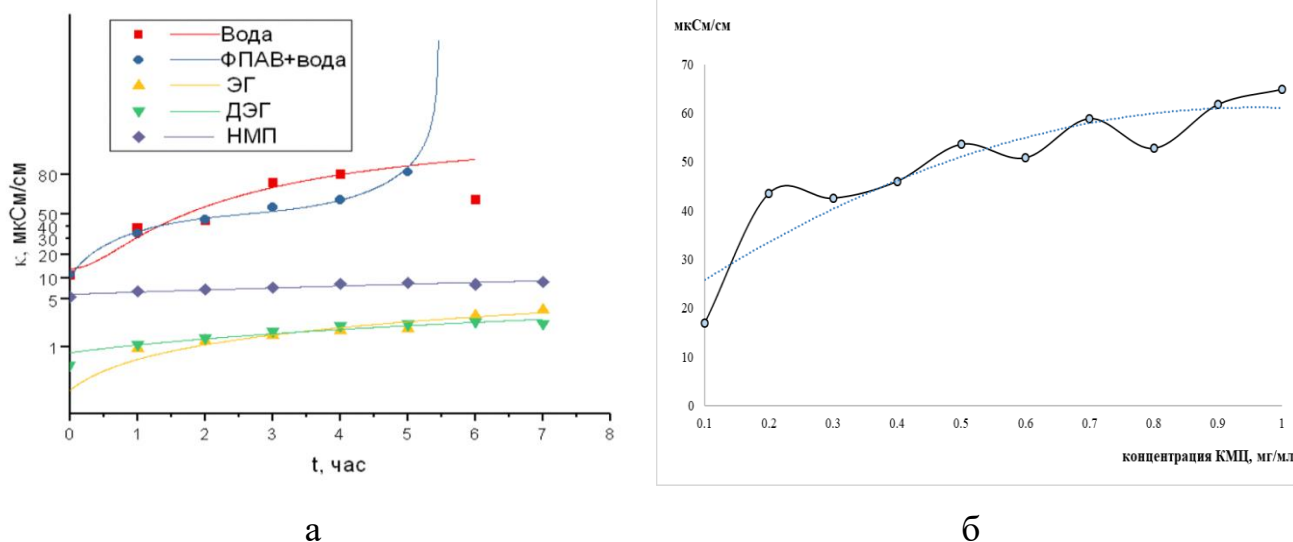


Рис. 1. Временные зависимости электропроводности суспензий МГЧ (6 мг/мл) в процессе ультразвуковой обработки (ФПАВ – добавка 0,6 мг/мл ПАВ марки Zonyl BA–L в воде, ДЭГ – диэтиленгликоль, НМП – N–метил–2–пирролидон) (а); влияние концентрации КМЦ на электропроводность водных суспензий МГЧ (б).

Дополнительно в работе исследовано влияние среды на выход графена после центрифугирования суспензий.

Основным результатом работы является применение свободной энергии смешения как критерия, имеющего важное значение для определения диспергируемости графита в различных средах. Функциональные параметры суспензий определяются комплексом факторов среды.

Список используемых источников

1. Graphene oxide in aqueous and nonaqueous media: dispersion behaviour and solution chemistry / W. Du, H. Wu, H. Chen, G. Xu, C. Li // *Carbon*, 2020, Vol. 158, pp. 568–579.
2. Liquid–phase exfoliation of graphene: an overview on exfoliation media, techniques, and challenges / Y. Xu, H. Cao, Y. Xue, B. Li, W. Cai // *Nanomaterials*, 2018, Vol. 8, no. 11, p. 942.
3. Effect of surfactant choice and concentration on the dimensions and yield of liquid–phase–exfoliated nanosheets / A. Griffin, K. Nisi, J. Pepper, A. Harvey, B.M. Szydłowska, J.N. Coleman, C. Backes // *Chemistry of materials*, 2020, Vol. 32, no 7, pp. 2852–2862.
4. Dispersion behavior of graphene with different solvents and surfactants / S. Perumal, H.M. Lee, I.W. Cheong // *Journal of Adhesion and Interface*, 2019, Vol. 20, no 2, pp. 53–60.
5. Influence of dispersion medium on thermodynamic parameters of natural graphite exfoliation for manufacturing graphene–based suspensions / E.A. Danilov, V.M. Samoilov // *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2023, Vol. 8, no. 1, pp. 21–29.

INFLUENCE OF MEDIA SURFACE PROPERTIES ON THE PROCESS OF FEW-LAYERED GRAPHENE PLATELETS MANUFACTURING VIA DIRECT LIQUID-PHASE EXFOLIATION

ABSTRACT

In the present study we report results for manufacturing stable suspensions of few-layered graphene nanoplatelets via direct exfoliation in aqueous and organic media. Based on the data for surface energies, we calculated the values for free mixing energies for different dispersion media. The absence or presence of correlations of free energies of mixing and various suspensions' properties (particle size, rate of dispersion, stability, electrical conductivity, optical properties, graphene yield) was established; possible reasons for such discussed.

Keywords: graphene; natural graphite; exfoliation; surface energy; surface tension; electrical conductivity; particle size distribution.

ВОСТАНОВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СМЯТЫХ ГРАФИТОВЫХ НАНОПЛАСТИНОК ПРИ ДЕСТРУКЦИИ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ

Дмитриев Антон Владимирович*

*к.т.н., преподаватель,
ЧелГУ,*

Россия, г. Челябинск

Пыхова Надежда Владимировна

*к.т.н., доцент,
ЧелГУ,*

Россия, г. Челябинск

Кульницкий Борис Арнольдович

д.ф-м н., профессор

Зав. лабораторией ТИСНУМ

Россия, Троицк, Москва

**Автор–корреспондент (участник):*

E-mail: avdm@ya.ru

Anton Dmitriev*

*PhD, Lecturer,
ChelSU*

Chelyabinsk, Russia

Nadezhda Pykhova

*PhD, Associate Professor,
ChelSU*

Chelyabinsk, Russia

Boris Kulnitskiy

DSc(Phys.–Math.), Professor,

Head of Laboratory TISNUM

Troitsk, Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: avdm@ya.ru

АННОТАЦИЯ

Для получения наноструктурированного углеродного материала использовали структурирование каменноугольного пека в слоях на поверхности стенок сот терморасширенного графита (ТРГ). Усадка спрессованных заготовок при обжиге и графитации приводит к смятию графитовых нанопластинок стенок сот ТРГ, что сопровождается снижением степени графитации. После окислительной деструкции фазы пекового кокса наблюдали неполное восстановление кристаллической структуры графита стенок сот ТРГ.

Ключевые слова: каменноугольный пек; терморасширенный графит; композиционный материал; обжиг; графитация; усадка; степень графитации; окисление; деструкция.

Смятие графена производят продольным сжатием на предварительно растянутой подложке. При сжатии подложки графен сминается с образованием рельефа в виде волнистости или бугорчатой структуры соответственно при одномерном или двухмерном смятии [1]. При равномерном объемном сжатии гра-

фита происходит сокращение межатомных расстояний, при больших давлениях это приводит к структурным изменениям в объеме кристаллической решетки, при снятии давления структура графита восстанавливается [2]. Сжатие графитовых нанопластинок в составе композитного материала при его усадке пространственно неравномерно и сопровождается разупорядочением со снижением степени графитации [3]. Интерес представляет изменение смятия нанопластинок при деструкции слоев в композиционном материале.

Композиционный материал низкого заполнения на основе среднетемпературного каменноугольного пека (матрица) и ТРГ приготавливали по методике, изложенной в [4]. В спрессованной заготовке толщина стенок сот ТРГ составляет 5,3 нм, и при термообработке материала не изменяется. Заготовки обжигали и графитировали в промышленных условиях электродного производства. По величине линейная усадка заготовок после коксования и графитации изотропна и составляет 14 %, это увеличивает плотность материала. Материал матрицы – пековый кокс – после графитации неграфитируемый, см. рис. 1.

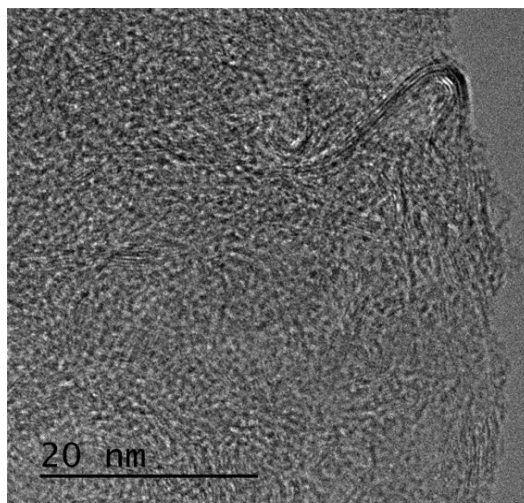


Рис. 1. Микроструктура графитированного пекового кокса в составе композиционного материала.

Кокс из окисленного пека содержит включения многослойных искривленных пакетов размером до 20 нм, что характеризуется как онионоподобная структурированность. Промежутки между пакетами заполнены материалом с

фуллереноподобным структурированием. Это обеспечивает прочное скрепление участков с онионоподобным структурированием в составе материала.

Часть материала графитированной заготовки измельчали до фракции менее 0,5 мм. Полученный порошок окисляли кислородом воздуха в муфельной печи с выдержкой не менее 40 минут. Расчет содержания ТРГ после окисления и термообработки (на 100 грамм материала) определили по остаткам веса. Они при окислении смеси и при термообработке заготовок составляют 0,84 и 0,88 соответственно [1]. Общий остаток будет 74 %. Из ста грамм загруженного порошка после обжига и графитации останется 74 грамма, из них 8 грамм ТРГ. После окисления с остатком 64 % из 74 грамм останется 47 грамм, с остатком 22 % останется 16,2 грамма. Результаты изменения весовой доли ТРГ и кристаллической структуры материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Изменение кристаллической структуры материалов.

Материал	Содержание ТРГ, %	Фаза пека		Фаза графита ТРГ		
		d_{002} , нм	L_c , нм	d_{002} , нм	L_c , нм	γ
После прессования	8	0,37	1,0	0,336	29,6	0,93
После графитации	11	0,349	4,2	0,341	13,6	0,4
Остаток 64 %	17	0,344	4,35	0,337	20,3	0,8
Остаток 22 %	50	0,342	7,50	0,337	23,8	0,8

При смятии увеличивается межплоскостное расстояние и снижается расчетный размер блоков мозаики в перпендикулярном слоям графита направлении. Можно полагать, это связано с упругими напряжениями в нанопластинках. Отслаивание нанопластинок от слоев пекового кокса не выявлено, это обеспечивает прочность спеченного после коксования материала заготовок. В слоистой среде сжатие нанопластинок графита в параллельном слоям направлении, можно полагать, приводит к частичному встраиванию слоев в межплоскостное пространство. Онионоподобное структурирование также может обеспечивать неравномерную усадку в перпендикулярном слоям направлении. При выгорании менее упорядоченной компоненты пекового кокса скрепление более крупных кристалликов нарушается, и нанопластинки освобождаются от сжатия. При

релаксации упругих напряжений в нанопластинках увеличенное при смятии межплоскостное расстояние снижается, приближаясь к исходному в спрессованных заготовках, также восстанавливаются размеры блоков мозаики в перпендикулярном слоям графита направлении. Остаточная деформация смятия сохраняется в виде увеличенного межслоевого расстояния и сниженного размера блоков мозаики.

Список используемых источников

1. Wrinkled, rippled and crumpled graphene: An overview of formation mechanism, electronic properties, and applications / S. Deng, V. Berry // *Materials Today*, 2015, Vol. 19, no. 4, pp. 197 – 210.
2. Crystal structure of graphite under room–temperature compression and decompression / W. Yuejian et al. // *Scientific Reports*, 2012, Vol. 2, art. 520.
3. Изменение трехмерного смятия графитовых нанопластинок при графитации / А.В. Дмитриев, Н.В. Пыхова, Б.А. Кульницкий // Сборник докладов конференции CFPMST. – 2023. – С. 80–83.
4. Особенности микроструктуры углеродных материалов на основе каменноугольного пека, отвержденного на поверхности листочков ТРГ / А.В. Дмитриев // *ХТТ*. – 2013. – Т. 47. – № 6. – С. 48–54.

RESTORATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF CRUMPLED GRAPHITE NANO PLATES DURING THE DESTRUCTION OF THE SUBSTRATE MATERIAL

ABSTRACT

To obtain a nanostructured carbon material, structuring of coal tar pitch in layers on the surface of the walls of thermally expanded graphite (TEG) honeycombs was used. Shrinkage of pressed blanks during carbonization and graphitization leads to collapse of the graphite nanoplates of the walls of the TRG honeycombs, which is accompanied by a decrease in the degree of graphitization. After the oxidative degradation of the pitch coke phase, an incomplete recovery of the graphite crystal structure of the walls of the TRG honeycombs was observed.

Keywords: coal tar pitch; thermally expanded graphite; composite material; burning; graphitization; shrinkage; degree of graphitization; oxidation; destruction.

ИЗМЕНЕНИЕ МЕЖФАЗНОЙ АДГЕЗИИ СЛОЯ МУНТ ПОСЛЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Князев Егор Владимирович* к.т.н., н.с., Омского научного центра СО РАН, Россия, г. Омск	Egor Knyazev* PhD, Researcher, Omsk Scientific Centre of the SB RAS, Omsk, Russia
Корусенко Петр Михайлович к.ф.-м.н., с.н.с., Санкт-Петербургского университета, Россия, г. Санкт-Петербург	Petr Korusenko PhD, Senior Researcher, St. Petersburg University, St. Petersburg, Russia
Макушенко Роман Владимирович инженер, Омского научного центра СО РАН, Россия, г. Омск	Roman Makushenko engineer, Omsk Scientific Center of the SB RAS, Omsk, Russia
Поворознюк Сергей Николаевич к.т.н., с.н.с., Омского научного центра СО РАН, Россия, г. Омск	Sergey Povoroznyuk PhD, Senior Researcher, Omsk Scientific Center of the SB RAS, Omsk, Russia
Ивлев Константин Евгеньевич м.н.с., Омского научного центра СО РАН, Россия, г. Омск	Konstantin Ivlev Junior Researcher, Omsk Scientific Center of the SB RAS, Omsk, Russia
Соколов Денис Витальевич к.ф.-м.н., н.с., Омского научного центра СО РАН, Россия, г. Омск	Denis Sokolov PhD, Researcher, Omsk Scientific Center of the SB RAS, Omsk, Russia
Виноградов Александр Степанович д.ф.-м.н., профессор, г.н.с., Санкт-Петербургского университета, Россия, г. Санкт-Петербург	Alexander Vinogradov DSc(Phys.-Math.), Full Professor, Chief Researcher, St. Petersburg University, St. Petersburg, Russia
Петрова Ольга Викторовна к.ф.-м.н., н.с., Санкт-Петербургского университета, Россия, г. Санкт-Петербург	Olga Petrova PhD, Researcher, St. Petersburg University, St. Petersburg, Russia
*Автор-корреспондент (участник): E-mail: knyazevyegor@mail.ru	*Corresponding (participant) author: E-mail: knyazevyegor@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Предложен новый метод повышения межфазной адгезии на границе многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) – титановая подложка, основанный на воздействии непрерывного пучка ионов гелия на предварительно нанесенный слой МУНТ из аэрозоля. Показано, что наилучшая адгезия наблюдается

для образца, облученного при 20 кэВ и 20 минутах. Такой подход позволяет исключить дополнительное применение связующих при использовании материала в электрохимических приложениях.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ); модифицирование; облучение ионным пучком; ионы гелия; межфазная адгезия.

В настоящее время весьма активно развивается отрасль химических источников тока (литий–ионных аккумуляторов и суперконденсаторов) [1]. Применение в качестве материала для электродов суперконденсаторов нанокomпозитных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и электропроводящих полимеров, позволяет повысить емкостные характеристики суперконденсатора как за счет развитой поверхности МУНТ, увеличивающей емкость двойного электрического слоя, так и за счет вклада электропроводящего полимера, обеспечивающего существенный вклад в псевдоемкость [2]. Одной из важных проблем для практического применения данного класса материалов является слабая адгезия МУНТ к токосъемной подложке, что приводит к удалению электродного материала при формировании композита.

В работе предложен новый метод повышения межфазной адгезии МУНТ/Ti, основанный на воздействии непрерывного пучка ионов гелия на предварительно нанесенный слой МУНТ из аэрозоля.

В качестве углеродных нанотрубок использовались коммерческие трубки «МУНТ–2» [3], синтезированные методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition – CVD). Для проведения радиационных обработок подготавливались слои МУНТ на титановой подложке методом аэрозольного распыления суспензии нанотрубок. Толщина слоя МУНТ составляла ~ 1 мкм. Ионно–пучковая обработка слоя МУНТ осуществлялась ионами гелия со средней энергией 20 кэВ и различной длительностью: 10, 20 и 30 мин.

Исследование морфологии слоя МУНТ были проведены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM 6610–LV. Данные СЭМ свидетель-

ствуют о наличии достаточно разреженного слоя нанотрубок до облучения на подложке (рис. 1, а): нанотрубки в слое располагаются преимущественно параллельно подложке, образуют множество пересечений и накладываются друг на друга. Слой МУНТ полностью покрывает подложку. При этом для всех режимов облучения морфология слоя МУНТ меняется незначительно. Тем не менее, наблюдается некоторое увеличение пористости слоя за счет образования пустот между нанотрубками размерами $\sim 1 \mu\text{m}$ (рис. 1, б). Образование пустот, вероятно, связано с разрушением нанотрубок под действием ионного пучка.

Оценка изменения адгезии пленки МУНТ к титановой подложке проводилась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) MFP-3D (Asylum Research) в контактном режиме путем поэтапного увеличения силы взаимодействия зонда с поверхностью слоя МУНТ до отделения пленки от подложки. Нагрузка, при которой происходил отрыв пленки МУНТ от подложки, фиксировалась и принималась за величину адгезии пленки МУНТ. Полученные значения адгезии усреднялись, результаты представлены на рис. 2.

Как видно из диаграммы, после ионной обработки наблюдается существенный рост силы адгезии пленки МУНТ к подложке. Наилучший результат наблюдается при облучении в течение 20 минут.

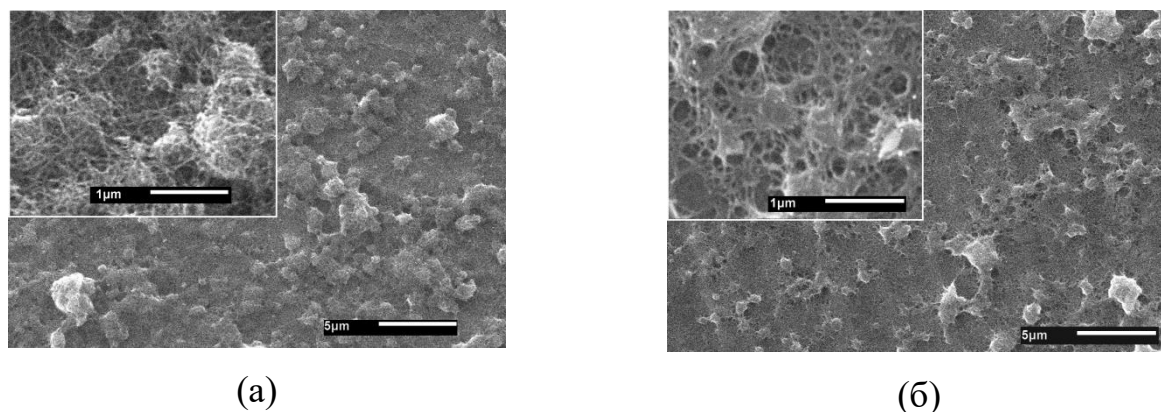


Рис. 1. СЭМ изображение тонкого слоя МУНТ на титановой подложке: (а) – исходные МУНТ; (б) – после 30 минут облучения.

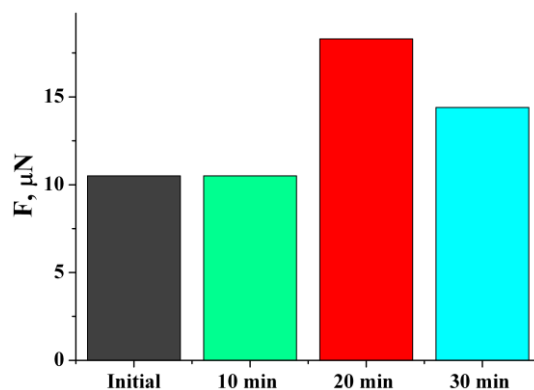


Рис. 2. Диаграмма значений силы адгезии пленки МУНТ до и после обработок.

Проведенные в работе исследования показали, что обработка пленки МУНТ потоком ионов гелия способна существенно увеличить межфазную адгезию на границе раздела «МУНТ – титановая подложка». Полученный результат может быть использован при разработке новых электродов суперконденсаторов с повышенными энергетическими характеристиками на основе электропроводящих полимеров и углеродных нанотрубок.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ №21–72–10029.

Список используемых источников

1. Микропористые полимерные пленки как сепараторы для литий–ионных аккумуляторов / М.Е. Компан, В.Г. Малышкин, В.П. Кузнецов, В.А. Кривченко // ПЖТФ. – 2017. – Т. 43. – № 8. – С.80–87.
2. Preparation and Characterization of a Poly[Ni(salen)]/Multiwalled Carbon Nanotube Composite by in Situ Electropolymerization as a Capacitive Material / F. Gao, J. Li, F. Kang, Y. Zhang, X. Wang, F. Ye, J. Yang // The Journal of Physical Chemistry C, 2011, Vol. 115, pp. 11822–11829.
3. Towards the optimization of carbon nanotube properties via in situ and ex situ studies of the growth mechanism / D.V. Krasnikov, A.N. Shmakov, V.L. Kuznetsov, A.V. Ishchenko // Journal of Structural Chemistry, 2016. Vol. 57, pp. 1436–1443.

CHANGES IN INTERFACE ADHESION OF THE MWCNT LAYER AFTER ION IRRADIATION

ABSTRACT

A new method for increasing interfacial adhesion at the interface between multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and a titanium substrate has been proposed. It is shown that the best adhesion is observed for the sample irradiated at 20 keV and 20 minutes. This approach makes it possible to exclude the additional use of binders when using the material in electrochemical applications. The study was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 21-72-10029).

Keywords: multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs); modification; ion beam irradiation; helium ions; interfacial adhesion.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ (ГРАФЕНОВЫХ) КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

*Мележик Александр Васильевич**

к.х.н., с.н.с.,

Ткачев Алексей Григорьевич

д.т.н., профессор,

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: newcarbon@yandex.ru

*Alexandr Melezhik**

PhD, Senior Researcher,

Aleksey Tkachev

DSc(Eng.), Professor,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: newcarbon@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Разработаны методы синтеза углеродных (графеновых) квантовых точек (УКТ), включающие дробление крупных углеродных структур («сверху вниз»), или синтез путем карбонизации органических молекул («снизу вверх»). Метод «сверху вниз» включает окислительно–щелочную обработку углеродных материалов (графита, кокса). Метод «снизу вверх» включает конденсацию молекул гексаметилентетрамина в среде безводной серной кислоты. Разработанные нами методы оригинальные и допускают масштабирование. В зависимости от условий синтеза, получаются УКТ со средним размером в диапазоне 5 – 50 нм.

Ключевые слова: квантовые точки; оксид графена; кокс; композиционные материалы.

Углеродные (графеновые) квантовые точки (УКТ) – это наноразмерные углеродные частицы, в которых область делокализации электронов ограничена размером частицы. Четкого разграничения по размерам нет. Обычно под УКТ понимают частицы размером 2 – 20 нм, хотя иногда квантовыми точками называют и частицы до 50 нм. Для УКТ характерна флуоресценция при УФ–возбуждении, причем, чем меньше размер частицы, тем короче длина волны излучения (от красной до синей). В ряду графит, алмаз–графен–углеродные нанотрубки–УКТ последние можно считать условно 0–мерными. В какой–то

мере УКТ можно считать аналогами фуллеренов, однако структура и размер УКТ значительно варьируются. Чаще всего УКТ имеют присоединенные к их поверхности функциональные группы, например, кислородные, азотные, и другие – в зависимости от метода и условий синтеза. Наличие этих реакционноспособных групп позволяет проводить вторичную функционализацию.

Спектр применения УКТ, вероятно, шире, чем у традиционных углеродных наночастиц (графена, нанотрубок, фуллеренов, наноалмазов). Судя по многочисленным публикациям, возможные применения УКТ следующие:

трассирующие вещества в нефтедобыче; уникальные маркировочные метки для различных продуктов (топлив, масел, красок, и др.); присадки в моторные масла; подавление отложения парафинов в трубопроводах при перекачке нефти; эффективные компоненты для повышения механических, термических свойств полимеров, повышения УФ– и радиационной стойкости, трещиностойкости, морозостойкости, износостойкости; экспресс–анализ состояния деталей летательных аппаратов с помощью покрытий, содержащих УКТ; флуоресцентные метки в биологических исследованиях; многоцветная био–визуализация; интроскопия; транспортные наночастицы для доставки биологически активных молекул, лекарств; фототермическая терапия; адресная доставка лекарственных препаратов; диагностика и лечение онкологии; дисплеи; детекторы электромагнитного излучения (в том числе в ТГц диапазоне); светодиоды; сенсоры для различных анализаторов в жидкой и газовой фазе; преобразователи солнечной энергии; нанокompозиты с неорганическими частицами; неорганические композиционные материалы; спейсеры (разделители) графеновых слоев в нанокompозитах на основе графена и перфорированного графена; полимерные композиционные материалы; компоненты антикоррозионных покрытий; диспергаторы для других наноматериалов (нанотрубок, графена); катализаторы и носители катализаторов, в том числе горения твердых ракетных топлив, электрокатализаторы для топливных элементов; электродные материалы для суперконденсаторов, литиевых аккумуляторов и других источников тока.

Методы синтеза УКТ разделяют на две группы, «сверху вниз» и «снизу вверх». Первая группа методов включает дробление крупных углеродных структур, обычно химическими методами, например, в условиях окисления. Вторая группа методов включает карбонизацию органических молекул, например, лимонной кислоты, глюкозы, обычно в условиях гидротермального синтеза. Часто при этом в реакционную смесь добавляют вещества, содержащие азот, серу, бор, фосфор, придающие получаемым УКТ ту или иную функциональность. Мы разработали оригинальные методы получения УКТ из графита или кокса, включающие окислительно-щелочную обработку указанного сырья. В результате получены УКТ, содержащие кислородные функциональные группы, средний размер которых, в зависимости от условий синтеза, составляет от 5 до 50 нм. Для примера, на рис. 1 показаны распределения частиц по размерам в водном или водно-аммиачном растворах, полученные с помощью прибора Nicomp 380 ZLS. Размер получаемых УКТ зависит от температуры и времени окисления и щелочной обработки. УКТ хорошо растворимы в воде, водном аммиаке, N-метилпирролидоне, хуже в изопропаноле и ацетоне. Флуоресценция этих УКТ при УФ-подсветке (365 нм) зеленая, желтая или белая. На рис. 2 показаны спектры флуоресценции растворов УКТ из оксида графена и из кокса.

Другим подходом к синтезу УКТ является карбонизация органических молекул. Мы обнаружили, что при конденсации гексаметилентетрамина (ГМТА) в среде безводной серной кислоты образуются наночастицы со средним размером около 5 нм, проявляющие голубую флуоресценцию при УФ-подсветке. Вещество содержит азот, вероятно, в виде аминогрупп, и хорошо растворяется в воде при слабокислом pH.

На рис. 3 показаны ПЭМ-изображения УКТ, полученных из оксида графена и из ГМТА. На обоих изображениях видна графеновая структура. Из оксида графена понятно, но как графеновая структура получается при конденсации молекул ГМТА в серной кислоте, можно только предполагать. Ранее такой процесс не был известен. Предположительно, процесс конденсации протекает с

участием карбеновых частиц, образующихся из молекул ГМТА в сильноокислой среде.

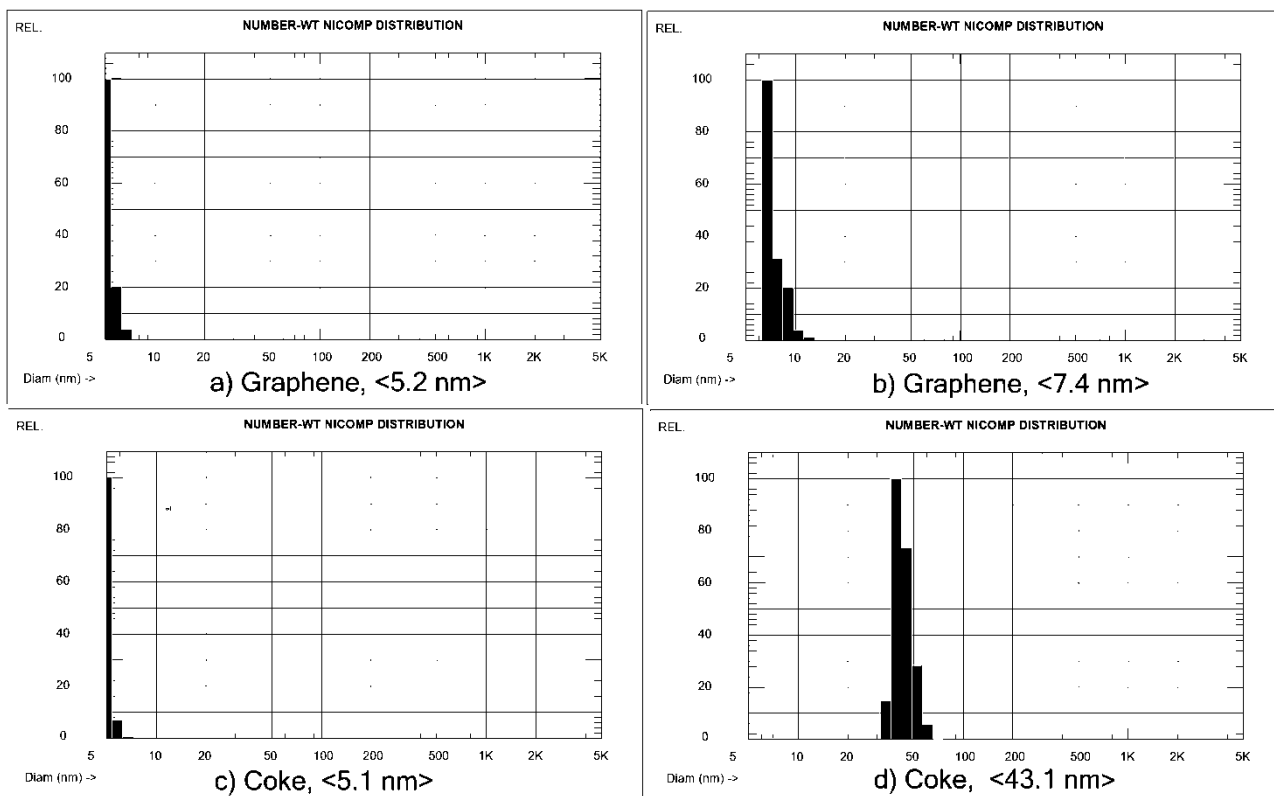


Рис. 1. Распределения частиц по размерам, <средние размеры>: а), б) – УКТ, полученные из оксида графена; с), д) – УКТ, полученные из кокса.

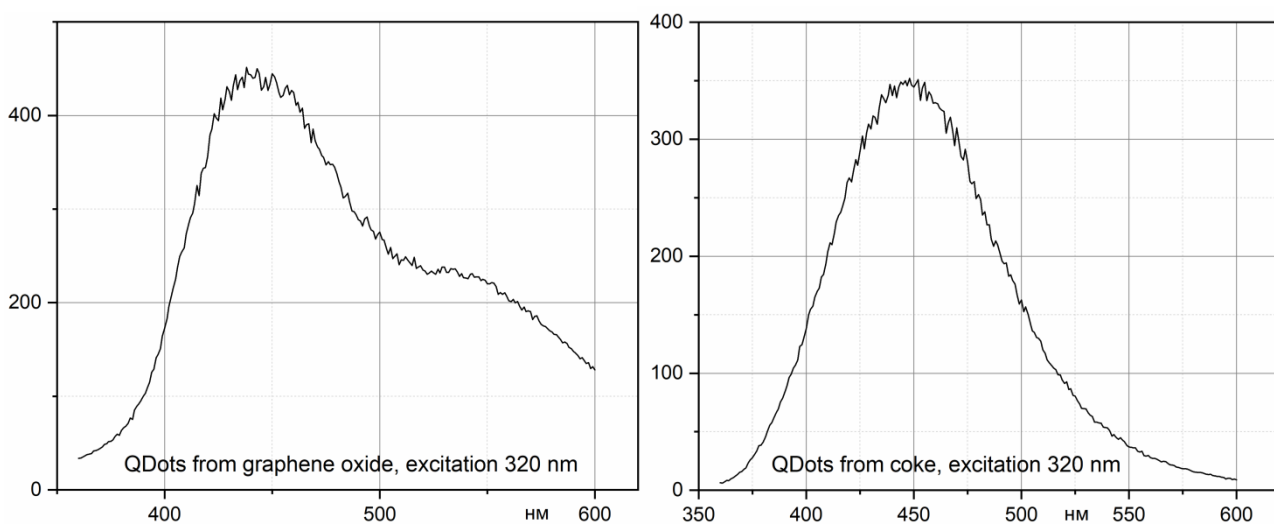


Рис. 2. Спектры флуоресценции УКТ, полученных из оксида графена и кокса.

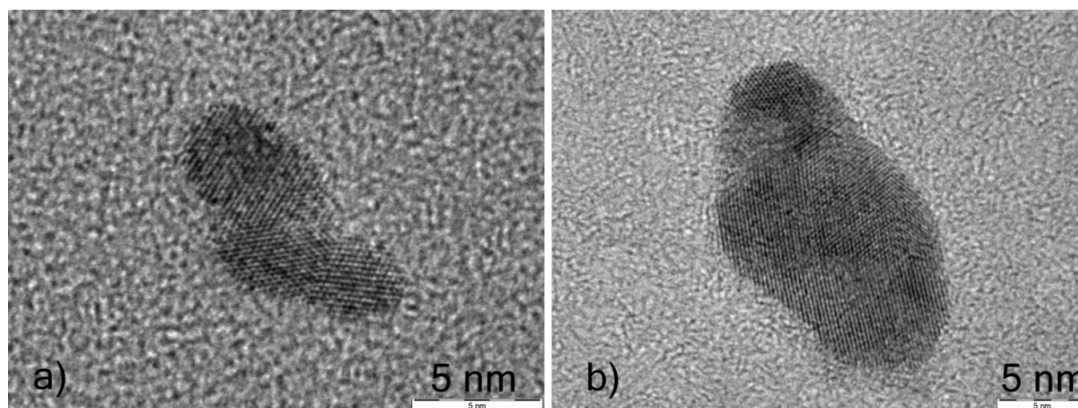


Рис. 3. ПЭМ–изображения УКТ, полученных из оксида графена (а) и из ГМТА (b).

Мы обнаружили, что введение 0,2 – 0,25 % УКТ, полученных из кокса, в эпоксидную композицию (отвердитель триэтаноламинтитанат) приводит к повышению прочности на разрыв на 63 – 80 %. Предположительно, эффект увеличения прочности достигается за счет адсорбции отвердителя на УКТ и их обрастания слоем радиально ориентированных макромолекул эпоксидного полимера, который занимает значительную долю всего объема полимера:

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CARBON (GRAPHENE) QUANTUM DOTS

ABSTRACT

Methods have been developed for the synthesis of carbon (graphene) quantum dots (CQDs), including the crushing of large carbon structures ("top down"), or synthesis by carbonization of organic molecules ("bottom up"). The top–down method includes the oxidation–alkaline treatment of carbon materials (graphite, coke). The bottom–up method involves the condensation of hexamethylenetetramine molecules in an anhydrous sulfuric acid medium. The methods developed by us are original and allow scaling. Depending on the synthesis conditions, CQDs are obtained with average size in the range of 5 – 50 nm.

Keywords: quantum dots; graphene oxide; coke; composite materials.

К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АКТИВАЦИИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

Михайлов Роман Васильевич*

магистрант,
Тамбовский государственный технический
университет
Россия, г. Тамбов

Перов Дмитрий Александрович

магистрант,
Тамбовский государственный технический
университет,
Россия, г. Тамбов

Коробов Никита Николаевич

магистрант,
Тамбовский государственный технический
университет,
Россия, г. Тамбов

Шубин Игорь Николаевич

к.т.н., доцент,
Тамбовский государственный технический
университет,
Россия, г. Тамбов

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: romester1@mail.ru

Roman Mihaylov*

Master's student
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Dmitriy Perov

Master's student
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Nikita Korobov

Master's student
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Igor Shubin

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

*Corresponding (participant) author:
E–mail: romester1@mail.ru

АННОТАЦИЯ

На основе проведенных исследований предложены конструктивные решения, направленные на повышения эффективности реализации процесса высокотемпературной активации углеродного материала с помощью двух активаторов во вращающемся реакторе активации.

Ключевые слова: высокопористый углеродный материал; реактор; активация.

Высокопористые углеродные материалы относятся к наиболее перспективным современным материалам, нашедшим широкое применение в качестве носителей различных сред, а также сорбентов во многих отраслях промышлен-

ности – химической, строительной, фармацевтической и т.д. Эти материалы обладают большой удельной поверхностью, значительной пористостью в наноразмерном диапазоне пор, химической инертностью и стабильностью, что делает их востребованными и актуальными [1].

Одним из способов получения данных материалов является процесс высокотемпературной активации исходного углеродного сырья щелочами, кислотами, паром или их комбинированным воздействием. Особенностью технологии с комбинированным воздействием активаторов (щелочь + водяной пар) является обеспечение максимально большой поверхности контакта фаз, так называемого «зеркала контакта» реакционной смеси и парогазовой среды внутри реактора активации [2 – 4].

Авторами на основе теоретических исследований и результатов проведенных экспериментов была предложена конструкция реактора активации обладающего целым рядом конструктивных особенностей, учитывающих особенности протекающего процесса высокотемпературной активации, к которым можно отнести:

- корпус реактора имеет возможность осевого вращения и изменения угла наклона в некотором диапазоне, который был установлен экспериментально исходя из физико–механических характеристик активируемых материалов;

- на внутренней поверхности корпуса имеются винтовые продольные витки, причем их высота от задней стенки к краю реактора плавно уменьшается в два раза;

- на витках расположены поперечные лопатки по высоте и толщине равные витку, с шагом равным ширине двух витков.

Возможность наклона корпуса реактора, его вращения и наличие витков обеспечивают:

- смешивание и перетекание тонкодисперсной сыпучей реакционной массы, а также максимально возможную поверхность контакта с паровоздушной средой;

- закрутка витков обеспечивает перемешивание и реактивное перемещение тонкодисперсной сыпучей реакционной массы от задней стенки реактора по направлению к крышке (по принципу шнекового питателя или смесителя);
- поперечные лопатки, расположенные на витках, обеспечивают интенсивный захват и перемещение хорошо текучих тонкодисперсных или жидких реакционных материалов от задней стенки реактора по направлению к крышке (по принципу шнекового питателя или смесителя);
- изменение высоты витка обеспечивает уменьшение осевой составляющей движения реакционной массы при увеличении радиальной, тем самым увеличивая эффективную площадь контакта обрабатываемого материала и стабилизирующее его положение в начале и конце синтеза, преимущественно в верхней части реактора, что удобно для загрузки исходных компонентов и выгрузки готового активированного материала (рис. 1, 2).

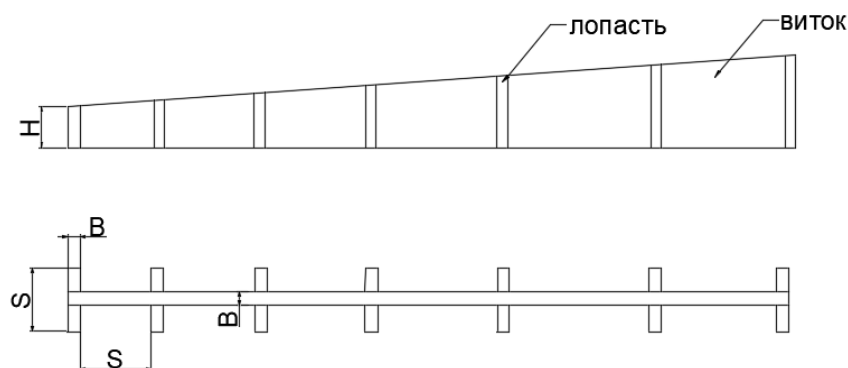


Рис.1. Геометрия винтовых витков (условно спрямлены); H – высота витка; B – толщина витка; S – шаг витка.

Таким образом, учет особенностей протекания процесса высокотемпературной активации углеродного материала с использованием двух активаторов, позволил предложить конструктивные решения, обеспечивающие максимальное контактирование реакционной смеси с газообразной средой, что повысило эффективность реализации данного процесса.

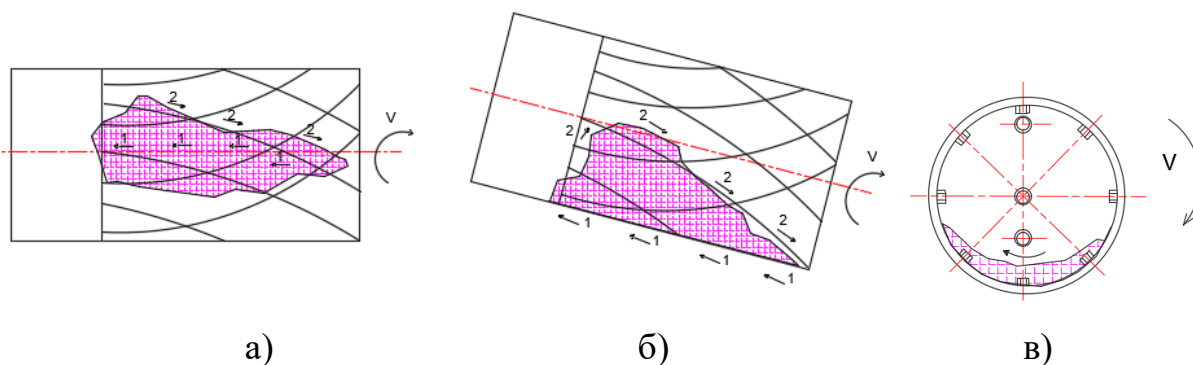


Рис. 2. Схематичное расположение движущегося потока материала; а – вид сверху, б – вид сбоку, в – вид спереди; 1 – направление движения потока за счет продольных витков; 2 – направление движения потока под действием силы тяжести.

Список используемых источников

1. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов // Н.: Институт катализа СО РАН, 1995. 518 с.
2. Features of implementation options for the process of high-temperature activation of carbon material / I.N. Shubin, A.A. Popova // Journal of Advanced Materials and Technologies, 2023, Vol. 8, no. 1, pp. 041–048.
3. Исследование процесса высокотемпературной щелочной активации углеродного материала с дополнительным воздействием водяным паром / А.А. Попова, И.Н. Шубин // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2022. – Т. 28. – № 3. – С. 476–486.
4. Анализ особенностей аппаратурно-технологического оформления процесса высокотемпературной активации углеродного материала / И.Н. Шубин, А.А. Попова // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2023. – № 8. – С. 68–77.

ON THE ISSUE OF INCREASING THE EFFICIENCY OF THE PROCESS OF HIGH TEMPERATURE ACTIVATION OF CARBON MATERIAL

ABSTRACT

Based on the conducted research, design solutions have been proposed aimed at increasing the efficiency of the process of high-temperature activation of carbon material using two activators in a rotating activation reactor.

Keywords: highly porous carbon material; reactor; activation.

ОПЫТНО–ПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СВЕРХДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: НЕПРЕРЫВНЫЙ РОСТ ЖГУТОВ КИЛОМЕТРОВОЙ ДЛИНЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Мордкович Владимир Зальманович*

*Заместитель директора по научной работе,
Казеннов Никита Владимирович
с.н.с.,*

Митберг Эдуард Борисович

*Заведующий лабораторией,
Караева Аида Разимовна
Заведующий лабораторией,*

Государственный Научный Центр

Российской Федерации,

Технологический Институт Сверхтвёрдых

и Новых Углеродных Материалов,

Россия, Москва, Троицк

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: mordkovich@tisnum.ru

Vladimir Mordkovich*

Deputy Director for Scientific Work,

Nikita Kazennov

Senior Researcher,

Edward Mitberg

Head of Laboratory,

Aida Karaeva

Head of Laboratory,

State Scientific Center

of the Russian Federation,

Technological Institute of Superhard

and New Carbon Materials, Russia,

Moscow, Troitsk, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: mordkovich@tisnum.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе представлен метод непрерывного роста сверхдлинных двухстенных углеродных нанотрубок каталитическим разложением углеродсодержащих прекурсоров при температурах 1100 – 1200 °С. Полученный уникальный материал можно использовать в самых разных сферах: от микроэлектроники до сверхпрочного композитного материала на основе полимеров.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; синтез; опытная установка; непрерывный рост

Основы метода непрерывного роста сверхдлинных двухстенных углеродных нанотрубок каталитическим разложением углеродсодержащих прекурсоров при температурах 1100 – 1200 °С были опубликованы ранее [1]. В результате исследований и разработок масштабированного метода реализована опытно–промышленная установка мощностью до 50 кг/год. Реактор оснащен оригинальным устройством для намотки углеродного продукта одновременно на 4

вращающихся барабана, что позволяет производить катушки с общей длиной жгута до 15 километров, диаметр катушки при этом достигает 25 см.

Полученный уникальный материал можно использовать в самых разных сферах: от микроэлектроники до сверхпрочного композитного материала на основе полимеров. Разработаны и масштабированы также технологии получения промежуточных продуктов из углеродных катушек: нити, катаной высокоэлектропроводной ленты, бумаги, устойчивых дисперсий в различных средах. Получены предварительные результаты испытаний нового материала, как компонента различных электрохимических технологий и композиционных материалов. Прогнозы об увеличении в ближайшие годы производства нанотрубок и, как следствие, снижение цен на данную продукцию, расширит сферы применения нанотрубок и увеличит потребительский спрос на рынке.

Список используемых источников

1. Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools / V.Z. Mordkovich, N.V. Kazennov, V.S. Ermolaev, E.A. Zhukova, A.R. Karaeva // *Diamond and Related Materials*, 2018, Vol. 83 pp. 15–20.

SCALED-UP PILOT TECHNOLOGY FOR ULTRA-LONG CARBON NANOTUBES: CONTINUOUS GROWTH INTO KILOMETER-LONG THREADS AND PROSPECTIVE APPLICATIONS

ABSTRACT

This paper presents a method for the continuous growth of ultra-long double-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of carbon-containing precursors at temperatures of 1100 – 1200 °C. The resulting unique material can be used in a variety of fields: from microelectronics to heavy-duty composite material based on polymers.

Keywords: carbon nanotubes; synthesis; pilot plant; continuous growth.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР V₂O₅/Si

Небогатикова Надежда Александровна*

к.ф.-м.н., с.н.с.,
ИФП СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

Антонова Ирина Вениаминовна

д.ф.-м.н., в.н.с.,
ИФП СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

Селезнев Владимир Александрович

к.ф.-м.н., заведующий лабораторией,
ИФП СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

*Автор-корреспондент:

E-mail: nadonebo@gmail.com

Nadezhda Nebogatikova*

PhD, Senior Researcher,
ISP SB RAS,

Novosibirsk, Russia

Irina Antonova

DSc(Phys.-Math.), Leading Researcher,
ISP SB RAS,

Novosibirsk, Russia

Vladimir Seleznev

PhD, Head of the Laboratory,
ISP SB RAS,

Novosibirsk, Russia

*Corresponding author:

E-mail: nadonebo@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе были исследованы ALD-пленки V₂O₅/Si, демонстрирующие эффект резистивного переключения. Был исследован набор пленок с эффективной толщиной 1.0 – 10.0 нм, определяемой *in-situ* в процессе роста при помощи эллипсометрии. Показано, что пленки с толщиной 1.0 – 3.6 нм демонстрируют резистивные переключения с соотношением $I_{on}/I_{off} \sim 1 - 3$ порядка. При толщине пленки более 5.0 нм резистивные переключения практически исчезают. Показано, что в условиях изохронного отжига в диапазоне температур от 200 до 350 °С электрические свойства остаются стабильными до T 300 °С.

Ключевые слова: пленки V₂O₅; ALD рост; электрические свойства.

В последние годы среди новых функциональных, слоистых и перспективных для нанoeлектроники материалов исследователями достаточно активно исследуется V₂O₅. Ранее нами было показано, что композитный материал на основе химически синтезированных наночастиц V₂O₅ и суспензии частично фторированного графена FG демонстрирует эффект резистивных переключений. Для напечатанных структур с толщиной пленки V₂O₅/FG 20 – 50 нм наблюдалось уникально высокое соотношение токов $I_{on}/I_{off} \sim 10^6 - 10^9$ [1].

Метод ALD представляет интерес с точки зрения формирования сплошных и однородных пленок на различных подложках с атомно-контролируемым разрешением по толщине [2]. В настоящей работе были получены и исследованы пленки V_2O_5 , выращенные на подложках Si методом атомно-слоевого осаждения (ALD). Целью настоящей работы был поиск оптимальных условий роста для слоев V_2O_5 , демонстрирующих резистивные переключения в диапазоне нескольких порядков.

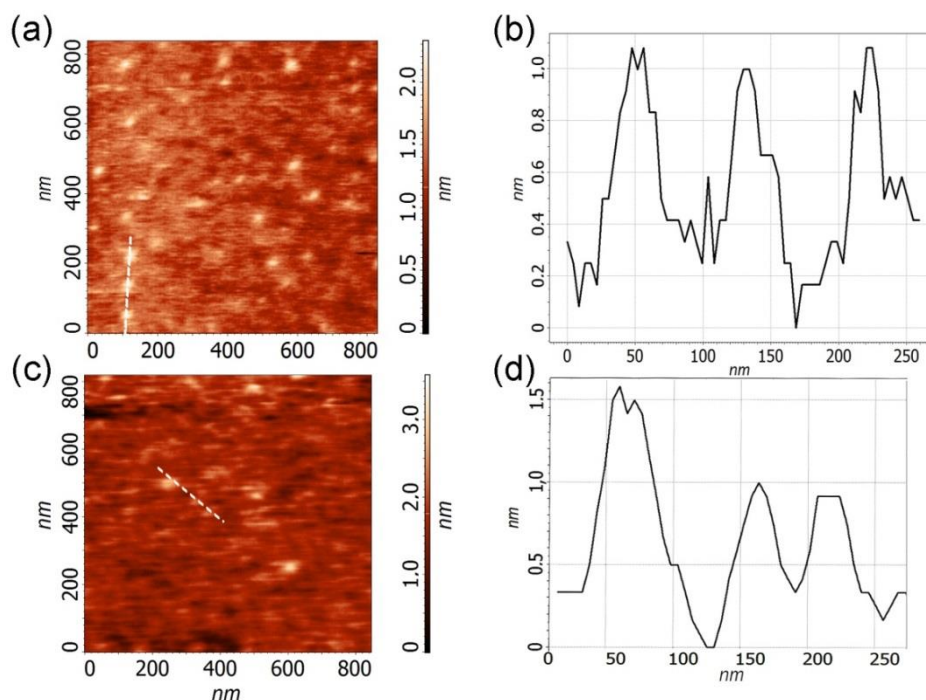


Рис. 1. АСМ-изображение для ALD-выращенных пленок V_2O_5 толщиной (а) 1 нм и (с) 2.1 нм. Профили, показанные на рисунках (b) и (d) сняты вдоль белых пунктирных линий на рисунках (а) и (с), соответственно.

Методом АСМ было показано, что пленки V_2O_5 с эффективной толщиной до 5 нм состоят из отдельных наносторок с латеральными размерами 30 – 40 нм и толщиной 0.5 – 1.5 нм (рис. 1), а при больших толщинах на поверхности подложек формируются сплошные непрерывные пленки. Установлено, что слои, состоящие из отдельных наносторок V_2O_5 , демонстрируют наибольшие резистивные переключения. Наибольшая величина соотношения I_{on}/I_{off} составляла $\sim 1 - 3$ порядка для пленок с толщиной 2.1 нм, а на рис. 2 показаны переключения величиной $\sim 1 - 2$ порядка для пленок толщиной 3.6 нм.

Для исследования термической стабильности наблюдаемого эффекта резистивных переключений была проведена серия отжигов пленки V_2O_5 с толщиной 3.6 нм. Изохронный отжиг производился с шагом $50\text{ }^\circ\text{C}$ в диапазоне температур от 200 до $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 минут. Выбор начальной точки был связан с тем, что пленки были выращены при $T\ 170\text{ }^\circ\text{C}$ и отжиг при более низких температурах был нецелесообразным. После отжига при $T\ 200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ пленки демонстрируют большее отношение I_{on}/I_{off} , чем для исходной пленки, небольшое смещение напряжения переключения в сторону более низкого напряжения и более крутой рост кривой ВАХ (рис. 2). Показано, что отжиг при $T\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к значительному уменьшению резистивного эффекта в связи переходом пленки в проводящее состояние.

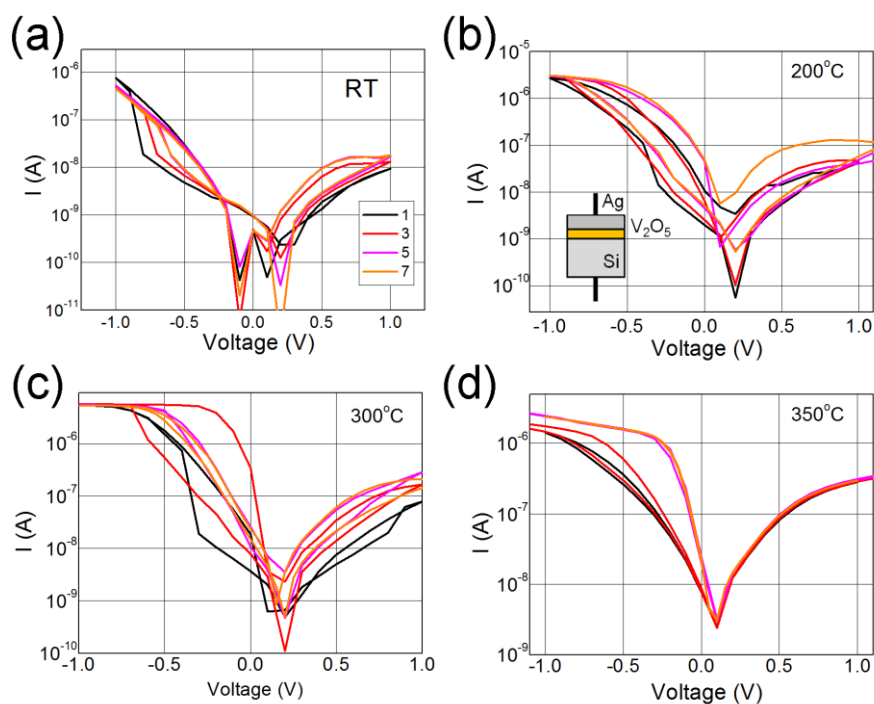


Рис. 2. Вольт–амперные характеристики для ALD–выращенной пленки V_2O_5 с толщиной 3.6 нм, (а) до и после разных этапов изохронного отжига при температурах (б) $200\text{ }^\circ\text{C}$, (с) $300\text{ }^\circ\text{C}$ и (д) $350\text{ }^\circ\text{C}$. Вставка на рисунке (а) – цветное обозначение номера измерений, вставка на рисунке (б) – схематичное изображение вертикальной гетероструктуры $Ag/V_2O_5/Si$, для которой производились измерения.

Основным результатом проведенной работы стала наблюдаемая зависимость величины эффекта резистивных переключений в ALD–выращенных пленках V_2O_5 от их толщины и структуры. Также было показано, что электрические свойства одних из наиболее перспективных пленок с толщиной 3.6 нм и отношением $I_{on}/I_{off} \sim 1 - 2$ порядка остаются стабильными при изохронном отжиге на воздухе до температуры 300 °С включительно. По–видимому, исходно ALD–выращенные пленки V_2O_5 представляют собой смесь фаз, а отжиг приводит к изменению фазового состава и исчезновению переключений.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (22–19–00191).

Список используемых источников

1. Resistive switchings on individual V_2O_5 nanoparticles encapsulated in fluorinated graphene films / A.I. Ivanov, V. Ya. Prinz, I.V. Antonova, A.K. Gutakovskii // Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, Vol. 23, no. 36, pp. 20434–20443.
2. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications / R.W. Johnson, A. Hultqvist, S.F. Bent // Materials Today, 2014, Vol. 17, no. 5, pp. 236–246.

ANNEALING INFLUENCE ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF V₂O₅/Si HETEROSTRUCTURE

ABSTRACT

In this work, V₂O₅/Si ALD-grown films demonstrating the effect of resistive switching were studied. A set of films with an effective thickness of 1.0 – 10.0 nm was studied. It has been shown that films with a thickness of 1.0 – 3.6 nm exhibit memristive switching with an I_{on}/I_{off} ratio of ~ 1 – 3 orders of magnitude. When the film thickness is more than 5.0 nm, memristive switching practically disappears. It has been shown that under isochronous annealing conditions in the temperature range from 200 to 350 °C, the electrical properties remain stable up to T 350°C.

Keywords: V₂O₅films; ALD growth; electrical properties.

ГРАФЕНОПОДОБНЫЙ УГЛЕРОД, ПОЛУЧАЕМЫЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ МЕТОДОМ, И МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Новиков Владимир Прокофьевич*
к.ф.–м.н., заведующий лабораторией,
ГО «Научно–практический центр
Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению»,
Беларусь, г. Минск

Рязанов Игорь Владимирович
к.т.н., с.н.с.,
ГО «Научно–практический центр
Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению»,
Беларусь, г. Минск

Сергеев Кирилл Эдуардович
ведущий инженер,
ГО «Научно–практический центр
Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению»,
Беларусь, г. Минск

Казаченко Виктор Павлович
к.ф.–м.н., в.н.с.,
ГП «Научно–технологический парк
БНТУ «Политехник»,
Беларусь, г. Минск

Ломоносов Владимир Александрович
к.х.н., с.н.с.,
ГО «Научно–практический центр
Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению»,
Беларусь, г. Минск

Васютченко Павел Петрович
м.н.с.,
ГО «Научно–практический центр
Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению»,
Беларусь, г. Минск

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: phaust@list.ru

Vladimir Novikov*
PhD, Head of the Laboratory,
Scientific–Practical Materials Research
Centre of National Academy of Sciences
of Belarus,
Minsk, Belarus

Igor Ryazanov
PhD, Senior Researcher,
Scientific–Practical Materials Research
Centre of National Academy of Sciences
of Belarus,
Minsk, Belarus

Kirill Sergeev
Leading Engineer,
Scientific–Practical Materials Research
Centre of National Academy of Sciences
of Belarus,
Minsk, Belarus

Victor Kazachenko
PhD, Leading Researcher,
Science and Technology Park of
BNTU “Polytechnic”,
Minsk, Belarus

Vladimir Lomonosov
PhD, Senior Researcher,
Scientific–Practical Materials Research
Centre of National Academy of Sciences
of Belarus,
Minsk, Belarus

Pavel Vasyutchenko
Junior Researcher,
Scientific–Practical Materials Research
Centre of National Academy of Sciences
of Belarus,
Minsk, Belarus

*Corresponding (participant) author:
E–mail: phaust@list.ru

АННОТАЦИЯ

В работе описывается получение графеноподобного углерода низкотемпературным методом, включающим синтез соединения внедрения аммиакатов

щелочных металлов в графите и их последующее разрушение. Также описывается синтез реструктурированного графита на базе прекурсора, получаемого данным низкотемпературным методом. Показана возможность формирования композитов и легирования реструктурированного графита.

Ключевые слова: графеноподобный углерод; реструктурированный графит; композиты.

Разработанный низкотемпературный метод синтеза графеноподобного углерода представляет собой двухстадийную методику. На первой стадии осуществляется синтез предшественника, представляющего собой соединение внедрения аммиаката щелочного металла в природный графит. Синтез производится в растворе щелочного металла в жидком аммиаке. Полученное соединение внедрения может быть разрушено путём гидролиза или пиролиза, в ходе которого в межслоевом пространстве графита образуются большие объёмы газов (NH_3 , H_2), приводящие к его эксфолиации с образованием графеноподобного углерода (ГПУ).

С другой стороны, полученный предшественник может быть подвергнут формованию при умеренных температурах (300 – 500 °С), в ходе которого происходит превращение порошка–интеркалята в объёмное твёрдое тело без использования связующего – реструктурированный графит (РГ). В зависимости от условий формования могут получены высокоплотные материалы или низкоплотные пены. Введение дополнительных модификаторов на стадии синтеза предшественника позволяет формировать композиционные материалы на основе РГ либо ГПУ с дополнительной химической функционализацией (рис. 1).

Частицы ГПУ, синтезируемого без введения дополнительных модификаторов и с использованием пиролиза для разрушения предшественника, имеют латеральные размеры, определяющиеся размерами кристаллитов исходного графита, и толщину от нескольких слоёв до нескольких десятков графеновых слоёв (рис. 2). Удельная поверхность при этом составляет от 40 до 80 м²/г в за-

висимости от условий синтеза. ГПУ характеризуется высоким структурным совершенством благодаря синтезу предшественника в восстановительной среде. Содержание кислорода в синтезируемом порошке – на уровне или меньше его содержания в исходном графите.

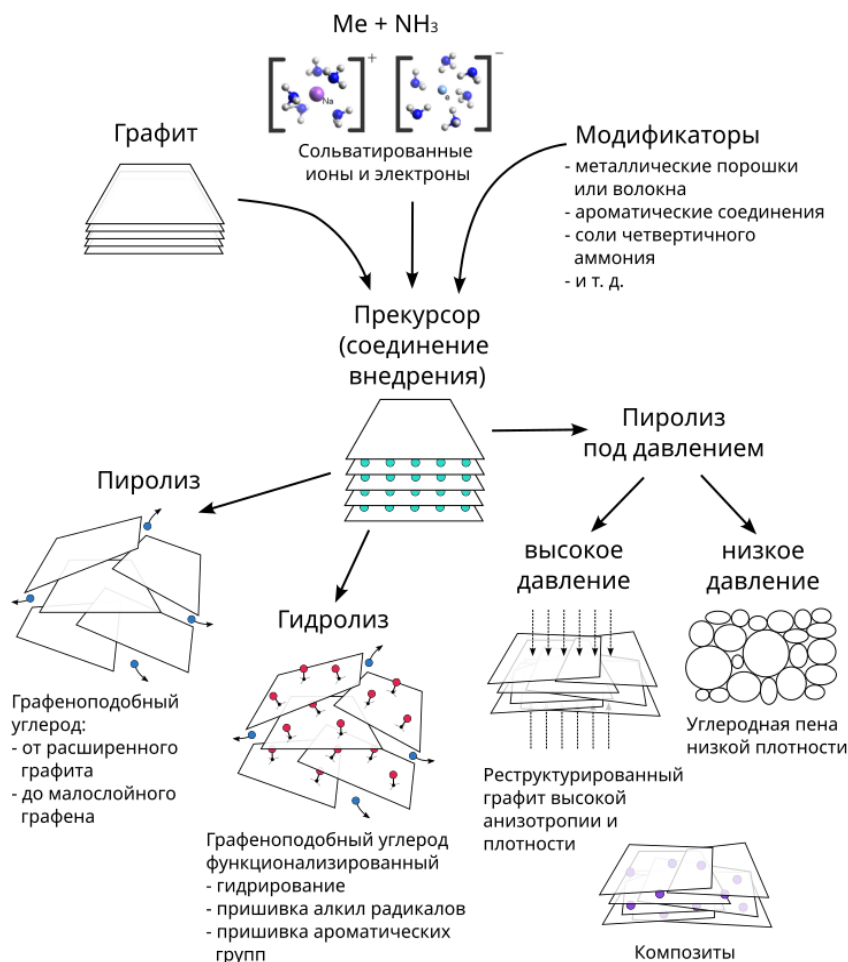


Рис. 1. Схема процессов синтеза графеноподобного углерода и реструктурирования графита.

Высокоплотные образцы РГ (рис. 3) характеризуются высокой анизотропией структуры и свойств. Направление, перпендикулярное направлению прессования, характеризуется высокими значениями теплопроводности, достигающей 500 Вт/(м·К), что выше теплопроводности меди. Для РГ характерно отсутствие чётко выраженных межкристаллитных границ, что лишает эти материалы хрупкости, характерной для спечённых графитов. Методика синтеза позволяет формовать РГ в изделия сложной формы, инкорпорировать в них металличе-

ские пены, формировать их на поверхности металлов и сплавов с высокой адгезией, формовать РГ вокруг металлических изделий, например тепловых трубок. Нами также была показана возможность формирования композитов РГ с металлами и керамикой, допирования РГ неметаллическими элементами, например, бором.

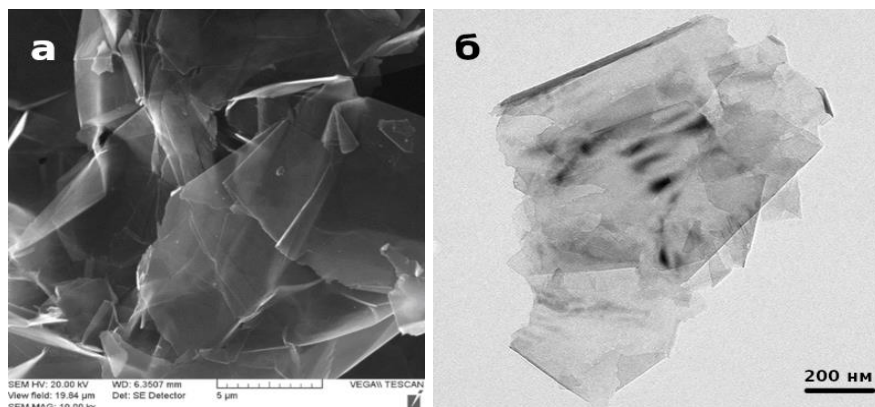


Рис. 2. РЭМ (а) и ТЭМ (б) снимки графеноподобного углерода, получаемого низкотемпературным методом.

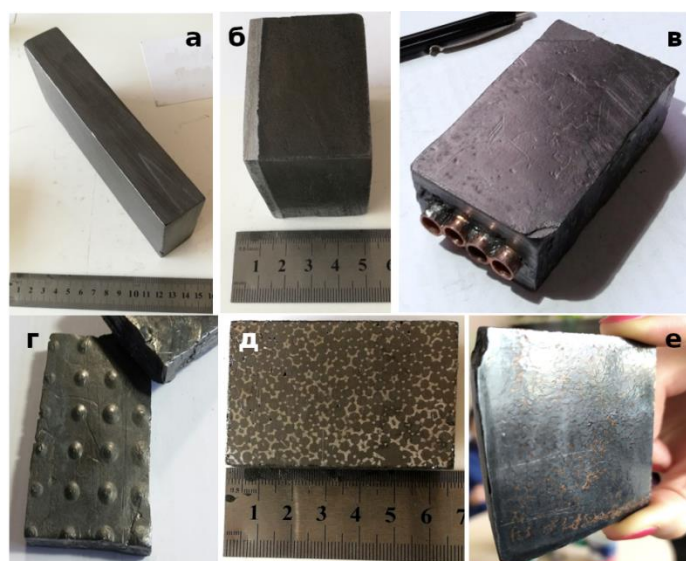


Рис. 3. Образцы реструктурированного графита: а – высокоплотный брусок, б – сопряжение со сталью, в – образец со встроенными медными трубками, г – образец сложной формы, д – композит с никелевой губкой, е – композит с медной губкой.

Разработанная методика синтеза ГПУ может быть использована также и в качестве способа рафинирования менее чистых сортов графита для последующего использования, например, в синтезе анодных материалов металл–ионных аккумуляторов. Наиболее перспективными областями применения РГ являются теплоотводящие элементы высокомошной электроники, токоснимающие элементы в электротехнике, тигли и оснастка для полупроводниковой промышленности, расходоуемые мишени в вакуумно–плазменных технологиях, а также использование в качестве энергоэффективного и дешёвого связующего при спекании графита для производства электродов электрометаллургии.

GRAPHENE–LIKE CARBON SYNTHESIZED BY LOW–TEMPERATURE METHOD AND MATERIALS ON ITS BASE

ABSTRACT

The paper describes the preparation of graphene–like carbon by a low–temperature method involving the synthesis of alkali metal ammonia intercalation compounds in graphite and their subsequent decomposition. The synthesis of restructured graphite based on the precursor obtained by this low–temperature method is also described. The possibility of composite formation and doping of restructured graphite is shown.

Keywords: graphene–like carbon; restructured graphite; composites.

ОБРАЗОВАНИЕ ЛОНСДЕЙЛИТА В АЛМАЗНОМ ПОРОШКЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Овсянников Данила Алексеевич*

к.ф.–м.н., м.н.с.,
ТИСНУМ,

Россия, г. Москва, г. Троицк

Гордеева Татьяна Андреевна

аспирант,
ТИСНУМ,

Россия, г. Москва, г. Троицк

Кульницкий Борис Арнольдович

д.ф.–м.н., профессор,
зав. лабораторией,
ТИСНУМ,

Россия, г. Москва, г. Троицк

Попов Михаил Юрьевич,

д.ф.–м.н., профессор,
зав. лабораторией,
ТИСНУМ,

Россия, г. Москва, г. Троицк

Бланк Владимир Давыдович,

д.ф.–м.н., профессор,
научный руководитель,
ТИСНУМ,

Россия, г. Москва, г. Троицк

Автор–корреспондент (участник):

E–mail: dao@tisnum.ru

Danila Ovsyannikov

PhD, Senior Researcher,
TISNCM,

Moscow, Troitsk, Russia

Tatiana Gordeeva

PhD student,
TISNCM,

Moscow, Troitsk, Russia

Boris Kulnitskiy

DSc(Phys.–Math.), Professor,
Head of Laboratory,
TISNCM,

Moscow, Troitsk, Russia

Mikhail Popov

DSc(Phys.–Math.), Professor,
Head of Laboratory,
TISNCM,

Moscow, Troitsk, Russia

Vladimir Blank

DSc(Phys.–Math.), Professor,
Scientific Supervisor,
TISNCM,

Moscow, Troitsk, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: dao@tisnum.ru

АННОТАЦИЯ

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследовали алмазный порошок с размером частиц порядка 10 нм после обработки в планетарной мельнице в присутствии порошка NaCl. Установлено, что некоторые частицы после обработки имеют структуру лонсдейлита. В то же время фрагменты лонсдейлита встречаются в частицах, содержащих двойники.

Ключевые слова: планетарная мельница; алмаз; лонсдейлит; двойник; графит.

Наличие дефектов в кристаллической решетке влияет не только на механические свойства материала, но и на особенности его зонной структуры. Поэтому структура и свойства материала зависят от условий их деформирования.

В настоящее время популярным методом получения и обработки нанопорошков является обработка в планетарной мельнице, поскольку этот простой метод не требует дорогостоящего оборудования, а также существует возможность обработки большого объема разнообразных материалов. Высокая механическая нагрузка, которую испытывают частицы порошка в процессе измельчения, приводит к структурным изменениям. Целью настоящей работы было исследование структуры алмазного порошка после его обработки в планетарной мельнице в присутствии порошка NaCl. Выбор NaCl был обусловлен необходимостью уменьшить натир от металлических шаров в процессе механообработки. Время обработки составляло 60 мин. в планетарной мельнице Micro Mill PULVERISETTE 7 (FRITSCH, Germany). Особенности обработки в мельнице описаны в [2 – 4]. Электронно-микроскопические исследования проводили на высокоразрешающем приборе JEM-2010.

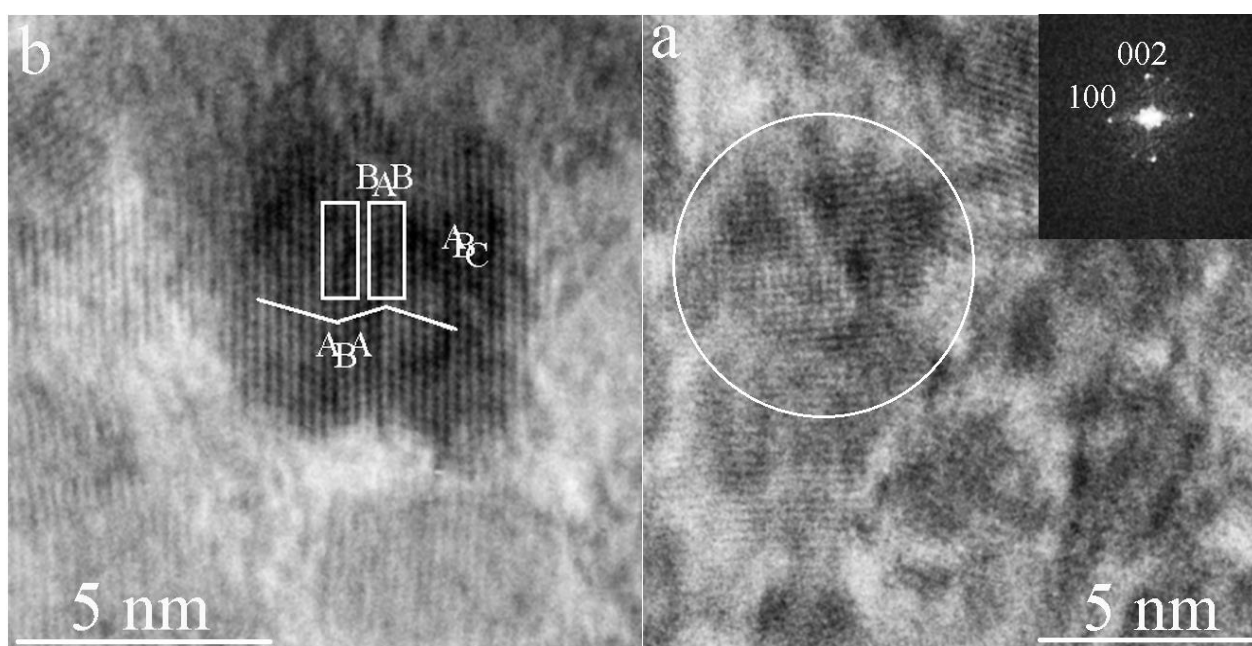


Рис. 1. Частицы со структурой лонсейлита: а) частица со структурой лонсейлита выделена окружностью; на вкладке соответствующее быстрое преобразование Фурье; б) алмазная частица, содержащая двойники по плоскости (111). Прямоугольниками обозначены фрагменты структуры лонсейлита с последовательностью укладки слоев: АВА и ВАВ; Буквами АВС обозначена упаковка алмаза.

Исследования показали, что в большинстве частиц структура алмаза после обработки сохранилась. При этом поверхность частиц часто была покрыта слоями графита. Некоторые частицы содержали фрагменты лонсдейлита. Гексагональный алмаз (лонсдейлит) впервые был синтезирован в лабораторных условиях в 1967 году в условиях высоких давлений и температур [1]. Кристаллическая решетка лонсдейлита – гексагональная с параметрами: $a = 0,252$ нм, $c = 0,412$ нм. Отличие лонсдейлита от алмаза заключается в разной упаковке слоев: АВАВАВ для лонсдейлита и АВСАВС для алмаза.

На рис. 1 показаны два типа частиц со структурой лонсдейлита. На рис. 1, а показана частица со структурой лонсдейлита. На вкладке показано соответствующее быстрое преобразование Фурье. Как видим, угол между рефлексами (002) и (100) равен 90° , как и должно быть для лонсдейлита. На рис. 1, б приведена алмазная частица, содержащая двойники по плоскости (111). Прямоугольниками обозначены фрагменты структуры лонсдейлита с последовательностью укладки слоев: АВА и ВАВ; буквами АВС обозначена упаковка алмаза. Таким образом, образование двойников в алмазе приводит к образованию прослоек лонсдейлита. Двойники в алмазном порошке находили и в [3, 4], где алмазный порошок обрабатывали в присутствии порошка кремния, но частиц со структурой лонсдейлита там обнаружено не было.

Таким образом, было обнаружено что при комнатной температуре пластические деформации в алмазе сопровождаются не только образованием двойников, но и переходом алмаз-лонсдейлит.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-12-00097, <https://rscf.ru/project/20-12-00097/>.

Список используемых источников

1. Hexagonal diamond - A new form of carbon / F. Bundy, J. Kasper // The Journal of Chemical Physics, 1967, Vol. 46, no. 9, pp. 3437-3446.

2. Phase transformations of group IV elements: carbon, silicon, germanium after treatment under cyclic stresses up to 6 Gpa / B.A. Kulnitskiy, T.A. Gordeeva, D.A. Ovsyannikov, M.Yu. Popov, V.D. Blank // ChemChemTech, 2020, Vol. 63, no. 12, pp. 10-15.

3. Twinning formation in nanodiamonds after treatment in a planetary mill: HRTEM studies / T. Gordeeva, B. Kulnitskiy, D. Ovsyannikov, M. Popov, V. Blank // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, Vol. 693, no. 1, 012022.

4. Plastic deformation of diamond by mechanical twinning at temperatures significantly lower than Debye temperature / T. Gordeeva, B. Kulnitskiy, D. Ovsyannikov, M. Popov, V. Blank // Chemical Physics Letters, 2019, Vol. 730, pp. 138–140.

THE LONSDALEITE FORMATION IN DIAMOND POWDER AFTER PROCESSING IN THE PLANETARY MILL

ABSTRACT

Transmission electron microscopy was used to study diamond powder with a particle size of about 10 nm after processing in a ball mill in the presence of NaCl powder. It has been established that some particles after treatment have the structure of lonsdaleite. At the same time, fragments of lonsdaleite are found in particles containing twins.

Keywords: planetary mill; diamond; lonsdaleite; twin; graphite

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСФОЛИАЦИИ ГРАФИТА В СТЕРЖНЕВОЙ БАРАБАННОЙ МЕЛЬНИЦЕ НЕПРЕРЫВНОГО ПРИНЦИПА ДЕЙСТВИЯ

Першин Владимир Федорович*

*д.т.н., профессор,
Тамбовский государственный
технический университет,
Россия, Тамбов*

Альдавуд Саиф Сухаил Юсиф

*аспирант,
Тамбовский государственный
технический университет,
Россия, Тамбов*

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: pershin.home@mail.ru

Vladimir Pershin*

*DSc(Eng.), Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Saif Aldawood

*PhD student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: pershin.home@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В технологической схеме промышленного производства нанопластин графита, процесс начинается с механоактивации и предварительной эксфолиации графита в стержневой барабанной мельнице. Экспериментально установлено, что между стержнями и внутренней поверхностью вращающегося барабана всегда имеется зазор. После прохождения через этот зазор из одной частицы графита с числом графеновых слоев N образуется две частицы, с числом графеновых Δ и $N-\Delta$. В докладе обсуждается модель процесса эксфолиации графита.

Ключевые слова: нанопластины графита; стержневая мельница; эксфолиация

Нанопластины графита, полученные жидкофазной сдвиговой эксфолиацией, находят все более широкое применение при создании конструкционных и функциональных материалов, имеющих повышенные эксплуатационные характеристики. В частности, водные суспензии с нанопластинами, содержащими до 5 – 7 графеновых слоев, повышают прочность бетона на 30 % [1]. Масляные суспензии с нанопластинами, содержащими до 25 графеновых слоев, суще-

ственно повышают трибологические характеристики пластичных смазок [2]. Разработана технологическая схема промышленного производства нанопластин графита и модифицирования ими пластичных смазок [3]. Часть этой схемы может быть использована для производства нанопластин, имеющих определенный диапазон размеров. В этом случае схема содержит три основных узла: механоактивацию и частичную эксфолиацию графита в стержневой барабанной мельнице, окончательную эксфолиацию в каскаде роторных аппаратов с подвижными лопастями, классификацию нанопластин по размерам. Для расчета основных параметров указанных узлов необходимо иметь математические модели реализуемых в них процессов. Поскольку эффективность окончательной эксфолиации графита в роторных аппаратах значительно зависит от размеров нанопластин после обработки в стержневой барабанной мельнице, прежде всего необходимо разработать математическую модель данного процесса. Ранее была предложена математическая модель процесса эксфолиации, в которой предполагалась равная вероятность расслоения одной частицы графита, содержащей N слоев, на две, с числом графеновых слоев от 1 до $N-1$.

Для описания процесса использовался математический аппарат случайных марковских процессов. Учитывая, что число графеновых слоев в частицах графита составляет несколько тысяч, размерности вектора состояния системы, а следовательно, и размерность матрицы переходных вероятностей, были огромны, что затрудняло расчеты по данной модели. Детальное исследование процесса показало, что в зоне контакта стержня, скользящего по внутренней поверхности вращающегося барабана, под стержнем находятся частицы, имеющие число графеновых слоев менее N . Таким образом, между стержнем и обечайкой барабана всегда имеется зазор Δ и при эксфолиации число графеновых слоев не может быть меньше величин Δ или $N-\Delta$. Поскольку рассматривается процесс предварительной эксфолиации, нет необходимости в точном определении слоев частиц, достаточно определить число слоев с точностью ± 50 . Результаты экспериментальных исследований показали, что данная точность не-

существенно влияет на окончательную эксфолиацию в роторных аппаратах. Исходя из этого, предлагается новый механизм эксфолиации графита в стержневой мельнице при следующих допущениях: гранулометрический состав исходного материала, поступающего в стержневую мельницу состоит из фракций, каждая из которых содержит число графеновых слоев, кратное 100; зазор Δ между стержнями и внутренней поверхностью барабана зависит от гранулометрического состава суспензии в текущий момент; в результате расслоения одной частицы графита, содержащей N_i графеновых слоев, образуются две частицы с числом графеновых слоев Δ и $N_i - \Delta$. Для описания процесса использован математический аппарат случайных марковских процессов, дискретных в пространстве и времени.

Реализацию предлагаемой модели рассмотрим на примере. Пусть мы имеем исходную суспензию на основе масла и порошка графита. Определяем гранулометрический состав порошка. Если максимальное число графеновых слоев равно N , то система будет состоять из n фракций. С учетом принятых допущений n равно: $n = N/100$, причем n округляется до целого числа.

Состояние системы описывается вектором состояния $S(j)$

$$S(j) = \{s(1, j), s(2, j), s(3, j), \dots, s(i, j), \dots, s(n, j)\} \quad (1)$$

где $s(i, j)$ – число частиц в ячейке i после перехода j , n – общее число ячеек.

Изменения состояния системы описываются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} S(1) &= S(0) \times P(1) \\ S(2) &= S(1) \times P(2) \\ &\dots\dots\dots \\ S(j) &= S(j - 1) \times P(j) \\ &\dots\dots\dots \\ S(k) &= S(k - 1) \times P(k) \end{aligned} \quad (2)$$

где $P(j)$ – матрица переходных вероятностей на переходе j , k – номер перехода, на котором заканчивается процесс.

Матрица переходных вероятностей имеет ту же размерность, что и вектор, а ее элементы равны вероятностям перехода частиц ключевого компонента из одних ячеек в другие:

$$P(j) = \begin{pmatrix} p_{1,1} & p_{1,2} & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & p_{2,2} & \dots & p_{2,3} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & p_{i,i} & p_{i,i+1} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & p_{k,k} \end{pmatrix} \quad (3)$$

Определяем число частиц в каждой фракции и составляем вектор начального состояния системы. Формируем матрицу переходных вероятностей (3). Первоначальные значения $p_{i,i+1}$ принимаем равным 0,5. Используя выражения (2), определяем состояние системы в процессе эксфолиации. Методом последовательных приближений находим значения $p_{i,i+1}$, при которых расчетные значения максимально близки к экспериментальным.

Сравнение результатов предварительных экспериментов с расчетами показали, что предлагаемая модель может быть использована для описания процесса эксфолиации в стержневой барабанной мельнице непрерывного принципа действия.

Представление исходного материала, поступающего в стержневую мельницу в виде совокупности из фракций, каждая из которых содержит число графеновых слоев, кратное 100, позволило сократить время идентификации параметров и объем расчетов по модели на два порядка.

Список используемых источников

1. Improving functional and environmental performance of Portland cement-based materials by graphene nanostructures / V. Pershin, A. Mashhadani, D. Melekhin, A. Osipov // MATEC Web of Conferences, 2020, Vol. 315, pp. 8.
2. Environmentally friendly technology for the modification of lubricants with graphene nanostructures / Zaman A. A. Alhilo, G. Zhumagalieva, T. Pasko // MATEC Web of Conferences, 2020, Vol. 315.
3. Модифицирование пластичных смазок нанопластинами графита / В.Ф. Першин, С.С.Ю. Альдавуд, А. Альгураби, А. Баити, Х. Салхи // Сборник научных статей по материалам XII Международной научно–практической конференции. Часть 1. Уфа. – 2023. – С. 158–165.

MODELING OF THE PROCESS OF GRAPHITE EXFOLIATION IN A ROD DRUM MILL OF A CONTINUOUS OPERATION PRINCIPLE

ABSTRACT

In the technological scheme for the industrial production of graphite nanoplates, the process begins with mechanical activation and preliminary exfoliation of graphite in a rod drum mill. It has been experimentally established that there is always a gap between the rods and the inner surface of the rotating drum. After passing through this gap, from one graphite particle with the number of graphene layers N is formed into two particles, with the number of graphene layers Δ and $N-\Delta$. The report discusses a model of the graphite exfoliation process.

Keywords: graphite nanoplates; rod mill; exfoliation

ЭФФЕКТ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В НАПРАВЛЕННОЙ ОРИЕНТАЦИИ ЛАККАЗ НА БИОКАТОДАХ

*Шувалова Екатерина Владимировна**
магистрант кафедры Химии
Тульский государственный университет
Россия, г. Тула
*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: kdks1620@gmail.com

*Ekaterina Shuvalova**
Master's student
of the department of Chemistry
Tula State University
Tula, Russia
*Correspondent author (participant):
E–mail: kdks1620@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Перспективным методом для создания биосенсоров и биотопливных элементов является иммобилизация оксидоредуктаз на поверхности электродов. Было проведено исследование электродов, модифицированных многостенными углеродными нанотрубками в отношении доли молекул лакказ *Catenuloplanes japonicus* Ac–875 оптимально ориентированных активным центром. Важным аспектом в увеличении степени прямого переноса электронов от поверхности электрода на активный центр лакказы является субстратподобная модификация углеродных электродов.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ); бактериальная лакказа; амперометрия; биоэлектродокатализ

Модификация электрода углеродными нанотрубками (УНТ) и дальнейшая иммобилизации голубого мультимедного белка – лакказы (КФ 1.10.3.2, *para*-дифенол:кислородоксидоредуктаза) позволяет добиться прямого переноса электронов между электродом, активным центром фермента и кислородом (рис. 1, А). В этом биоэлектродокаталитическом процессе кислород восстанавливается до воды [1]. Наноструктурированные углеродные материалы обеспечивают эффективный перенос электронов и правильную ориентацию лакказ активным центром по отношению к поверхности электрода. Такой способ закрепления лакказы с помощью наноматериалов является весьма многообещающим для создания биокатодов на основе лакказ с использованием многостенных углеродных нанотрубок. В литературе мало сведений о влиянии вида окисленных

нанотрубок на электропроводящие свойства иммобилизованной лакказы на поверхности электрода, поэтому было исследовано несколько лакказных электродов с модификацией разными видами МУНТ.

В работе использовали рекомбинантную двухдоменную бактериальную лакказу *Catenuloplanes japonicus* Ac-875 [2]. Фермент предоставлен для исследований к.б.н. Трубициной Л.И. (Пушинский центр биологических исследований РАН). Для иммобилизации лакказ использовали угольно-пастовые электроды, поверхность которых модифицировали многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), в том числе нафтальными МУНТ. МУНТ (МУНТ_(10 часов окисления) и МУНТ_(окисленные в парах перекиси) серии «Таунит», далее МУНТ_{ок} и МУНТ_{перек}) предоставлены Дьячковой Т.П. (ЦКП «Получение и применение полифункциональных наноматериалов» Тамбовского государственного технического университета). Нафтилированные МУНТ предоставлены для исследования Оськиным П.В. (Тульский государственный университет).

Измерения проводили при помощи электрохимической станции CS Studio («CorrTest Instruments», Ухань, КНР) в двухэлектродной системе с хлорсеребряным электродом сравнения в Na-ацетатном буфере (pH = 5,0). Медиаторный перенос электронов регистрировали в присутствии 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфоновой кислоты) (АБТС) (рис. 1, Б).

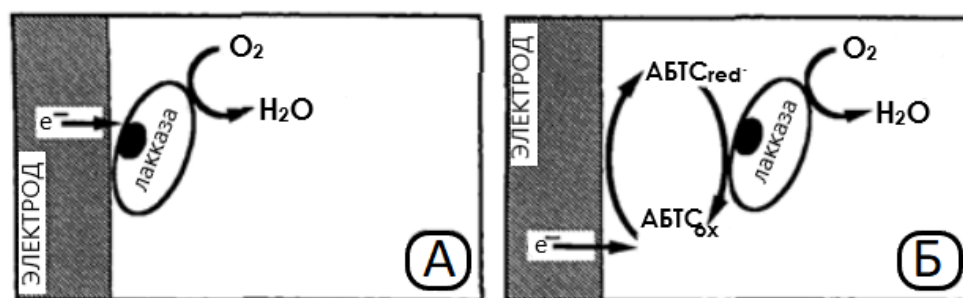


Рис. 1. Электроферментная реакция лакказы: А – медиаторный перенос электронов, Б – прямой перенос электронов.

Долю лакказы, способную к прямому переносу электронов (ППЭ), рассчитывали по формуле:

$$\omega = \frac{I_{\text{ППЭ}}}{I_{\text{ППЭ}} + I_{\text{МПЭ}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где $I_{ППЭ}$ – сила тока прямого переноса электронов, мкА; $I_{МПЭ}$ – сила тока медиаторного переноса электронов, мкА.

На основе полученных результатов проведена сравнительная характеристика систем (табл. 1).

Таблица 1. Сравнительная характеристика систем на основе графитового электрода, модифицированного разными видами МУНТ и бактериальной лакказы Ас–875.

Потенциал, мВ	Средняя доля лакказы, способной к ППЭ		
	УПЭ+МУНТ _{нафтил} +Ас–875	УПЭ+МУНТ _{ок+} Ас–875	УПЭ+МУНТ _{перек+} Ас–875
0	86 %	50 %	35 %
+ 50	92 %	60 %	45 %
+ 100	87 %	71 %	58 %
+ 150	72 %	38 %	29 %
+ 200	80 %	34 %	16 %
+ 250	52 %	22 %	14 %
+ 300	30 %	3 %	4 %

Во всех системах при повышении потенциала наблюдается понижение доли лакказы. Наилучшие результаты в системе с нафтильными нантрубками (на 10 – 30 % больше), в сравнении МУНТ_{ок} и МУНТ_{перек}. Для объяснения ориентации лакказ на поверхности наноструктурирующего материала с помощью программы YASARA Structure было рассчитано распределение электростатического потенциала лакказы Ас–875 методом частичных сумм Эвальда (рис. 2).

Со стороны Т1–центра, который служит акцептором электронов, величина положительного заряда больше, чем с противоположной стороны фермента. Следует отметить, что на поверхности МУНТ_{ок} локализованы карбоксильные группы, а поверхности МУНТ_{перек} характеризуются наличием карбонильных и гидроксильных групп [3]. Доля ППЭ в системах с МУНТ_{ок} несколько выше, чем с МУНТ_{перек}, что согласуется с расчетными данными (рис. 2).

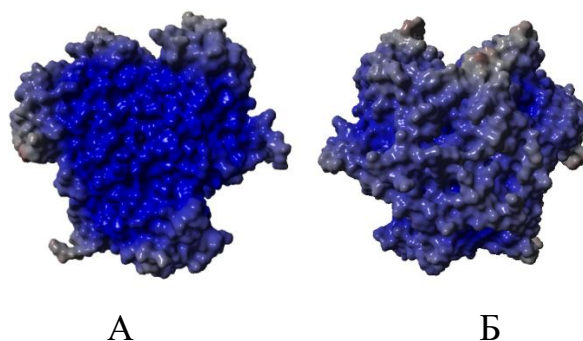


Рис. 2. Распределение электростатического потенциала для лакказы Ac-875 при pH 5 (А – вид со стороны Т1-активного центра, Б – вид с противоположной стороны от которой Т1-активного центра. Синие участки обозначают положительный потенциал, красные – отрицательный).

Нами было высказано предположение, что субстратподобные нафтильные радикалы на поверхности МУНТ будут специфично взаимодействовать с Т1-центром лакказы (рис. 3). Анализируя результаты описанные в табл. 1, можно увидеть, что описанные выше предположения подтверждаются.

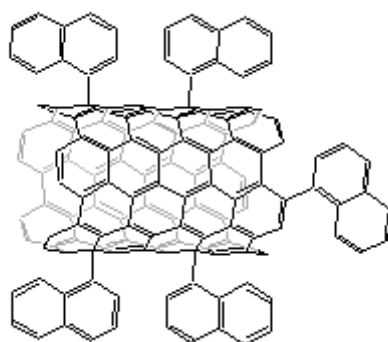


Рис. 3. Нафтильные нанотрубки.

Поверхность МУНТ_{нафтил} в большей части состоит из незаряженных групп, из-за чего является нейтральной. Следует предположить, что из-за незаряженной поверхности электрода абсолютные значения тока невысокие, но благодаря такой модификации доля ППЭ в биоэлектрокаталитическом процессе восстановления кислорода выше по сравнению с использованием окисленных МУНТ.

Список используемых источников

1. Трубицина Л.И. Двухдоменные лакказы бактерий рода *Streptomyces*: клонирование, экспрессия, характеристика ферментов//Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Специальность: 03.01. 04–Биохимия. Пущино, 2017 г.–147 с : дисс. – Ин–т биохимии и физиологии микроорганизмов им. ГК Скрабина РАН, 2017.

2. Expression of thermophilic two–domain laccase from *Catenuloplanes japonicus* in *Escherichia coli* and its activity against triarylmethane and azo dyes / L.I. Trubitsina, A.V. Abdullatypov, A.P. Larionova, I.V. Trubitsin, S.V. Alferov, O.N. Ponamoreva, A.A. Leontievsky // PeerJ, 2021, Vol. 9, pp. e11646

3. Methods of functionalization and modification of carbon nanotubes / T.P. Dyachkova, A.G. Tkachev // M.: Publishing House «Spectrum», 2013. 152 p.

THE EFFECT OF MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES IN THE DIRECTIONAL ORIENTATION OF LACCASES ON BIOCATODES

ABSTRACT

A promising method for creating biosensors and biofuel elements is the immobilization of oxidoreductases on the surface of the electrodes. Electrodes modified with multi–walled carbon nanotubes were studied with respect to the proportion of laccase molecules of *Catenuloplanes japonicus* Ac–875 optimally oriented by the active center. An important aspect in increasing the degree of direct electron transfer from the electrode surface to the active center of laccase is the substrate–like modification of carbon electrodes.

Keywords: multi–wall carbon nanotubes (MNT); bacterial laccase; amperometry; bioelectrocatalysis.

СПЕЦИФИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДА ГРАФИТА ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Алемасова Наталья Витальевна*
к.х.н., старший научный сотрудник,
ФГБНУ «Институт физико–органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
ДНР, Россия, г. Донецк

Бугорская Дарья Игоревна
младший научный сотрудник,
ФГБНУ «Институт физико–органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
ДНР, Россия, г. Донецк

Бурховецкий Валерий Викторович
научный сотрудник,
ФГБНУ «Донецкий физико–технический
институт им. А.А. Галкина»,
ДНР, Россия, г. Донецк

Волкова Галина Кузьминична
научный сотрудник,
ФГБНУ «Донецкий физико–технический
институт им. А.А. Галкина»,
ДНР, Россия, г. Донецк

Глазунова Валентина Александровна
научный сотрудник,
ФГБНУ «Донецкий физико–технический
институт им. А.А. Галкина»,
ДНР, Россия, г. Донецк

Зеленский Михаил Юрьевич
инженер,
ФГБНУ «Институт физико–органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
ДНР, Россия, г. Донецк

Савоськин Михаил Витальевич
к.х.н., старший научный сотрудник,
ФГБНУ «Институт физико–органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
ДНР, Россия, г. Донецк

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: alemasova.nv@gmail.com

Natalia Alemasova*
PhD in Chemistry, Senior Researcher,
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic
and Coal Chemistry,
Donetsk, DPR, Russia

Daria Bugorskaya
Junior Researcher,
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic
and Coal Chemistry,
Donetsk, DPR, Russia

Valeriy Burkhovetskii
Researcher,
Galkin Donetsk Institute
for Physics and Engineering,
Donetsk, DPR, Russia

Galina Volkova
Researcher,
Galkin Donetsk Institute
for Physics and Engineering,
Donetsk, DPR, Russia

Valentina Glazunova
Researcher,
Galkin Donetsk Institute
for Physics and Engineering,
DPR, Donetsk

Michael Zelenskii
Engineer,
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic
and Coal Chemistry,
DPR, Donetsk

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

*Corresponding (participant) author:
E–mail: alemasova.nv@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Установлено, что на результаты исследования морфологии и внутренней структуры частиц оксида графита методами сканирующей и просвечивающей

электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа предварительная подготовка образца оказывает значительное влияние.

Ключевые слова: оксид графита; сканирующая электронная микроскопия; просвечивающая электронная микроскопия; рентгеноструктурный анализ.

Ажиотажный интерес к получению и исследованию нанообъектов не уменьшается в течение последних двух десятилетий. Разрабатываются новые технологии их получения и использования, привлекаются новые методы изучения их свойств, экспоненциально растет количество публикаций, посвященных данной тематике. Нанообъекты, характеристические размеры которых составляют 1 – 100 нм, являются весьма специфическими объектами исследования. Они имеют повышенную свободную энергию и, следовательно, обладают повышенной реакционной способностью. Указанные обстоятельства необходимо учитывать при работе с такими частицами и при изучении их свойств различными методами. В литературе не уделяется достаточного внимания описанию процедур подготовки оксида графита (ОГ) к последующим физическим методам исследования. В данной работе показано, что необходимо учитывать все проводимые с ОГ манипуляции перед методами исследования морфологии поверхности (методы сканирующей и просвечивающей микроскопии) и структурных характеристик (рентгеноструктурный анализ), т.к. они могут приводить к получению неожиданных и различающихся результатов для одного и того же образца.

Исследовали полученный методом Хаммерса ОГ. Причины изменения морфологии частиц могут отличаться: быть вызваны действием сил межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса, поверхностного натяжения или же непосредственным воздействием человека. Так, различные способы сушки ОГ – при 50 °С на воздухе или методом сублимации после замораживания в жидком азоте – приводят к различным по морфологии и внешним свойствам материалам (рис. 1).

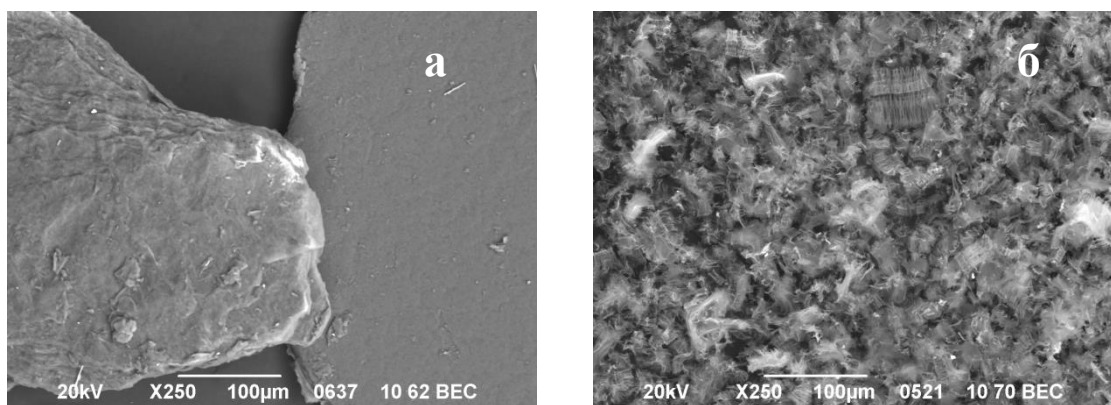


Рис. 1. СЭМ–изображения образца ОГ после высушивания на воздухе при 50 °С (а) и методом сублимации (б).

При высушивании водных суспензий ОГ при температурах выше комнатной происходит упорядочивание его структуры под действием сил поверхностного натяжения и Ван–дер–Ваальса с образованием гибкой и довольно крепкой пленки коричневого цвета. Лиофильная сушка позволяет «зафиксировать» состояние ОГ в водной суспензии до начала процесса самоупорядочивания его листов. Полученный таким способом ОГ представляет собой светло–желтый порошок.

Влияние человеческого фактора иллюстрирует рис. 2, на котором представлены СЭМ–изображения «интересных» рулонообразных структур частично восстановленного ОГ. Образование таких форм обусловлено процедурой отделения ОГ с помощью скребка со стеклянной подложки, на которой проводили высушивание образца.

Ритмичная «складчатость» сохраняется при исследовании образцов ОГ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 3 приведены изображения частично восстановленного дифенилтиомочевинной ОГ с предварительным высушиванием и соскребанием образца с последующим приготовлением ацетоновой суспензии и минуя эту стадию – приготовление ацетоновой суспензии восстановленного ОГ производили сразу после его отмывки.

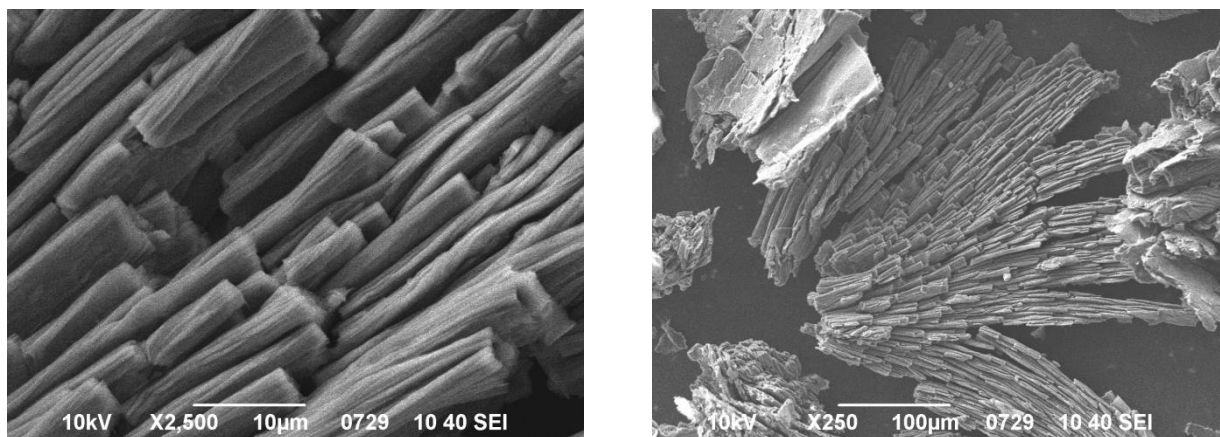


Рис. 2. СЭМ–микрофотографии рулонообразных структур частично восстановленного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ОГ при различном увеличении.

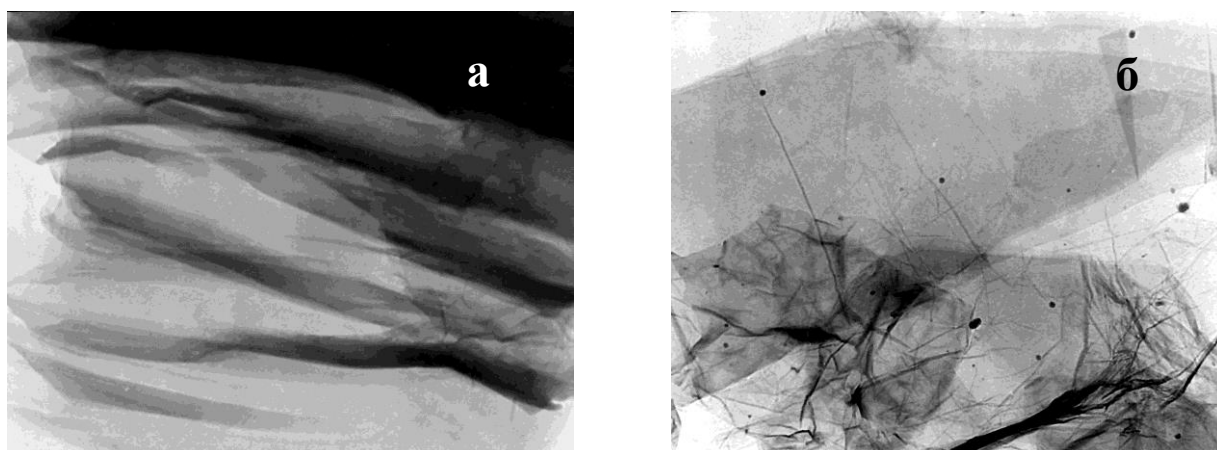


Рис. 3. ПЭМ–микрофотографии частично восстановленного дифенилтио-мочевинной ОГ с проведением стадии высушивания и соскребания продукта (а) и без высушивания (б).

Особенности ОГ как объекта исследования также следует учитывать при изучении его структуры рентгеноструктурным методом. На рис. 4 приведены дифрактограммы ОГ с использованием пленки и порошка, полученного измельчением этой пленки.

Неожиданно оказалось, что дополнительная стадия измельчения, применяемая ранее с целью усреднения образца, приводит не только к уменьшению интенсивности сигнала, соответствующего рефлексу 001 ($2\theta = 11,3$), но и к сдвигу максимума рефлекса в область более малых углов. По–видимому, меха–

ническое измельчение пленки частично нарушает структурированность, и, вероятно, растет гигроскопичность образца, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния.

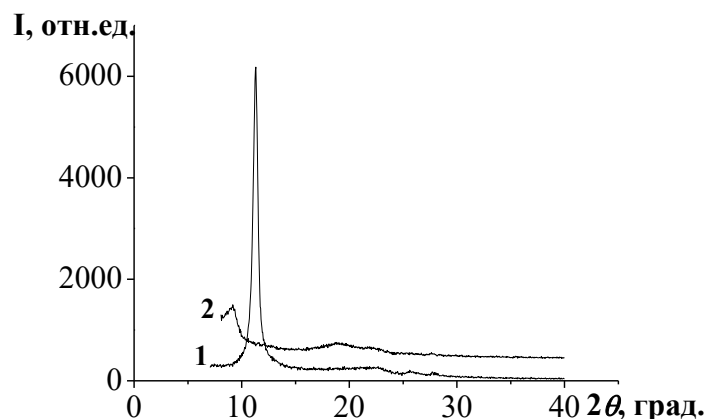


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы пленки (а) и порошка (б) ОГ.

Таким образом, при исследовании свойств ОГ следует учитывать, что это соединение является чрезвычайно активным и даже незначительное физическое воздействие на различных этапах перед исследованиями методами электронной микроскопии или рентгеноструктурным анализом может изменить его структуру.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико–химические свойства, FRES–2023–0006».

SPECIFICS OF GRAPHITE OXIDE RESEARCH BY PHYSICAL METHODS

ABSTRACT

It was found that the results of the study of graphite oxide particles morphology and internal structure by scanning and transmission electron microscopy and X-ray structural analysis methods are significantly influenced by the sample preliminary preparation.

Keywords: graphite oxide; scanning electron microscopy; transmission electron microscopy; X-ray structural analysis.

ROLE OF GRAPHENE AND ITS COMPOUNDS IN WATER TREATMENT

*Али Имран**

*доктор медицинских наук, профессор
Кафедра химии,
Джамия Миллия Исламия.
Нью-Дели, Индия
drimran.chiral@gmail.com*

*Imran Ali**

*PhD, Professor
Department of Chemistry,
Jamia Millia Islamia.
New Delhi, India
drimran.chiral@gmail.com*

ABSTRACT

The stress of industries, population growth, and modern civilization is driving up the demand for good quality water. Since there aren't enough water resources to suit our needs, water treatment and recycling are our only options. Graphene and its derivatives are among the various materials employed for this purpose, and its potential for usage in water treatment is growing. A lecture will be delivered on the uses of graphene, a single atom thick carbon nanosheet, and graphene nanoparticles in water treatment will be covered in the scheduled lecture. The potential uses of these materials in water treatment in the future will also be examined and presented. Additionally, attempts will be made to examine the nanotoxicity and dangers of materials based on graphene. It will be suggested how to employ these materials in water treatment in a very secure manner.

Keywords: Graphene, Graphene composites, Water treatment, adsorption, Nano-membranes.

**1D–УГЛЕРОДНЫЕ ФРАКТАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ:
ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И АЛГОРИТМЫ В ЭЛЕКТРОФИЗИКЕ
НАНОКЛАСТЕРНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ**

Бухаров Дмитрий Николаевич
старший преподаватель,

Осипов Антон Владиславович
начальник отдела управления
проектными командами

Кучерик Алексей Олегович
д.ф.–м. н.,

доцент, проректор по научной работе и
цифровому развитию

Аракелян Сергей Мартиросович*
д.ф.–м. н., профессор,
заведующий кафедрой

Владимирский государственный
университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
Россия, г. Владимир

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: arak@vlsu.ru

Dmitry Bukharov*

Senior Lecturer,
Anton Osipov

head of project management department
Alexey Kucherik

DSc(Phys.–Math.), Associate Professor,
Vice–Rector for Research and
Digital Development

Sergei Arakelian*

DSc(Phys.–Math.), Professor,
Head of Department

Vladimir State University

A.G. and N.G. Stoletovs,
Russia, Vladimir

*Corresponding (participant) author:
E–mail: arak@vlsu.ru

АННОТАЦИЯ

Одномерные углеродные структуры/цепи (LLCC) как низкоразмерные/линейные дипольные системы с большой поляризуемостью являются одними из кандидатов для возможности достижения высокой электропроводимости в тонких пленках на твёрдой поверхности, включая переход в высокотемпературную сверхпроводимость в различных гибридных системах с разным/соответствующим химическим/элементным композиционным составом.

Эксперимент по лазерной фрагментации коллоидных систем, состоящих из аморфного углерода и полученных при лазерной абляции, проводился нами в условиях приложенного постоянного электрического внешнего поля низкой напряженности (напряжение 12 В при дистанции между электродными микроконтактами 3 мм). При этом наблюдалась сильная поляризация типа цилиндрической структуры образовавшихся молекул углерода, что приводило при осаждении их на подложку к формированию протяженных нитей. Несмотря на то, что это были не

изолированные нити, а сплетение этих нитей, все равно проявляется их преимущественный рост (1D–структура) в одном направлении вдоль направления поля. Нами промоделирован такой процесс геометрической нематичности в приближении не газообразной атомной углеродной системы, а ансамбля образующихся молекул C_2 и C_4 , то есть, когда имеем 2 или 4 атома углерода в виде одной линейной молекулярной структуры. Наличие ее подтверждается по измерениям спектров люминесценции и комбинационных спектров. Финальные структуры имеют спектры с максимумами, характерными для объектов с длинами углеродных цепей от 8 до 24 атомов углерода. Они были зарегистрированы на просвечивающем электронном микроскопе. Рассмотрение проведено в аспекте проявления эффекта резкого увеличения электропроводимости в таких системах. Это позволяет говорить о новых физических принципах и технологиях микро– наноэлектроники, в частности, – о печатной специфической нано– фотоэлектронике при лазерно– индуцированных на твердой поверхности тонкослойных наноструктур определенной топологической конфигурации.

Ключевые слова: 1D–углеродные структуры; топологические модели и алгоритмы; электрофизика фрактальных нанокластерных структур; экспериментальная демонстрация; лазерная абляция.

В настоящее время новые сверхпроводники разного типа интенсивно обсуждаются с углеродными соединениями, например, для скрученного двухслойного графена при нарушении нематичности в системе, что относительно легко достижимо с изначально синтезированными 1D–структурами углерода в системе. В двусвязном теле – кольце, полный протекающий по нему ток определяет распределение в нем поверхностных токов. Это верно и для систем любой связности.

В зависимости от топологии и, в частности, от граничной формы нанокластеров, структура их электронных зон резко изменяется. Это и приводит к разным режимам электропроводимости, в т.ч. и к тенденции к сверхпроводимости на новых физических принципах. Кроме того, Джозефсоновский квантовый контакт, который обладает уникальными характеристиками для сверхпроводящих схем, по–видимому, очень перспективен именно с одномерными углеродными структурами. При синтезе 1D–углеродных структур проблема состоит в том, что нестабиль-

ность одномерной системы из-за стерических факторов, спиральности и глобул с соответствующим распределением плотности и т.д., приводит к полидисперсности макромолекулярной системы с шаровидной и/или разветвленной структурой, которая уничтожает эти преимущества.

В настоящем докладе мы проанализировали ряд этих негативных процессов, связанных с диффузионными явлениями, и показали, что доминирование $1D$ -структуры в углеродных системах может в целом сохраняться в определенных условиях. Учитывая, что в строго одномерных системах не могут происходить фазовые переходы, наличие диффузии, приводящее к появлению по-разному расположенных фрактальных фрагментов (нанонитей) в целом для $1D$ -ориентированной нитевидной углеродной структуры, допускает появление новых фазовых состояний, характерных для $2D$ - и $3D$ -структур.

Алгоритм построения модели центральной нити с отрезками нанонитей в DLA-приближении формировался из нижеследующих этапов: (1) на этапе инициализации в расчетной области с наложенной равномерной сеткой генерировалась стартовая структура, состоящая из системы частиц-зародышей, расположенных на нижней границе, а также задавался размер центральной нити (максимальное число частиц в расчетной области); (2) на верхней границе расчетной области генерировалось заданное количество частиц; (3) они совершали случайные смещения вниз и в стороны с одинаковой или различной вероятностью; (4) в случае их приближения к занятой ячейке расчетной области в рамках окрестности Мура, реализовывалась их агрегация к занятой ячейке, иначе бы движение продолжалось; (5) повторение шагов (2)–(4). Критерием остановки итерационного процесса было достижение центральной нитью требуемого размера, когда количество частиц в расчетной области достигало заданного значения или происходило касание нанонитью верхней границы.

Демонстрационная зависимость для Вольт-Амперной характеристики (ВАХ) получена нами в эксперименте для LLCC-системы с атомами C-Au с использованием лазерной абляции для тонкой пленки толщиной 30 нм. Она приводит к существенному увеличению электропроводимости по сравнению с обычным законом Ома, что происходит благодаря большой поляризуемости $1D$ -структуры LLCC.

Квантовая подвижность электронов по траекториям в пространственно–неоднородных структурах/нанокластерных системах представляется как движение электронов в соответствии с интегралом по траекториям. Все это позволяет надеяться, что рассмотренные нами $1D$ –углеродные нитевидные системы и их модификации во внешних электрическом и магнитном полях с фрагментами в виде фрактальных нанонитей, спонтанно нарушающих симметрию из–за влияния диффузии, могут быть весьма актуальными для разных топологически модифицированных структур со сверхпроводящими характеристиками в углеродосодержащих композициях. Это должно определять соответствующие тренды и тенденции в возрастании электропроводимости, и позволить прогнозировать проявление таких фундаментальных свойств на новых физических принципах для обсуждаемых реальных прототипов гибридных топологических объектов, в том числе и по электрофизике и наноэлектронике.

Подобные технологии с использованием лазерной абляции являются универсальными, не требуют дорогой вакуумной техники, используемой, например, в эпитаксиальной электронике, и составляют перспективное направление печатной электроники с управляемыми функциональными характеристиками синтезируемых объектов. Именно управляемая конфигурация подобных с поверхностной топологией образцов разной размерности и регулируемым соответствующим элементным составом позволяет определять тенденции и направления к достижению сверхпроводящих состояний в микро– наносистемах для возможного использования в различных устройствах топологической наноэлектроники.

1D CARBON FRACTAL STRUCTURES: TOPOLOGICAL MODELS AND ALGORITHMS IN THE ELECTROPHYSICS OF NANOCUSTER CONFIGURATIONS USING LASER ABLATION

ABSTRACT

One-dimensional carbon structures/chains (LLCC) as low-dimensional/linear dipole systems with high polarizability are one of the candidates for the possibility of achieving high electrical conductivity in thin films on a solid surface, including the transition to high-temperature superconductivity in various hybrid systems with different/corresponding chemical/elemental composition.

An experiment on laser fragmentation of colloidal systems, consisting of amorphous carbon and obtained by laser ablation, was carried out by us under conditions of an applied electric external field of low voltage 12 V at a distance between electrode microcontacts of 3 mm. In this case, a strong orientation as a cylindrical type configuration of the formed carbon molecules was observed, which led to the formation of extended filaments during their deposition on the substrate. Despite the fact that these were not isolated threads, but an interlacing of these threads, their predominant growth (1D structure) is still manifested in one direction along the field. We simulated such a process of geometric nematicity in the approximation not of a gaseous atomic carbon system, but of an ensemble of C^2 and C^4 molecules formed, that is, when we have 2 or 4 carbon atoms in the form of one linear molecular structure, which is confirmed by measurements of the luminescence spectra and Raman spectra. The final structures have spectra with maxima being characteristic for objects with carbon chain of lengths from 8 to 24 carbon atoms. They were registered by a transmission electron microscopy. The consideration is carried out in the aspect of the manifestation of the effect of a sharp increase in electrical conductivity in such systems. This allows us to speak about new physical principles and technologies of micronanoelectronics, in particular, about specific printed nanophotonics with laser-induced thin-layer nanostructures of a certain topological configuration on a solid surface.

Keywords: 1D carbon structures; topological models and algorithms; electrophysics of fractal nanocluster structures; experimental demonstration; laser ablation.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАССЛОЕННОГО ГРАФИТА И МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Ахмедов Валерий Юлдашевич*

главный инженер,
ООО «Школа водолазов»
Россия, г. Воронеж

Ахмедов Андрей Валерьевич

ведущий инженер,
АО «Концерн «Созвездие»,
Россия, г. Воронеж

Белоногов Евгений Константинович

д.ф.–м.н., профессор ВГТУ, ВГУ,
Россия, г. Воронеж

Ткачев Алексей Григорьевич

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

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: vahmedov60@mail.ru

Valery Akhmedov*

Chief Engineer,
“Diving school” LLC
Voronezh, Russia

Andrey Akhmedov

Lead Engineer,
JSC Concern Sozvezdie,
Voronezh, Russia

Evgeny Belonogov

DSc(Phys.–Math.),
Professor of VSTU, VSU,
Voronezh, Russia

Alexey Tkachev

DSc(Eng.), Full Professor,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: vahmedov60@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработан способ получения расслоенного графита и многослойного графена. Суть способа заключается в насыщении графита органическим растворителем под повышенным давлением с растворенным в нем рабочим газом с последующим резким сбросом давления до атмосферного. При сбросе давления растворимость газа падает и, высвобождаясь, молекулы газа разрывают графит иногда на одно–, двух–, трехслойные и т.д. листы графена. Эксфолиация не требует использования токсичных реагентов и больших энергозатрат.

Ключевые слова: графен; повышенное давление; эксфолиация.

Способ получения расслоенного графита и многослойного графена относится к отрасли химической технологии получения графенов путем расслоения графита.

В основу способа поставлена задача, создать экологически чистую и простую технологию получения расслоенного графита и многослойного графена, пригодную для промышленного производства с минимальными затратами.

Согласно закону Генри, при постоянной температуре растворимость газа в жидкости (без химического взаимодействия) прямо пропорциональна давлению, и растворение газа в жидкости происходит до тех пор, пока не наступит изодинамическое равновесие между поступающими в жидкость и покидающими ее молекулами газа.

Известна способность органических растворителей смачивать поверхности разных материалов, обладать высокой текучестью и проницаемостью. Названные свойства, а также способность органических растворителей растворять различные газы будут использованы для получения тонких слоев графита. Эффективный диаметр молекул керосина $\sim 4,8 \text{ \AA}$. Графит известен как хороший адсорбент. В идеальном графите расстояние между базисными плоскостями АВ и ВА (слоями) ГПУ решетки $3,3555 \text{ \AA}$ [1]. Кристаллические дефекты (дислокации, дефекты упаковки типа АА и ВВ) позволяют керосину проникать между 2D слоями графита. Керосин при повышенном давлении способен растворять различные газы и смеси газов (например, воздух) и, обладая высокой проникающей способностью, может доставлять атомы и молекулы газа в межслойное пространство графита, т.е. керосин совместно с растворенным в нем газом диффундирует в графит. После сброса давления до атмосферного, раствор газа в растворителе становится пересыщенным. Молекулы или атомы газа (в случае применения инертных газов) будут заполнять пустотные галереи графита, объединяться в пузырьки, инициировать кавитационные повреждения кристаллической структуры графита, тем самым разрывая графит на графеновые слои. Молекулы жидкости связаны между собой, и объем жидкости мало изменяется при повышении или понижении давления. Напротив, при снижении внешнего давления растворенный в жидкости газ высвобождается и заполняет межслойные полости графита, что вызывает эксфолиацию или отслоение графена. Ко-

личество циклов повышение давления – сброс давления не ограничено. Молекулы рабочего газа будут блокировать только что образовавшиеся при расслоении графита активные центры. Это уменьшит вероятность появления агломератов расщепленного графита. Диапазон давлений рабочего газа составлял 0,5 – 0,8 МПа. Исследовались образцы, полученные при давлении воздуха над растворителем 0,6 – 0,63 МПа.

Предлагаемый способ эксфолиации (расслоения, отшелушивания) графита заключается в следующем [2]:

- в качестве рабочего газа используют воздух, углекислый газ или инертные газы или их смеси с добавками легирующих газов; в качестве растворителя используют органические жидкости–пенетранты (например, керосин или этанол);

- открытую емкость с растворителем и измельченным графитом помещают в герметичный реактор, рассчитанный на давление не меньше 1 МПа;

- реактор герметизируют и повышают давление в реакторе любым известным способом, отключают реактор от источника давления;

- выдерживают емкость под давлением в течение промежутка времени, обеспечивающего растворение рабочего газа в растворителе с выравниванием парциального давления газа в жидкости и над ней, и диффузию в графит растворителя и рабочего газа (от 1 до 24 ч.);

- резко снижают давление до атмосферного; с этого момента начинается процесс дегазации и одновременно эксфолиации (0,5 – 24 ч.).

Для осуществления способа применялись следующие исходные вещества:

Графит: В экспериментах использовали два вида предварительно терморасширенного графита производства г. Пермь и г. Тамбов, а также «Таунит» производства г. Тамбов и графита «ГСМ–2» производства г. Пермь.

Наши опыты показали, что для реализации предлагаемого способа вполне пригоден графит специальный малозольный ГСМ–2 ГОСТ 17022–81, содержащий до 0,5 % золы.

Органические растворители: Керосин ТС–1 ГОСТ 10227–86; Спирт этиловый ректификат ГОСТ Р 55878.

Рабочий газ: Воздух.

Оборудование: Применили реактор из нержавеющей стали объемом 3 литра, снабженный обратным клапаном, предохранительным клапаном, что позволяет при достижении необходимого давления отключить реактор от источника давления. Внутри реактора размещали стаканчики с образцами графита и графитовых производных (рис. 1). Одновременно в реактор можно ставить до шести стаканчиков с различными образцами растворителя и графита. В качестве источника давления применялся компрессор производительностью 100 л/мин, максимальное давление 0,8 МПа.



Рис. 1. Реактор для эксперимента.

Полученный продукт отбирался с помощью разового шприца объемом 2 мл, либо нанесением на подложку окунанием и передавался на исследование.

Эффективность предлагаемого способа для получения малослойных графенов проверяли просвечивающим электронным микроскопом Libra 120 (Carl Zeiss Германия) (кафедра ФТТ и НС ВГУ) и Раман–микроскопом Рам Микс

M532[®] при спектральном разрешении 2 см^{-1} , при спектральном диапазоне $100 - 4000 \text{ см}^{-1}$ [3].

В перспективе данный способ можно применять в электронной промышленности для получения материалов с новыми свойствами, используя в качестве рабочего газа инертные газы с легирующими добавками, такими как моносилан, SiCl_4 , фосфин, диборан и др. в зависимости от поставленной задачи.

Список используемых источников

1. Calculated from NIST using POWD-12++ / P. Trucano, R. Chen // Nature (London), 1975, Vol. 258, no. 136.

2. Патент 2787431 Российская Федерация, МПК C01B 32/19 (2017.01), C01B 32/225(2017.01). Способ получения расслоенного графита и многослойного графена: №2021131924: заявл. 29.10.21; опубл. 09.01.23 / Ахмедов В.Ю., Ахмедов А.В., Белоногов Е.К., Ткачев А.Г. – 14 с. : ил. – Текст: непосредственный.

3. Просвечивающая электронная микроскопия и рамановская спектроскопия в характеристике материала, содержащего графен / Е.К. Белоногов, А.В. Ахмедов, В.Ю. Ахмедов, Д.Л. Голощапов, П.В. Середин, Т.Л. Тураева // Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение: материалы IV Международной научно-практической конференции: 6 – 8 октября 2021. – с. 450–454.

METHOD OF OBTAINING STRATIFIED GRAPHITE AND MULTILAYER GRAPHENE

ABSTRACT

A method for obtaining layered graphite and multilayer graphene has been developed. The essence of the method is to saturate graphite with an organic solvent under high pressure with the working gas dissolved in it, followed by a sharp pressure drop to atmospheric pressure. When the pressure is released, the solubility of the gas drops and, being released, the gas molecules sometimes tear graphite into one-, two-, three-layer, etc. graphene sheets. Exfoliation does not require the use of toxic reagents and high energy consumption.

Keywords: graphene; increased pressure; exfoliation.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР НА БАЗЕ АППАРАТА ПУЛЬСИРУЮЩЕГО ГОРЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ СЖИГАНИЕМ НИТРАТ–ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ В СЛОЕ

Баранов Андрей Алексеевич*

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

Полубояринов Дмитрий Алексеевич

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

Ворожейкин Владислав Николаевич

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

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: barr2@yandex.ru

Andrey Baranov*

*PhD, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Dmitry Poluboyarinov

*Undergraduate student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Vladislav Vorozheikin

*Undergraduate student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: barr2@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Предложена конструкция термохимического реактора на базе аппарата пульсирующего горения для производства нанодисперсных оксидов металлов методом сжигания нитрат–органических прекурсоров, обеспечивающая экологически безопасный синтез. Представлены ключевые особенности реактора по сравнению с традиционным оборудованием синтеза.

Ключевые слова: нанодисперсные оксиды металлов; сжигание нитрат–органических прекурсоров; термохимический реактор.

Методы сжигания нитрат–органических прекурсоров позволяют получать нанодисперсные порошки оксидов металлов, а также сложных оксидов или твердых растворов с размером частиц от 1 до 100 нм [1, 2]. Метод заключается в термическом воздействии на водные растворы азотнокислых солей металлов с органическим восстановителем (глицин, лимонная кислота, мочевины и др.). При достижении определенной температуры (температуры самовоспламенения) инициируется бурная экзотермическая реакция горения, в результате которой

синтезируется твердая пеноподобная (пеплоподобная) масса из наноразмерных частиц оксидов металлов. Образование наноразмерных частиц объясняется выделением значительного количества газообразных продуктов реакции. Среди достоинств метода выделяют однородность синтезируемых соединений и возможность получать сложные составы. Метод сжигания широко применяется при получении катализаторов для синтеза углеродных нанотрубок методом пиролиза углеводородов. В тоже время, авторы [3] указывают на высокую энергоёмкость процесса при использовании традиционной нагревательной аппаратуры.

Для высокопроизводительного экологически безопасного синтеза нанодисперсных оксидов металлов нами предложена конструкция термохимического реактора на базе аппарата пульсирующего горения (АПГ). В конструкции учтены проблемы традиционных схем синтеза с применением электронагревателей, а также проблемы аэрозольного синтеза в условиях воздействия пламени и продуктов сгорания, а именно:

- низкая производительность метода при использовании традиционной нагревательной аппаратуры (электрические печи и нагреватели);
- высокая энергоёмкость процесса;
- выделение окислов азота по высокотемпературному механизму окисления атмосферного азота в зоне нитрат–органического горения;
- отходящие при аэрозольном синтезе газы имеют значительную температуру, и стоит задача их утилизации;
- при аэрозольном синтезе в пламени, включая схемы, в которых прекурсор проходит через фронт пламени присутствуют реакционно–активные ионы и радикалы, способные вызывать образование побочных продуктов, загрязняющих нанодисперсный оксидный продукт и отходящие газы.

Предлагаемый термохимический реактор включает АПГ с аэродинамическим клапаном и резонансными трубами, тангенциально соединенными с камерой сгорания (рис. 1).

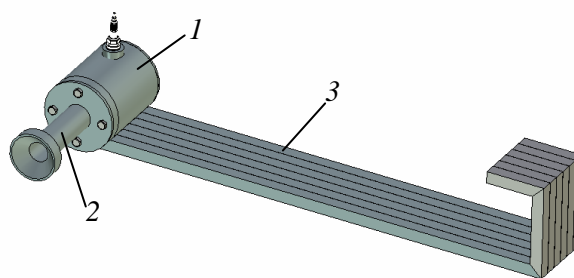


Рис.1. – АПГ с поворотными квадратными трубами: 1 – камера сгорания, 2 – аэродинамический клапан, 3 – резонансные трубы.

Подвод горючего осуществляется через штуцер в торце камеры сгорания противоположном расположению аэродинамического клапана. Предложенная конструкция соответствует известной схеме вихревого АПГ [4]. Конструктивные особенности заключаются в форме поперечного сечения резонансных труб и наличии поворота на 180° при истечении продуктов сгорания. Резонансные трубы АПГ и поворотные отводы выполнены из квадратных труб. Ряды труб установлены вплотную друг к другу и образуют плоскую площадку в верхней части. Трубы и поворотные отводы между собой герметично провариваются на прямолинейном участке и на участках поворота на 180° .

Данная конструкция АПГ позволяет легко реализовать на его базе термохимический реактор синтеза нанодисперсных оксидов сжиганием растворов. На рис. 2 показана предлагаемая конструкция, в которой сварная реакционная камера 1 коробчатой формы образована резонансными трубами АПГ и боковыми стенками. Реакционная камера снабжена съемной крышкой 2 с отверстием 3 для выпуска продуктов сгорания и газов сжигания нитрат–органического прекурсора. Так как реактор имеет малые габариты, предполагается ручная установка и снятие крышки. Для этого она снабжена ручкой с накладкой из теплоизоляционного материала. Для обеспечения необходимой жесткости крышки на верхнем плоском полотне выполнено несколько выштамповок.

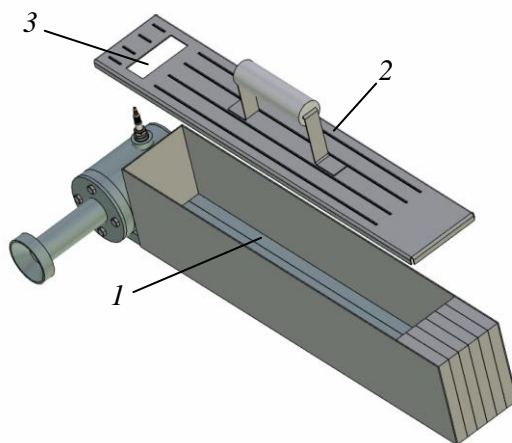


Рис. 2 – Термохимический реактор на базе АПГ: 1 – реакционная камера, 2 – съемная крышка, 3 – отверстие выпуска продуктов сгорания и газов сжигания нитрат–органического прекурсора.

Реактор работает в периодическом «старт–стоп» режиме. Снимается крышка и нитрат–органический прекурсор заливается в реакционную камеру. Крышка закрывается и производится запуск АПГ. За счет особенностей пульсирующего горения обеспечивается очень быстрый прогрев прекурсора до температуры самовоспламенения от стенок реакционной камеры и продуктов сгорания, которые также поступают в реакционную камеру. После окончания синтеза, АПГ отключается. Крышка снимается и производится ручная выгрузка продукта. Далее цикл синтеза повторяется.

Ключевые особенности термохимического реактора.

1) При аэрозольном синтезе огромное количество энергии уходит с отходящими газами и их трудно утилизировать. В реакторе часть тепла расходуется на рекуперативный теплообмен, а часть на прямой обогрев продуктами сгорания.

2) Продукты сгорания, поступающие в реакционную камеру, не содержат или содержат в минимальном количестве атмосферный кислород, т.е. отсутствует возможность высокотемпературного окисления атмосферного азота в зоне горения нитрат–органического прекурсора и выделение оксидов азота.

3) Прекурсор не взаимодействует с пламенем, в котором присутствуют реакционно–активные ионы и радикалы, а только с продуктами сгорания, в ко-

торых реакция горения завершена. Соответственно, не образуются побочные продукты, загрязняющие нанодисперсный оксид металла и отходящие газы.

Список используемых источников

1. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications / K.C. Patil, M.S. Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna // World Scientific Publishing Co Pte Ltd., 2008. 308 p.

2. Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites / M. Mimani, K.C. Patil // Materials Physics and Mechanics, 2001, Vol. 4, pp. 134–137.

3. Синтез дисперсных металлооксидных материалов. Книга 2. Плазмохимический метод получения оксидов титана и циркония / А.Б. Ворожцов, А.С. Жуков, Т.Д. Малиновская, В.И. Сачков // отв. ред. Т.Д. Малиновская. – Томск: Изд-во НТЛ, 2014. – 168 с.

4. Экспериментальное исследование пульсационной горелки для сжигания дизельного топлива / В.С. Северянин, В.Г. Смоленский и др. // Изв. вузов. Энергетика, 1984, № 5. – С. 105 – 108.

THERMOCHEMICAL REACTOR BASED ON PULSE COMBUSTOR FOR PRODUCTION OF NANODISPERSED METAL OXIDES BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS IN A BED

ABSTRACT

The design of a thermochemical reactor based on a pulse combustor for the production of nanodisperse metal oxides by combustion of organo–nitrate precursors, which provides environmentally safe synthesis, is proposed. The key features of the reactor in comparison with conventional synthesis equipment are presented.

Keywords: nanodispersed metal oxides; solution combustion synthesis; thermochemical reactor.

ОСОБЕННОСТИ НАГРЕВА И ИСПАРЕНИЯ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ГРАФЕНОВОЙ НАНОЖИДКОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛНЕЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Дмитриев Александр Сергеевич
д.т.н., профессор,
НИУ «МЭИ»,
Россия, г. Москва

Михайлова Инна Александровна
к.т.н., доцент,
НИУ «МЭИ»,
Россия, г. Москва

*Tran Quoc Thinh**
аспирант, ассистент
НИУ «МЭИ»,
Россия, г. Москва

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: tranqth.96@gmail.com

Alexander Dmitriev
DSc(Eng.), Professor,
NRU, “MPEI”
Moscow, Russia

Inna Mikhailova
PhD, Assistant Professor,
NRU, “MPEI”
Moscow, Russia

*Tran Quoc Thinh**
PhD student, Assistant
NRU, “MPEI”
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: tranqth.96@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В последние годы особый интерес вызывают исследования наножидкостей применительно к солнечной теплоэнергетике и получения чистой обессоленной воды [1–3]. Проблемы повышения эффективности нагрева и генерации пара остаются одними из самых важных задач. В данной работе впервые проведено исследование процесса нагрева и испарения в закрученных потоках графеновой наножидкости.

Ключевые слова: графеновая наножидкость, закрученный поток, солнечное излучение, нагрев, испарение.

Исследование проведено в цилиндрическом сосуде диаметром 45.5 мм и высотой 100 мм (рис.1). Закрутка потока осуществлена с помощью магнитной мешалки MSH–20D Daihan. Было рассмотрено влияние различных факторов на процесс нагрева и испарения графеновой наножидкости, включая направление облучения, концентрацию графена и скорость вращения потока. Средняя скорость испарения воды была оценена по массовому методу. Измерение темпера-

турного поля межфазной поверхности образцов во время их облучения осуществлено с помощью тепловизора Seek Thermal Compact Pro, который способен измерять температуру в диапазоне $-40 - 330^{\circ}\text{C}$ и обладает чувствительностью менее 70 мК и разрешением 320×240 пикселей. Температура в объеме образцов измеряется термодатчиком SS200. В результате выявлено, что скорость испарения сильно зависит от концентрации графена и способа облучения образцов. Получено, что при облучении образцов сбоку по мере повышения концентрации графена средняя скорость испарения увеличивается и достигается максимального значения и затем падает. В случае облучения образцов сверху с прямым контактом межфазной поверхности жидкость–воздух с падающим излучением наблюдалось только падение в скорости испарения по мере повышения концентрации графена. При этом особенность нагрева графена также зависит от способа облучения образца.

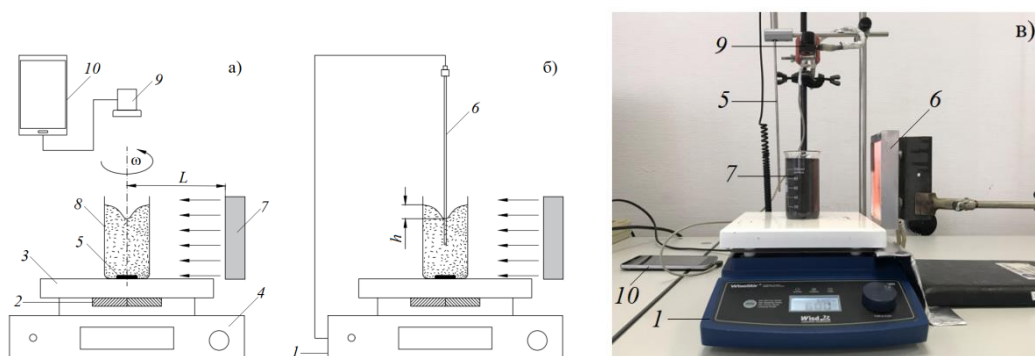


Рис.1. Схема (а, б) и фотография (в) экспериментальной установки: 1 – магнитная мешалка MSH–20D Daihan; 2 – магнит; 3 – керамическая платформа; 4 – управляющая панель; 5 – магнитный якорь; 6 – термодатчик SS200; 7 – инфракрасный нагревательный элемент ICN–402; 8 – цилиндрический сосуд с исследуемой графеновой наножидкостью; 9 – тепловизор Seek Thermal Compact Pro.

Показано, что графен при прямом контакте со излучением нагревается до высокой температуры, в то время как графен в объеме нагревается менее эффективно, чем базовая жидкость. Показано, что скорость испарения с поверхности закрученного потока сильно зависит от скорости вращения. Получено,

что среди исследуемых образцов наиболее эффективно нагревается графеновая наножидкость с объемной концентрацией 0.5%.

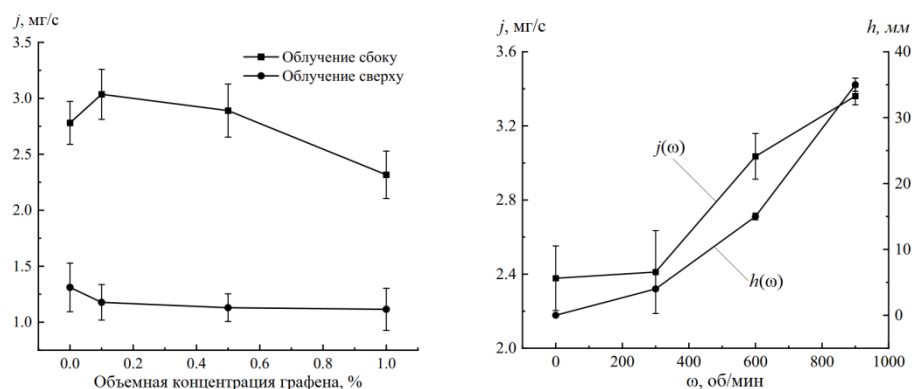


Рис.2. Влияние концентрации графена и направления облучения (слева) и скорости вращения на среднюю скорость испарения (справа).

Полученные в работе данные демонстрируют возможность оптимизации процессов нагрева и испарения графеновых наножидкостей под действие солнечного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23–19–00840).

Список используемых источников

1. Преобразование солнечного излучения в пар – новые возможности на основе наноматериалов (обзор) / А. С. Дмитриев, А.В. Клименко // Теплоэнергетика. – 2020. – №. 2. – С. 1–16.
2. Hybrid graphene nanocomposites: thermal interface materials and functional energy materials. In: Graphene production and application / Ed. Prof. Sadia Ameen // A.S Dmitriev: InTechOpen, 2019.
3. Перспективы использования двумерных наноматериалов в энергетических технологиях (обзор) / А.С. Дмитриев, А.В. Клименко // Теплоэнергетика. – 2023. – № 8. – С. 3–26.

FEATURES OF HEATING AND EVAPORATION OF ROTATING GRAPHENE NANOFUID UNDER THE INFLUENCE OF SOLAR RADIATION

ABSTRACT

In recent years, research into nanofluids in relation to solar thermal power engineering and the production of clean desalted water has been of particular interest [1–3]. The problems of increasing the efficiency of heating and steam generation remain one of the most important tasks. This work is the first to study the process of heating and evaporation in swirling flows of graphene nanofluid.

Keywords: graphene nanofluid, swirling flow, solar radiation, heating, evaporation.

ВЛИЯНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ И ДИНАМИКУ ДЕФЕКТОВ В РЕШЕТКЕ ГРАФЕНА

Галияхметова Лейсан Халиловна*

к.ф.–м.н., научный сотрудник,
ИПСМ РАН,
Россия, г. Уфа

Мурзаев Рамиль Тухватович

к.ф.–м.н., старший научный сотрудник
ИПСМ РАН,
Россия, г. Уфа

Баимова Юлия Айдаровна

д.ф.–м.н., профессор РАН,
заведующий лабораторией,
ИПСМ РАН,
Россия, г. Уфа

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: rysaeva.l.h@gmail.com

Leysan Galiakhmetova*

PhD, Senior Researcher,
IMSP RAS,
Ufa, Russia

Ramil Murzaev

PhD, Senior Researcher,
IMSP RAS,
Ufa, Russia

Julia Baimova

D.Sc.(Phys.–Math.), Professor RAS,
Head of the Laboratory,
IMSP RAS,
Ufa, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: rysaeva.l.h@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Рассмотрено поведение дефектов кристаллической решетки графена на их подвижность при повышенной температуре. Исследованы основные структурные преобразования и возможность взаимодействия вакансий и бивакансий с дислокациями, а повышение температуры позволяет определить значения, при которых происходит динамика и взаимодействие дефектов между собой.

Ключевые слова: графен; дефекты; молекулярная динамика; энергия.

Графен является одной из модификаций углерода, который представляет собой слой толщиной в один атом с правильной гексагональной решеткой [1]. С момента его открытия его свойства и возможные применения являются актуальной задачей исследователей. Он обладает уникальным сочетанием электрических, оптических, тепловых, механических свойств. Графен уже начинает находить свое применение в различных отраслях индустрии: литий–ионные аккумуляторы, суперконденсаторы, солнечные батареи и пр. Как и в любой структуре, в графеновых решетках существуют дефекты, которые либо образуются в процессе синтеза, либо вводятся намеренно. Наличие различных типов дефектов не только влияет на свойства материала, но и может полностью определять его свойства, как в случае с

легированными полупроводниками. Наиболее распространенным дефектом в графене является дефект Стоуна–Уэльса (SW), представляющий собой пару дефектов 5–7, возникающий при повороте одной из связей С–С на 90 градусов. Дефекты Стоуна–Уэльса также называют дислокационным диполем [2]. Точечные дефекты, такие как вакансии, примесные и замещенные атомы, характерные для графена, изменяют топологию графена и влияют на его свойства, как это происходит в случае с диполями.

В данной работе методом молекулярной динамики рассмотрено влияние наличия точечных дефектов на образование новых дефектов и их динамику в решетке графена при различных температурах. В исследовании применялся пакет моделирования LAMMPS с потенциалом межатомного взаимодействия AIREBO. Исследование проводилось при повышенных температурах, поскольку в работах ранее было выявлено, что дефекты, а именно дислокации в графене, движутся при достаточно высоких температурах [3]. Расчетная ячейка имеет периодические граничные условия в направлении x и y , а по z остается свободная поверхность.

На рис. 1 представлены начальные структуры листа графена с внесенными дефектами.

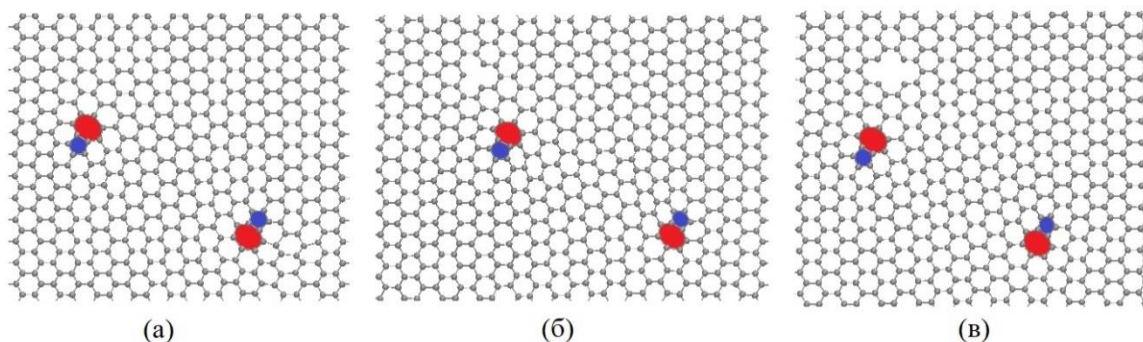


Рис. 1. Часть расчетной ячейки с внесенными дефектами на листе графена (а) дислокационный диполь, (б) дислокационный диполь с вакансией и (в) дислокационный диполь с бивакансией. Для визуального определения диполи выделены цветом.

Основным результатом проведенного исследования является возможность изучить, как внесение точечных дефектов будет влиять на подвижность дефектов в листе графена. Было выявлено, что при температурах выше 3100 К дислокации

могут скользить как навстречу друг друга, так и в противоположном направлении. Внесение вакансий или бивакансий приводят к образованию новых дефектов типа 65–56 и 686 соответственно. В зависимости от близкого расположения вакансий к дислокациям будет зависеть и динамика дислокации: чем ближе вакансия к дислокации, тем выше вероятность преобразования дефектов. А повышение концентрации вакансий и бивакансий приводит к движению близко расположенных дефектов. Повышенные температуры позволяют активировать динамику дефектов.

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 22–72–00057 и при поддержке госзадания ИПСМ РАН.

Список используемых источников

1. The rise of graphene / A. Geim, K. Novoselov // Nature Materials, 2007, Vol. 6, pp. 183–191.
2. Structural defects in graphene / F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov // ACS Nano, 2010, Vol. 5, pp. 26–41.
3. Динамика дислокационного диполя в графене при конечных температурах / Л.Х. Рысаева, А.И. Клявлинка // ФПСМ – 2019. – № 16(2). – С. 149–153.

INFLUENCE OF POINT DEFECTS ON THE FORMATION AND DYNAMICS OF DEFECTS IN THE GRAPHENE LATTICE

ABSTRACT

The behavior of graphene crystal lattice defects on their mobility at elevated temperature is considered. The main structural transformations and the possibility of interaction of vacancies and bi-vacancies with dislocations are studied, and an increase in temperature makes it possible to determine the values at which the dynamics and interaction of defects occur.

Keywords: graphene; defects; molecular dynamics; energy.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА В МАССИВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ УЧЕТЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Кувшинов Евгений Александрович*

*студент,
ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград*

Конобеева Наталья Николаевна

*д.ф.–м.н., профессор,
научный руководитель,
ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград*

Белоненко Михаил Борисович

*д.ф.–м.н., профессор,
ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград*

**Автор–корреспондент (участник):
E–mail: eakuvshin@rambler.ru*

Evgeniy Kuvshinov*

*student,
Volgograd State University,
Russia, Volgograd*

Natalia Konobeeva

*DSc(Phys.–Math.), Professor,
Research Supervisor,
Volgograd State University,
Russia, Volgograd*

Mikhail Belonenko

*DSc(Phys.–Math.), Professor,
Volgograd State University,
Russia, Volgograd*

**Corresponding (participant) author:
E–mail: eakuvshin@rambler.ru*

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследуется влияние магнитного поля на распространение монохроматического лазерного пучка в массиве углеродных нанотрубок. На основании уравнений Максвелла в приближении медленно меняющихся амплитуд и фаз получено эффективное уравнение для интенсивности электромагнитного поля. Данное уравнение решалось численно с использованием численной схемы Бессе. Проанализирована форма пучка в зависимости от величины магнитного поля.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; лазерный пучок; магнитное поле.

В работе рассматривается распространение лазерного пучка в полупроводниковом массиве из одностенных углеродных нанотрубок зигзагообразного типа, чьи сильно нелинейные свойства позволяют эффективно изменять параметры световых пучков, а также их распространение с наименьшими искажениями и затуханием [1].

Закон дисперсии углеродных нанотрубок с учетом магнитного поля можно записать в виде:

$$\varepsilon_s(p) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos(ap) \cos\left(\frac{\pi}{n} \left(s + \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi}{n} \left(s + \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)\right)}, \quad (1)$$

где квазиимпульс представлен в виде $p = \{p_z, s\}$, величина $s = 1, 2, \dots, m$ представляет собой число, характеризующее квантование импульса вдоль периметра нанотрубки, γ_0 – интеграл перескока, Φ – магнитный поток через поперечное сечение УНТ, $\Phi_0 = \hbar c/e$ – квант магнитного потока [2].

Полученное на основании уравнений Максвелла уравнение для интенсивности электромагнитного поля имеет аналог нелинейного уравнения Шредингера. В настоящей работе оно решается численно вместе с начальным условием в виде гауссова лазерного пучка. Расчёты проводились с применением численной схемы Бессе [3].

Исследуется эффект дифракционного рассеивания во время распространения гауссова лазерного луча в массиве нанотрубок. Данный эффект продемонстрирован на рис. 1 для типа нанотрубок $m=7$.

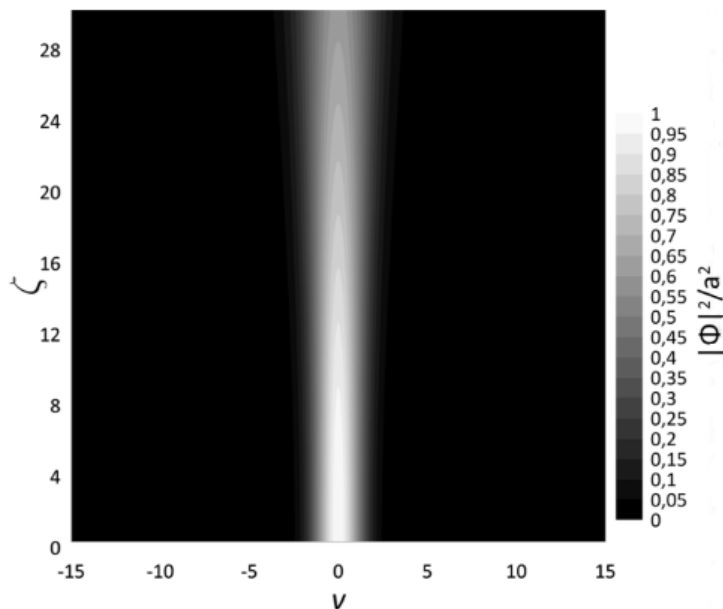


Рис.1. Распределение интенсивности электрического поля при распространении пучка при отношении магнитного потока через поперечное сечение углеродных нанотрубок Φ к кванту потока Φ_0 равном $m/2$.

В результате проведенного исследования выявлено, что, изменяя величину магнитного поля, можно управлять интенсивностью излучения во время распространения через массив нанотрубок.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (РНФ) (грант № 23–71–00016, <https://rscf.ru/project/23–71–00016/>). Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Список используемых источников

1. Bundling influence on ultrafast optical nonlinearities of single-walled carbon nanotubes in suspension and composite film / H. Lee, J. Yim, A. Kiran // *Applied Physics B*, 2009, Vol. 97, pp. 157–162.
2. Магнитная восприимчивость многослойных углеродных нанотрубок / А.А. Овчинников, В.В. Атражев // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – № 10. – С. 1950–1954.
3. A relaxation scheme for the nonlinear Schrodinger equation / C. Besse // *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 2004, Vol. 42, no. 3, pp. 934–952.

SIMULATION OF LASER BEAM PROPAGATION IN AN ARRAY OF CARBON NANOTUBES WITH MAGNETIC FIELD ACCOUNTING

ABSTRACT

In this paper, the effect of a magnetic field on the propagation of a monochromatic laser beam in an array of carbon nanotubes is analyzed. Based on Maxwell's equations in the approximation of slowly changing amplitudes and phases, an effective equation for the electromagnetic field intensity is obtained. This equation was numerically solved using the Besse scheme. The beam shape was analyzed as a function of the magnitude of the magnetic field.

Keywords: carbon nanotubes; laser beam; magnetic field.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Кузнецов Владимир Львович*

к.х.н., в.н.с.,

Мосеенков Сергей Иванович

к.х.н., с.н.с.,

Золотарев Никита Алексеевич

лаборант,

Колесов Борис Алексеевич

д.х.н., г.н.с.,

Просвириин Игорь Петрович

к.х.н., с.н.с.,

Ищенко Аркадий Владимирович

к.х.н., н.с.,

Заворин Алексей Валерьевич

к.х.н., м.н.с.,

Vladimir Kuznetsov*

PhD, Leading Researcher,

Sergey Moseenkov

PhD, Senior Researcher,

Nikita Zolotarev

Laboratory Assistant,

Boris Kolesov

DSc(Chem.), Chief Researcher,

Igor Prosvirin

PhD, Senior Researcher,

Arkady Ishchenko

PhD, Researcher,

Aleksey Zavorin

PhD, Junior Researcher,

Институт катализа им. Борескова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск

*Автор–корреспондент (участник):
E-mail: kuznet@catalysis.ru

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
Novosibirsk, Russia

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

АННОТАЦИЯ

С использованием широкого набора физико–химических методов исследования проведено сравнительное исследование содержания аморфного углерода в модельных системах пленок аморфного углерода и в различных образцах наноструктурированного углерода: nanoалмазы, технический углерод, каталитический волокнистый углерод, многостенные углеродные нанотрубки. Разработана методика исследования содержания аморфного углерода в образцах наноструктурированных углеродных материалов с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния и 7–полосной модели разложения спектра КР в однофононной области.

Ключевые слова: аморфный углерод; спектроскопия комбинационного рассеяния; наноструктурированный углерод; nanoалмаз; каталитический волокнистый углерод; технический углерод; многостенные углеродные нанотрубки.

Углеродные наноматериалы (нанотрубки, графены и их производные, наналмазы и др.) становятся более востребованными в производстве и технике, за счёт своих уникальных физико–химических свойств, а именно хорошей электрической проводимости, высокой прочности и теплопроводности. Вместе с тем, углеродные материалы могут содержать примеси аморфного углерода (АУ), который может находиться в различных модификациях в зависимости от условий их получения. В силу этого при введении углеродных материалов в состав композитов их свойства могут зависеть от содержания примесей АУ.

При термической обработке АУ за счет ускорения процессов самодиффузии углерода, отжига различных дефектов и атомных перегруппировок и превращается в основном в класс sp^2 – гибридных углеродных материалов [1]. Эти sp^2 – гибридные соединения состоят из небольших нанометровых графеновых слоев, обладающих значительным структурным беспорядком [2]. Класс sp^2 – гибридных углеродных материалов в настоящее время играет жизненно важную роль, например, в системах хранения энергии, такие материалы используются в суперконденсаторах или в качестве электродов в литий-ионных батареях [3, 4]. Параметры, соответствующие стадиям изменения структуры АУ, можно контролировать различными физическими методами, например спектроскопией комбинационного рассеяния, рентгенофазовым анализом, просвечивающей микроскопией и др. Целью данной работы являлось исследование форм АУ в различных материалах для их идентификации и выявления закономерностей формирования при термических обработках наноуглеродных материалов.

Использование высокотемпературных обработок, приводящих к укрупнению первичных графеновых блоков, позволило проследить за процессом их графитизации на примере пленки аморфного углерода. Установлена взаимосвязь между структурой аморфного углерода, состоянием гибридизации углерода, функциональным составом поверхности и соотношением мод колебаний в КР спектрах.

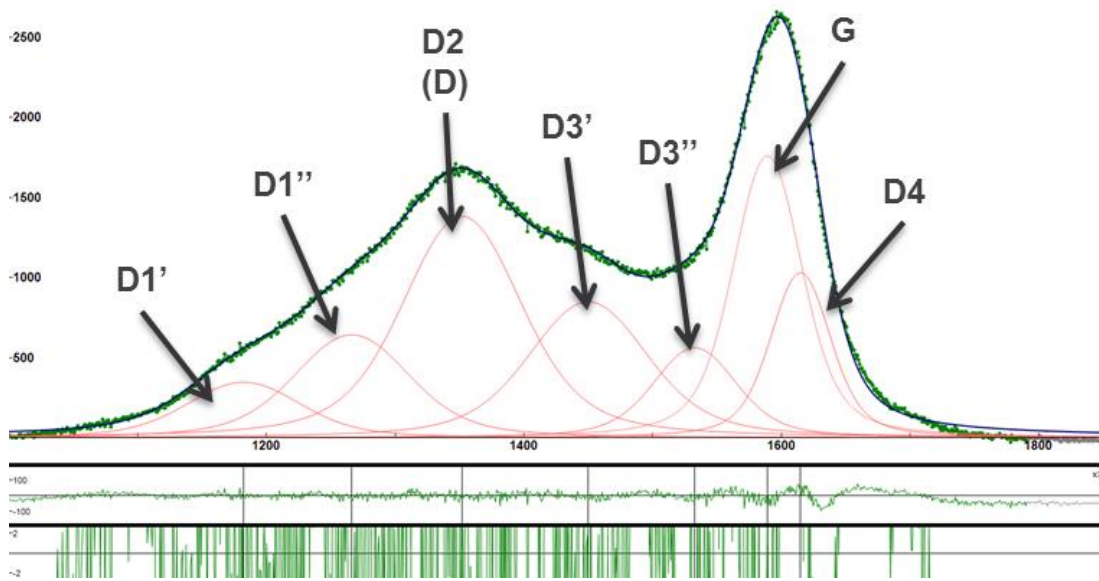


Рис. 1. Описание характерного спектра комбинационного рассеяния аморфного углерода с использованием 7-полосной модели разложения в одно-фононной области.

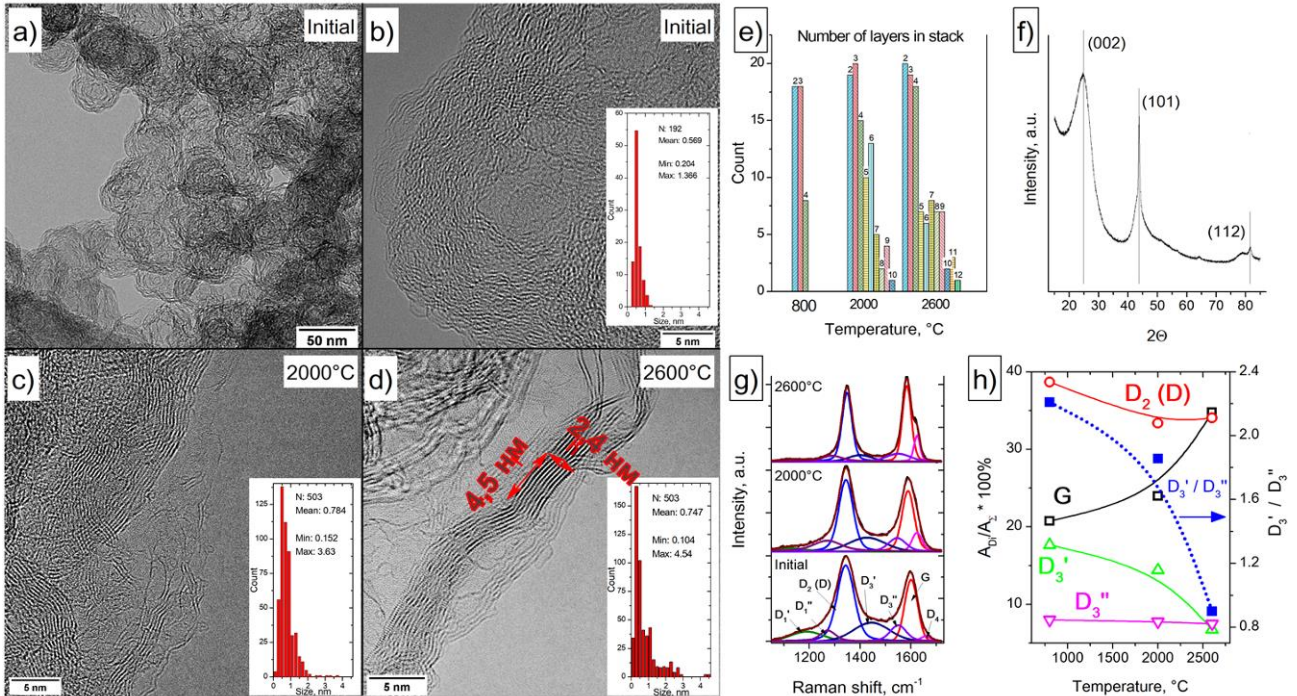


Рис. 2. Анализ изменения аморфного углерода в образцах технического углерода в процессе термической обработки.

Размеры графеновых фрагментов сажи, прогретой при разных температурах, были оценены при помощи ПЭМ и СКР. При нагреве всех УМ при использовании ПЭМ наблюдалось увеличение протяженности графеновых фрагментов, числа слоев в образующихся графитоподобных блоках, при этом в спектрах КР наблюдалось уменьшение $D1$ и $D3$ и увеличение G и $2D$ колебательных мод, что свидетельствует о графитизации УМ.

По причине неоднородности аморфного углерода при обработке КР спектров в районе моды $D3$ (колебания аморфного углерода) было выделено два пика ($\sim 1454 \text{ см}^{-1}$ и 1523 см^{-1}), что, по-видимому, соответствует различным формам АУ.

Из результатов обработки КР спектров (анализ D мод колебаний, их соотношение) было показано, что природа и количество углерода в аморфном состоянии существенно различается для разных типов УМ, а в процессе термической обработки происходит изменение соотношения между формами аморфного углерода ($D3'$ и $D3''$ моды) за счет графитизации УМ [5].

Список используемых источников

1. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy / D.B. Schuepfer, F. Badaczewski, J.M. Guerra-Castro, D.M. Hofmann, C. Heiliger, B. Smarsly, P.J. Klar. // Carbon, 2020, Vol. 161, pp. 359–372.
2. Recommended terminology for the description of carbon as a solid / E. Fitzer, K.H. Kochling, H.P. Boehm, H. Marsh // Pure Appl. Chem, 1995, Vol. 67, no. 3, pp. 473–506.
3. On the use of mesophase pitch for the preparation of hierarchical porous carbon monoliths by nanocasting / P. Adelhelm, K. Cabrera, B.M. Smarsly // Sci. Technol. Adv. Mater, 2012, Vol. 13, 015010
4. Synthesis of hierarchically porous carbon monoliths with highly ordered microstructure and their application in rechargeable lithium batteries with high-rate

capability / Y.S. Hu, P. Adelhelm, B.M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier // *Adv. Funct. Mater.*, 2007, Vol. 17, pp. 1873–1878

5. Investigation of Amorphous Carbon in Nanostructured Carbon Materials (A Comparative Study by TEM, XPS, Raman Spectroscopy and XRD) / S.I. Moseenkov, V.L. Kuznetsov, N.A. Zolotarev, B.A. Kolesov, I.P. Prosvirin, A.V. Ishchenko, A.V. Zavorin // *Materials*, 2023, Vol. 16, no. 3, pp. 1112:1–18.

STUDY OF AMORPHOUS CARBON IN NANOSTRUCTURED CARBON MATERIALS

ABSTRACT

A comparative study of the content of amorphous carbon in model systems of amorphous carbon films and in various samples of nanostructured carbon: nanodiamonds, soot, catalytic fibrous carbon, and multi-walled carbon nanotubes was carried out using a wide range of physicochemical research methods. . A technique has been developed for studying the content of amorphous carbon in samples of nanostructured carbon materials by the methods of Raman spectroscopy and the 7-band model for fitting the Raman spectrum in the one-phonon region.

Keywords: amorphous carbon; Raman spectroscopy; nanostructured carbon; nanodiamond; catalytic fibrous carbon; technical carbon; multi-walled carbon nanotubes.

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОЗАМЕЩЕНИЯ В МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТАХ НА КИНЕТИКУ АДсорбЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Левин Михаил Михайлович*

аспирант,
Химический факультет, МГУ имени М.В.
Ломоносова,
Россия, г. Москва

Купреенко Степан Юрьевич

к.ф.-м.н., с.н.с.,
Химический факультет, МГУ имени
М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Савилов Сергей Вячеславович

д.х.н., профессор,
ведущий научный сотрудник,
Химический факультет, МГУ имени
М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: coolbreeze164@mail.ru

Mikhail Levin*

PhD student,
Department of Chemistry, Lomonosov Moscow
State University,
Moscow, Russia

Stepan Kupreenko

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

Sergey Savilov

DSc(Chem.), Full Professor,
Leading Researcher,
Department of Chemistry, Lomonosov Moscow
State University,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: coolbreeze164@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Пиролизом различных прекурсоров синтезированы малослойные графитовые фрагменты (МГФ) и их допированные азотом, серой и кремнием аналоги. Материалы охарактеризованы методами ПЭМ, РФЭС и низкотемпературной адсорбции азота. Изучена кинетика адсорбции паров органических растворителей на МГФ и допированных аналогах.

Ключевые слова: малослойные графитовые фрагменты; гетерозамещение; кинетика адсорбции; летучие органические соединения.

Графеновые материалы широко используют в очистке воздуха [1] и сенсорах летучих органических соединений (ЛОС) [2]. Внедрение гетероатомов в структуру графеновых слоёв позволяет эффективно управлять свойствами поверхности [3]. Несмотря на то, что изучение влияния допирования графеновых материалов на адсорбцию ЛОС представляет большой интерес, отсутствуют

работы, посвящённые влиянию гетерозамещения на кинетику адсорбции паров органических растворителей.

В данной работе на примере малослойных графитовых фрагментов (МГФ) изучено влияние допирования атомами азота, серы и кремния графеновых материалов на кинетику адсорбции толуола, этилацетата и ацетонитрила. Малослойные графитовые фрагменты представляют из себя стопки от 5 до 15 графеновых листов размером 15 – 40 нм, воспроизводящих форму темплата оксида магния, на котором они выращены с помощью пиролиза различных прекурсоров (гексана для МГФ, ацетонитрила для N–МГФ, смеси тиофен–гексан 1:1 для S–МГФ, смеси тетраметилсилан–гексан 1:9 для Si–МГФ). Синтезы проводились в горизонтальном кварцевом реакторе, продуваемом потоком азота 1000 мл/мин при температуре 800 °С в течение получаса. Все материалы отмывали в соляной кислоте от темплата, а Si–МГФ дополнительно промывали от SiO₂ водным аммиаком. Более подробно методика синтеза описана в [4].

Структуру материалов подтвердили с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM–2100 (Jeol, Япония) (рис. 1). Химический состав и состояние атомов на поверхности определили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания). Текстурные характеристики материалов были определены с помощью низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb–1 (Quantochrome Instruments, США).

Кинетику адсорбции паров органических растворителей изучали с помощью прибора динамической адсорбции паров DVS Advantage (Surface Measurement Systems, Великобритания). Навески материалов около 10 – 30 мг помещали на сферически–симметричную кварцевую чашечку чувствительных весов Кана (± 0.1 мкг), расположенных внутри термостата, поддерживающего стабильность температуры ± 0.2 °С. Весовой блок продували потоком азота («НИИ КМ», 99.999 %) 100 мл/мин не менее 5 ч. Давление пара p/p_0 в измерительной ячейке создавали, барботируя ёмкость с органическим растворителем. Регистрировали зависимость массы от времени при давлении $p/p_0 = 0$ %, потом при

повышении до $p/p_0 = 90 \%$ и далее при уменьшении до $p/p_0 = 0 \%$ (рис. 2, а). Условием для перехода на каждый следующий шаг было изменение массы на величину, не превышающую 0.002% /мин в течение 10 мин, в противном случае шаг длился 360 мин.

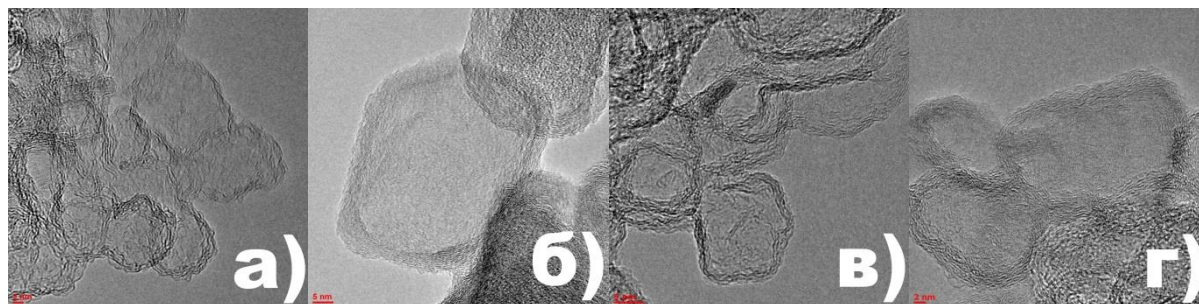


Рис. 1. Изображения в просвечивающем электронном микроскопе: а) МГФ, б) N–МГФ, в) S–МГФ, г) Si–МГФ.

Из кинетических кривых оценивали адсорбционную ёмкость при $p/p_0 = 90 \%$ и статическую ёмкость после десорбции. При описании кинетики адсорбции/десорбции возникает проблема, связанная с тем, что модель внутрочастичной диффузии [5] неприменима для МГФ, т.к. нет диффузии паров внутрь частиц ввиду малости межслоевого расстояния по сравнению с размером молекул адсорбата. Тем не менее, начальный участок кинетической кривой можно описать с помощью следующих приближений для диффузии в межчастичное пространство. На малых временах изменение массы пропорционально $\rho S x_d$, где ρ – плотность адсорбата в жидком состоянии, S – доступная поверхность, x_d – диффузионная длина, которая в свою очередь пропорциональна \sqrt{Dt} . Тогда для начального участка кинетической кривой (рис. 2, б) справедливо уравнение по структуре схожее с уравнением Вебера–Морриса [5]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K * t^{1/2}, \quad (1)$$

где K – константа скорости диффузии в межчастичное пространство, измеряемая в $\text{с}^{-1/2}$, которая пропорциональна \sqrt{D} .

С учётом этого факта и Аррениусовской зависимости скорости диффузии от температуры [6], можно получить, что зависимость $\ln K^2(1/T)$ линейная, а из

наклона прямой можно рассчитать энергию активации процесса диффузии E_A для процессов адсорбции и десорбции.

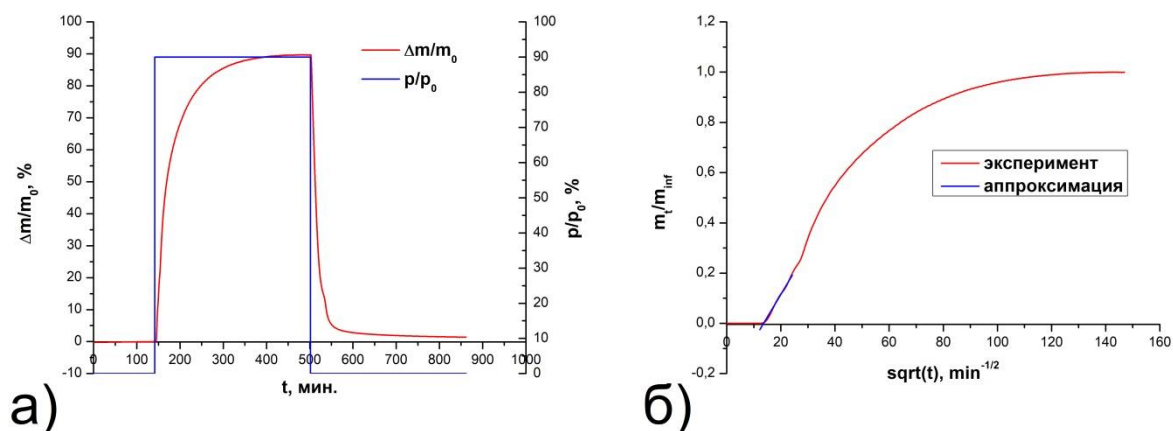


Рис. 2. а) Зависимость относительного изменения массы $\Delta m/m_0$ N–МГФ от времени при изменении давления паров p/p_0 толуола и б) её аппроксимация уравнением (1).

Дополнительно изучена зависимость константы скорости диффузии от давления пара. Отмечен максимум скорости диффузии при давлении, соответствующем смыканию ветвей изотерм адсорбции и десорбции.

Показано, что гетерозамещение в МГФ может приводить как к увеличению скорости адсорбции ЛОС, так и её уменьшению, т.к. допирование не только понижает энергетический барьер для адсорбируемых молекул (уменьшается энергия активации процесса адсорбции), но и изменяет структуру пор и уменьшает доступный объём пор за счёт увеличения числа дефектов в графеновых слоях, увеличения доли микропор и агрегации материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК–4402.2022.1.3. Авторы благодарят за доступ к ПЭМ и РФЭС Программу развития Московского университета и ЦКП «Нанохимия и наноматериалы», а также операторов приборов Максимова С.В. и Маслакова К.И.

Список используемых источников

1. Potential applications of graphene-based nanomaterials as adsorbent for removal of volatile organic compounds / V. Kumar, Y.S. Lee, J.W. Shin, K.H. Kim, D. Kukkar, Y.F. Tsang // *Environment International*, 2020, Vol. 135, 105356.
2. Recent advances in engineered graphene and composites for detection of volatile organic compounds (VOCs) and non-invasive disease diagnosis / K.M. Tripathi, T. Kim, D. Losic, T.T. Tung // *Carbon*, 2016, Vol. 110, pp. 97–129.
3. Advances and trends in chemically doped graphene / S. Ullah, Q. Shi, J. Zhou, X. Yang, H.Q. Ta, M. Hasan, N.M. Ahmad, L. Fu, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli // *Advanced Materials Interfaces*, 2020, Vol. 7, no. 24, 2000999.
4. Silicon-doped graphene nanoflakes with tunable structure: Flexible pyrolytic synthesis and application for lithium-ion batteries / D. Stolbov, S. Chernyak, A. Ivanov, K. Maslakov, E. Tveritina, V. Ordonsky, M. Ni, H. Xia // *Applied Surface Science*, 2022, Vol. 592, 153268.
5. Critical review in adsorption kinetic models / H. Qiu, L. Lv, Q.J. Zhang, W.M. Zhang, Q.X. Zhang // *Journal of Zhejiang University – Science A*, 2009, Vol. 10, No. 5, pp. 716–724.
6. Основы адсорбционной техники: 2-е изд., перераб. и доп. / Н.В. Кельцев // М.: Химия, 1984. 592 с.

HETEROSUBSTITUTION EFFECT IN FEW-LAYER GRAPHENE NANOFLAKES ON THE ADSORPTION KINETICS OF ORGANIC SOLVENT VAPOURS

ABSTRACT

Few-layer graphene nanoflakes (GNF) and their doped counterparts were synthesized by pyrolysis of various precursors. The materials were characterized by TEM, XPS and low-temperature nitrogen physisorption. The kinetics of organic solvent vapors sorption on GNF and doped counterparts has been studied.

Keywords: few-layer graphene nanoflakes; heterosubstitution; adsorption kinetics; volatile organic compounds.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УПРУГОСТИ ГРАФИНА И ДИАМАНА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Полякова Полина Викторовна*

*и.о. м.н.с.,
ИПСМ РАН,
Россия, г. Уфа*

Мурзаев Рамиль Тухфатович

*к.ф.-м.н., с.н.с.,
ИПСМ РАН,
Россия, г. Уфа*

Баимова Юлия Айдаровна

*д.ф.-м.н., профессор РАН,
заведующая лабораторией,
ИПСМ РАН,
Россия, г. Уфа*

**Автор–корреспондент (участник):
polina.polyakowa@yandex.ru*

Polina Polyakova*

*Junior Researcher,
IMSP RAS,
Ufa, Russia*

Ramil Murzaev

*PhD, Senior Researcher,
IMSP RAS,
Ufa, Russia*

Julia Baimova

*D.Sc.(Phys.–Math.), Professor of RAS,
Head of the Laboratory,
IMSP RAS,
Ufa, Russia*

**Corresponding (participant) author:
polina.polyakowa@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ

Двумерные углеродные материалы являются актуальным объектом исследований в последние годы, поскольку подобные структуры могут демонстрировать уникальные механические свойства. В настоящей работе методом молекулярной динамики рассчитаны константы упругости графина и диамана разных конфигураций. Установлено, что конфигурация диамана не влияет на значения констант упругости, однако добавление водорода в структуру уменьшает его жесткость. Обнаружено, что укладка атомов в слое графина оказывает существенное влияние на константы упругости.

Ключевые слова: графин; диаман; молекулярная динамика; константы упругости.

Интерес к двумерным материалам начался с экспериментального получения в 2004 году графена – одноатомного слоя графита [1]. На сегодняшний день для данного материала обнаружено большое количество новых физических эффектов, которые обусловлены его двумерной природой. В дополнение к графену на сегодняшний день известно большое количество новых 2D структур [2–3]. Известно, что двумерные углеродные материалы обладают уникальными

механическими свойствами и могут использоваться для создания деталей с высокой износостойкостью [4]. В данной работе методом молекулярной динамики рассчитываются константы упругости двумерных углеродных материалов (графина и алмаза).

Рассмотрены две основные структурные конфигурации алмаза (D-AA и D-AB) (рис. 1) и пять конфигураций графена (α , β_1 , β_3 , γ_1 и γ_2) (рис. 2). Для каждой структуры рассмотрены два размера: $L_x=250 \text{ \AA}$, $L_y=250 \text{ \AA}$, $L_z=20 \text{ \AA}$ и $L_x=1000 \text{ \AA}$, $L_y=1000 \text{ \AA}$, $L_z=20 \text{ \AA}$. Размер расчетной ячейки по нормали к плоскости алмаза/графена (20 \AA) выбран намного больше толщины слоя графена (3.4 \AA) и алмаза (толщина слоя алмаза с водородом составляет 6.8 \AA , без водорода – 4.6 \AA). Все расчеты проводятся с использованием свободно распространяемого программного пакета LAMMPS и межатомного потенциала AIREBO. В системе поддерживается постоянство температуры 0.001 K с помощью термостата Носе–Хувера. Периодические граничные условия применяются во всех направлениях.

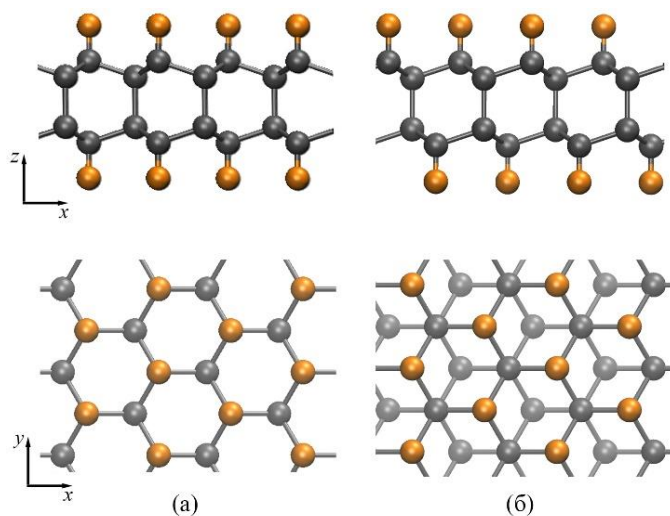


Рис.1. Начальные структуры двух конфигураций алмаза: D-AA (а), D-AB (б) в двух проекциях ось xz , ось xy . Оранжевым показаны атомы водорода, серым – углерода.

Для исключения расчетных ошибок проводятся несколько численных экспериментов: рассматриваются структуры после одноосного растяжения до степеней деформации 0.001 , 0.005 и 0.01 ; после одноосного сжатия до 0.001 ,

0.005 и 0.01; и отрелаксированные [5]. После этого для каждой структуры проводится одноосное растяжение до 0.1 % и рассчитываются константы жесткости для всех семи случаев. После этого находятся средние значения констант жесткости (c) и рассчитываются модуль Юнга (E), коэффициент Пуассона (ν).

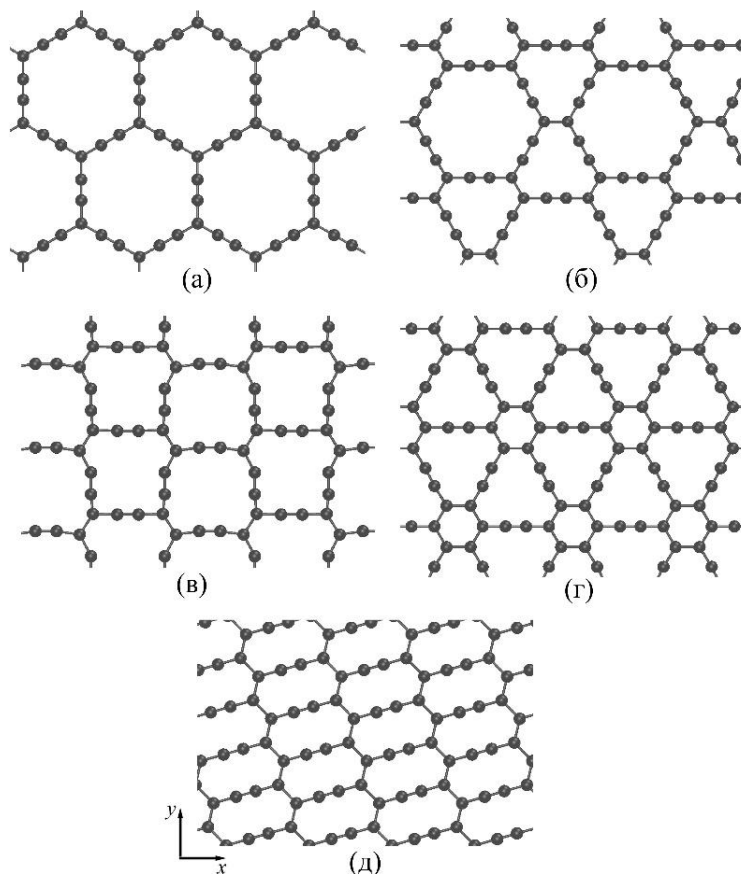


Рис.2. Начальные структуры в проекции на ось x графина различных конфигураций: (а) – α , (б) – β_1 , (в) – β_3 , (г) – γ_1 и (д) – γ_2 .

Установлено, что размер ячейки моделирования не влияет на значения констант упругости, поэтому далее в таблицах 1 и 2 представлены средние значения констант упругости алмаза и графина разных конфигураций, соответственно, для размера структур: $L_x=250 \text{ \AA}$, $L_y=250 \text{ \AA}$. Для α , β_1 , γ_1 графина $c_{11} = c_{22}$, поэтому в таблице вместо повтора значений в графе c_{22} поставлены прочерки.

Таблица 1. Константы упругости алмаза разных конфигураций.

	D-AA	D-AB	D-AA+H	D-AB+H
c_{11} , ГПа	1190.0	1187.0	797.16	798.09
c_{12} , ГПа	62.0	78.51	46.56	46.03
c_{44} , ГПа	563.7	549.9	374.53	375.45
E , ГПа	1187	1182	794	795
ν	0.05	0.07	0.06	0.06

Таблица 2. Константы упругости графита разных конфигураций.

	α	β_1	β_3	γ_1	γ_2
c_{11} , ГПа	257.95	374.34	447.22	523.96	1091.4
c_{22} , ГПа	–	–	259.39	–	349.52
c_{12} , ГПа	202.15	211.3	31.07	192.58	225.46
c_{44} , ГПа	25.7	80.9	53.61	180.62	250.1
E , ГПа	100	255	293	453	303
ν	0.7	0.5	0.07	0.3	0.2

Представлена методика расчета констант упругости двумерных материалов методом молекулярной динамики. Методика отработана на примере алмаза и графита разных конфигураций. Установлено, что конфигурация алмаза не влияет на значения констант упругости, однако добавление водорода в структуру уменьшает его жесткость. Для графита обнаружено, что атомная конфигурация оказывает существенное влияние на значения констант упругости. Среди пяти конфигураций графита наибольшим модулем Юнга обладает γ_1 -графит (453 ГПа), наименьшим – α -графит (100 ГПа). Показано, что конфигурации β_3 и γ_2 демонстрируют сильную анизотропию, поскольку константы жесткости c_{11} и c_{22} для данных конфигураций различны.

Работа Поляковой П.В. проводилась при финансовой поддержке гранта Республики Башкортостан Российской Федерации для молодых ученых. Рабо-

та Баимовой Ю.А. и Мурзаева Р.Т. проводилась в рамках госзадания молодежной лаборатории ИПСМ РАН.

Список используемых источников

1. The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // *Nature Materials*, 2007, Vol. 6, pp. 183–191.
2. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms / R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz // *Journal of Chemical Physics*, 1987, Vol. 87, pp. 6687–6699.
3. Diamond-like C₂H nanolayer, diamane: simulation of the structure and properties / L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin // *JETP Letters*, 2010, Vol. 90, pp. 134–138.
4. Diamane: design, synthesis, properties, and challenges / G. Qin, L. Wu, H. Gou // *Functional Diamond*, 2021, Vol. 1, pp. 83–92.
5. Elastic properties of diamane / P.V. Polyakova, L.K. Galiakhmetova, R.T. Murzaev, D.S. Lisovenko, J.A. Baimova // *Letters on Materials*, 2023, Vol. 13, no. 2, pp. 171–176.

CALCULATIONS OF GRAPHYNE AND DIAMANE ELASTIC CONSTANTS BY MOLECULAR DYNAMICS

ABSTRACT

Two-dimensional carbon materials have been a topical object of research in recent years, since such structures can demonstrate superior mechanical properties. In this work, elastic constants of graphyne and diamane of different morphologies are calculated by molecular dynamics simulation. The morphology of diamane has almost no effect on the elastic constants. However, the presence of hydrogen in the diamane structure reduces its stiffness. It was shown that the stacking of atoms in the graphyne layer has a significant effect on the elastic constants.

Keywords: graphyne; diamane; molecular dynamics; elastic constants.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТЕМПЛАТНЫЙ CCVD – СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Прудченко Анатолий Павлович

к.х.н., с.н.с.,

ФГБНУ ИНФОР

Россия, ДНР, г. Донецк

Полякова Оксана Юрьевна

м.н.с.,

ФГБНУ ИНФОР

Россия, ДНР, г. Донецк

** Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: prudchenko.a@yandex.ru

*Anatoliy Prudchenko**

PhD, Senior Researcher,

IPOCC

Russia, Donetsk

Oksana Polyakova

Junior Research,

IPOCC

Russia, Donetsk

** Corresponding (participant) author:*

E–mail: prudchenko.a@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

С использованием метода полимеризованных комплексных предшественников (ПКП) синтезированы металлоксидные катализаторы (МОК) роста углеродных нанотрубок (УНТ) общего состава $Ni_2Co / CaCO_3 (CaO)$. Установлено, что при использовании данной комбинации активных металлов в составе МОК процесс синтеза УНТ начинается уже при $T = 450\text{ }^{\circ}C$ и наиболее эффективно происходит при $T = 500\text{ }^{\circ}C$. Повышение температуры процесса приводит к снижению удельного выхода УНТ, а повышение мольной доли активных металлов в составе МОК – росту удельного выхода УНТ, но к снижению относительной производительности процесса.

На основании полученных данных сделано предположение, что причиной снижения температуры синтеза УНТ, являются особенности электронного строения системы $Ni - NiO$ и твердых растворов $Ni - Co$.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; темплат; металлоксидные катализаторы, CCVD – синтез.

Проблема повышения эффективности и селективности металлоксидных катализаторов для различных гетерогенных каталитических процессов, в том числе получения углеродных наноматериалов (УНМ) – углеродных нанотрубок (УНТ), наноуглерода (НУ) и т.д., снижение энергоемкости и увеличение выхода целевых продуктов является весьма актуальной [1]. Ранее нами было установлено, что

наряду с каталитическим потоком CCVD – процесса синтеза УНТ с использованием МОК реализуется и некаталитический маршрут с образованием несовершенного НУ, причем образование таких продуктов с ростом температуры процесса увеличивается экспоненциально (рис. 1. а). Недостатком большинства катализаторов этого процесса (в основном на основе Fe, Co) является тот факт, что они начинают работать в зоне высоких температур, где образование нецелевого продукта наиболее вероятно. По этой причине важной задачей остается дальнейшая разработка таких каталитических систем, которые бы работали в мягких условиях и позволяли получать УНТ с необходимыми параметрами качества.

Целью настоящей работы было исследование эффективности катализаторов общего состава $Ni_2 Co / CaCO_3 (CaO)$, полученных методом полимеризованных комплексных предшественников (ПКП), в процессе получения УНТ методом осаждения углерода из газовой фазы (CCVD – процесс). Для проведения исследований использовались МОК с неизменным атомным соотношением металлов Ni : Co, равным 2 : 1.

Металлоксидные катализаторы общего состава $Ni_2 Co / CaCO_3 (CaO)$ с мольным соотношением Ni, Co / $CaCO_3 (CaO)$ от 0,06 : 1 до 0,55 : 1 были получены методом ПКП по описанной ранее методике [2]. CCVD – синтез УНТ с использованием полученных катализаторов проводили в трубчатом реакторе при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C} - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (газ – носитель – Ar, газ–прекурсор углерода – коммерческая пропан – бутановая смесь по ГОСТ 27578–87). Выделенные после удаления темплата углеродные продукты представляют собой клубки УНТ диаметром 20 – 40 нм (рис. 1, г) однородного состава с малым содержанием аморфного углерода (АУ).

Из полученных данных следует, что при использовании данной комбинации активных металлов в составе МОК процесс синтеза УНТ начинается уже при $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и наиболее эффективно происходит при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Повышение температуры процесса приводит к снижению удельного выхода УНТ (рис. 1, б), а повышение мольной доли активных металлов в составе МОК при сохранении довольно высокого удельного выхода – к снижению относительной производительности процесса, что выражается в тенденции выхода зависимости $\eta_c - Ni, Co / CaCO_3 (CaO)$, моль моль⁻¹ на плато (рис.1, в).

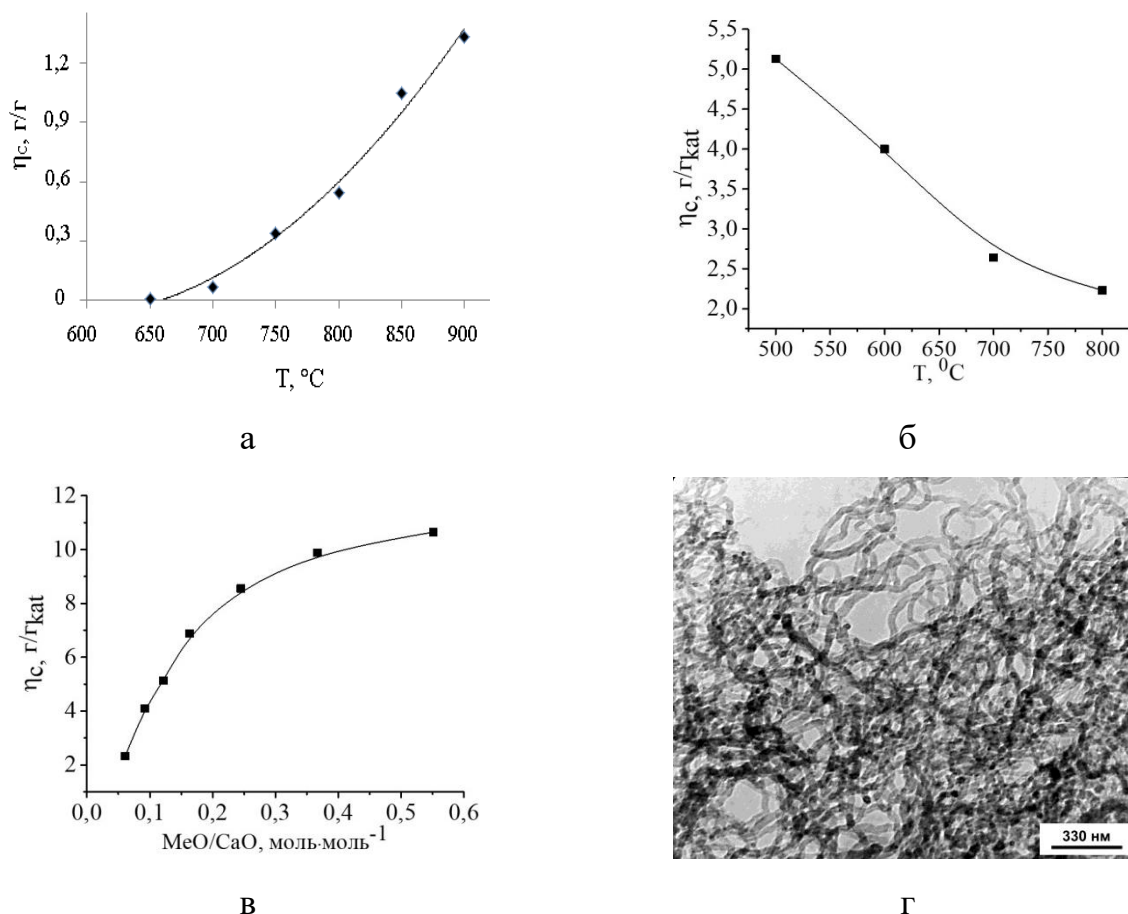


Рис. 1. Зависимость удельного выхода УНМ от температуры CVD – синтеза (CaCO_3 , Pr–But = 30 см³/мин, Ar = 60 см³/мин, t = 8 ч) – а; зависимость удельного выхода УНТ от температуры CCVD – синтеза ($\text{Ni}_2\text{Co} / \text{CaCO}_3$ (CaO), Pr–But = 30 см³/мин, Ar = 60 см³/мин, t = 1 ч) – б; зависимость удельного выхода УНТ в CCVD – синтезе от мольной доли активных металлов (Ni, Co / CaCO_3 (CaO), моль·моль⁻¹, Pr–But = 30 см³/мин, Ar = 60 см³/мин, T = 500 °C, t 1 ч) – в; ПЭМ – изображения УНТ, полученных в низкотемпературном CCVD – синтезе – г.

В связи с тем, что растворимость углерода в металлах, как решающий фактор в процессе зарождения и образования УНТ, уменьшается в ряду $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$ (20,2 % > 13,9 % > 10,7 %), то вполне понятным становится вид температурной зависимости – быстрый рост количества пиролитического углерода при ограниченной растворимости и скорости диффузии углерода в объеме каталитической частицы приводит к отложению углерода на внешней поверхности металлических частиц, их карбонизации и, как следствие, снижению производительности процесса. В отличие от МОК на основе Fe, Co, где на зависимости η_c – Fe, Co / CaCO_3

(CaO), моль моль⁻¹ фиксировался экстремум [3] с последующим снижением производительности МОК по мере увеличения мольной доли активных металлов, МОК на основе Ni, Co хотя и проявляют тенденцию к снижению эффективности (рис. 1, в), но это происходит в умеренной степени и предсказуемо. Тем не менее, по нашему мнению, и в том и другом случае проявляется размерный эффект – по мере роста содержания активных металлов усиливаются процессы агломерации восстановленных частиц, их укрупнения до размеров с критическим радиусом кривизны, после чего образование УНТ становится невозможным. С другой стороны, уникальное снижение температуры CCVD – процесса синтеза УНТ может быть связано с особенностями электронного строения системы Ni – NiO, а также со способностью Ni, Co образовывать твердые растворы замещения с неограниченной растворимостью друг в друге и возможностью восстановления по механизму спилловера водорода [4].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006».

Список используемых источников

1. Функциональные материалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин // М.: Физматлит, 2010. 456 с.
2. Закономерности процесса темплатного синтеза углеродных нанотрубок и нанougлерода методом CVD. Влияние макрокинетических факторов процесса, структуры катализатора и носителя на морфологию углеродных продуктов / А.П. Прудченко [и др.] // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. – 2021. – №5 (47). – С. 23–28.
3. CCVD – синтез углеродных нанотрубок: влияние состава металлоксидных катализаторов / А.П. Прудченко, М.В. Савоськин, С.В. Хрипунов, [и др.] // Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: материалы V Международной конференции (Донецк, ноября 2020 г.). – Т.2. – Донецк: Дон НУ, 2020. – С. 75–78.

4. Красников, Д.В. Формирование активных центров катализаторов в процессах синтеза многослойных углеродных нанотрубок с контролируруемыми свойствами: дисс. канд. химических наук: 02.00.15 : защищена 27.01.2016 / Красников Дмитрий Викторович. – Новосибирск, 2015. – 156 с.

LOW-TEMPERATURE TEMPLATE CCVD SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

Using the method of polymerized complex precursors, metal oxide catalysts of CNT growth of the general composition $\text{Ni}_2\text{Co} / \text{CaCO}_3$ (CaO) were synthesized. It has been established that when using this combination of active metals in the composition of the MOC, the process of CNT synthesis begins already at $T^\circ = 450^\circ\text{C}$ and occurs most effectively at $T^\circ = 500^\circ\text{C}$. An increase in the process temperature leads to a decrease in the specific yield of CNTs, and an increase in the molar fraction of active metals in the MOC composition leads to an increase in the specific yield of CNTs, but to a decrease in the relative productivity of the process.

Based on the data obtained, it is assumed that the reason for the decrease in the CNT synthesis temperature is the peculiarities of the electronic structure of the Ni – NiO system and solid solutions of Ni – Co.

Keywords: carbon nanotubes (CNTs); templates; metal oxide catalysts, CCVD – synthesis.

ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОЛЕЦ

Родионова Евгения Валерьевна*

к.х.н., доцент,
МГУ им. Н.П. Огарева,
Россия, г. Саранск

Родин Евгений Анатольевич

преподаватель,
МГУ им. Н.П. Огарева,
Россия, г. Саранск

Томилин Олег Борисович

к.х.н., заведующий кафедрой
физической химии,
МГУ им. Н.П. Огарева,
Россия, г. Саранск

Мякишев Алексей Юрьевич

студент,
МГУ им. Н.П. Огарева,
Россия, г. Саранск

*Автор–корреспондент (участник):

E-mail: rodionova_j87@mail.ru

Evgenia Rodionova*

PhD, Associate Professor,
N.P. Ogarev MSU,
Saransk, Russia

Evgeniy Rodin

Lecturer,
N.P. Ogarev MSU,
Saransk, Russia

Oleg Tomilin

PhD,
Head of the Physical
Chemistry Department,
N.P. Ogarev MSU,
Saransk, Russia

Alexey Myakishev

student,
N.P. Ogarev MSU,
Saransk, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: rodionova_j87@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе проведена теоретическая оценка влияния допирования атомами бора углеродных нанокolleц (УНК) на их эмиссионные свойства путем численного моделирования действия постоянного электрического поля на электронную структуру УНК. Электронная структура исследованных нанокolleц описывалась методом DFT 6–31G/B3LYP.

Ключевые слова: нанокольца; полевая эмиссия электронов; DFT.

Углеродные наноматериалы, а именно: фуллерены, нанотрубки, графен, наноалмазы, углеродные нановолокна активно исследуются учеными и используются в нанотехнологиях. Недавно семейство углеродных наноматериалов дополнилось новым классом – углеродными нанокольцами (УНК), которые были экспериментально получены [1].

Углеродные нанокольца можно представить как элементарные структурные единицы углеродных нанотрубок. Так, углеродные нанотрубки хирально-

сти (n,0) и (n,n) можно представить совокупностью взаимодействующих циклаценовых (или циклометафениленовых) и циклофенаценовых (или циклопарафениленовых) нанокольца, соответственно. В то время как, структурные параметры углеродных нанотрубок сложно контролировать в процессе синтеза, современные подходы органической химии позволяют получать углеродные нанокольца заданного диаметра. Таким образом, совершенствование методов синтеза углеродных нанокольца может помочь получать «ультракороткие» углеродные нанотрубки заданного диаметра «в колбе». С другой стороны, углеродные нанокольца являются простыми модельными объектами при качественном описании абсорбционных, люминесцентных и эмиссионных свойств сопряженных молекул цилиндрической форм.

Популярным методом модификации физических и химических свойств углеродных наноматериалов является замещение части атомов углерода наноструктуры на гетероатомы. Чаще всего в состав углеродных наноматериалов вводят атомы бора или азота. Это обусловлено близостью атомных радиусов атомов углерода, азота и бора, образующих наносистемы.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были рассмотрены углеродные нанокольца (УНК) полиаценового, соответствующих углеродным нанотрубкам хиральности (n,0), и полифенаценового, соответствующих углеродным нанотрубкам хиральности (n,n) типов.

Модификация УНК путем замещения атомов углерода атомами бора в углеродных нанокольцах приводит к наносистемам различных типов: борининовый, диборининовый, дигидроборининовый и графитовый. Висячие связи атомов в нанокольцах насыщались атомами водорода.

На рис. 1 представлены структурные модели рассмотренных УНК полиаценового типа. Связи С–Н для упрощения рисунка опущены.

Учет влияния постоянного электрического поля на рассмотренные УНК осуществлялся численным моделированием. Напряженность E постоянного электрического поля изменялась в интервале $0,0 \leq E \leq 2,1$ В/Å с шагом 0,3 В/Å.

Рассматривались два противоположных направления вектора напряженности приложенного постоянного электрического поля по отношению к цилиндрической оси УНК, как это показано на рис. 1.

Расчеты электронного строения модельных молекул выполнены методом DFT 6–31G/B3LYP с использованием пакета прикладных программ FireFly [2].

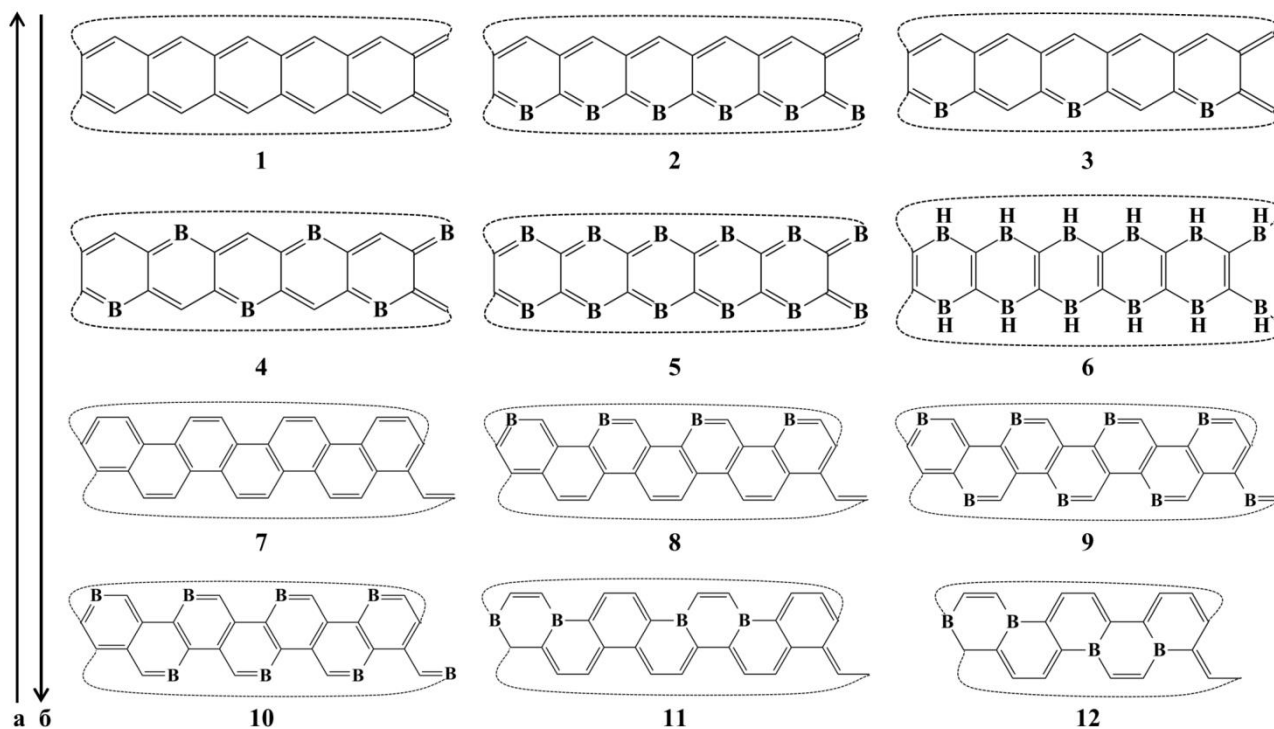


Рис. 1. Структурные модели рассмотренных модифицированных нанокольц.

Расчеты электронной структуры нанокольц полиаценового и полифенаценового типов показали, что благодаря особенностям сопряжения р-электронов в цилиндрических наноструктурах в энергетическом спектре имеются вакантные молекулярные орбитали, для которых характерна локализация электронной плотности в торцевой области, которые являются согласно принятой классификации эмиссионными молекулярными орбиталями (ЭМО) [3, 4]. Описанные эмиссионные молекулярные орбитали обнаружены в энергетических спектрах всех рассмотренных нанокольц вне зависимости от типа УНК, расположения атомов бора в нанокольце и направления вектора напряженности постоянного электрического поля.

Как следует из [3], энергия одной из ЭМО с увеличением напряженности E электрического поля ($\epsilon_{\text{ЭМО1}}$) уменьшается и при некотором $E = E_{\text{кр1}}$ величина $\epsilon_{\text{ЭМО1}}$ достигает энергии LUMO, а затем при $E = E_{\text{кр2}}$ – энергии НОМО. Переход ЭМО в валентную зону сопровождается заполнением эмиссионного состояния электронами валентных токнесущих молекулярных орбиталей, что обеспечивает физические условия для эмиссии электронов из нанокольца. Значения $E_{\text{кр1}}$ и $E_{\text{кр2}}$ для рассмотренных модифицированных УНК представлены в табл. 1.

Таблица 1. Значения $E_{\text{кр1}}$ и $E_{\text{кр2}}$.

Модель	Направление вектора E			
	Вдоль оси a		Вдоль оси b	
	$E_{\text{кр1}}, \text{В/Å}$	$E_{\text{кр2}}, \text{В/Å}$	$E_{\text{кр1}}, \text{В/Å}$	$E_{\text{кр2}}, \text{В/Å}$
1	1,5	–	1,5	–
2	–	–	1,5	–
3	–	–	1,8	–
4	–	–	–	–
5	–	–	–	–
6	–	–	–	–
7	0,9	–	0,9	–
8	1,2	–	1,2	–
9	1,5	–	1,5	–
10	–	–	–	–
11	1,5	–	1,8	–
12	1,5	–	1,5	–

«–» – переход отсутствует

Из табл. 1 видно, что в рассмотренном интервале изменения напряженности E электрического поля во всех модифицированных УНК не достигается величина $E_{\text{кр2}}$, необходимая для начала появления эмиссионного тока. Однако, для моделей 7 – 9 и 11 – 12 наблюдается достижение величины $E_{\text{кр1}}$. Это обстоятельство может свидетельствовать, что данные нанокольца могут эмитировать электроны при значениях напряженности постоянного электрического поля, превышающих диапазон, рассмотренный в настоящей работе.

Основной вывод работы: модифицирование углеродных нанокolleц атомами бора ухудшает их эмиссионные свойства.

Список используемых источников

1. Synthesis, characterization, and theory of [9]–, [12]–, and [18]cycloparaphenylene: Carbon nano hoop structures / R. Jasti, J. Bhattacharjee, J.B. Neaton, C.R. Bertozzi // Journal of American Chemical Society, 2008, Vol. 130, no. 52, pp. 17646–17647.

2. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // Journal of Computational Chemistry, 1993, Vol. 14, pp. 1347–1363.

3. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, Е.А. Родин // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 8. – С. 1242–1247.

4. Зависимость энергии эмиссионных молекулярных орбиталей в коротких открытых углеродных нанотрубках от электрического поля / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, Е.А. Родин, Н.А. Поклонский, И.И. Аникеев, С.В. Раткевич // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64. – № 3. – С. 359–364.

EMISSION PROPERTIES OF NANOBELTS

ABSTRACT

In this paper, a theoretical assessment of the boron doping effect of carbon nanobelts (CN) on their emission properties is carried out by numerical simulation of the action of a constant electric field on the electronic structure of CN. The electronic structure of the nanobelts was described by the DFT 6–31G/B3LYP.

Keywords: nanobelts; field emission; dft.

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ В ТОНКОДИСПЕРСНОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОМ ГРАФИТЕ: ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И УМЕРЕННОГО ОТЖИГА

Саад Мухаммад*

Аспирант, н.с.,
КФУ,

Россия, г. Казань

Никитин Сергей Иванович

к.ф.–м.н., доцент,
КФУ,

Россия, г. Казань

Тяурский Дмитрий Альбертович

д.ф.–м.н., профессор,
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*

PhD student, Researcher,
KFU,

Kazan, Russia

Sergey Nikitin

PhD, Associate Professor,
KFU,

Kazan, Russia

Dmitry Tayurskii

DSc(Phys.–Math.), Professor,
Vice-rector,
KFU,

Kazan, Russia

Roman Yusupov

PhD, Leading Researcher,
KFU,

Kazan, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: msaad797@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Тонкодисперсные наночастицы пиролитического графита были получены из образца кристаллического высокоориентированного пиролитического графита путем длительного механического измельчения в атмосфере высокочистого азота и последующего отжига. Перед измельчением поверхность агатовой ступки намеренно загрязнялась путем перетирания в ступке оксидов Gd_2O_3 или NiO с последующей смывкой изопропиловым спиртом. В результате выполненных экспериментальных исследований мы пришли к выводу, что проявляющийся практически идентичный по характеристикам ферромагнетизм образцов присущ собственно графиту и не обусловлен примесями.

Ключевые слова: графит; ферромагнетизм; примесь; отжиг

Ферромагнетизм, традиционно связываемый с металлами и сплавами, долгое время считался трудноуловимым свойством материалов на основе угле-

рода, таких, как пиролитический графит. Высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), как правило, считается самым сильным диамагнетиком среди других видов углерода, он не обладает спонтанной намагниченностью и не проявляет выраженных магнитных свойств. Однако исследования, проведенные в последние два десятилетия, показали, что графит может проявлять ферромагнетизм, парамагнетизм и даже сверхпроводящее поведение, когда он имеет морфологию небольших хлопьев с толщинами порядка единиц и десятков нанометров. Природа такого ферромагнетизма до сих пор является предметом споров и исследований, и было предложено несколько гипотез [1 – 3].

В данной работе тонкие графитовые хлопья были получены в результате длительного процесса измельчения из объемного графита. Перед измельчением агатовая ступка, используемая в процессе, была преднамеренно загрязнена путем перемалывания в ней микронных порошков оксидов Gd_2O_3 и NiO в течение нескольких часов. До этого ступка тщательно очищалась с использованием корундового абразива. После перетирания оксидов, которые при условии их восстановления до металлического состояния будут ферромагнетиками при комнатной температуре, поверхность ступки очищалась с использованием безворсовой бумаги, смоченной в изопропиловом спирте. Присутствие оксидов гадолиния и никеля в двух полученных порошках было обнаружено и количественно определено с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), показавшей концентрацию 230 ppm и 380 ppm для NiO и Gd_2O_3 , соответственно.

На рис. 1 представлены петли гистерезиса намагниченности подготовленных графитовых образцов до и после отжига. Кривые $M(B)$ после вычитания диамагнитных вкладов показывают, что значения намагниченности насыщения меняются в зависимости от условий отжига. В целом, значения диамагнитной восприимчивости и намагниченности насыщения, а также форма петель и коэрцитивная сила имеют тот же порядок величины, что и для незагрязненного примесями материала. Это, на наш взгляд, свидетельствует о том, что наблюдаемый после умеренного отжига ферромагнетизм порошков графита обусловлен

не примесями переходных металлов, а присущ собственно графиту и обусловлен его перестройкой при отжиге. Последняя проявляется в модификации максимумов (004) в рентгеновских дифрактограммах (рис. 2).

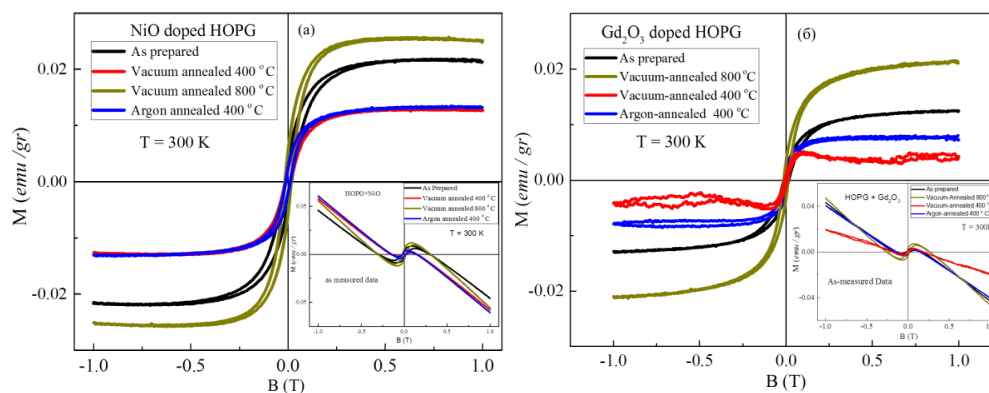


Рис. 1. Кривые намагничивания образцов тонкодисперсного пиролитического графита, загрязненного NiO (а) и Gd₂O₃ (б), при T = 300 К после вычитания линейного диамагнитного вклада; на вставке показаны кривые намагничивания до вычитания диамагнитной компоненты. Подготовленный образец (черная кривая), вакуумный отжиг при 400 °С (синяя кривая), вакуумный отжиг при 800 °С (красная кривая) и отжиг в аргоне при 400 °С (золотистая кривая).

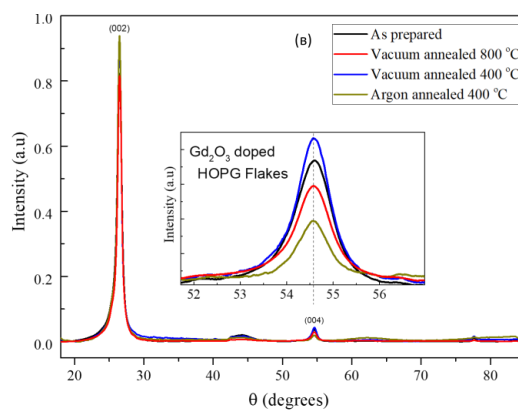


Рис. 2. Рентгенограмма приготовленного и отожженного образцов ВОПГ; вставка: увеличенный вид рефлекса (004) в приготовленном (черная кривая) и отожженном при 400 °С в вакууме (синяя кривая), отожженном при 800 °С в вакууме (красная кривая) и отожженном в атмосфере аргона (золотая кривая) образце. Ширина пика (004) при FWHM приготовленного образца увеличивается после отжига при 400 °С в вакууме и уменьшается либо в вакууме при 800 °С, либо при отжиге в атмосфере аргона.

Таким образом, проведенные структурные исследования и измерения намагниченности свидетельствуют в пользу того, что ферромагнетизм нанопорошков графита, возникающий при их умеренном отжиге, является свойством графита и не связан с малыми примесями ферромагнитных материалов.

Список используемых источников

1. Emergent ferromagnetism near three-quarters filling in twisted bilayer graphene / A.L. Sharpe, E.J. Fox, A.W. Barnard, J. Finney, K. Watanabe, T. Taniguchi, M.A. Kastner, D. Goldhaber-Gordon // *Science*, 2019, Vol. 365, pp. 605–608.
2. Ferromagnetism and persistent currents in finely dispersed highly oriented pyrolytic graphite samples / M. Saad, I.F. Gilmutdinov, A.M. Rogov, S.I. Nikitin, D.A. Tayurskii, R.V. Yusupov, *Russian Phy. J*, 2018, Vol. 61, pp. 1247–1251.
3. Extinction of ferromagnetism in highly ordered pyrolytic graphite by annealing / X. Miao, S. Tongay, A.F. Hebard // *Carbon*, 2012, Vol. 50, pp. 1614–1618.

FERROMAGNETISM IN FINE PYROLYTIC GRAPHITE: INFLUENCE OF METALLIC IMPURITIES AND MILD ANNEALING

ABSTRACT

Fine pyrolytic graphite nanoparticles were prepared from crystalline highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) by prolonged grinding in an atmosphere of high-purity nitrogen and subsequent annealing. Before obtaining, the agate mortar surface was intentionally contaminated by milling in it of Gd_2O_3 or NiO oxide powders followed by cleaning. Through extensive experimental observations, we concluded that the ferromagnetic behavior is an intrinsic phenomenon and not solely due to impurities.

Keywords: graphite; impurity; annealing; ferromagnetism.

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ПОСЛЕ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ**

Самойлов Владимир Маркович*

д.т.н., г.н.с.,
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва

Ельчанинова Виктория Андреевна

научный сотрудник,
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва

Клеусов Борис Сергеевич

с.н.с.,
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва

Титов Евгений Юрьевич,

к.т.н., доцент каф. «ТЭПиХОВ»
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева
Россия, г. Нижний Новгород

Бодриков Иван Васильевич,

д.х.н., профессор каф. «ТЭПиХОВ»
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева
Россия, г. Нижний Новгород

Васильев Александр Леонидович

к.ф.-м.н., в.н.с.,
ФНИЦ «Кристаллография
и фотоника» РАН
Россия, г. Нижний Новгород

Данилов Егор Андреевич

к.т.н., начальник отдела
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва

Гончарова Наталья Николаевна

начальник отдела
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва

*VMSsamoylov@rosatom.ru

Vladimir Samoylov

DSc(Eng.), main researcher
JSC "NIIGrafit"
Moscow, Russia

Viktoria Elchaninova

Researcher
JSC "NIIGrafit"
Moscow, Russia

Boris Kleusov

Senior Researcher
JSC "NIIGrafit"
Moscow, Russia

Evgeniy Titov

PhD, Associate Professor,
Department "TEPiKHOV"
NNSTU n.a. R.E. Alekseev
Nizhniy Novgorod, Russia

Ivan Bodrikov

DSc(Chem.), Professor of
the Department "TEPiKHOV"
NNSTU R.E. Alekseeva
Nizhniy Novgorod, Russia

Alexander Vasiliev

PhD, Leading Researcher,
Federal Scientific Research Center
"Crystallography and Photonics" RAS
Nizhniy Novgorod, Russia

Egor Danilov

PhD, Head of Department
JSC "NIIGrafit"
Moscow, Russia

Natalia Goncharova

Head of Department
JSC "NIIGrafit"
Moscow, Russia

*VMSsamoylov@rosatom.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы углеродные структуры, образующиеся при плазмохимическом пиролизе углеводородов в жидкой фазе при напряжении источника пост-

янного тока 700 В. Пиролизу подвергались продукты переработки нефти: мазут, тяжёлый остаток каталитического крекинга, а также фурфурол, циклогесан, изооктан и бензол. Определены элементный состав, параметры кристаллической и пористой структуры твёрдых остатков после термообработки в инертной среде при 900, 1500 и 2800 °С.

Ключевые слова: плазменный пиролиз, углерод, кристаллическая структура, пористая структура.

В последние годы вырос интерес к процессам плазменного пиролиза углеводородов с получением водорода и твёрдого углеродного остатка. Среди всех методов синтеза наноразмерных углеродных материалов методы, основанные на трансформации углеводородов индуцированной нетермической плазмой в жидкости, являются относительно новыми [1-4].

В данной работе исследованы углеродные структуры, полученные при плазмохимическом пиролизе (ПХП) углеводородного сырья в жидкой фазе, после термообработки (ТО). В качестве сырья выбраны тяжёлый остаток каталитического крекинга (ОКК), мазут, ОКК с добавкой 5% гексана, а также фурфурол, циклогесан, изооктан и бензол.

Установка ПХП (рис. 1), разработанная в НГТУ, включает реактор, систему управления и регистрирования параметров электрических разрядов, блок отбора и улавливания отходящих газов. В реакторе расположены графитовые электроды. Процесс ПХП проводился при напряжении источника постоянного тока 700 В. ТО твёрдых продуктов ПХП проводили в атмосфере аргона, в печах, разработанных в АО «НИИГрафит». ТО при 900°С проводили в ретортной печи, а при 1500 и 2800°С в вакуумной печи графитации Таммана.



Рис. 1. Плазмохимическая установка

На рис. 2, а приведена зависимость удельной поверхности твёрдых остатков ПХП после ТО при 2800 °С от соотношения С/Н (масс.). Следует отметить, что корреляция данного параметра с аналогичным для исходных сырьевых материалов отсутствует.

Величина удельной поверхности $S_{уд}$ всех производных меняется в десятки и сотни раз: от 1 до 300 м²/г (рис. 2, б). Поэтому дальнейшие результаты исследования $S_{уд}$ и пористой структуры твёрдых остатков представлены в виде соответствующих диаграмм, с порядком расположения сырьевых материалов по мере возрастания величины $S_{уд}$ после ТО 2800 °С.

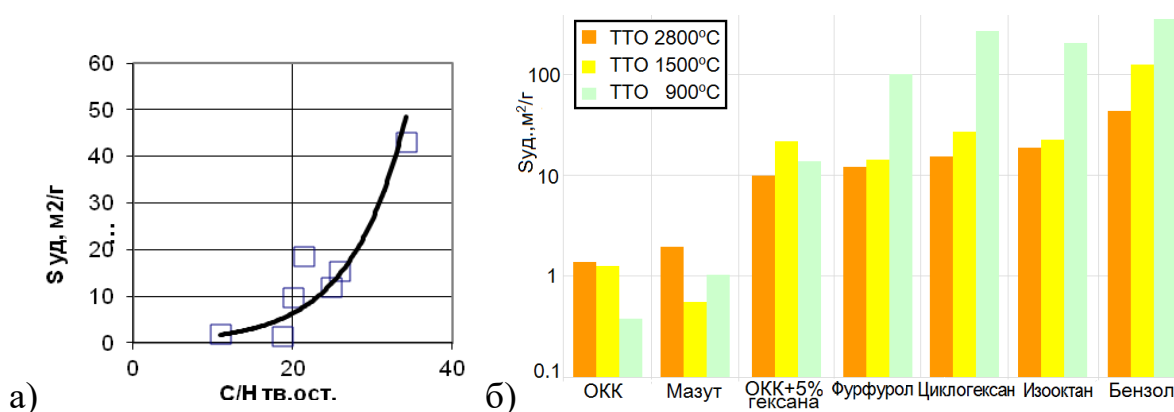


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности термообработанных при 2800 °С твёрдых остатков плазменного пиролиза от соотношения С/Н (масс.) в твёрдых остатках плазменного пиролиза.

В зависимости от вида сырья объём мезопор увеличивается почти на порядок, а диаметр мезопор уменьшается примерно в 2-3 раза, от 30 до 10 нм. Объём микропор, в зависимости от вида сырья увеличивается почти в 49 раз, в то время как диаметр мезопор практически не зависит от вида сырья и остаётся в пределах 0,3 - 0,5 нм.

Рентгенофазовый анализ показал наличие двух структурных составляющих с различной степенью графитации (Φ_1 – графитирующаяся и Φ_2 – неграфитирующаяся). На рис. 3 приведены зависимости концентраций Φ_1 и Φ_2 продуктов ПХП различных сырьевых материалов после ТО при 2800⁰С. В зависимости от сырья содержание графитирующейся составляющей Φ_1 растёт от ОКК к бензолу, а содержание неграфитирующейся составляющей Φ_2 уменьшается от ОКК к бензолу. Такой результат представляется достаточно странным и, по-видимому, связан со спецификой ПХП. При обычном пиролизе следовало бы ожидать обратной зависимости, так как ОКК и мазут содержат ароматические асфальтены, и их производные должны иметь высокую графитируемость, в отличие от неароматических углеводородов.

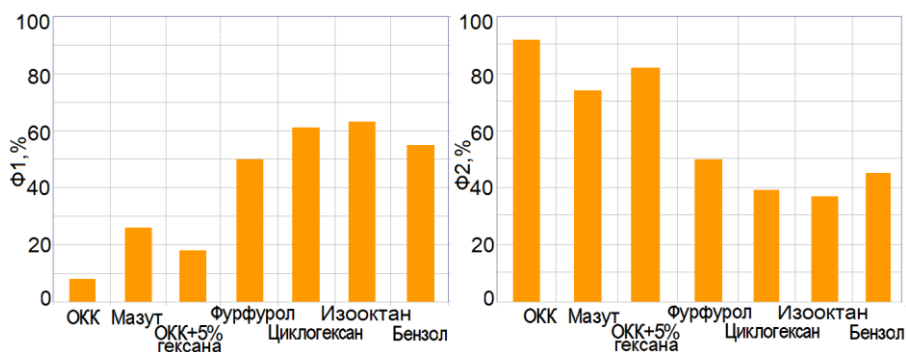


Рис. 3. Гистограммы изменения концентраций Φ_1 и Φ_2 продуктов плазменного пиролиза после термической обработки при 2800⁰С в зависимости от вида сырьевых материалов.

На рис. 4 и приведены значения межслоевого расстояния d_{002} и размера кристаллитов L_c для составляющих Φ_1 и Φ_2 продуктов плазменного пиролиза различных сырьевых материалов после обработки при 2800⁰С.

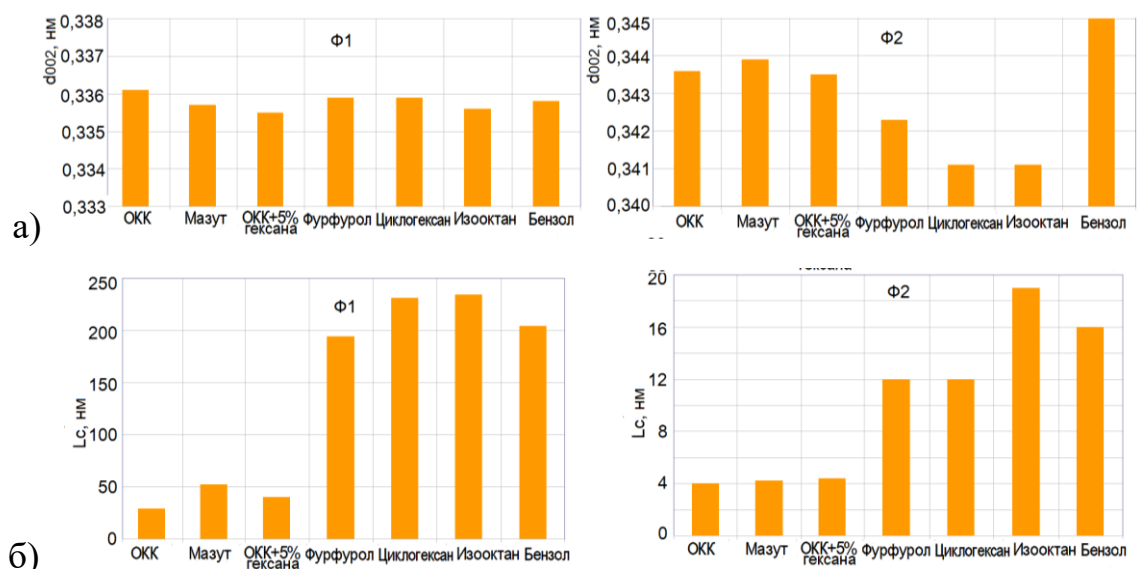


Рис. 4. Гистограммы значений межслоевого расстояния d_{002} и размера кристаллитов L_c для графитирующейся (Φ_1) и неграфитирующейся (Φ_2) фаз продуктов плазменного пиролиза различных сырьевых материалов после термической обработки при 2800°C .

Из рис. 4 видно, что независимо от сырья d_{002} для составляющей Φ_1 остаётся постоянным – 0,336 нм, что соответствует высокой графитируемости. Для Φ_2 значения d_{002} изменяются в пределах, типичных для неграфитирующихся материалов, от 0,341 до 0,343 нм [4-6].

L_c для структурной составляющей Φ_1 варьируется от 20 до более 200 нм, при этом повторяя зависимость концентрации Φ_1 (см. рис. 3). Отметим, что значения L_c более 200 нм характерны для структур, подобных природному графиту или высокоориентированному пироуглероду [4]. Для искусственных графитов и нанотрубок значения L_c после ТО при 2800°C не превышают 100 нм и 15-25 нм, соответственно [5, 7]. Для фазы Φ_2 значения L_c после ТО при 2800°C составляют от 4 до 18 нм. Такие значения L_c характерны для неграфитирующихся материалов (для стеклоуглерода $L_c \approx 5$ нм [5, 6]) и материалов с промежуточной способностью к графитации (для углеродных волокон на основе полиакрилонитрила $L_c \approx 15-25$ нм) [8].

Таким образом, твердые продукты ПХП мазута являются конгломератами наноуглеродных структур. Особое внимание следует обратить на продукты ПХП бензола, имеющего максимальные размеры кристаллитов в сочетании с максимальной $S_{уд}$ и объемами мезо - и микропор.

Интерес представляет возможность получения углеродных структур с высокой вариацией параметров пористой структуры в чрезвычайно широком диапазоне, с $S_{уд}$ от 1 до 270 м²/г, в сочетании с возможностью регулирования степени совершенства кристаллической структуры в широких пределах. Следует отметить чрезвычайную перспективность процессов ПХП для получения функциональных углеродных материалов и необходимость дальнейшего изучения их свойств.

Список используемых источников

1. Recent progress and perspectives of space electric propulsion systems based on smart nanomaterials / I. Levchenko, S. Xu, G. Teel, D. Mariotti, M.L.R. Walker, M. Keidar // Nature Communications, 2018, Vol 9, no. 1, pp. 879.
2. Plasma–liquid interactions: a review and roadmap / P. J. Bruggeman, M. J. Kushner, B. R. Locke, et al. // Plasma Sources Science and Technology, 2016, Vol. 25, no.5, pp. 053002.
3. Nanomaterial synthesis using plasma generation in liquid / G. Saito, T. Akiyama // Journal of Nanomaterials, 2015, Vol. 2015, pp. 1–21.
4. Свойства конструкционных материалов на основе углерода / В. П. Соседов. – М.: Металлургия, 1975. 335с.
5. Искусственный графит / В. С. Островский, Ю. С. Виргильев, В. И. Костиков, Н. Н. Шипков. – М.: Металлургия, 1986. 272 с.
6. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Филалков. – М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.

7. Quantifying crystallinity in carbon nanotubes and its influence on mechanical behaviour / M. Flygare, K. Svensson // *Materials Today Communications*, 2019, Vol. 18, pp. 39–45.

8. Structural and morphological features of graphitised carbon fibres / N. S. Babu, S. B. Tiwari, B. N. Rao // *Trends in Applied Sciences Research*, 2006, Vol. 1, no. 3, pp. 204–213.

**FEATURES OF THE CARBON MATERIALS FORMED DURING
PLASMOCHEMICAL PYROLYSIS OF HYDROCARBON RAW
MATERIALS IN THE LIQUID PHASE AFTER HIGH TEMPERATURE
TREATMENT**

ABSTRACT

Carbon structures formed during the plasma-chemical pyrolysis of hydrocarbons in the liquid phase at a direct current source voltage of 700 V were studied. Oil refining products were subjected to pyrolysis: fuel oil, heavy catalytic cracking residue, as well as furfural, cyclohexane, isooctane and benzene. The elemental composition, parameters of the crystalline and porous structure of solid residues after heat treatment in an inert environment at 900, 1500 and 2800°C were determined.

Keywords: plasma pyrolysis, carbon, crystal structure, porous structure.

ТЕМПЛАТНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Синельникова Юлия Евгеньевна*

аспирант, м.н.с.,
Новосибирский государственный
технический университет;
Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН,
Россия, г. Новосибирск

Уваров Николай Фавстович

д.х.н., заведующий лабораторией,
научный руководитель,
Новосибирский государственный
технический университет;
Институт химии твердого тела и
механохимии СО РАН,
Россия, г. Новосибирск

*Автор–корреспондент (участник):

E-mail: yu.sinelnikova.2014@stud.nstu.ru

Yuliya Sinelnikova*

PhD student, Junior Researcher,
Novosibirsk State Technical University;
Institute of Solid State Chemistry and
Mechanochemistry SB RAS,
Novosibirsk, Russia

Nikolai Uvarov

DSc(Chem.), Head of the Laboratory,
Research Supervisor,
Novosibirsk State Technical University;
Institute of Solid State Chemistry and Mechano-
chemistry SB RAS,
Novosibirsk, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: yu.sinelnikova.2014@stud.nstu.ru

АННОТАЦИЯ

Предложен темплатный метод получения азотсодержащих углеродных материалов с высокой удельной поверхностью из меламинаформальдегидной смолы. В качестве темплатного агента использовали нанокристаллический MgO, который образовывался in-situ в углеродной матрице в процессе термического разложения цитрата магния. Максимальная удельная поверхность образцов достигает 1300 м²/г. Методом РФЭС–спектроскопии было доказано наличие азота в конечном продукте в количестве 4 %. Материалы обладают высокими значениями удельной ёмкости в кислом электролите и могут быть использованы в суперконденсаторах.

Ключевые слова: азотсодержащий углеродный материал; темплатный синтез; твердый темплатный агент; высокопористые электродные материалы.

Углеродные материалы широко применяются в современных технологиях в качестве адсорбентов, носителей катализаторов, для доставки лекарственных средств, в электрохимических сенсорах, аккумуляторах и суперконденсаторах.

Для всех этих применений важную роль играют такие свойства углеродных материалов, как высокая удельная поверхность, отсутствие диффузионных ограничений для миграции больших молекул по порам, термическая стабильность, химическая инертность и хорошая электропроводность [1]. Перспективной областью применения углеродных материалов является их использование в качестве электродных материалов в суперконденсаторах, которые обладают высокой мощностью, быстрыми процессами заряда–разряда, стабильной работой при большом количестве циклов и удержанием заряда в процессе работы [2]. Однако, несмотря на указанные преимущества, у суперконденсаторов имеется недостаток – низкая плотность энергии по сравнению с другими устройствами. Данную проблему можно решить, повысив удельную ёмкость электродных материалов, что достигается путем легирования углеродных материалов атомами серы, азота, фосфора и др. Наиболее перспективным является метод модификации углеродных материалов атомами азота, поскольку при этом не только увеличивается ёмкость материала, но и улучшается смачиваемость [3].

Целью работы было получение азотсодержащих материалов темплатным методом с использованием нанокристаллического оксида магния в качестве темплатного агента. Источником азота в данной работе выступала меламинаформальдегидная смола, образованная по реакции поликонденсации меламина и формальдегида, взятых в мольном соотношении как 1:6. Синтез заключался в добавлении к недополимеризованной меламинаформальдегидной смоле цитрата магния, который при последующей термической обработке образует *in-situ* в углеродной матрице нанокристаллический оксид магния–темплатный агент. В ходе синтеза варьировали массовое содержание цитрата магния в исходной смеси от 0 до 100 масс. %. После пиролиза темплат удаляли обработкой концентрированной соляной кислотой и получали на выходе высокопористый углеродный материал. Конечные материалы были исследованы методами адсорбции азота, рентгенофазового анализа, КР–спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и циклической вольтамперометрии.

Анализ изотерм БЭТ адсорбции азота показал, что удельная поверхность напрямую зависит от массового содержания цитрата магния в исходной смеси и монотонно возрастает от 10 до 1300 м²/г. Рентгенофазовый анализ показал, что размер частиц полученного оксида магния составляет 7 нм, а углеродная матрица является аморфной. По данным КР–спектроскопии и РФЭС, поверхностная концентрация азота составляет 4 %, а углерод находится преимущественно в аморфном состоянии с небольшим количеством графеновых фрагментов. Малое содержание азота в конечном продукте можно объяснить легким удалением азотсодержащих продуктов в процессе пиролиза образцов. Исследуемые образцы демонстрируют хорошие емкостные характеристики, особенно в кислом электролите.

Таким образом, полученные азотсодержащие углеродные материалы обладают высокой удельной поверхностью и удельной ёмкостью и могут быть использованы в качестве электродных материалов в суперконденсаторах.

Работа выполнена при поддержке программы развития НГТУ, проект № С23–31.

Список используемых источников

1. Mesoporous carbons: Recent advances in synthesis and typical applications / W. Xin, Y. Song // RSC Adv., 2015, Vol. 5, pp. 239–285.
2. Asymmetric supercapacitors based on stabilized α -Ni(OH)₂ and activated carbon / J.W. Lang, L.B. Kong, M. Liu, Y.C. Luo, L. Kang // Journal Solid State Electrochemistry, 2010, Vol. 14, pp. 1533–1539.
3. Nitrogen modification of highly porous carbon for improved supercapacitor performance / S.L. Candelaria, D.D. Garcia, D. Liua, G. Cao // Journal of Materials Chemistry, 2012, Vol. 22, pp. 9884–9889.

TEMPLATE METHOD FOR OBTAINING NITROGEN-CONTAINING CARBON MATERIALS

ABSTRACT

A template method for obtaining nitrogen-containing carbon materials with a high specific surface area from melamine-formaldehyde resin is proposed. Nanocrystalline MgO was used as a template agent, which was formed in-situ in a carbon matrix during the thermal decomposition of magnesium citrate. The maximum specific surface area of the samples reaches 1300 m²/g. XPS spectroscopy proved the presence of nitrogen in the final product in an amount of 4 %. Also, the samples show a high specific capacity in an acidic electrolyte.

Keywords: nitrogen-doped carbon materials; template synthesis; hard template; highly-porous carbon electrode materials.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОТМЫВКИ ГИДРОЛИЗОВАННОГО РАСШИРЕННОГО СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА ОТ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

*Туголуков Евгений Николаевич**

д.т.н., профессор,

Буракова Елена Анатольевна

к.т.н., доцент

Дьячкова Татьяна Петровна

д.х.н., профессор

Тамбовский государственный

технический университет,

Россия, г. Тамбов

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: tugolukov.en@mail.ru

*Evgeny Tugolukov**

DSc(Eng), professor

Elena Burakova

PhD, assistant professor

Tatyana Dyachkova

DSc(Chem), professor

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: tugolukov.en@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрен вывод аналитического решения нестационарной задачи диффузии для сплошного двухслойного неограниченного цилиндра, которое моделирует поле концентраций серной кислоты в процессе отмывки частиц расширенного соединения графита.

Ключевые слова: математическое моделирование; интеркалирование графита.

Технология интеркалирования графита включает стадию отмывки гидролизованного расширенного соединения графита от серной кислоты путем обработки водой. Процесс отмывки осуществляется в неподвижной водной среде за счет молекулярной диффузии. Частицы графита имеют червеобразную форму.

Разработанная математическая модель позволяет рассчитать поле концентрации кислоты в элементах гидролизованного расширенного соединения графита и водной окрестности, что дает возможность выбрать рациональные конструктивные и режимные параметры соответствующего оборудования, определить время протекания процесса или определить условия осуществления процесса, обеспечивающие завершение процесса за заданное время.

Процесс отмывки гидролизованного расширенного соединения графита от серной кислоты в неподвижной водной среде может быть смоделирован на основе решения нестационарной задачи диффузии для сплошного двухслойного неограниченного цилиндра.

При решении этой задачи использованы метод конечных интегральных преобразований [1] и справочные данные [2 – 4].

$$\frac{\partial C_i(r_i, \tau)}{\partial \tau} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i(r_i, \tau)}{\partial r_i^2} + \frac{1}{r_i} \frac{\partial C_i(r_i, \tau)}{\partial r_i} \right), \quad i=1,2, \quad R_{i-1} \leq r_i \leq R_i, \quad R_0=0, \quad \tau > 0; \quad (1)$$

$$C_i(r_i, 0) = f_i(r_i); \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_1(R_0, \tau)}{\partial r_1} = 0; \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_2(R_2, \tau)}{\partial r_2} = 0; \quad (4)$$

$$K C_1(R_1, \tau) = C_2(R_1, \tau); \quad D_1 \frac{\partial C_1(R_1, \tau)}{\partial r_1} = D_2 \frac{\partial C_2(R_1, \tau)}{\partial r_2}. \quad (5)$$

Здесь $C_i(r_i, \tau)$ – поле концентраций серной кислоты, кг/м^3 , в червеобразной частице расширенного соединения графита (индекс «1») и окружающей водной среде (индекс «2»), как функция радиальной координаты r_i , м, и времени τ , с; D_i – коэффициент диффузии серной кислоты, $\text{м}^2/\text{с}$, в твердой фазе и водной среде; R_i – наружный радиус частицы и диффузионно–активной области водной среды, м; $f_i(r_i)$ – начальная концентрация серной кислоты, кг/м^3 , в частице и водной среде как функция радиальной координаты; K – угловой коэффициент равновесной линии.

Аналитическое решение задачи (1) – (5) получено методом конечных интегральных преобразований. Для исключения координаты r_i , вдоль которой

свойства тела изменяются ступенчато, используется формула перехода к изображениям:

$$U(\mu, \tau) = \sum_{m=1}^2 \int_{R_{m-1}}^{R_m} r_m C_m(r_m, \tau) W_m(r_m, \mu) dr_m, \quad (6)$$

где $\rho_m(r) = r_m$ – весовая функция, являющаяся решением уравнения

$$\frac{d\rho(r)}{dr} - \frac{\rho(r)}{r} = 0. \quad (7)$$

Обратный переход осуществляется по формуле:

$$C_i(r_i, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{U(\mu_n, \tau) W_i(r_i, \mu_n)}{Z_n}, \quad (8)$$

где

$$Z_n = \sum_{m=1}^2 \int_{R_{m-1}}^{R_m} r_m W_m^2(r_m, \mu_n) dr_m. \quad (9)$$

Ядро интегрального преобразования $W_i(r_i, \mu)$ является решением вспомогательной задачи (здесь μ – параметр):

$$\frac{d^2 W_i(r_i, \mu)}{dr_i^2} + \frac{1}{r_i} \frac{dW_i(r_i, \mu)}{dr_i} + \frac{\mu^2}{D_i} W_i(r_i, \mu) = 0, \quad i = 1, 2, \quad R_{i-1} \leq r_i \leq R_i; \quad (10)$$

$$\frac{\partial W_1(R_0, \tau)}{\partial r_1} = 0; \quad (11)$$

$$\frac{\partial W_2(R_2, \tau)}{\partial r_2} = 0; \quad (12)$$

$$KW_1(R_1, \tau) = W_2(R_1, \tau); \quad D_1 \frac{\partial W_1(R_1, \tau)}{\partial r_1} = D_2 \frac{\partial W_2(R_1, \tau)}{\partial r_2}. \quad (13)$$

Подставляя решение задачи (10)

$$W_i(r_i, \mu_n) = A_{i,n} J_0\left(\frac{\mu_n r_i}{\sqrt{D_i}}\right) + B_{i,n} Y_0\left(\frac{\mu_n r_i}{\sqrt{D_i}}\right) \quad (14)$$

в граничные условия (11) – (13), находим числа $A_{i,n}, B_{i,n}, \mu_n$, причем $A_{1,n}$ принимается равным 1:

$$D_{1,n} = 0; \quad (15)$$

$$A_{2,n} = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} \frac{J_1\left(\frac{\mu_n R_1}{\sqrt{D_1}}\right) Y_1\left(\frac{\mu_n R_2}{\sqrt{D_2}}\right)}{J_1\left(\frac{\mu_n R_1}{\sqrt{D_2}}\right) Y_1\left(\frac{\mu_n R_2}{\sqrt{D_2}}\right) - J_1\left(\frac{\mu_n R_2}{\sqrt{D_2}}\right) Y_1\left(\frac{\mu_n R_1}{\sqrt{D_2}}\right)}; \quad (16)$$

$$B_{2,n} = -A_{2n} \frac{J_1\left(\frac{\mu_n R_2}{\sqrt{D_2}}\right)}{Y_1\left(\frac{\mu_n R_2}{\sqrt{D_2}}\right)}; \quad (17)$$

μ_n – n -ый положительный корень уравнения

$$K J_0\left(\frac{\mu_n R_1}{\sqrt{D_1}}\right) = A_{2n} J_0\left(\frac{\mu_n R_1}{\sqrt{D_2}}\right) + B_{2,n} Y_0\left(\frac{\mu_n R_1}{\sqrt{D_2}}\right). \quad (18)$$

Здесь $J_0(x)$, $J_1(x)$, $Y_0(x)$, $Y_1(x)$ – Бесселевы функции первого и второго рода, нулевого и первого порядка соответственно.

Применяя преобразование (6) к задаче (1) – (5), переходим к изображениям:

$$\frac{dU(\mu_n, \tau)}{d\tau} + \mu_n^2 U(\mu_n, \tau) = 0; \quad (19)$$

$$U(\mu_n, 0) = \sum_{m=1}^2 \int_{R_{m-1}}^{R_m} r_m f_m(r_m) W_m(r_m, \mu_n) dr_m. \quad (20)$$

Решением задачи (19) – (20) является функция

$$U(\mu_n, \tau) = U(\mu_n, 0) \text{Exp}(-\mu_n^2 \tau). \quad (21)$$

Таким образом, решение исходной задачи (1) – (5) имеет вид:

$$C_i(r_i, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{Z_{i,n}} \left(A_{i,n} J_0\left(\frac{\mu_n r_i}{\sqrt{D_i}}\right) + B_{i,n} Y_0\left(\frac{\mu_n r_i}{\sqrt{D_i}}\right) \right) \text{Exp}(-\mu_n^2 \tau) \cdot \sum_{m=1}^2 \int_{R_{m-1}}^{R_m} r_m f_m(r_m) W_m(r_m, \mu_n) dr_m, \quad (22)$$

где

$$\begin{aligned}
Z_n = \sum_{m=1}^2 \int_{R_{m-1}}^{R_m} W_m^2(r_m, \mu_n) dr_m = & 0,5 R_1^2 \left(J_0^2 \left(\frac{\mu_n R_1}{\sqrt{D_1}} \right) + J_1^2 \left(\frac{\mu_n R_1}{\sqrt{D_1}} \right) \right) + \\
& + 0,5 R_2^2 \left(A_{2,n} J_0 \left(\frac{\mu_n R_2}{\sqrt{D_2}} \right) + B_{2,n} Y_0 \left(\frac{\mu_n R_2}{\sqrt{D_1}} \right) \right)^2 + 0,5 R_2^2 \left(A_{2,n} J_1 \left(\frac{\mu_n R_2}{\sqrt{D_2}} \right) + B_{2,n} Y_1 \left(\frac{\mu_n R_2}{\sqrt{D_1}} \right) \right)^2 - \\
& - 0,5 R_1^2 \left(A_{2,n} J_0 \left(\frac{\mu_n R_1}{\sqrt{D_2}} \right) + B_{2,n} Y_0 \left(\frac{\mu_n R_1}{\sqrt{D_1}} \right) \right)^2 - 0,5 R_1^2 \left(A_{2,n} J_1 \left(\frac{\mu_n R_1}{\sqrt{D_2}} \right) + B_{2,n} Y_1 \left(\frac{\mu_n R_1}{\sqrt{D_1}} \right) \right)^2.
\end{aligned} \quad (23)$$

Список используемых источников

1. Кошляков, Н.С. Уравнения в частных производных математической физики / Н.С. Кошляков, Э.Б. Глинер, М.М. Смирнов. – М.: Высш. Школа. – 1970. – 712 с.
2. Камке, Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям / Э. Камке // – 4-е изд. – М.: Наука. – 1971. – 576 с.
3. Двайт, Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы / Г.Б. Двайт // – 5-е изд. – М.: Наука. – 1978. – 228 с.
4. Янке, Е. Специальные функции / Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш // – М.: Наука. – 1977. – 344 с.

MATHEMATICAL MODEL OF THE PROCESS OF REPAIRING THE HYDROLYZED EXPANDED COMPOUND OF GRAPHITE FROM SULFURIC ACID

ABSTRACT

The derivation of the analytical solution of the nonstationary diffusion problem for a continuous two-layer unlimited cylinder, which models the field of sulfuric acid concentrations in the process of washing particles of an expanded graphite compound, is considered.

Keywords: mathematical modeling; graphite intercalation.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Ульянов Александр Николаевич*
к.ф.-м.н., с.н.с.,
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Савилов Сергей Вячеславович
д.х.н., в.н.с., зав. лабораторией,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: a-ulyanov52@yandex.ru

Alexander Ulyanov*
PhD, Senior Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Serguei Saviliv
D.Sc.(Chem.), Leading Researcher,
Head of Laboratory,
Lomonosov Moscow State University,
Russia, Moscow
*Corresponding (participant) author:
E-mail: a-ulyanov52@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – широко используемый метод исследования электронной структуры углеродных наноматериалов (УНМ). В данном сообщении представлен краткий обзор исследований УНМ методом ЭПР. Проведен анализ связи свойств УНМ с ближайшим окружением парамагнитных центров, окислением и старением материалов.

Ключевые слова: оксиды графена; углеродные нанотрубки; малослойные графеновые фрагменты; электронный парамагнитный резонанс

Свойства углеродных наноматериалов (УНМ) зависят от их состава, процесса синтеза, замещения атомов углерода гетероатомами и др. В частности, увеличение времени окисления при приготовлении УНМ приводит к увеличению количества кислорода в них, количества неспаренных электронов, т.е., числа парамагнитных центров. Метод ЭПР успешно используют при исследовании электронной структуры оксидов графена (ОГ) [1–6], малослойных графеновых фрагментов (МГФ) [6–8] и углеродных нанотрубок (УНТ) [9].

Парамагнитный отклик наблюдается в материалах, в которых есть неспаренные электроны, в УНМ это, как правило, связано со свободными углеродными радикалами. ЭПР спектры не окисленных УНМ не показывают парамаг-

нитного отклика, а окисленные – показывают. Типичный исходный экспериментальный ЭПР спектр УНТ представлен на рис. 1, а. Спектр представляет собой первую производную от линии поглощения. Асимметричность исходного спектра является отражением «тонкой» структуры спектра поглощения, который представлен на рис. 1, б. Спектры могут быть хорошо разделены на две линии (Лоренца, Гаусса или Войта) с разной интенсивностью (DI) (величину DI еще обозначают как восприимчивость, χ), шириной линии (ΔH) и положением (g -фактор). Отличающиеся g -факторы линий отображают различное окружение парамагнитных центров им соответствующие. Например, в восстановленном оксиде графена широкая линия была ассоциирована с взаимодействием спинов подвижных электронов с локализованными π -электронами, захваченными в протяженной ароматической структуре [2, 4, 5]. В то же время в работе [3] широкая линия была отнесена к локализованным электронам, связанным с дефектами, узкая линия – к делокализованным электронам, расположенным в областях, отделенных от углеродных слоев потенциальными барьерами, природа которых является дискуссионной и выяснение природы барьеров является важным для характеристики проводимости материалов.

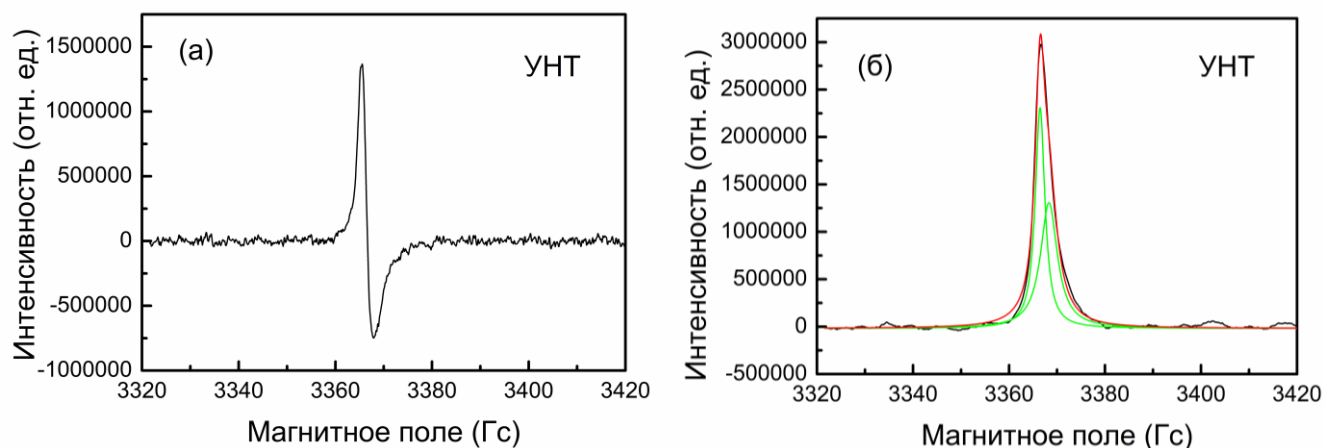


Рис. 1. Спектры ЭПР углеродных нанотрубок, консолидированных методом искрового плазменного спекания (К–УНТ): (а) первая производная от спектра поглощения (исходный экспериментальный спектр, полученный при температуре 150 К) и (б) спектр поглощения.

Спектры поглощения были аппроксимированы двумя линиями Лоренца [9]. Значения DI получают посредством двойного интегрирования экспериментальных спектров с последующей нормировкой на массу образца с тем, чтобы получить количество парамагнитных центров (N) в образце посредством сравнения с эталонным образцом.

ЭПР исследования показали, что интенсивность линии, g -фактор и ширина линии зависят от вида УНМ, процесса синтеза и температуры исследования.

Температурные зависимости χ , (ΔH) и g представлены на рис. 2. Зависимости $\chi(T)$ и $\Delta H(T)$ являются типичными для парамагнитных материалов: интенсивность линий убывает, а ширина линии возрастает при возрастании температуры. Температурная зависимость $1/\chi_n(T)$ узкой линии хорошо аппроксимируется законом Кюри при высоких температурах и законом Кюри–Вейса при низких температурах, что наблюдалось в ОГ [3] и К–УНТ [9] (рис. 2, а). Зависимость $1/\chi_b(T)$ отклоняется от закона Кюри–Вейса, что может быть обусловлено суперпарамагнитными включениями в парамагнитную матрицу и наблюдалось в МГФ [6] и К–УНТ [9] (рис. 2, а).

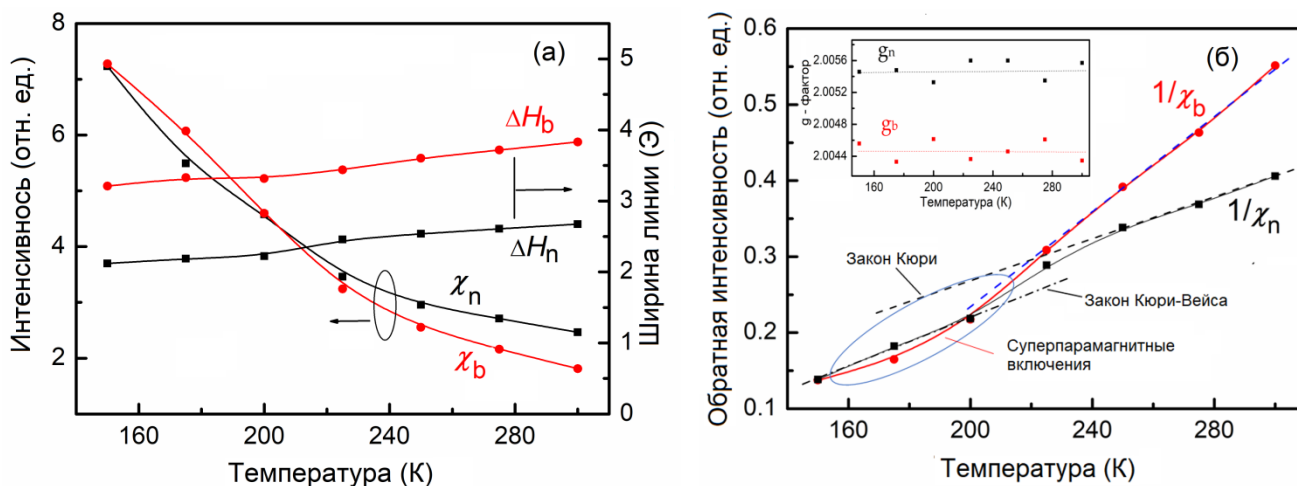


Рис. 2. (а) Температурные зависимости интенсивности χ и ширины линии (ΔH) узкой (помечено индексом “ n ” и широкой (помечено индексом “ b ”) спектров К–УНТ, (б) температурные зависимости обратной интенсивности узкой $1/\chi_n(T)$ и широкой $1/\chi_b(T)$ линий К–УНТ. На вставке к рисунку 2, б показана температурная зависимость g -фактора [9].

В частично восстановленных ГО (rГО) [2], N-rГО [1], K-rГО [5] и МГФ [8] температурная зависимость широкой линии подчинялась закону Паули, то есть, интенсивность линии не зависела от температуры. Это свидетельствовало о появлении подвижных (итинерант) электронов. В то же время, переход электронов между слоями графена был описан в рамках модели Мотта (прыжковая модель с переменной длиной прыжка носителей) [3, 4].

Термоциклирование и старение в течение 3.5 лет незначительно уменьшило дисперсию атома вокруг парамагнитных центров и изменение окружения центров в окисленных N-МГФ [8].

Результаты ЭПР исследований могут быть полезны при проектировании устройств на базе оксидов графена, малослойных графеновых фрагментов и углеродных нанотрубок, когда необходимо знание о проводимости и магнитных свойствах материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (АААА-А21-121011990019-4).

Список используемых источников

1. In situ electron paramagnetic resonance spectroelectrochemical study of graphene-based supercapacitors: Comparison between chemically reduced graphene oxide and nitrogen-doped reduced graphene oxide / B. Wang, V. Likodimos, A.J. Fielding, R.A.W. Dryfe // Carbon, 2020, Vol. 160, P. 236–246.
2. Magnetism in pristine and chemically reduced graphene oxide / A. Diamantopoulou, S. Glenis, G. Zolnierkiwicz, N. Guskos, V. Likodimos // J. Appl. Phys., 2017, Vol. 121, P. 043906.
3. Localization of conduction electrons in hydrothermally reduced graphene oxide: electron paramagnetic resonance studies / M.A. Augustyniak-Jabłokow, R. Strzelczyk, R. Fedaruk // Carbon, 2020, Vol. 168 (2020), P. 665–672.

4. Magnetic and electric properties of partially reduced graphene oxide aerogels / K. Tadyszak, K. Chybczyńska, P. Ławniczak, A. Zalewska, B. Cieniek, M. Gonet, M. Murias // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, Vol. 492, P. 165656.

5. Defects and localization in chemically-derived graphene / L. Cirić, A. Sienkiewicz, R. Gaál, J. Jaćimović, C. Vgju, A. Magrez, L. Forró // *Phys. Rev. B*, 2012, Vol. 86, P. 195138.

6. Size dependence of the magnetic response of graphite oxide and graphene flakes – an electron spin resonance study / L. Čirić, A. Sienkiewicz, D.M. Djokić, R. Smajda, A. Magrez, T. Kaspar, R. Nesper, L. Forró // *Phys. Status Solidi Basic Res.*, 2010, Vol. 247, P. 2958–2961.

7. Jelly fish-like few-layer graphene nano flakes : high paramagnetic response alongside increased interlayer interaction / A. Ulyanov, D. Stolbov, S. Savilov // *Zeitschrift Für Phys. Chemie*, 2022, Vol. 236, P. 79–86.

8. Electronic structure of oxidized nitrogen-doped graphene nanoflakes. Temperature dependence of paramagnetic response, aging and thermocycling / A.N. Ulyanov, K.I. Maslakov, S.V. Savilov, Hui Xia, S.M. Aldoshin // *Mater Sci and Engineering B*, 2023, Vol. 287, P. 116119.

9. Temperature dependences of paramagnetic response in oxidized spark plasma sintered carbon nanotubes: the way of understanding the local electronic structure / S.V. Savilov, A.N. Ulyanov, A.V. Desyatov, E.V. Suslova // *Solid State Sciences*, 2022, Vol. 132, P. 106996.

CARBON NANOMATERIALS. ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE (BRIEF REVIEW)

ABSTRACT

Electron paramagnetic resonance (EPR) is a widely used method for the study of electronic structure of carbon nanomaterials (CNMs). The report provides a brief overview of the studies of the CNMs by EPR. An analysis was made of the relationship between the properties of CNMs and the nearest environment of paramagnetic centers, oxidation and aging of materials.

Keywords: graphene oxides; carbon nanotubes; few-layer graphene nanoflakes; X-ray photoelectron spectroscopy; electron paramagnetic resonance.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКОЙ В ПАРАХ ВОДЫ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Хасков Максим Александрович

в.н.с.,

Наумова Вероника Алексеевна

инженер I категории,

Караева Аида Разимовна

к.т.н., заведующий лабораторией,

Дё Виктор Владимирович

стажер–исследователь,

Мордкович Владимир Зальманович

д.х.н., заместитель директора

по научной работе,

Государственный Научный Центр

Российской Федерации,

ФГБНУ ТИСНУМ,

Россия, Москва, Троицк

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: khaskov@mail.ru

*Maxim Haskov **

Leading Researcher,

Veronika Naumova

Engineer I^{Cat.}

Aida Karaeva

PhD, Head of the Laboratory,

Victor De

Research Assistant,

Vladimir Mordkovich

D.Sc.(Chem.), Deputy Director for Research,

*State Scientific Center
of the Russian Federation,*

FSBI TISNCM,

Russia, Moscow, Troitsk

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: khaskov@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Рассматривается интенсификация процессов деме­таллизации и удаления аморфного углерода из продуктов синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) с использованием увлажненного воздуха и предварительной обработки в соляной кислоте. Показано, что термохимическая обработка УНТ в среде увлажнённого воздуха при температурах ниже окисления углерода позволяет в разы уменьшить содержание остаточного катализатора, тогда как предварительная обработка в соляной кислоте способствует интенсификации процессов окисления различных углеродных составляющих продуктов синтеза УНТ при последующей термохимической обработке.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; очистка; деме­таллизация; удаление аморфного углерода; пары воды; соляная кислота

Углеродные нанотрубки (УНТ), обладая уникальным спектром физико–химических свойств, привлекают всё большее внимание учёных, материалове-

дов и инженеров в качестве как компонентов и наполнителя композиционных материалов, так и индивидуальных материалов. Например, сверхдлинные углеродные нанотрубки могут использоваться в качестве компонентов различных датчиков, химических источников тока, солнечных элементов, для получения перспективных материалов с повышенными транспортными свойствами (электропроводность и теплопроводность) и др. Существует два основных метода получения сверхдлинных УНТ – метод-газофазного химического осаждения из аэрогеля и выращивание вертикально упорядоченных УНТ на подложках. Продуктами синтеза как в первом, так и во втором случае является смесь УНТ, углеродных соединений, не являющихся углеродными нанотрубками (non-CNT), и частиц катализатора, которые обычно закапсулированы в углеродную матрицу. Стоит отметить, что различные применения продуктов синтеза УНТ требуют различной очистки, например, для понижения порога перколяции и в определённых электрохимических датчиках в продуктах синтеза УНТ желательно содержание частиц non-CNT, а для повышения физико-механических и теплофизических свойств композиционных материалов на основе УНТ присутствие non-CNT крайне нежелательно. Для повышения характеристик в химических источниках тока или при использовании УНТ в области биомедицины содержание катализатора должно быть минимально, тогда как при использовании УНТ в качестве наполнителей в определённых композиционных материалах, его содержание может быть не принципиальным. В этой связи исследования в области селективности очистки продуктов синтеза УНТ от частиц остаточного катализатора и частиц non-CNT является важной и актуальной задачей.

В работе использовали продукты синтеза УНТ, полученные газофазным осаждением смеси на основе этанола (источник углерода), тиофена (активатор роста УНТ) и ферроцена (катализатор роста УНТ) в потоке водорода [1]. Мягкое окисление (окисление увлажнённым воздухом при температуре ниже окисления углеродной матрицы) проводили в трубчатом реакторе при температуре T_{CNT} в течение времени t_{MO} . Продувочный газ – синтетический воздух (50

мл/мин) – насыщался парами воды в барботёре, находящемся при температуре T_{H_2O} . Химическую обработку (ХО) проводили в 18 масс. % соляной кислоте при 70 °С в течение 4 часов с последующей промывкой дистиллированной водой до достижения рН маточного раствора выше 4. Термическую обработку (ТО) проводили в статической атмосфере воздуха в муфельной печи при температуре $T_{ТО}$ в течение времени $t_{ТО}$. Содержание железа в образцах (ω_{Fe}) определяли с использованием термогравиметрического анализа в окислительной среде.

Для удаления остаточного катализатора без существенного выжигания углерода в продуктах синтеза сверхдлинных УНТ использовали метод мягкого окисления, предложенный ранее для очистки одностенных УНТ [2]. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты очистки УНТ с использованием мягкого окисления

Маркировка образца	T_{CNT} , °С	$t_{МО}$, часы	H_2O , °С	ω_{Fe} , мас. %
Исходный	–	–	–	11,8
МО0	400	6	–	11,2
МО1	400	6	50	8,1
МО2	365	6	50	9,1
МО3	400	6	80	3,8
МО4	400	12	80	3,8

Показано, что обработка продуктов синтеза УНТ увлажнённым воздухом при температуре ниже окисления углерода после химической очистки приводит к понижению содержания железа по сравнению как с исходным образцом, так и с образцом, обработанным в сухом воздухе. Показано, что с увеличением температуры мягкого окисления и степени насыщения парами воды воздуха содержание остаточного железа в образце уменьшается, однако слишком длительное мягкое окисление приводит к увеличению содержания кислородсодержащих групп без существенного понижения содержания железа. Выдвинуто предположение, что в основе механизма очистки с использованием мягкого окисления лежит увеличение объёма частиц закапсулированного железа при его

окислении, что приводит к разрушению углеродных оболочек и вымыванию железа при последующей кислотной обработке.

Показано, что обработка продуктов синтеза УНТ перед стадиями ТО и ХО в соляной кислоте позволяет интенсифицировать процесс окисления углеродной матрицы. Экспериментально установлено, что после отжига в аргоне продуктов синтеза УНТ, обработанных в соляной кислоте, данный эффект исчезает.

Таблица 2. Потери массы УНТ на различных стадиях термохимической обработки.

Маркировка образца	Потеря массы при ТО, %	Потеря массы при ХО, %	Суммарный выход по углероду ² , %
Исходный	50	34	33
Исходный_Ar ³	47	35	32
HCl	73	65	9
HCl_Ar ³	49	34	33

1 – $T_{ТО}=480^{\circ}\text{C}$, $t_{ТО}=6$ часов, 2 – суммарный выход по углероду после всех стадий, 3 – отжиг в аргоне при 900°C в течение 1 часа

Выдвинуто предположение, что в основе интенсификации процесса окисления после обработки продуктов синтеза УНТ соляной кислотой лежит образование аддукта поверхностных карбоксильных групп и хлористоводородной кислоты.

Список используемых источников

1. Физико–химические свойства волокнистого депозита на основе углеродных нанотрубок / М.А. Хасков, А.Р. Караева, В.Н. Денисов и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, № 7. – С. 76–79.

2. The importance of water for purification of longer carbon nanotubes for nanocomposite applications / V.Z. Mordkovich, M.A. Khaskov, V.A. Naumova et al // Journal of Composites Science, 2023, Vol.7, no. 2, pp. 79.

INTENSIFICATION OF CARBON NANOTUBES THERMOCHEMICAL PURIFICATION PROCESSES BY PREVIOUS TREATMENT WITH WATER VAPORS AND HYDROCHLORIC ACID

ABSTRACT

The intensification of demetallization and removing of amorphous carbon from the carbon nanotubes product synthesis (CNTs) with the help of wet air and preliminary treatment in hydrochloric acid are regarded. It was shown, that thermochemical treatment of CNTs in the atmosphere of wet air at the temperatures lower than carbon oxidation makes it possible to decrease the amount of residual catalyst in several times, while the preliminary treatment in hydrochloric acid causes intensification of oxidation of different forms of carbon existing in CNTs during subsequent thermochemical treatment.

Keywords: carbon nanotubes; purification; demetallization; removing of amorphous carbon; water vapor; hydrochloric acid

ОРИЕНТАЦИОННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ МЕМБРАН ИЗ ОКСИДА ГРАФЕНА ПО ДАННЫМ МЕТОДА СПИНОВОГО ЗОНДА И СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Чумакова Наталья Анатольевна*

д.х.н., г.н.с.,
Федеральный исследовательский центр хи-
мической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Россия, г. Москва

Градов Олег Валерьевич

с.н.с.,
Федеральный исследовательский центр хи-
мической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Россия, г. Москва

Марнаутков Николай Александрович

м.н.с.,
Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН,
Россия, г. Москва

Матвеев Михаил Владимирович

студент,
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет,
Россия, г. Москва

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: harmonic2011@yandex.ru

Natalia Chumakova*

D.Sc.(Chem.), Chief Researcher,
N.N. Semenov Federal Research Center for
Chemical Physics of RAS
Moscow, Russia

Oleg Gradov

Senior Researcher,
N.N. Semenov Federal Research Center for
Chemical Physics of RAS
Moscow, Russia

Nikolay Marnautov

Junior Researcher,
Emanuel Institute of Biochemical
Physics of RAS
Moscow, Russia

Mikhail Matveev

Student,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
Chemistry Department,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: harmonic2011@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Разработаны принципиально новые методы количественного изучения ориентационной упорядоченности мембран из оксида графена. Метод спинового зонда дает возможность установить ориентационные параметры порядка оксиграфеновых слоев вне зависимости от их удаленности от поверхности мембраны. Метод количественного анализа микрофотографий СЭМ боковой поверхности мембраны позволяет определить параметры порядка ламелей, составляющих мембрану.

Ключевые слова: мембраны из оксида графена; ориентационная упорядоченность; параметры порядка; электронный парамагнитный резонанс; спино-

вые зонды; сканирующая электронная микроскопия; технология машинного обучения.

Мембраны из оксида графена (МОГ) представляют собой слоистые материалы, состоящие из графеновых слоев, несущих кислородосодержащие группы – гидроксильные, карбонильные, эпоксидные, карбоксильные. Около десяти лет назад была открыта уникальная селективность проницаемости МОГ для жидкостей и газов [1, 2]. Было показано, что скорость прохождения воды через такие мембраны превышает скорость прохождения спиртов на много порядков. Кроме того, установлено, что МОГ являются эффективными молекулярными ситами, пропускающими гидратированные ионы и молекулы, радиус которых не превышает 4.5 Å [3]. По этой причине в настоящее время МОГ рассматриваются как перспективные материалы для очистки воды и разделения различных жидкостей и растворенных молекул [4].

Механизм прохождения жидкостей различной природы через мембраны из оксида графена в настоящее время не установлен. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о значительном влиянии на этот процесс степени ориентационной упорядоченности оксиграфеновых слоев, которая, в свою очередь, определяется методом изготовления мембраны. Так, в работе [5] было показано, что более упорядоченные мембраны, изготовленные методом вакуумной фильтрации, обладают большей эффективностью при обезвоживании смесей «1-бутанол/вода» по сравнению с менее упорядоченными мембранами, полученными путем самопроизвольного испарения суспензии оксида графена. Авторы [6] показали, что поток воды через высокоупорядоченные мембраны, изготовленные сдвиговым выравниванием жидкокристаллической фазы «оксид графена/вода», значительно превышает поток воды через мембраны, изготовленные методом вакуумной фильтрации. В работе [7] было отмечено, что степень изогнутости оксиграфеновых слоев также оказывает большое влияние на проницаемость МОГ. Необходимо отметить, что до настоящего времени упорядоченность МОГ оценивали качественно (визуально) на основании микрофото-

графий СЭМ боковой поверхности мембраны. Учитывая степень разрешения этого метода, а также тот факт, что межслоевые расстояния в оксиде графена составляют десятки ангстрем, можно заключить, что данный подход позволяет оценить только упорядоченность ламелей, образующих мембрану и включающих 15–30 оксиграфеновых слоев.

В настоящем докладе будут представлены два принципиально новых метода, позволяющих количественно определять ориентационную упорядоченность МОГ. Метод спинового зонда заключается в следующем. В мембрану из оксида графена вводят небольшое количество стабильного парамагнитного вещества (спинового зонда). Молекулы зонда сорбируются на поверхности оксиграфеновых слоев и, таким образом, оказываются ориентационно упорядоченными. Затем регистрируют серию спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) мембраны, содержащей зонды, при различных ее ориентациях относительно силовых линий магнитного поля спектрометра. По причине пространственной анизотропии параметров спинового Гамильтониана парамагнитных молекул форма спектров ЭПР в значительной степени зависит от угла поворота мембраны. Угловая зависимость спектров отражает ориентационную упорядоченность зондов в мембране, а, следовательно, и архитектуру оксиграфеновых слоев, на поверхности которых они локализованы. Мы разработали процедуру совместного численного анализа (моделирования) угловой зависимости спектров ЭПР с целью определения ориентационных параметров порядка спиновых зондов. Следует отметить, что данные параметры отражают как ориентационную упорядоченность слоев, так и их форму (степень изогнутости). Разработанная нами процедура численного анализа микрофотографий СЭМ боковой поверхности мембраны основана на технологии машинного обучения. Данный подход позволяет устанавливать ориентационные параметры порядка ламелей, образующих мембрану. Таким образом, совместное использование метода спинового зонда и численного анализа микрофотографий СЭМ, дает возможность подробно характеризовать внутреннюю структуру МОГ. Разрабо-

танные методы, могут быть полезны широкому кругу исследователей, изучающих фундаментальные свойства мембран из оксида графена, а также специалистам в области практического применения этих материалов для фильтрационных процессов.

Список используемых источников

1. Unimpeded permeation of water through helium–leak–tight graphene–based membranes / R.R. Nair, H.A. Wu, P.N. Jayaram, I.V. Grigorieva, A.K. Geim // *Science*, 2012, Vol. 335, pp. 442–444.

2. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes / R.K. Joshi, P. Carbone, F.C. Wang, V.G. Kravets, Y. Su, I.V. Grigorieva, H.A. Wu, A.K. Geim and R.R. Nair // *Science*, 2014, Vol. 343, pp. 752–754.

3. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes / J. Abraham, K.S. Vasu, C.D. Williams et al. // *Nat. Nanotechnol.*, 2017, Vol. 12, no. 6, pp. 546–550.

4. Recent developments of graphene oxide–based membranes: A Review / J. Ma, D. Ping and X. Dong // *Membranes*, 2017, Vol. 7, no. 52, 7030052.

5. Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self–assembly techniques on 1–butanol dehydration / C.–H. Tsou, Q.–F. An, S.–C. Lo, et al. // *J. Memb. Sci.*, 2015, Vol. 477, pp. 93–100.

6. Large–area graphene–based nanofiltration membranes by shear alignment of discotic nematic liquid crystals of graphene oxide / A. Akbari, P. Sheath, S. Martin, et al. // *Nat. Commun*, 2016, Vol. 7, no. 10891.

7. Ultrafast viscous water flow through nanostrand–channelled graphene oxide membranes / H. Huang et al. // *Nat Commun*, 2013, Vol. 4, pp. 1–9.

ORIENTATIONAL ORDERING OF GRAPHENE OXIDE MEMBRANES ACCORDING TO THE DATA OF SPIN PROBE TECHNIQUE AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

ABSTRACT

Novel methods for quantitative study of the orientational ordering of graphene oxide membranes have been developed. The spin probe technique makes it possible to establish the orientational order parameters of oxidized graphene planes, regardless of their distance from the membrane surface. The method of quantitative analysis of cross-section SEM micrographs allows determining the order parameters of the lamellae forming a membrane.

Keywords: graphene oxide membranes; orientational ordering; order parameters; electron paramagnetic resonance; spin probes; scanning electron microscopy; machine learning technology.

ЯВЛЕНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ГРАНИЦЕ НАНОФЛЮИД – УГЛЕВОДОРОД

Пахаруков Юрий Вавилович

д.ф–м.н., профессор,
ТюмГУ, Россия, г. Тюмень
ТИУ, Россия, г. Тюмень

Шабиев Фарид Канафеевич*

к.ф–м.н., доцент кафедры,
ТюмГУ, Россия, г. Тюмень
ТИУ, Россия, г. Тюмень

Сафаргалиев Руслан Фаридович

преподаватель,
ТюмГУ, Россия, г. Тюмень
ТИУ, Россия, г. Тюмень

Шабиева Анна Викторовна

студент,
Тюменский медицинский университет,
Россия, г. Тюмень

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: faridshab@mail.ru

Yuriy Pacharukov *

D.Sc.(Phys.–Math.), Professor,
University of Tumen, Tumen Russia
Tumen Industrial University, Tumen Russia

Farid Shabiev

PhD, Associate Professor,
University of Tumen, Tumen Russia
Tumen Industrial University, Tumen Russia

Ruslan Safargaliev

Senior Lecturer,
University of Tumen, Tumen Russia
Tumen Industrial University, Tumen Russia

Anna Shabieva

Student,
Tyumen State Medical University
Tumen Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: faridshab@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Изучено явление самоорганизации наночастиц малослойного графена на границе раздела наножидкость – углеводородная жидкость. Установлено формирование нонструктурированной пленки из молекул углеводородов и графеновых листов. В процессе роста пленки наблюдается формирование тепловых неоднородностей, приводящая к температурной нестабильности. Разработана методика управляемого роста пленок.

Ключевые слова: графен; графеновые наножидкости; вязкость наножидкостей; самоорганизация.

Наножидкости (НЖ) – коллоидные системы, состоящие из наночастиц размером от 1 нм до 100 нм, диспергированных в базовой жидкости (БЖ). Свойства НЖ зависят от типа наночастиц их формы, химического состава, размера, концентраций и т.д. Базовая жидкость так же определяет конечные свойства НЖ. Еще немаловажным параметром является взаимодействие моле-

кул БЖ и наночастицами, которые становятся определяющими при приближении размера наночастиц к молекулам БЖ. Поэтому НЖ характеризуются разнообразными свойствами [1]. В отдельный класс НЖ выделяются графеновые наножидкости (ГНЖ). Особенностью графеновых наночастиц является то, что это двумерные структуры, свойства которых определяются числом слоев, наличием дефектов и размерами листа. Разнообразие свойств и простота производства наножидкостей открыли широкие перспективы к их практическому использованию. Так, в обзорах [2–3] дано описание новых перспективных ГНЖ, широко используемых в различных отраслях промышленности: энергетике, медицине, нефтедобывающей отрасли, машиностроении и многих других.

Особый интерес как фундаментальный, так и практический представляют исследования границы раздела различных несмешивающихся НЖ. На границе раздела двух несмешивающихся НЖ разыгрываются большое разнообразие физико–химических процессов. В работах [4, 5] показано образование наноструктурированной пленки из графеновых наночастиц и молекул углеводов. Подобные пленки являются результатом самоорганизации графеновых наночастиц и молекул БЖ. Свойства данных плёнок так же уникальны. Так, нами показано уменьшение коэффициента межфазного натяжения между водой и различными жидкими углеводородами, в частности нефти [6]. Так же показано гашение фотолюминесценции ГНЖ с образованием плёнок [5]. Наблюдается и анизотропия теплофизических свойств подобных плёнок. Однако процессы роста плёнок до конца не изучены, и в данной работе предлагается установить физические параметры, ускоряющие и замедляющие рост таких пленок.

Процесс роста плёнок есть результат самосборки графеновых наночастиц, то есть речь идёт об открытых системах со сложными механизмами самоорганизации и самоструктурирования отдельных частей в сложные образования с производством отрицательной энтропии. Для изучения процессов, происходящих в подобных системах, мы разработали комплекс подходов, включающих теоретический анализ, компьютерное моделирование, исследование структуры

плёнок с применением методов электронной микроскопии, атомно–силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и непосредственное наблюдение за процессами самосборки наночастиц в процессе роста плёнки. Для изучения процессов роста пленок была разработана установка с применением тепловизионной видеосъемки (рис. 1).

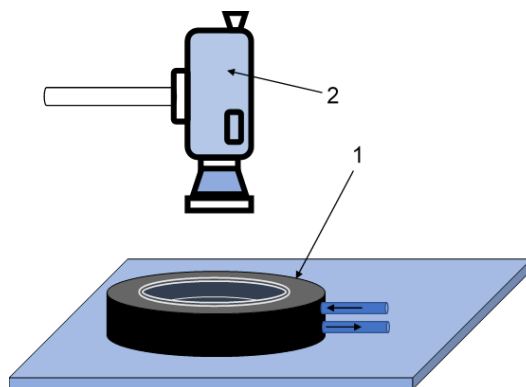


Рис.1. Схема экспериментальной установки: 1 – теплоизолированная чаша, соединённая с жидкостным термостатом, 2 – тепловизионная камера FLIR X6400sc.

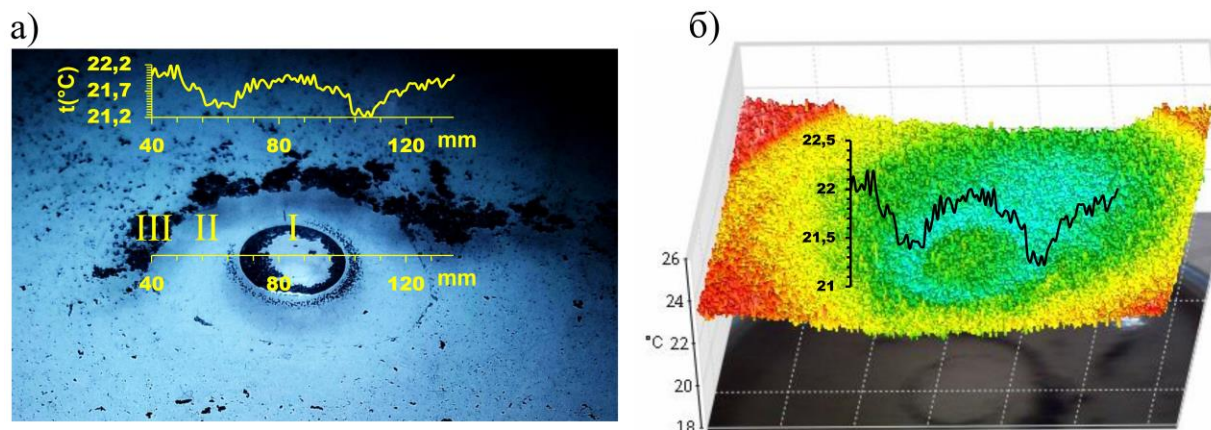


Рис.2. Самоорганизация наночастиц графена в капле октана на поверхности водной графеновой наножидкости: а) фотография процесса самоорганизации; б) термограмма (на вставках профиль температуры вдоль заданного направления)

Для синтеза ГНЖ был использован углеродный материал: наночастицы малослойного графена («НаноТехЦентр», Тамбов, Россия), не содержащие в

составе ПАВ и посторонних примесей со средним диаметром частиц ~ 2 мкм и толщиной ~ 2 нм. ГНЖ был синтезирован методом ультразвукового диспергирования исходного графенового материала в дистиллированной воде в течение 30 минут.

В результате наблюдения за процессами роста наноструктурированных пленок выделяются три области (рис. 2, а). Область I – непосредственно область роста наноструктурированной пленки в капле углеводородной жидкости (в данном случае октана). Область II – область конвективного потока частиц из графеновой наножидкости в углеводородную. Область III – периферийная область. Все области отличаются температурой (рис. 2, б). Температура области II меньше на 1°C областей I и III, то есть наблюдается температурная неоднородность. Управляя температурой областей роста пленок, можно ускорять и замедлять скорость ее роста. В результаты данного исследования предложена новая методика управляемого роста наноструктурированной графеновой пленки.

Список используемых источников

1. Hybrid nanofluids for convection heat transfer /Ali H. M. (ed.) //Academic Press, 2020. eBook ISBN: 9780128192818.
2. A comprehensive review on advances of oil-based nanofluids for concentrating solar thermal collector application/ F. Rubbi, L. Das, K. Habib, N. Aslftahi, R. Saidur, S. U. Alam //Journal of Molecular Liquids, 2021, Vol. 338, no. 116771.
3. Graphene family nanofluids: A critical review and future research directions/ M. Bahiraei, S. Heshmatian //Energy Conversion and Management, 2019, Vol. 196, pp. 1222–1256.
4. Формирования волновой структуры на поверхности графеновой пленки/ Ю.В. Пахаруков, Ф.К. Шабиев, В.В. Мавринский, Р.Ф. Сафаргалиев, В.В. Воронин //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2019. – Т. 109. – №. 9. – С. 634–638.

5. Quenching of graphene suspension photoluminescence with saturated hydrocarbons/ Y.V. Pakharukov, S.F. Khabiev, R.F. Safargaliev, S.S. Volkova //Colloid and Interface Science Communications, 2021, Vol. 42, no. 100431.

6. The novel method of synthesis of nanostructured materials for the enhancing recovery in oil displacement technologies/B. Ezdin, Y. Pakharukov, V. Kalyada, F. Shabiev, A. Zarvin, D. Yatsenko, V. Volodin // Catalysis Today, 2022, Vol. 397, pp. 249–256.

SELFASSEMBLY PHENOMENON OF GRAPHENE NANOPARTICLES AT THE NANOFLUID–HYDROCARBON INTERFACE

ABSTRACT

The phenomenon of selfassembly of low-layer graphene nanoparticles at the nanofluid–hydrocarbon liquid interface has been studied. The formation of nanostructured film from hydrocarbon molecules and graphene sheets is established. In the process of film growth, the formation of thermal inhomogeneities leading to temperature instability is observed. The technique of controlled film growth is developed.

Keywords: graphene; graphene nanofluids; viscosity of nanofluids; selfassembly.

МЕТОДЫ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Яковлев Всеволод Ярославович*,

к.ф.-м.н., н.с.,

Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Красников Дмитрий Викторович,

к.х.н., старший преподаватель

Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Хабушев Эльдар,

к.ф.-м.н., н.с.,

Университет Аалто,
Финляндия, г. Эспоо

Насибулин Альберт Галиевич,

д.т.н., профессор заведующий лабораторией,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: Vsevolod.iakovlev@gmail.com

Vsevolod Iakovlev*,

PhD, Researcher,

Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Dmitry Krasnikov,

PhD, Senior Lecturer

Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Eldar Khabushev,

PhD, Researcher,

Aalto University,
Espoo, Finland

Albert Nasibulin

DSc(Eng.), Full Professor, Head of the Laboratory

Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: Vsevolod.iakovlev@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Мы предлагаем использовать искусственные нейронные сети для обработки экспериментальных данных и прогнозирования характеристик синтезированных углеродных нанотрубок методом аэрозольного химического осаждения на основе реакции Будуара. Мы используем пять ключевых параметров роста (отношение CO , CO_2 и ферроцена, время пребывания в реакторе и температура) для контроля характеристик полученных нанотрубочных пленок (выход, основной диаметр, распределение по диаметрам и дефектность). Погрешность прогнозирования оказались сравнима соответствующим экспериментальным погрешностям. Мы считаем, что предложенный подход представляет большой интерес для синтеза углеродных наноматериалов с настраиваемыми характеристиками.

Ключевые слова: искусственные нейронные сети; синтез углеродных нанотрубок; наноматериалы с настраиваемыми характеристиками.

Синтез углеродных нанотрубок с настраиваемыми характеристиками является одной из самых важных задач нанотехнологии за последние два десятилетия. Он обещает создание новых функциональных наноматериалов, нанoeлектронных устройств, наномедицинских инструментов и т.д. [1, 2] Однако сложность механизмов нуклеации и роста нанотрубок препятствовала прогрессу в направлении контроля характеристик продукта. Отсутствие общей модели (количественной корреляции между процессом синтеза и параметрами SWCNT) и систематических наборов данных по-прежнему являются основными препятствиями для контролируемого синтеза и, следовательно, ограничения применений нанотрубок в широком спектре задач [3 – 5]. В данной работе мы впервые используем методологию искусственных нейронных сетей (ANN), которая доказала свою эффективность в задачах обработки многопараметрических данных [6, 7], для обработки экспериментальных данных и повышения контроля над условиями синтеза одностенных углеродных нанотрубок методом аэрозольного химического осаждения и прогнозирования экспериментальных результатов.

Нами использовался метод аэрозольного химического осаждения одностенных углеродных нанотрубок (SWCNTs) на основе реакции Будуара ($2CO = C + CO_2$) [8]. Применение относительно простого метода позволило минимизировать количество входных параметров, избежать влияния подложки, процедуры активации катализатора и уменьшить разнообразие возможных химических реакций во время синтеза. Ферроцен использовался в качестве предшественника катализатора [9], а небольшие количества CO_2 использовались для контроля реакции синтеза SWCNT (увеличение выхода, диаметра и дефектности) [10]. Установка представляет собой вертикальный трубчатый реактор с горячей стенкой с подачей смеси $CO/CO_2/N_2$ (чистота > 99,995 %) [11, 12]

Архитектура искусственной нейронной сети (ANN) основана на последовательной полносвязной модели, разработанной на языке программирования Python с использованием библиотеки нейронных сетей с открытым исходным кодом Keras. Мы используем среднюю абсолютную ошибку (стандартное от-

клонение) в качестве потери и среднюю абсолютную процентную ошибку (относительное стандартное отклонение) в качестве статистических критериев для точности прогнозирования ANN.

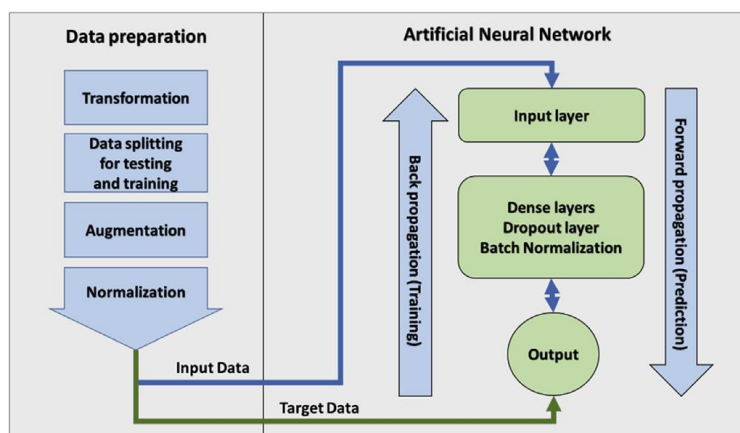


Рис. 1. Схема подготовки и обработки данных в ANN.

Обучение ANN (рис. 1) может быть представлено в виде простого алгоритма итерации, состоящего из набора эпох: прямое распространение входных векторов через ANN, за которым следует обратное распространение ошибок (распределение ошибок по узлам для корректировки весов). Способ обработки входных данных показан на рис. 1.

Мы достигли погрешности моделирования, сравнимой с экспериментальной ошибкой (на основе дисперсии параметров в повторяющихся экспериментах), что подтверждает предложенную методологию. После определенного числа эпох (итераций) мы естественным образом обнаружили распространенное переобучение ANN, которое можно объяснить тем, что описание тренировочных данных слишком близко, и она не может точно обрабатывать дополнительный набор данных (тестовые данные) [13]. Стоит отметить, что ANN показывают приемлемое прогнозирование экспериментальных выходных параметров по сравнению с реальными значениями: экспериментальные и прогнозируемые ошибки составляют 8 % и 23 % (IG / ID), 5 % и 14 % (Yield), 0,7 % и 4,0 % ($dCNT$), 4 и 22 % (sd), соответственно. Хотя некоторые параметры находятся в хорошем согласии (например, средняя абсолютная процентная ошибка для

диаметра составляет 0,7 %, что соответствует точности прогнозирования ANN менее 0,1 нм), точность модели может быть улучшена за счет увеличения набора данных, расширенного набора входных параметров или уменьшения рассеяния экспериментальных данных. Также, применяемый подход может быть экстраполирован на прогнозирование других параметров тонких пленок SWCNT: поверхностное сопротивление, распределение длины, распределение хиральности и т. д.

Авторы благодарят Российский научный фонд (проект № 20–73–10256).

Список используемых источников

1. Carbon nanotubes: present and future commercial applications / M. F. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart // *Science*, 2013, Vol 339, pp. 535–539.
2. Carbon science in 2016: status, challenges and perspectives / J. Zhang, M. Terrones, C. R. Park, R. Mukherjee, M. Monthieux, N. Koratkar, Y. S. Kim, R. Hurt, E. Frackowiak, T. Enoki, Y. Chen, Y. Chen, A. Bianco, // *Carbon N. Y.*, 2016, Vol 98, pp. 708–732.
3. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapor deposition / V. Jourdain, C. Bichara // *Carbon N. Y.*, 2013, Vol. 58, pp. 2–39.
4. A model for catalytic synthesis of carbon nanotubes in a fluidized-bed reactor: effect of reaction heat / O. Rabinovich, A. T. Blinova, V. Kuznetsov, S. Moseenkov, D. Krasnikov, // *Chem. Eng. J.*, 2017 Vol. 329, pp. 305–311.
5. An updated review of synthesis parameters and growth mechanisms for carbon nanotubes in fluidized beds / K. J. MacKenzie, O. M. Dunens, A. T. Harris // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010 Vol. 49, pp. 5323–5338.

6. Accelerated discoveries of mechanical properties of graphene using machine learning and highthroughput computation / Z. Zhang, Y. Hong, B. Hou, Z. Zhang, M. Negahban, J. Zhang // *Carbon N.Y.*, 2019 Vol. 148, pp. 115–123.

7. Modelling and optimization of the pore structure of carbon aerogels using an artificial neural network / Z. Yang, W. M. Qiao, X. Y. Liang // *New Carbon Mater.*, 2017 Vol. 32, pp. 77–85.

8. Multifunctional free-standing single-walled carbon nanotube films / A. G. Nasibulin, A. Kaskela, K. Mustonen, A. S. Anisimov, V. Ruiz, S. Kivistö, S. Rackauskas, M. Y. Timmermans, M. Pudas, B. Aitchison, M. Kauppinen, D. P. Brown, O. G. Okhotnikov, E. I. Kauppinen // *ACS Nano*, 2011 Vol. 5, pp. 3214–3221.

9. CFD-aerosol modeling of the effects of wall composition and inlet conditions on carbon nanotube catalyst particle activity / D. P. Brown, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen // *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008 Vol. 8, pp. 3803–3819.

10. An essential role of CO₂ and H₂O during single-walled CNT synthesis from carbon monoxide / A. G. Nasibulin, D. P. Brown, P. Queipo, D. Gonzalez, H. Jiang, E. I. Kauppinen // *Chem. Phys. Lett.*, 2006 Vol. 417, pp. 179–184.

11. Recent developments in singlewalled carbon nanotube thin films fabricated by dry floating catalyst chemical vapor deposition / Z. Qiang, W. N. Wayland, L. Patrik, K. Esko // *Top. Curr. Chem.*, 2017 Vol. 375.

12. Tuning geometry of SWCNTs by CO₂ in floating catalyst CVD for high-performance transparent conductive films / Y. Liao, A. Hussain, P. Laiho, Q. Zhang, Y. Tian, N. Wei, E. X. Ding, S.r A. Khan, N. N. Nguyen, S. Ahmad, E. I. Kauppinen // *Adv. Mater. Interfaces*, 2018 Vol. 5, pp. 1–10.

13. The problem of overfitting / D. M. Hawkins // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2004 Vol. 44, pp. 1–12.

MACHINE LEARNING METHODS FOR PREDICTING CHEMICAL SYNTHESIS OF CARBON NANOMATERIALS

ABSTRACT

We propose to use artificial neural networks for processing experimental data and predicting the characteristics of carbon nanotube synthesis by aerosol chemical deposition based on the Buduar reaction. We use five key growth parameters (the ratio of CO , CO_2 , and ferrocene, residence time in the reactor, and temperature) to control the characteristics of the obtained nanotube films (yield, mean diameter, diameter distribution, and defectivity). The prediction error was found to be comparable to the corresponding experimental errors. We believe that the proposed approach is of great interest for the synthesis of carbon nanomaterials with tunable characteristics.

Keywords: artificial neural networks; synthesis of carbon nanotubes; nanomaterials with tunable characteristics.

СЕКЦИЯ 2
НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

МЕХАНИЗМ УСИЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Абдрахманова Ляйля Абдулловна
д.т.н., профессор,
КазГАСУ,
Россия, г. Казань

Хантимиров Аяз Габдрашитович
аспирант,
КазГАСУ,
Россия, г. Казань

Хозин Вадим Григорьевич
д.т.н., профессор,
заведующий кафедрой,
КазГАСУ,
Россия, г. Казань

Низамов Рашит Курбангалиевич
д.т.н., профессор, ректор,
КазГАСУ,
Россия, г. Казань

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: laa@kgasu.ru

Lyalya Abdrakhmanova
DSc(Eng.), Professor,
KSUAE,
Kazan, Russia

Ayaz Khantimirov
PhD student,
KSUAE,
Kazan, Russia

Vadim Khozin
DSc(Eng.), Professor,
Head of department,
KSUAE,
Kazan, Russia

Rashit Nizamov
DSc(Eng.), Professor,
Principal,
KSUAE,
Kazan, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: laa@kgasu.ru

АННОТАЦИЯ

Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных, полученных авторами по модификации поливинилхлоридных композиций углеродными нанотрубками. Рассмотрены возможные механизмы усиления в зависимости от компонентного состава композитов.

Ключевые слова: поливинилхлорид; углеродные нанотрубки; пластифицированные и жесткие композиции

В работах авторов рассматриваются методы наномодификации путем введения в матрицу полимеров наночастиц [1 – 4]. Исследования эффективности наномодификации проводились в разных направлениях, а именно, с учетом структуры углеродных нанотрубок, влияния вида среды–носителя углеродных структур в сравнении с базовыми сухими агломерированными порошками, различных способов диспергирования наночастиц в матрицы полимера и т.д. В

данной работе упор сделан на изучение влияния компонентного состава поливинилхлоридных композиций на результаты использования для модификации углеродных нанотрубок (УНТ). Изучены поливинилхлоридные композиции, содержащие разное количество пластификатора (мягкие и жесткие композиты).

СЭМ-фотографии получены из закристаллизованных высушенных в вакууме тонких пленок пластификатора (диоктилфталата), содержащих разное количество УНТ.

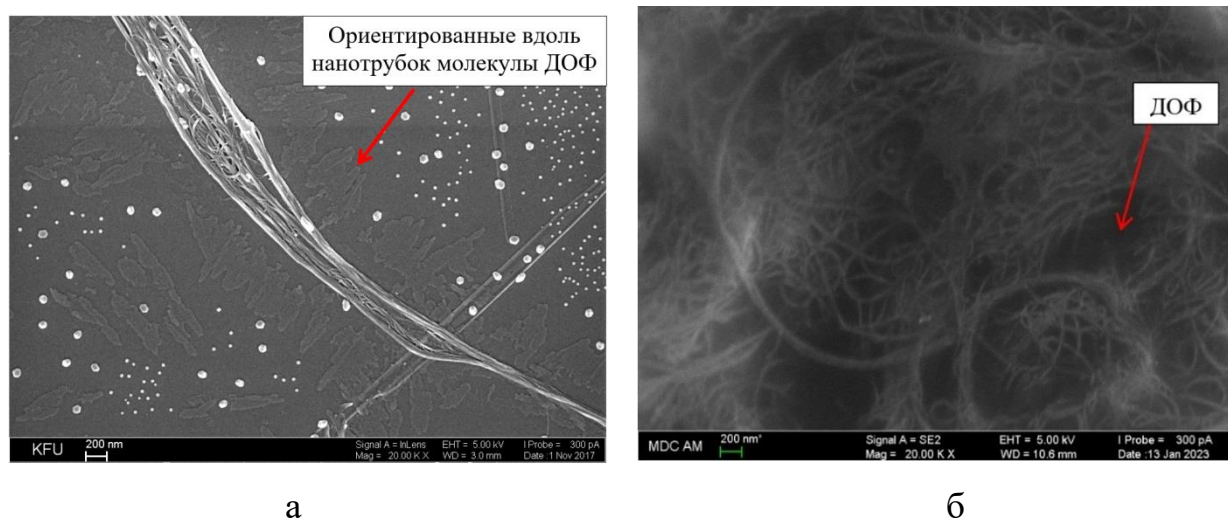


Рис. 1. Изображение пленок из дисперсий УНТ в нанометровом масштабе: а – 0,1 % УНТ в пластификаторе; б – УНТ с 10 % пластификатора.

Из этих данных следует: во-первых, трубки распределены в пластификаторе виде отдельных жгутов или пачек различной степени агрегации и уплотнения; во-вторых, кристаллизуясь, молекулы ДОФ ориентируются вдоль поверхности трубок (рис. 1, а). В композициях, содержащих 10 % ОУНТ в диоктилфталате (рис. 1, б), наблюдаются разной степени протяженности спутанные агрегированные участки углеродных структур, включающие в себя фазы диоктилфталата. Это приводит к тому, что часть молекул пластификатора выходит из сферы своей деятельности (снижение вязкости расплавов полимера), т.к. оказывается в виде плотно связанного слоя на поверхности УНТ. Это должно проявиться на показателях текучести расплавов (ПТР) ПВХ-композиций, а именно на его снижении, что и наблюдается для пластифицированных мягких

ПВХ–композиций. В жестких же композициях, содержащих всего до 10 % диоктилфталата, ожидаемое снижение ПТР при использовании УНТ, диспергированных в пластификаторе, как это было выявлено на пластифицированных композициях, не подтвердилось. В жестких композициях взаимодействие УНТ с дисперсионной средой, наоборот, оказывает благоприятное действие на снижение вязкости расплавов. Очевидно, механизм снижения вязкости объясняется возникновением послойного течения за счет устойчивых надмолекулярных образований полимера вокруг наночастиц. При охлаждении расплава формируется структура композита, в которой нанотрубки локализованы, главным образом, в межструктурных дефектных зонах полимерного композита, поэтому наблюдаемая микрогетерогенность структуры в целом не приводит к снижению технических показателей. Часть нанотрубок локализуется в агрегатах, а часть, возможно, равномерно распределяется по объему матрицы ПВХ. Это и обуславливает рост прочности (на изгиб и растяжение) экструдатов ПВХ–композиций.

Таким образом, выявленное облегчение перерабатываемости расплавов, сопровождающееся в композите увеличением механической прочности, можно объяснить образованием совместных структур макромолекул полимера и УНТ в связи с тем, что по аспектному соотношению диаметра и длины УНТ, в принципе, близки к макромолекулам.

Список используемых источников

1. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов / В.Г. Хозин, Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов // Строительные материалы. – 2015. – №2. С. 25–33.
2. Особенности наномодификации строительных полимеров (поливинилхлорида и эпоксидных) / Л.А. Абдрахманова, Р.К. Низамов, В.Г. Хозин // Сборник трудов ХУШ международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Нижний Новгород. – 2019.– Т.2. – С. 67.

3. Модификация поливинилхлоридных материалов углеродными нанотрубками / Л.А. Абдрахманова, Б.Р. Чутаев, В.Г. Хозин, Р.К. Низамов // Материалы II Международной научно–практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» – Тамбов. – 2017. – С.184–186.

4. Закономерности совмещения поливинилхлоридных композиций с дисперсиями углеродных наноструктур / Л.А. Абдрахманова, В.Г. Хозин. Р.К. Низамов // Строительные материалы. – 2018. – №1–2. – С.33–38.

MECHANISM OF STRENGTHENING POLYVINYL CHLORIDE COMPOSITES BY CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

A comparative analysis of the experimental data obtained by the authors on the modification of polyvinyl chloride compositions with carbon nanotubes has been carried out. Possible mechanisms of amplification depending on the component composition of composites are considered.

Keywords: polyvinyl chloride; carbon nanotubes; plasticized and rigid compositions

ПЕРСПЕКТИВЫ ВВЕДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ В ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Акимова Валерия Алексеевна
магистрант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: Valera.akimova@gmail.com

Valeriya Akimova
Master's student,
TSTU,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: Valera.akimova@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В данной работе рассматриваются перспективы применения различных наночастиц в лакокрасочной промышленности. Конечным результатом является получение модифицированного лакокрасочного материала с повышенным армированием и гидрофобностью. Поскольку данная тема является одной из наиболее востребованных, проведен обзор и анализ тенденций в данной области.

Ключевые слова: нанотехнологии; наночастицы; углеродные нанотрубки; фуллерен; графен; графит

В современном мире лакокрасочные материалы (ЛКМ) являются неотъемлемой частью многих отраслей промышленности и строительства. Они играют важную роль в создании привлекательного внешнего вида продукции, защите поверхностей от различных воздействий и увеличении срока ее эксплуатации. Существует множество различных типов лакокрасочных материалов, таких, как краски, лаки, грунтовки, эмали и другие составы, каждый из которых предназначен для определенного типа поверхности.

Совершенствование ЛКМ необходимо для улучшения их адгезионных свойств и гидрофобности, что является актуальной задачей. Для достижения этой цели требуется поиск подходящих наполнителей. При разработке покрытий с улучшенными характеристиками необходимо учитывать различные факторы, такие, как длительный срок службы, низкая цена, малый вес и устойчи-

вость к агрессивным средам [1]. В качестве наполнителей часто используют: тальк, барит, слюду, мел, микрокальцит (молотый мрамор), каолин (белая глина), волластонит [2]. Однако, наиболее привлекательным представляет собой разработка нового поколения покрытий с повышенной коррозионной стойкостью для увеличения срока службы и уменьшения воздействия на окружающую среду. Этого можно достичь с помощью применения нанотехнологий. Уже сейчас нанокраски представляют повышенный интерес, так как обладают высокой устойчивостью к ультрафиолетовому излучению, агрессивным химическим веществам и механическим воздействиям. В их состав входят частицы размером до нескольких нанометров, что позволяет им проникать в мельчайшие поры поверхности и образовывать более прочное и долговечное покрытие [3 – 4].

Исследования показали, что включение углеродных наноструктур в полимеры для получения нанокомпозитов может привести к разработке новых, недорогих, экологически чистых продуктов с более длительным сроком службы. Для достижения желаемых упомянутых свойств наноразмерные частицы добавляются в различные полимерные матрицы для создания коррозионно-стойкого нанокомпозитного покрытия [5]. Наночастицы используются в органических покрытиях в качестве отвердителя (диоксид кремния), поглотителя УФ-излучения (диоксид титана или оксид цинка) или биоцида в дополнение к традиционно применяемым пигментам [6]. Помимо этого, существуют и другие нанопигменты, которые помогают справляться и с другими трудными задачами, например, позволяют окрашивать помещения повышенной влажности с антибактериальным эффектом [7], защищают сталь от коррозии [8], а также применяются в покрытии наружных стен сооружений новыми пигментами с высокой отражательной способностью ближнего инфракрасного диапазона [9].

Особое внимание уделяют наночастицам серебра, оксида титана и кремния, ультрадисперсионного алмаза, а также графену, графиту и углеродным нанотрубкам [10 – 11]. Игнатович и др. [12] добавляли в грунтовку нанопорошок оксида алюминия, такое покрытие показало улучшение износостойкости

в 2 раза. Краска на основе акрилового полимера для дорожной разметки, которая была модифицирована наночастицами TiO_2 и анатаза, позволила покрытию обрести свойство самоочищения и долговременной белизны [10].

В последние десятилетия открытые наноструктурные углеродные материалы, а именно нульмерный (0D) фуллерен, одномерные углеродные нанотрубки и двумерные графеновые пленки произвели революцию в области науки и техники материалов из-за их выдающихся физических и механических свойств. В ЛКМ фуллерены и графен вносят для замедления скорости коррозии, а также для повышения трибологических свойств [13]. Для улучшения механических, химических, физических, электрических и термических свойств красок применяют МУНТ (многостенные углеродные нанотрубки), которые используются для приготовления нанокрасок. Такой вариант модифицирования ЛКМ является наиболее подходящим, так как имеет упрощенный процесс, а готовый продукт приобретает улучшенные свойства в виде адгезии, коррозионной и химической стойкости. [14] Также используются комбинации наноматериалов между собой: полианилин/МУНТ, графен/МУНТ и полиуретан/МУНТ [15]. Кроме того, углеродные наночастицы показывают способность достигать улучшений в свойствах при значительно малой массовой доле добавки (т.е. 0,1 – 1 масс %). В свою очередь, оптимальная доля других наполнителей лежит в пределах 5 – 10 % от массы [16]. Таким образом, указанные свойства делают углеродные наночастицы лучшим текущим и перспективным решением для широкого круга задач.

В целях разработки новых нанопокровтий, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, были рассмотрены ЛКМ, модифицированные наночастицами в качестве будущего лакокрасочной промышленности. Органические покрытия регулярно используются для металлических материалов, чтобы защитить их от агрессивных сред. Среди различных наноматериалов углеродные наноструктуры, включая углеродные нанотрубки, графен и оксид графена, стали использоваться в покрытиях благодаря их уникальным характери-

стикам. Как показывают исследования, эти нанокompозитные покрытия обеспечивают более высокую защиту от коррозии и деградации, а также являются экологически чистыми. Дальнейшее развитие ЛКМ, содержащих наноматериалы на основе углерода, будет происходить за счет улучшения дисперсии нанонаполнителя в матрице простыми малозатратными методами.

Список используемых источников

1. Модификация акриловой водно–дисперсионной краски углеродными нанотрубками: перспективы развития лакокрасочной продукции / В.А. Акимова // Молодой ученый. – 2023. – Т. 460. – № 13
2. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) / В.А. Кузнецова, А.А. Силаева, С.А. Марченко. // Авиационные материалы и технологии. – 2019. – Т. 56. – № 4 – С. 41–48.
3. Degradation of pollutants in solid and gas states using waterborne acrylic nanocomposite paints / F. Mohammadi, S.M. Mirabedini, Kh khodabakhshi, S. Pazo-kifard // Building and Environment, 2022, Vol. 221, pp. 1–10.
4. Bi–doped ZnO yellow nanopigments: Synthesis, characterization, and antibacterial application for painting humid places / R. Mastan, A.K. Zak, R.P. Shahri // Ceramics International, 2020, Vol. 46, no. 7, pp.8582–8587.
5. Graphene oxide nanopaint / K. Krishnamoorthy // Carbon, 2014, Vol. 72, pp. 328–337.
6. Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A Critical Opinion / J.P. Kaiser, S. Zuin, P. Wick // Sci. Total Environ, 2013, Vol. 442, pp. 282–289.
7. Bi–doped ZnO yellow nanopigments: Synthesis, characterization, and antibacterial application for painting humid places / R. Mastan, A.K. Zak, R.P. Shahri // Ceramics International, 2020, Vol. 46, no.7, pp. 8582–8587.

8. An evaluation of the anticorrosion properties of the spinel nanopigment-filled epoxy composite coatings applied on the steel surface / M.J. Palimi, M. Peymannia, B. Ramezanzadeh // *Progress in Organic Coatings*, 2015, Vol. 80, pp. 164–175.
9. Novel NaFeTiO₄ cool pigment with high-infrared reflectance and low thermal conductivity / S. Zeng, Z. Wang, Y. Ma, X. Wang, H. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, Vol. 899.
10. Self-cleaning traffic marking paint / M. Taheri, M. Jahanfar, K. Ogino. // *Surfaces and Interfaces*, 2017, Vol. 9, pp. 13–20.
11. Degradation of pollutants in solid and gas states using waterborne acrylic nanocomposite paints / F. Mohammadi, S.M. Mirabedini, Kh khodabakhshi, S. Pazo-kifard // *Building and Environment*, 2022, Vol. 221, pp. 1–10.
12. Повышение износостойкости паркетных покрытий / Л.В. Игнатович, С.С. Утгоф. // *Актуальные проблемы лесного комплекса* – 2011. – №30. – С. 204–207.
13. Comparative tribological and corrosion resistance properties of epoxy composite coatings reinforced with functionalized fullerene C₆₀ and graphene / D. Liu // *Surf. Coat. Technol*, 2016, Vol. 286, pp. 354 –364.
14. Effect of carbon nanotubes on the corrosion resistance of water-borne acrylic coatings / D. Song, Z. Yin, F. Liu, H. Wan, J. Gao, D. Zhang, X. Li // *Progress in Organic Coatings*, 2017, Vol. 110, pp. 182–186.
15. Fabrication of graphene oxide/multi-walled carbon nanotube/urushiol formaldehyde polymer composite coatings and evaluation of their physico-mechanical properties and corrosion resistance / L. Zhang, H. Wu, Z. Zheng, H. He, M. Wei, X. Huang // *Progress in Organic Coatings*, 2019, Vol. 127, pp. 131–139.
16. Fullerene-epoxy nanocomposites enhanced mechanical properties at low nanofiller loading / M.A. Rafiee // *J. Nanopart. Res*, 2011, Vol. 13, no. 2, pp. 733–737.

PROSPECTS FOR THE INTRODUCTION OF NANOPARTICLES INTO PAINT AND VARNISH MATERIALS

ABSTRACT

This paper discusses the prospects for the use of various nanoparticles in the paint industry. The end result is the production of a modified paint and varnish material with increased reinforcement and hydrophobicity. Since this topic is one of the most popular, a review and analysis of trends in this area has been conducted.

Keywords: nanotechnology; nanoparticles; carbon nanotubes; fullerenes; graphene; graphite

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ KDP

Арсентьев Сергей Сергеевич*

магистрант,
ННГУ им. Н.И. Лобачевского,
ИПФ РАН,
Россия, г. Нижний Новгород

Белов Денис Владимирович

к.х.н., доцент, с.н.с.,
ИПФ РАН,
ведущий технолог, ИФМ РАН,
Россия, г. Нижний Новгород

Беляев Сергей Николаевич

к.х.н., заведующий лабораторией,
ИПФ РАН,
ведущий технолог, ИФМ РАН,
Россия, г. Нижний Новгород

Радищев Дмитрий Борисович

к.ф.-м.н., с.н.с.,
ИПФ РАН,
Россия, г. Нижний Новгород

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: underslim1@gmail.com

Sergey Arsentev*

master's student,
Lobachevsky University,
IAP RAS,
Nizhny Novgorod, Russia

Denis Belov

PhD, Assistant Professor,
Senior Researcher,
IAP RAS,

Leading Technologist, IPM RAS,
Nizhny Novgorod, Russia

Sergey Belyaev

PhD, Head of the Laboratory,
IAP RAS,

Leading Technologist, IPM RAS,
Nizhny Novgorod, Russia

Dmitry Radishev

PhD, Senior Researcher,
IAP RAS,

Nizhny Novgorod, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: underslim1@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработана оригинальная методика нанесения оптически прозрачных функциональных покрытий графеноподобных материалов на водорастворимые кристаллы KDP (дигидроортофосфат калия). Основой подхода является восстановление оксида графена в составе покрытий, нанесенных на подложку монокристалла KDP, посредством взаимодействия с различными восстановителями. В данной работе были исследованы оптические и электропроводящие свойства нанесенных покрытий, исследована морфология покрытий.

Ключевые слова: оксид графена; восстановленный оксид графена; графен; оптические покрытия; KDP.

Активное развитие оптических приборов и методов исследования приводит к необходимости улучшения параметров оптических систем. Однако во многих задачах набор элементов, которые можно было бы модифицировать, сильно ограничен, например, мощные лазерные системы с широко апертурными кристаллами KDP. Таким образом, приходится улучшать характеристики самих оптических элементов или покрытий, нанесенных на их поверхность. Поэтому поиск новых материалов в области лазерных оптических систем является перспективным направлением.

Из-за уникальности свойств графеноподобных материалов задача создания новых и развитие существующих методов формирования наночастиц, а также способов их нанесения на твердые подложки с целью получения функциональных покрытий, является особо актуальной на сегодняшний день.

Оксид графена (GO) – это материал с уникальной структурой и рядом необычных свойств [1]. В научной литературе под термином «оксид графена» понимают частицы графена с кислородсодержащими функциональными группами, которые присоединены по краям или внутри базальной плоскости, состоящей из ароматической системы sp^2 -гибридизованных атомов углерода [2]. Наличие кислородсодержащих функциональных групп приводит к тому, что в отличие от поверхности гидрофобного графена, поверхность оксида графена гидрофильна. Это свойство позволяет наносить покрытия оксида графена на поверхность гигроскопичных водорастворимых кристаллов, в частности KDP.

Нами предложен способ получения дисперсий GO, нанесения покрытий GO и его восстановление с образованием rGO (восстановленный оксид графена) на поверхности монокристаллов KDP, использующихся в качестве элементов для нелинейной оптики:

1. Синтез оксида графита.
2. Получение дисперсий GO.
3. Нанесение покрытий GO на поверхность KDP.
4. Восстановление GO в составе покрытия до rGO.

Синтез оксида графена производился модифицированным методом Хаммерса [3]. Восстановление графена из оксида графена проводили растворами моногидрата гидразина, формальдегида, аскорбиновой и лимонной кислот в органических растворителях. Для характеристики дисперсий оксида графена была использована спектроскопия поглощения в УФ–видимой области.

Формирование покрытий GO на твердых подложках из монокристаллов KDP, размером 60 x 60 мм, толщиной 10 ± 0.1 мм проводили методом окуна-ния. Подложку погружали с контролируемой скоростью 1 мм/с в дисперсию GO в соответствующем органическом растворителе (EtOH, *i*-PrOH, PrOH, MeCN, THF, PhMe, CHCl₃, DMSO), после чего осуществляли ее подъем.

Восстановление GO в составе покрытий, сформированных на подложке KDP, проводили путем ее окунания в раствор восстановителя с концентрацией 0,1 М при 20 ± 2 °С в соответствующем органическом растворителе. После этого подложки с восстановленным оксидом графена высушивали в вакуум–эксикаторе при 50 ± 2 °С.

Оптические свойства дисперсий GO в различных растворителях, а также оценку оптических свойств покрытий, нанесенных на прозрачные подложки KDP, изучали с помощью спектрофотометра UV–3600i Plus (Shimadzu, Япония).

Спектры комбинационного рассеяния света графеноподобных материалов записывали на приборе Renishaw InVia Reflex (Renishaw plc, Великобритания) с конфокальным микроскопом Leica DMLM с разрешением до 2,5 мкм. Длина волны лазерного излучения составляла 514 нм, мощность излучения составляла 0,1 – 1 мВт в точке измерения, диаметр анализирующего лазерного луча ~1 мкм.

Для характеристики полученных покрытий GO и rGO исследованы их оптические характеристики (рис. 1). Графеноподобные материалы охарактеризованы методом КР–спектроскопии (рис. 2).

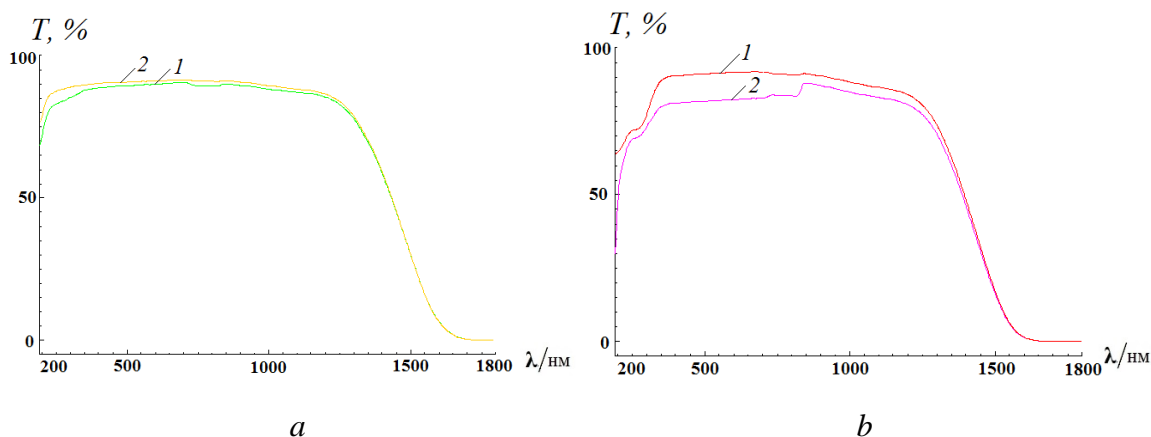


Рис. 1. Спектры оптического пропускания (T) покрытий GO и rGO на подложке монокристалла KDP: (a): 1 – KDP; 2 – GO; (b): 1 – KDP; 2 – rGO.

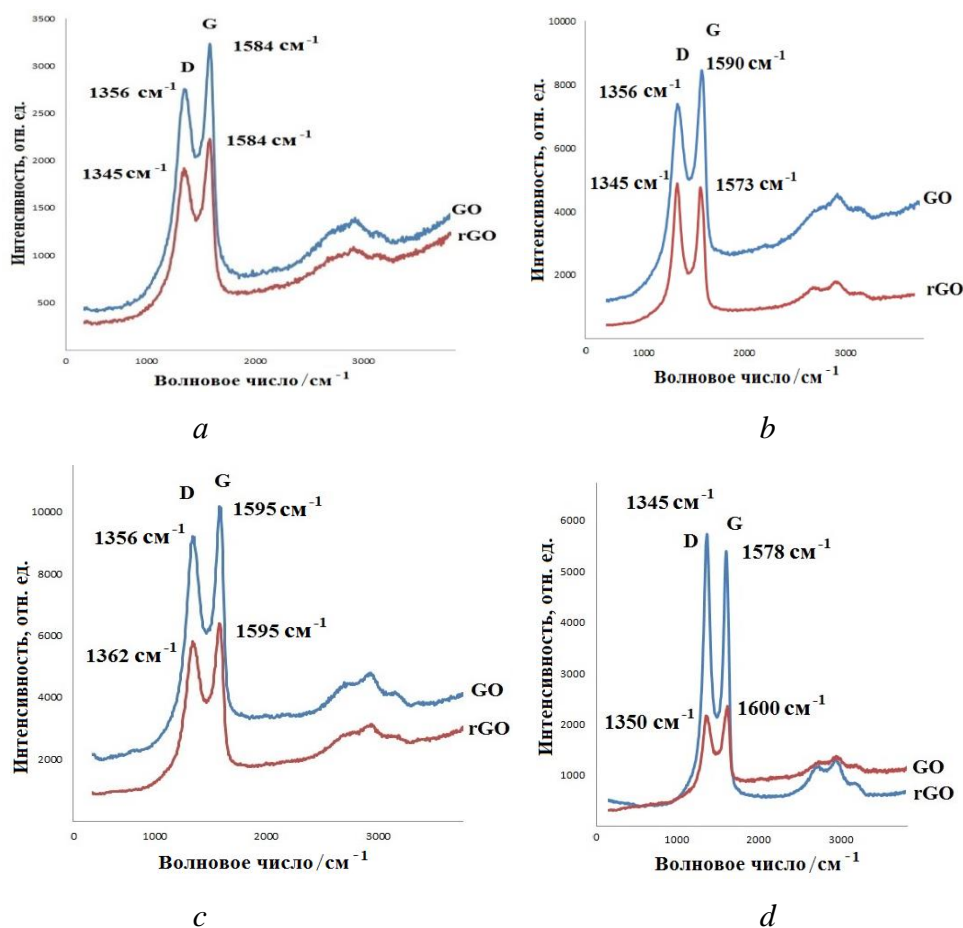


Рис. 2. КР–спектры rGO, полученного с помощью следующих восстановителей: (a) аскорбиновая кислота; (b) лимонная кислота; (c) формалин; (d) гидрат гидразина. Для сравнения приведены КР–спектры исходного GO.

Разработан способ измерения поверхностного электросопротивления покрытий GO и rGO, нанесенных на поверхность кристаллов KDP.

Полученные данные демонстрируют перспективность использования подобных покрытий в электрооптике в качестве прозрачных проводимых электродов и контактов. Кроме этого, покрытия на основе rGO обладают гидрофобными свойствами и могут обеспечить гидрофобную защиту для гигроскопичных водорастворимых кристаллов.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список используемых источников

1. The chemistry of graphene oxide / D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff // Chemical Society Reviews, 2010, Vol. 39, no. 1, pp. 228–240.
2. Graphene oxide: fundamentals and applications. Chichester, West Sussex / A.M. Dimeev, S. Eigler // U.K.: J. Wiley & Sons, Inc, 2017. 464 p.
3. Preparation of graphitic oxide / W.S. Hummers Jr., R.E. Offeman // Journal of the American Chemical Society, 1958, Vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339.

FUNCTIONAL COATINGS BASED ON GRAPHENE-LIKE MATERIALS FOR OPTICAL ELEMENTS OF THE KDP GROUP

ABSTRACT

An original technique for depositing optically transparent functional coatings of graphene-like materials onto water-soluble crystals of the KDP group has been developed. The method is based on the reduction of graphene oxide within the coatings applied onto a KDP monocrystal substrate through interactions with various reducing agents. In this study, the optical and electrical properties of the deposited coatings were investigated, and the morphology of the coatings was examined.

Keywords: graphene oxide; reduced graphene oxide; graphene; optical coatings; KDP.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТА ОКСИД ГРАФЕНА/ЛИГНОСУЛЬФОНАТ ПРИ УДАЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ананьева Оксана Альбертовна*

аспирант,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Яркин Владимир Олегович,

студент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Бураков Александр Евгеньевич

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

Буракова Ирина Владимировна

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

Кузнецова Татьяна Сергеевна

к.т.н., старший преподаватель,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Тимиргалиев Алексей Николаевич

магистрант,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Бадин Дмитрий Александрович

магистрант,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Ткачев Алексей Григорьевич

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

*Автор–корреспондент (участник):
E-mail: oksana.a9993471@gmail.com

Oksana Ananyeva*

PhD student,
TSTU,
Tambov, Russia

Vladimir Yarkin,

student,
TSTU
Tambov, Russia

Alexander Burakov

PhD, Assistant Professor,
TSTU,
Tambov, Russia

Irina Burakova

PhD, Assistant Professor,
TSTU,
Tambov, Russia

Tatiana Kuznetsova

PhD, Senior Lecturer,
TSTU,
Tambov, Russia

Alexey Timirgaliev

master's student,
TSTU
Tambov, Russia

Dmitry Badin

master's student,
TSTU
Tambov, Russia

Alexey Tkachev

D.Sc(Eng.), Professor,
TSTU,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: oksana.a9993471@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В работе исследован синтез различных типов высокоэффективного сорбционного материала – нанокompозита на основе оксида графена, модифицированного лигносульфонатом, полученного с использованием лиофильной обра-

ботки (ОГ/ЛС). Данный материал подвергался карбонизации (ОГ/ЛС/К) и активации в присутствии щелочи (ОГ/ЛС/К/КОН). Изучена кинетика жидкофазной адсорбции на разработанных материалах органического красителя – метиленового синего (МС). Установлено, что адсорбционная емкость по МС для материала ОГ/ЛС составила 1760 мг/г, для материала ОГ/ЛС/К – 1940 мг/г, для ОГ/ЛС/К/КОН – 2482 мг/г, эффективное время контакта – 10, 10, 15 мин, соответственно.

Ключевые слова: композиционный материал; адсорбент; оксид графена; криогель; лигносульфонат; модифицирование; лиофилизация.

Развитие научно–технического прогресса существенно увеличивает антропогенное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. Важнейшей экологической проблемой современного мира является загрязнение гидрогеоценозов, обусловленное зачастую бесконтрольным и неоправданным сбросом неочищенных или слабоочищенных сточных вод промышленных предприятий и организаций АПК [1]. Адсорбция является одним из наиболее перспективных методов очистки водных сред благодаря своей простоте, экономичности и малому энергопотреблению.

В последние годы оксид графена (ОГ), двумерный наноуглеродный материал, вызвал широкий интерес для адсорбции загрязняющих веществ из водных сред. Однако ОГ имеет тенденцию к агрегации слой за слоем из-за сильного π - π -взаимодействия и, соответственно, значительная часть площади поверхности теряется. Таким образом, поиск экологичных, возобновляемых и недорогих полимеров природного происхождения, которые возможно использовать в качестве функционального модификатора, имеет ключевое значение для создания экономичных и «зеленых» композитов на основе ОГ для адсорбции загрязняющих веществ в воде.

Основой разработанного авторами материала являлась водная суспензия ОГ. В качестве модифицирующего вещества был использован лигносульфонат

– один из наиболее важных производных природного полимера лигнина, его в больших объемах получают в качестве побочного продукта бумажной и целлюлозной промышленности.

В качестве модельного загрязнителя водных сред использован катионный краситель «метиленовый синий» (МС). Из-за наличия ароматического кольца МС чрезвычайно токсичен, канцерогенен и процесс его разложения очень сложен [3].

Синтез исходного адсорбционного материала подробно изложен в статье [4] и включает нескольких стадий. Первым этапом являлось доведение суспензии ОГ до pH=10 добавлением 1 М раствора NaOH и приготовление 1 % раствора лигносульфоната в воде. Затем полученные компоненты смешивали в течение 10 минут до взаимного растворения. Полученная смесь нагревалась до 95 °С и выдерживалась в течение 24 ч для образования гидрогеля (ОГ/ЛС). Полученный гидрогель подвергался лиофильной сушке, позволяющей качественно сохранить пористую структуру ($t = -55\text{ °С}$, $P=10\text{ Па}$).

Далее авторы проводили карбонизацию ОГ/ЛС в инертной среде при постоянной подаче аргона (скорость потока 1 л/мин) двухэтапно: путем нагревания и выдерживания образца при 150 °С в течение 1 часа, затем при 400 °С в течение 2 часов. В результате получен материал ОГ/ЛС/К.

Третьим вариантом исследуемого композита являлся активированный материал ОГ/ЛС/К. Для активации использовалась гидроокись калия в соотношении 1:3 к карбонизированному материалу. После смешения компонентов образец загружался в реактор и помещался в муфельную печь. Активация проводилась в инертной среде при постоянной подаче аргона (скорость потока 1 л/мин) двухэтапно: путем нагревания и выдерживания образца при 400 °С и 750 °С ступенчато в течении 1 часа при каждой температуре. В результате получали материал ОГ/ЛС/К/КОН.

Структура полученных материалов исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1). На рис. 1, а представлено СЭМ–

изображение нанокompозита ОГ/ЛС, на котором отображена структура графеновых слоев, покрытых слоем лигносульфоната. На рис. 1, б можно заметить, что в результате карбонизации происходит агрегация частиц лигносульфоната, размер агрегатов от 50 нм и более, существенно увеличивается пористость композита ввиду выгорания малоупорядоченной фазы. На рис. 1, в можно увидеть, что активация в присутствии щелочи способствовала дальнейшему структурному изменению композита, пористость достигает требуемых значений.

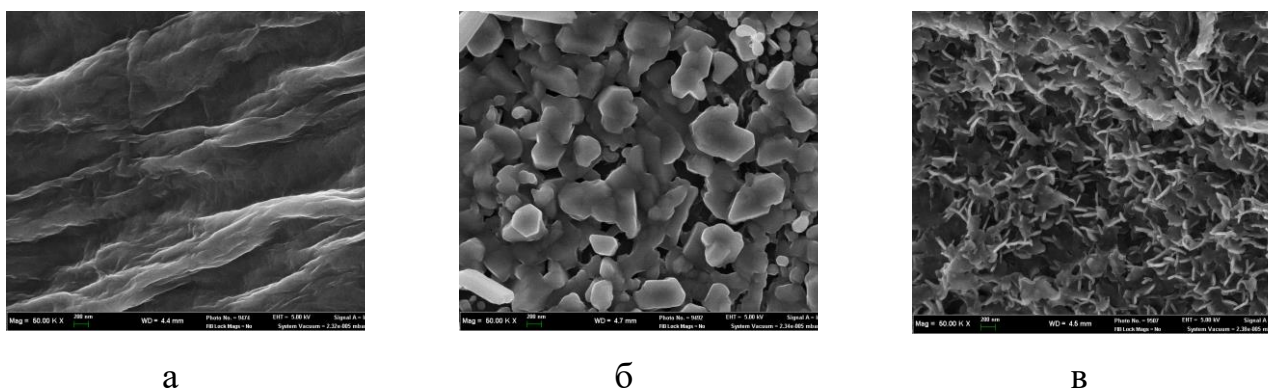


Рис. 1. СЭМ–изображения структуры нанокompозитов: а – ОГ/ЛС, б – ОГ/ЛС/К, в – ОГ/ЛС/К/КОН.

Для проведения сорбционных исследований 0,01 г синтезированных материалов помещали в пробирку с модельным раствором МС объемом 30 мл и начальной концентрацией 1500 мг/л. Время контакта составило 5, 10, 15, 30 и 60 минут. В результате проведенных исследований получены кинетические зависимости процесса жидкофазного извлечения МС, представленные на рис. 2.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что графеновый нанокompозит показывает высокую активность при поглощении МС из водных растворов. Адсорбционная емкость по МС для полученных материалов ОГ/ЛС, ОГ/ЛС/К и ОГ/ЛС/К/КОН составила 1760 мг/г, 1940 мг/г, 2482 мг/г, оптимальное время сорбции 10, 10 и 15 минут соответственно. Наиболее эффективным является активированный вариант нанокompозита.

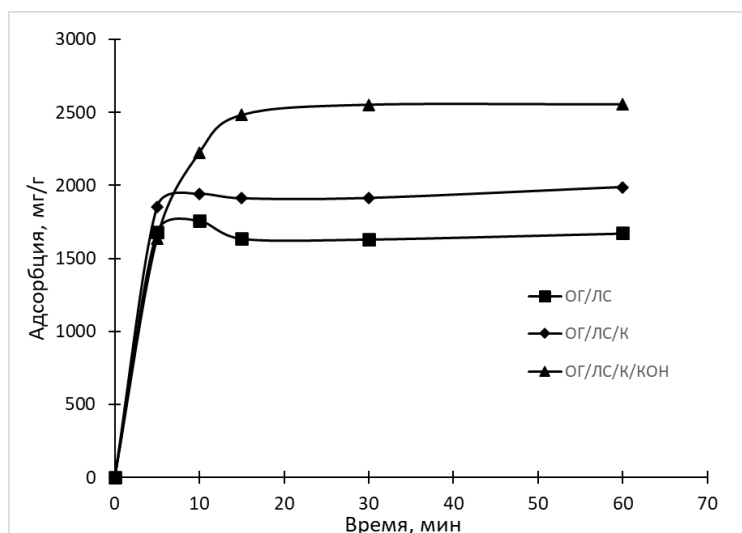


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции красителя МС на наноконпозитах ОГ/ЛС, ОГ/ЛС/К, ОГ/ЛС/К/КОН.

Таким образом, разработанный сорбционный материал на основе модифицированного ОГ проявляет высокую поглотительную способность при извлечении органических красителей из водных растворов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–20074, <https://rscf.ru/project/22–13–20074>.

Список используемых источников

1. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma / F. Huang et al. // *Chemical Engineering Journal*, 2010, Vol. 162, no. 1, pp. 250–256.
2. 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.
3. 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.

4. Synthesis of a nanocomposite material based on graphene oxide modified with lignosulfonate / E.S. Mkrtchyan, I.V. Burakova, A.E. Burakov, O.A. Ananyeva, T.P. Dyachkova, A.G. Tkachev // *Liquid Crystals and their Application*, 2022, Vol. 22, no. 3, pp. 38–48.

EFFECT OF COMPLEX MODIFICATION ON THE SORPTION ABILITY OF GRAPHENE OXIDE/LIGNOSULFONATE NANOCOMPOSITE IN THE REMOVAL OF ORGANIC POLLUTANTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

In this work the synthesis of various types of highly effective sorption material – a nanocomposite based on graphene oxide modified with lignosulfonate, obtained using lyophilization (GO/LS), was investigated. This material was subjected to carbonization (GO/LS/C) and activation in the presence of alkali (GO/LS/C/KOH). The kinetics of liquid–phase adsorption on the developed materials of an organic dye, methylene blue (MB), was studied. It was established that the adsorption capacity according to MB for the GO/LS material was 1760 mg/g, for the GO/LS/C material – 1940 mg/g, for GO/LS/C/KOH – 2482 mg/g. The effective contact time was 10, 10, 15 min, respectively.

Keywords: composite material; adsorbent; graphene oxide; cryogel; lignosulfonate; modification; lyophilization.

АКТИВИРОВАННЫЕ БИОУГЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИЕЙ – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Бадин Дмитрий Александрович * магистрант, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Dmitry Badin* master's student, TSTU Tambov, Russia
Тимиргалиев Алексей Николаевич, магистрант, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Alexey Timirgaliev, master's student, TSTU Tambov, Russia
Бураков Александр Евгеньевич к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Alexander Burakov PhD, Assistant Professor, TSTU, Tambov, Russia
Буракова Ирина Владимировна к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Irina Burakova PhD, Assistant Professor, TSTU, Tambov, Russia
Кузнецова Татьяна Сергеевна к.т.н., старший преподаватель, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Tatiana Kuznetsova PhD, Senior Lecturer, TSTU, Tambov, Russia
Ананьева Оксана Альбертовна, аспирант, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Oksana Ananyeva, Postgraduate Student, TSTU, Tambov, Russia
Яркин Владимир Олегович, студент, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Vladimir Yarkin, student, TSTU Tambov, Russia
Ткачев Алексей Григорьевич д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО ТГТУ, Россия, г. Тамбов	Alexey Tkachev DSc(Eng.), Professor, TSTU, Tambov, Russia
*Автор–корреспондент (участник): E–mail: Badin.dima97@gmail.com	*Corresponding (participant) author: E–mail: Badin.dima97@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В работе реализован синтез новых сорбционных углеродных материалов методом гидротермальной карбонизации растительного сырья, получаемого из вторичного с/х сырья и отходов регионального АПК (рапс, подсолнечник), с последующей карбонизацией и щелочной активацией. Проведены сорбционные исследования полученных материалов в процессах удаления органического красителя (мети-

леновый синий). Выявлено, что максимальная адсорбционная емкость полученных активированных материалов по МС составляет: для подсолнечника – 2400 мг/г, для рапса – 2900 мг/г, оптимальное время сорбции – 10 минут.

Ключевые слова: гидротермальная карбонизация; адсорбент; активация; подсолнечник; рапс; краситель.

Большое количество сточных вод, содержащих опасные химические вещества, такие как азокрасители, антипирены, формальдегид, диоксины, биоциды, образуется в виде сточных вод текстильной промышленности. Широко производится около 700 000 тонн синтетических красителей, и на рынке представлено более 100 000 типов красителей, используемых в текстильной промышленности [1].

Метиленовый синий (МС) широко используется в качестве красителя в текстильной промышленности. Он представляет собой высокотоксичный катионный краситель, способный вызывать ряд проблем со здоровьем, начиная от респираторных заболеваний и заканчивая тошнотой, рвотой, диареей, гастритом, болью в животе и груди, сильными головными болями, сильным потоотделением, спутанностью сознания и метгемоглобинемией, ощущением жжения при случайном вдыхании или проглатывании. Утилизация синтетических красителей без предварительной обработки приводит к высокой концентрации химической потребности в кислороде (ХПК) и повышенной токсичности в водных системах [2].

Существует несколько методов очистки сточных вод от красителей, например, адсорбция, биологический процесс, коагуляция–флокуляция, электрокоагуляция, фотокаталитическая деградация и т.д. Процесс адсорбции в настоящее время кажется идеальным выбором для большинства исследователей. В качестве потенциальных адсорбентов МС предложено большое количество материалов, таких как рисовая шелуха, графитовые материалы, кожура чеснока, кожура цитрусовых, активированная глина, пшеничная мука, листья цветной капусты, финиковые косточки, целлюлозные материалы, шелуха фисташек и т.д.

В настоящей работе в качестве сырья рассмотрены с/х отходы регионального АПК – отходы рапса и подсолнечника. Данные материалы получали с использованием метода гидротермальной карбонизации – более экологически чистого, чем традиционные способы карбонизации и активации органического сырья. Сырье

предварительно измельчали в течение 50 секунд и просеивали через сито с размером ячейки менее 2 мм. В автоклав объемом 100 мл помещали измельченное сырье и дистиллированную воду, нагревали его до 180 °С и выдерживали в течение 12 часов. Затем содержимое фильтровали на водоструйном насосе через тканевый фильтр для удаления побочных продуктов реакции. Далее полученный материал сушили при 110°С до постоянной массы. Полученную ГТК–массу подвергали карбонизации в муфельной печи при постоянной подаче аргона (скорость потока 1 л/мин) в 3 этапа путем нагревания и выдерживания образца при 150, 500 и 750 °С ступенчато в течение 1 часа при каждой из температур. Заключительным этапом являлась щелочная активация карбонизированного образца. Для этого материал смешивали с КОН (1:6), после чего загружали в реактор и помещали в муфельную печь. Активация проводится при постоянной подаче аргона (скорость потока 1 л/мин) в 2 этапа путем нагревания и выдерживания образца при 400 и 750 °С ступенчато в течение 1 часа при каждой из температур. После активации полученный материал промывали дистиллированной водой, в дальнейшем остатки щелочи нейтрализовали соляной кислотой, после чего материал повторно промывали дистиллятом и сушили при 100 °С.

На представленных СЭМ–изображениях образцов ГТК – подсолнечника и ГТК – рапса (рис. 1, а, в) видно, что материал имеет неупорядоченную структуру, определяемую значительным количеством аморфного углерода с малым содержанием пор. В процессе карбонизации и активации аморфная органика удалялась, в каркасной структуре формировались дефекты, обеспечившие в процессе активации значительное количество мезо– и микропор (рис. 1, б, г).

В процессе проведения сорбционных исследований 0,01 г синтезированного материала помещали в пробирку с модельным раствором МС (начальная концентрация 1500 мг/л) объемом 30 мл. Время контакта составляло 5, 10, 15, 30 и 60 мин. В результате проведенных исследований получены кинетические зависимости процесса жидкофазного извлечения МС, представленные на рис. 2.

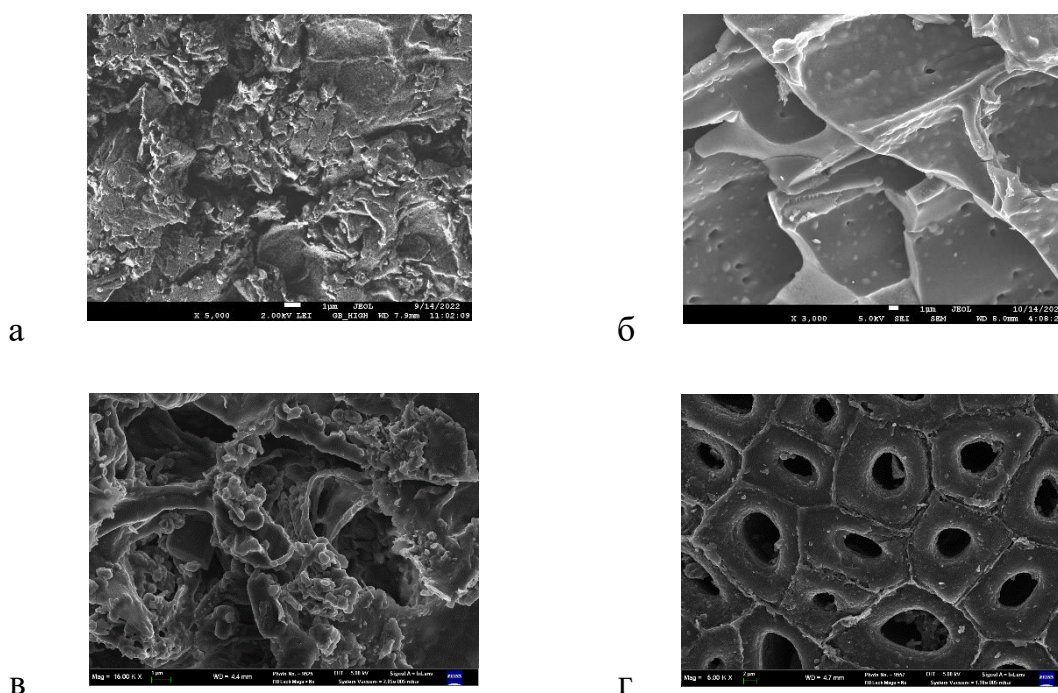


Рис. 1. СЭМ–изображение структуры материалов: а – Рапс/ГТК, б – Рапс/ГТК/К/КОН, в – Подс./ГТК, г – Подс./ГТК/К/КОН.

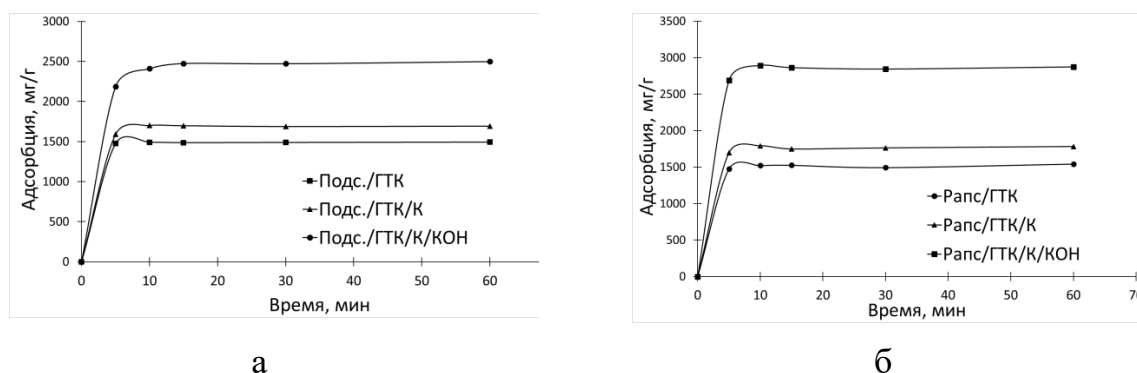


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции красителя МС на материалах а) Подс./ГТК, Подс./ГТК/К, Подс./ГТК/К/КОН; б) Рапс/ГТК, Рапс/ГТК/К, Рапс/ГТК/К/КОН.

Анализ зависимостей показывает, что активированные ГТК–материалы на основе рапса и подсолнечника имеют высокую активность и сорбционную емкость по МС из водных растворов. Эффективность адсорбции при карбонизации и последующей активации увеличивается и составляет: Подс./ГТК – 1500 мг/г, Подс./ГТК/К – 1700 мг/г, Подс./ГТК/К/КОН – 2400мг/г, Рапс/ГТК – 1500 мг/г,

Рапс/ГТК/К – 1800 мг/г, Рапс/ГТК /К/КОН – 2900мг/г, оптимальное время сорбции 10 мин.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–20074, <https://rscf.ru/project/22–13–20074>.

Список используемых источников

1. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies / G.D. Değermenci, N. Değermenci, V. Ayvaoglu, E. Durmaz, D. Çakır, E. Akan // J. Clean. Prod., 2019, Vol. 225, pp. 1220–1229.
2. Removal of methylene blue using low cost adsorbent / M. Mohammed, A. Shitu, A. Ibrahim // Res. J. Chem. Sci., 2014, Vol. 4, pp. 91–102.

ACTIVATED BIOCHAR OBTAINED BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION – HIGHLY EFFECTIVE SORBENTS OF ORGANIC COMPOUNDS

ABSTRACT

The work realized the synthesis of new sorption carbon materials by the hydrothermal carbonization of plant raw materials obtained from secondary agricultural raw materials and waste from the regional agro–industrial complex (rapeseed, sunflower), followed by carbonization and alkaline activation. The organic dye (methylene blue) sorption studies were carried out. It was revealed that the maximum adsorption capacity of the obtained activated materials according to MB was: for sunflower – 2400 mg/g, for rapeseed – 2900 mg/g, the optimal sorption time is 10 minutes.

Keywords: hydrothermal carbonization; adsorbent; activation; sunflower; rapeseed; dye.

РАЗРАБОТКА АНТИФРИКЦИОННОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГРАФИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКИДОМ ГРАФЕНА

Балабанов Роман Дмитриевич* аспирант, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов	Roman Balabanov* PhD student, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Дьячкова Татьяна Петровна д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов	Tatyana Dyachkova DSc(Chem.), Professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Баклыкова Мария Александровна студент ФГБОУ ВО «ТГТУ», Россия, г. Тамбов	Mariya Baklykova student Tambov State Technical University, Tambov, Russia
Стариченко Наталья Сергеевна н.с., АО «НИИГрафит» Россия, г. Москва	Natalya Starichenko scientist, JSC «NIIGrafit» Moscow, Russia
*Автор–корреспондент (участник): E–mail: balabanoff98@gmail.com	*Corresponding (participant) author: E–mail: balabanoff98@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Показана возможность улучшения прочностных свойств антифрикционного композита за счет введения оксида графена. Предложена методика модифицирования. Определены основные характеристики антифрикционных материалов.

Ключевые слова: графит; оксид графена; антифрикционный материал; прочность.

Создание современных машин и агрегатов выдвигает новые требования к свойствам материалов комплектующих деталей, в том числе и узлов трения. Применение материалов, работающих со смазкой в жестких условиях (вакуум и осушенные газы, высокие температуры и скорости скольжения, большие нагрузки, агрессивные среды и т.д.), затруднено. В связи с этим, одной из главных задач на сегодня является разработка антифрикционных материалов, допускающих эксплуатацию в новых условиях.

Углеродные антифрикционные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности. Однако их прочность и износостойкость не в полной мере соответствуют требованиям современной техники. Для повышения физико–механических свойств углеродных материалов применяют их модификацию углеродными наноструктурами [1 – 4]: однослойные и многослойные нанотрубки, нановолокна, оксид графена и т.д.

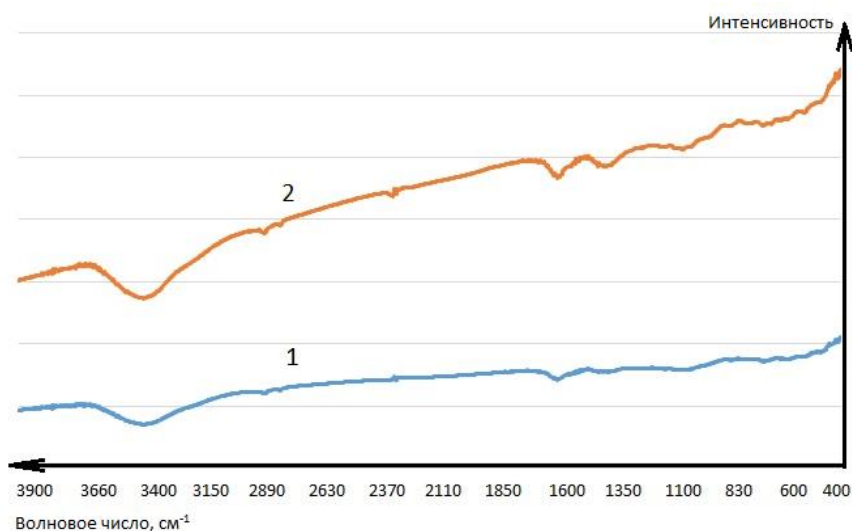


Рис. 1. ИК–спектры шихты, содержащей 0,5 масс. % оксида графена, до (1) и после (2) термоокисления.

В настоящей работе исследована возможность улучшения прочностных характеристик графитового материала за счет его модифицирования оксидом графена. В качестве сырья для получения графитового материала использовали искусственный графит (плотность $1,89 \text{ г/см}^3$), естественный графит ГТ–1, пек высокотемпературный (температура размягчения $148 \text{ }^\circ\text{C}$, содержание летучих веществ 40 %) и суспензию оксида графена (массовая доля 1 %). Методика получения образцов композита включала следующие стадии: предварительное дробление, экструзионное смешение, совместный вибропомол, термоокисление шихты, одноосное прессование и карбонизацию. Изготовлены образцы следующих составов: без добавления с добавлением 0,5 и 1 масс. % оксида графена; естественный графит – 6–9 масс. %, пек – 30–40 масс. %, остальное – искусственный графит.

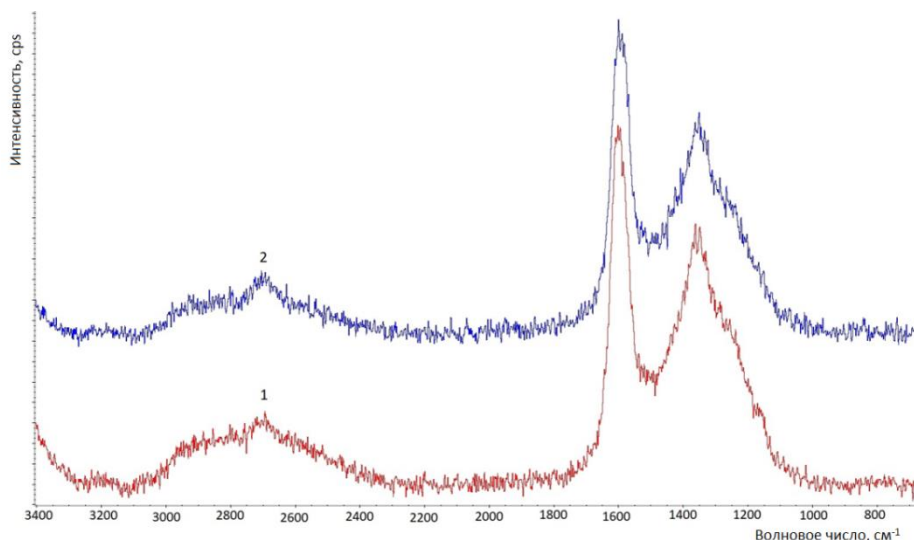


Рис. 2. КР–спектры шихты, содержащей 0,5 масс. % оксида графена, до (1) и после (2) термоокисления.

Образцы шихты исследованы методами ИК (рис. 1) и КР (рис. 2) – спектроскопии. Показано, что термоокисление в условиях эксперимента способствует появлению в материале кислородсодержащих групп, локализованных на краевых участках графитовых плоскостей. Проанализированы рамановские спектры, рентгеновские дифрактограммы и ТГ/ДСК – кривые шихты и готовых композитов.

Определены прочностные характеристики, коэффициент теплопроводности, общая и открытая пористость, коэффициент трения и износостойкость образцов. Показана перспективность модифицирования углеродных композитов антифрикционного назначения оксидом графена для снижения коэффициента трения при увеличении устойчивости к износу, в том числе в условиях высокой термической нагрузки.

Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования Тамбовского государственного технического университета «Получение и применение полифункциональных наноматериалов».

Список используемых источников

1. Роль нанотехнологий в производстве конструкционных графитов и углерод–углеродных композиционных материалов / Н.Ю. Бейлина, Н.В. Липкина, Н.М. Черненко, А.В. Петров, Н.С. Стариченко, К.Б. Галицейский // Современное состояние и перспективы развития электродной продукции, конструкционных и композиционных углеродных материалов: сб. докладов международной конференции 25–26 ноября 2010 г. – Челябинск: Энциклопедия, 2010. – С. 244–247.
2. Модификация каменноугольных пеков углеродными нанотрубками / Р.Р. Хакимов, В.П. Бервено, Т.В. Толмачева // Ползуновский вестник. – 2011. – №. 4. – С. 27–34.
3. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide / Z. Xiaoqing, F. Xinyu, C. Yan, L. Hongzhou, Z. Yingdan, X. Li, Y. Liping // ACS applied materials & interfaces, 2012, Vol. 4, no. 3, pp. 1543–1552.
4. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites / F. Babak, H. Abolfazl, R. Alimorad, G. Parviz // The Scientific World Journal, 2014, Vol. 2014.

DEVELOPMENT OF AN ANTIFRICTION COMPOSITE BASED ON GRAPHITE MODIFIED WITH GRAPHENE OXIDE

ABSTRACT

The possibility of improving the strength properties of the antifriction composite due to the introduction of graphene oxide is shown. A modification technique is proposed. The main characteristics of antifriction materials are determined.

Keywords: graphite; graphene oxide; antifriction material; strength.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ АГЛОМЕРАТОВ УНТ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОКРЫТИЙ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Блохин Александр Николаевич*

к.т.н., доцент,
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

Аль-Халиди Мустафа Тамер Али

аспирант,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов

Лишних Михаил Алексеевич

аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Ящишин Николай Юрьевич

аспирант,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов

Воронин Александр Вячеславович

Магистрант,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail: cha–cha@rambler.ru

Alexander Blokhin*

PhD, Associate Professor,
TSTU,
Tambov, Russia

Igor Zaytsev

PhD student,
TSTU,
Tambov, Russia

Andrei Popov

PhD, Associate Professor,
TSTU,
Tambov, Russia

Mustafa Al–Khalidi

PhD student,
TSTU,
Tambov, Russia

Michael Lishnih

PhD student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Nikolai Yashchishin

PhD student,
TSTU,
Tambov, Russia

Alexander Voronin

Master's student,
TSTU,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: cha–cha@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

Предлагается использовать УНТ для поверхностного модифицирования полимерной композитной арматуры для увеличения её показателя сцепления с бетоном. Использовано механическое диспергирование в планетарной мельнице с целью регулирования шероховатости покрытия и влияние его на структуру и дисперсность УНТ.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; дисперсность; покрытие.

Углеродные нанотрубки марки «Таунит» [2] представляют собой многостенные трубки – одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка.

Шероховатость поверхности, образованной УНТ, задает их дисперсный состав [1]. Определение дисперсности наноматериала осуществлялось на анализаторе частиц MicroSizer 201.

Дисперсность, представляет собой зависимость весовой доли частиц от их диаметра (рис. 2). Преимущественная весовая доля агломератов УНТ находится в диапазоне размеров 10 – 80 мкм (рис. 1). Как мы видим из рисунка, исследуемый материал представляет собой агломераты, состоящие из нанотрубок, размеры этих частиц преимущественно находятся в микрометровом диапазоне. Так же, важно отметить, что дисперсность стремится к нулю, а это значит, что присутствуют и единичные УНТ и агломераты, лежащие в нанометровом диапазоне. В силу того, что весовая доля этих частиц мала, то они практически не заметны на графике весового распределения по диаметрам.

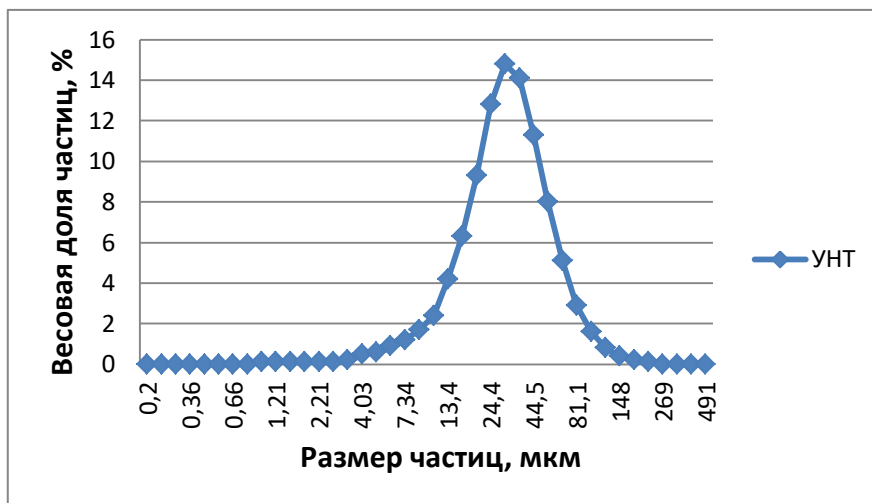


Рис. 1. Весовое распределение частиц исходных УНТ по размерам.

Для изменения шероховатости при модифицировании поверхности углеродными нанотрубками «Таунит» требуется диспергирование агломератов перед нанесением.

Диспергирование агломератов УНТ проводилось в планетарной мельнице “PULVERISETTE 5” с керамическими шарами для помола. Влияние времени обработки в мельнице на дисперсность агломератов УНТ приводится на рис. 2.

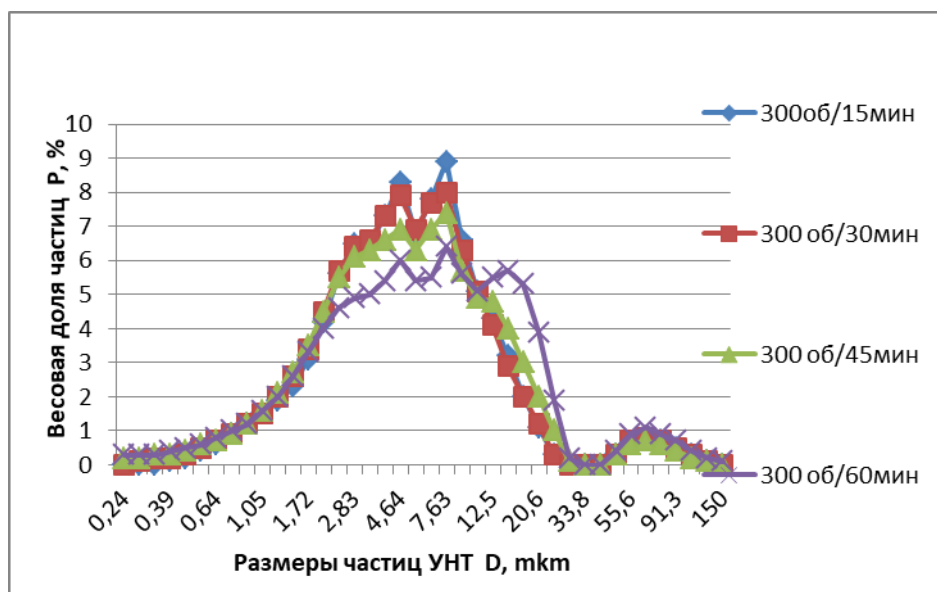
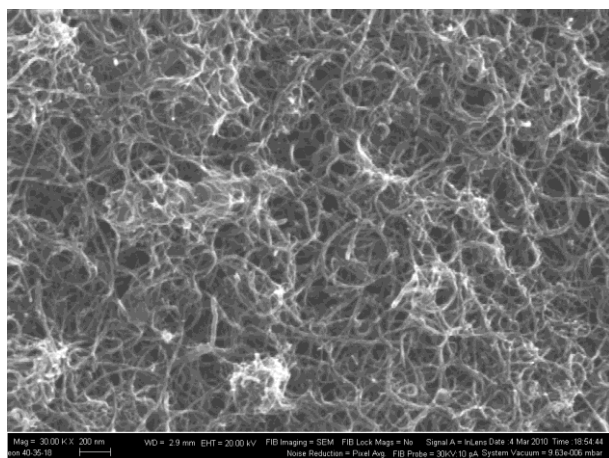
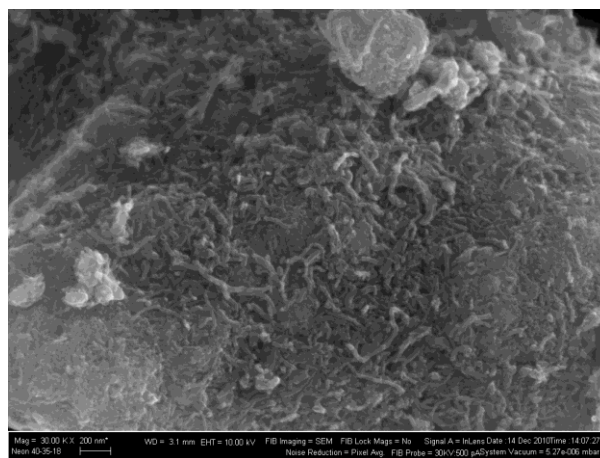


Рис. 2. Весовое распределение агломератов УНТ по диаметрам после диспергирования в планетарной мельнице.

Оптимальное время диспергирования при 300 об/мин. составило 30 мин. при среднем размере частиц в 4,5 мкм. Увеличение времени обработки приводит к компактированию УНТ и росту размеров агломератов. Диспергированные УНТ изучили и сравнили с исходными в электронном микроскопе Neon 40 (рис. 3).



а)



б)

Рис. 3. СЭМ изображения УНТ при увеличении 30.000: а – исходные УНТ, б – УНТ после обработки в планетарной мельнице.

Уменьшение дисперсности системы, выраженное в эквивалентном размере, получено за счет разрушения больших агломератов, уменьшения длины нанотрубок и гранулирования и объединения в глобулы уже меньшего размера. Данный вид трубок имеет большое количество дефектов и, видимо, поэтому подвержен деструкции. Короткие УНТ могут положительно повлиять на структуру и локальную прочность бетона за счёт структурирующего эффекта, выраженного в увеличении количества центров кристаллизации с образованием вокруг них участков с более плотной упаковкой молекул. Но возможен и негативный эффект. Уменьшение длины УНТ приведет к уменьшению поверхности отдельно взятой нанотрубки (длина сократилась в среднем в 10 раз), что снизит коэффициент сцепления с бетоном одиночной нанотрубки и не позволит трубке функционировать в качестве армирующего агента, способного рассеивать энергию растущей трещины или расслоения и передавать напряжения на самую арматуру. Так же необходимо будет ввести дополнительную стадию диспергирования гранул УНТ перед нанесением. Для монослоя УНТ предпочтительно наличие как микрометровых, так и нанометровых агломератов для лучшего сцепления арматуры с бетоном. Для использования УНТ с добавками, лежащими в микрометровом диапазоне (например, песок и различные дисперсные добавки) предпочтительно использование УНТ преимущественно нанометрового размера.

Исследовано влияние диспергирования УНТ на их удельную поверхность с помощью автоматического анализатора Autosorb-iQ-MP по методу БЭТ в соответствии с ISO/FDIS 9277:2010. При механическом воздействии удельная поверхность УНТ незначительно увеличилась со $124 \text{ м}^2/\text{г}$ до $132 \text{ м}^2/\text{г}$. Увеличение удельной поверхности при механической обработке может положительно влиять на адгезию покрытия УНТ к бетону.

Таким образом, представляется возможным получение покрытий УНТ с набором шероховатостей в небольшом диапазоне. Способ закрепления УНТ на поверхности выбирается таким образом, чтобы он не блокировал их поверх-

ностный потенциал (приклеивание, намывка, обвалка). Таким образом возможно получить покрытие со следующими характеристиками: от удельной поверхности $124 \text{ м}^2/\text{г}$ (исходный материал) и шероховатости $R_a = 24 \text{ мкм}$, до удельной поверхности $132 \text{ м}^2/\text{г}$ и шероховатости $R_a = 7,6 \text{ мкм}$ при механическом диспергировании.

Список используемых источников

1. Моделирование совместной работы арматуры с бетоном на примере композитной арматуры: специальность 05.23.01 «Строительные конструкции, здания и сооружения»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / А.Н. Николюкин // Тамбовский государственный технический университет–Тамбов, 2020–190 с.
2. <http://www.nanotc.ru/>.

SYNTHESIS OF GRAPHENE BY REDUCTION OF GRAPHENE OXIDE IN THE PRESENCE OF SUPERCRITICAL ISOPROPANOL

ABSTRACT

It is proposed to use CNTs for surface modification of polymer composite reinforcement to increase of adhesion in concrete. Mechanical dispersion in a planetary mill was used to regulate the roughness of the coating and its effect on the structure and dispersity of CNTs.

Keywords: carbon nanotubes; dispersion; coating.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПАСТЫ

Борознина Наталья Павловна*

д.ф.–м.н., профессор,
Волгоградский государственный
университет,
Россия, г. Волгоград

Запороцкова Ирина Владимировна

д.ф.–м.н., профессор, директор института
приоритетных технологий,
Волгоградский государственный
университет,
Россия, г. Волгоград

Запороцков Павел Александрович

к.ф.–м.н., доцент,
Волгоградский государственный
университет,
Россия, г. Волгоград

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail: boroznina.natalya@volsu.ru

Natalia Boroznina *

DSc(Phys.–Math.), Professor,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia

Irina Zaporotskova

DSc(Phys.–Math.), Professor,
Director of Institute of Priority Technologies,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia

Pavel Zaporotskov

PhD, Associate Professor,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: boroznina.natalya@volsu.ru

АННОТАЦИЯ

Многие промышленные секторы требуют эффективной теплопередачи для обеспечения безопасной и эффективной работы оборудования. Термопасты – это материалы, используемые для улучшения теплопередачи между различными поверхностями. В этом исследовании было изучено влияние углеродных нанотрубок на теплопроводные свойства термопаст. В работе был проведён эксперимент для оценки термической стабильности и улучшения характеристик термопаст при добавлении углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: термопаста; углеродные нанотрубки; теплопроводность; взаимодействия; композитные материалы; нанoeлектроника и микросистемная техника.

В последнее время в области электроники и микроэлектроники стали широко применяться углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам. Одной из областей, где УНТ могут быть

применены, являются процессы теплопереноса. В данной статье рассмотрено влияние УНТ на теплопроводные свойства термопаст.

Углеродные нанотрубки обладают высокой теплопроводностью, что делает их потенциально привлекательными для применения в качестве добавок в термопасты. Несмотря на это, вопрос о том, как УНТ влияют на теплопроводность термопаст, до сих пор остается открытым [1 – 6].

В данной работе было проведено экспериментальное исследование теплопроводности термопаст с добавками УНТ. В эксперименте использовалась термопаста КПП–8 плотностью 2.6 г/см^2 и теплопроводностью 0.7 Вт/м К ввиду хорошего соотношения цена\качество\количество. Термопаста была нанесена на алюминиевый блок пластиковым шпателем, толщина слоя на каждом из радиаторов зависела от разницы в высоте между самой высокой и самой низкой точки, $0.06 - 0.08 \text{ мм}$. Тепловой поток был измерен при комнатной температуре.

Тестирование проводилось на 2-х персональных компьютерах, которые имеют следующие конфигурации:

- 1) ЦП – Intel(R) Core(TM) i3–2120 CPU @ 3.30GHz TDP 65W;
- 2) ЦП – Pentium(R) dual core E6800 @ 3.30GHz TDP 65W

Замеры температуры производятся в программе AIDA64 с настройками, показанными на рис. 1; время нагрузки на процессор – 15 минут; между тестами разных образцов процессор остывал в течение 10 минут; температура фиксировалась в начале тестирования, спустя 3 минуты, 5 минут, 10 и 15 минут; частота процессора и обороты вентилятора в процессе тестирования не менялись

Было изготовлено 3 варианта модификации термопасты КПП–8 с различными концентрациями УНТ в них методом обычного размешивания пластиковым шпателем и последующим заполнением тары (шприца) для более удобного хранения, переноса и дозировки термопасты:

- $0.0005 \text{ граммов УНТ на } 1 \text{ грамм термопасты (} 0.05 \% \text{)}$
- $0.001 \text{ грамм УНТ на } 1 \text{ грамм термопасты (} 0.1 \% \text{)}$

- 0.005 граммов УНТ на 1 грамм термопасты (0.5 %).

Углеродные нанотрубки механически перемешивались в объеме термопасты. Во всех случаях, кроме концентрации 3 наблюдалось равномерное распределение УНТ.

Для того, чтобы увеличить эффективность углеродного наноматериала и повысить качество термопасты, необходимо провести обработку нанотрубок ультразвуком.

После обработки УНТ в ультразвуковой ванне модели PS–G20 (ultrasonic cleaner PS–G20) в несколько этапов длительностью 20 минут и частотой 40 кГц были изготовлены и протестированы ещё 3 образца термопасты, в которые был добавлен углеродный наноматериал, взятый в том же процентном соотношении, что и при проведении описанного выше эксперимента. Метод размешивания и температура окружающей среды (25 °С) также остались неизменными.

На графиках (рис. 1, 2) видно, что термопасты с концентрациями 0.05 % и 0.1 % стабильнее справляются с распределением и отведением тепла.

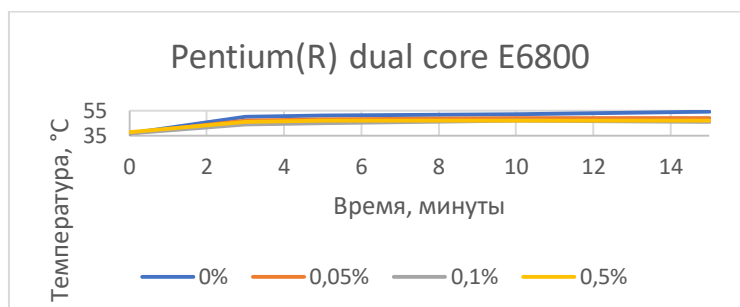


Рис. 1. График зависимости температуры процессора Pentium(R) dual core E6800 от времени после введения УНТ, обработанных ультразвуком.

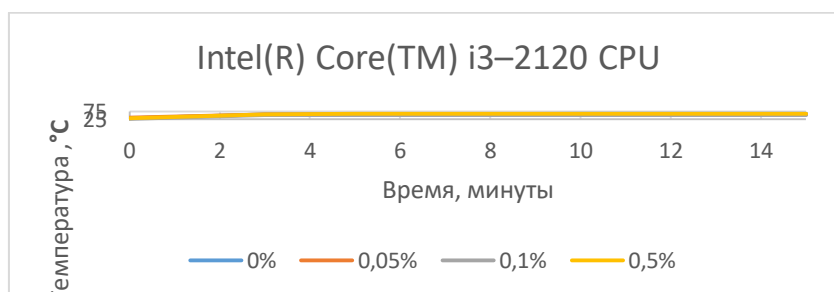


Рис. 2. График зависимости температуры процессора Intel(R) Core(TM) i3-2120 CPU от времени после введения УНТ, обработанных ультразвуком.

Исследование показало, что наличие наноматериала, взятого в каждом из вариантов процентного содержания, положительно влияет на теплопроводность термопасты, увеличивая её. При этом, оптимальной для достижения эффекта более качественного отвода тепла является концентрация нанотрубок, взятая в количестве 0.1 % от общей массы термопасты. Также было установлено, что перед введением углеродных нанотрубок в термопасту необходима предварительная обработка наноматериала ультразвуком, что обеспечивает лучшее диспергирование УНТ в массе термопасты и позволяет избежать последующего образования воздушных полостей в толще нанесённого на охлаждаемую поверхность слоя.

Таким образом, можно говорить о том, что УНТ являются эффективными модификаторами термопасты, способными повысить ее теплоотводящие характеристики. Применение подобных нанокompозитов на основе термопасты марки КПТ–8 позволит повысить эффективность компьютерной техники, продлить срок ее службы.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема "FZUU–2023–0001").

Список используемых источников

1. Carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications / S.B. Sinnott, R. Andrews // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2001, Vol. 26, no. 3, pp. 145–249.
2. Synthetic strategies of carbon nanobelts and related belt-shaped polycyclic aromatic hydrocarbons / K.Y. Cheung, Y. Segawa, K. Itami // *Chemistry*, 2020, vol. 26, no. 65, pp. 14791–14801.
3. Three-dimensional arrays of graphenated carbon nanotubes / C.B. Parker, A.S. Raut, B. Brown, B.R. Stoner, J.T. Glass // *J. Mater. Res.*, 2012, Vol. 7, no. 27, pp. 1046–1053.

4. Nanotubes for electronics / P.G. Collins, P. Avouris // *Scientific American*. 2000, Vol. 283, no. 6, pp 62–69.
5. Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes / N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis // *Chemical Reviews*, 2010, Vol. 110, no. 9, pp. 5366–5397.
6. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications / A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, et al // *Nanoscale Research Letters*, 2014, Vol. 9, no. 1, pp. 393.

INFLUENCE OF CARBON NANOTUBES ON HEAT CONDUCTION PROPERTIES OF THERMAL PASTE

ABSTRACT

Many industrial sectors require efficient heat transfer to keep equipment running safely and efficiently. Thermal pastes are materials used to improve heat transfer between different surfaces. In this study, the effect of carbon nanotubes on the thermal conductive properties of thermal pastes was studied. In this work, an experiment was conducted to evaluate the thermal stability and improve the performance of thermal pastes by adding carbon nanotubes. Efficient heat transfer is essential in many industrial sectors to ensure the safe and efficient operation of equipment. Thermal pastes are materials used to improve heat transfer between different surfaces. The results of the study showed that the addition of carbon nanotubes improves the distribution and transfer of heat, which significantly increases the efficiency and reliability of many devices. The results obtained highlight the potential of carbon nanotubes as a promising additive for improving the thermal conductive properties of thermal pastes in various applications.

Keywords: thermal paste; carbon nanotubes; thermal conductivity; interactions; structural modification; nanoelectronics and microsystem technology.

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ УНТ «ТАУНИТ-М» В ЭПОКСИДНОМ СВЯЗУЮЩЕМ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТАЛЕЙ, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ ВАКУУМНЫМ ФОРМОВАНИЕМ

Вермель Владимир Дмитриевич*

*д.т.н., начальник Научно-технического
центра научно-производственного центра,
Центральный аэрогидродинамический
институт имени профессора Н.Е. Жуковского,
Россия, Жуковский*

Захаржевский Павел Александрович

*Инженер,
Центральный аэрогидродинамический
институт имени профессора Н.Е. Жуковского,
Россия, Жуковский*

Титов Сергей Анатольевич

*к.т.н., начальник сектора,
Центральный аэрогидродинамический
институт имени профессора Н.Е. Жуковского,
Россия, Жуковский*

**Автор-корреспондент (участник):*

NPK@tsagi.ru

Vladimir Vermel*

*DSc(Eng.), Head of the Scientific and Technical
Center of the Research and Production Center,
Central Aerohydrodynamic Institute
named after Professor N.E. Zhukovsky,
Zhukovsky, Russia*

Pavel Zaharzhovski

*Engineer,
Central Aerohydrodynamic Institute
named after Professor N.E. Zhukovsky,
Zhukovsky, Russia*

Sergey Titov

*PhD, Head of Sector,
Central Aerohydrodynamic Institute
named after Professor N.E. Zhukovsky,
Zhukovsky, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

NPK@tsagi.ru

АННОТАЦИЯ

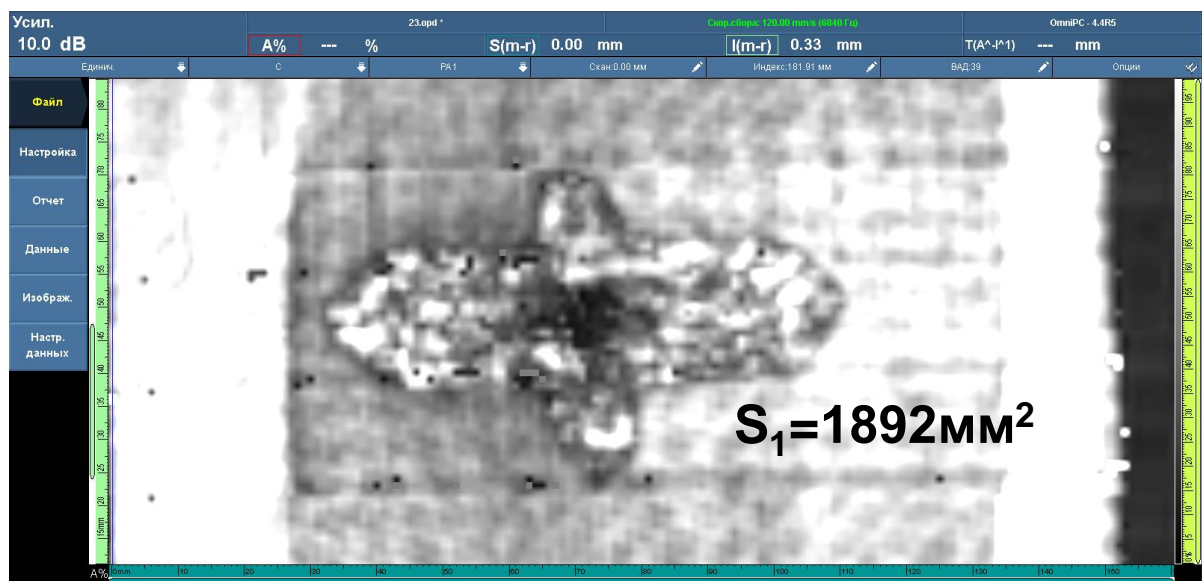
В данной работе рассмотрено диспергирование в эпоксидном связующем углеродных нанотрубок (УНТ) «Таунит-М» производства ООО «НаноТех-Центр» для инфузионной пропитки пакетов армирующего наполнителя деталей авиационных конструкций при безавтоклавном формовании. Показано, что диспергирование УНТ в связующем повышает ударную прочность и снижает повреждения деталей из углепластиков.

Ключевые слова: диспергирование; инфузионное эпоксидное связующее; методические и конструктивно-подобные образцы; наномодифицирование эпоксидного связующего; углеродные нанотрубки.

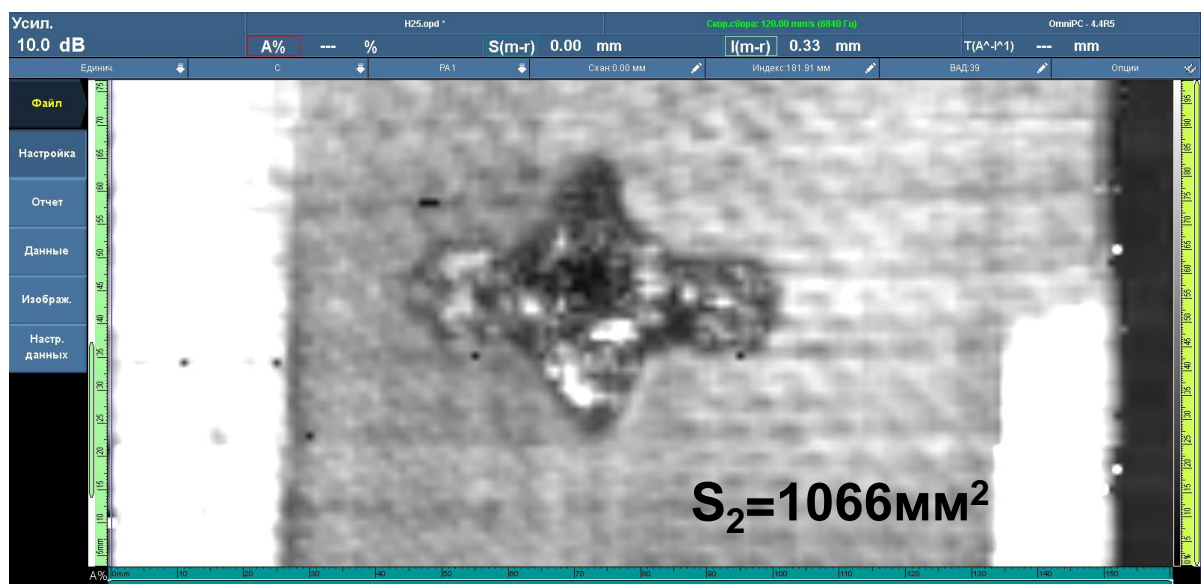
В настоящее время в конструкциях ЛА расширяется применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) как для изготовления силовых элементов конструкции планера, так и для обводообразующих панелей агрега-

тов. Одним из эффективных способов снижения стоимости и трудоемкости при изготовлении деталей из ПКМ является переход к технологии безавтоклавного формования с инфузионной пропиткой пакетов армирующего наполнителя из угле- или стеклотканей. Важнейшими условиями обеспечения качества изготавливаемых деталей становятся прочностные характеристики связующего и его текучесть, обеспечивающая пропитку армирующих пакетов в вакуумной инфузии, а также адгезия с материалом армирующего наполнителя. Повышение характеристик связующего может достигаться при введении в его состав углеродных наноконструкций (УНТ). В ряде исследований [1,2] выполненных в РФ и за рубежом было показано, что малые объемы УНТ, диспергируемые в эпоксидное связующее, приводят к его структуризации и, как следствие, повышению механических характеристик. Основными ограничениями при этом становятся – повышение вязкости связующего, затрудняющее его применение в инфузионном процессе, а также образование агломераций УНТ, осложняющее процесс пропитки, вплоть до фильтрации УНТ в пакетах тканного армирующего наполнителя.

В докладе представлены предварительные результаты модифицирования конструкционного инфузионного связующего углеродными нанотрубками «Ганунит-М» изготавливаемыми в ООО «НаноТехЦентр» на базе ТГТУ. Показано, что при их диспергировании в инфузионном связующем возможно сохранение вязкости, обеспечивающей проведение вакуумного формования. При этом достигается повышение ударной прочности, подтвержденное экспериментальными исследованиями на методических образцах. На рисунке 1 для сравнения показаны зоны повреждения при ударном воздействии.



а)



б)

Рис. 1. Замеры площади зоны повреждения в образцах: а – исходный образец, б – наномодифицированный, энергия удара 35 Дж.

Для образцов, изготовленных с наномодифицированным связующим, получено уменьшение площади повреждения до 80%. Другим важным результатом стало повышение при диспергировании УНТ в 1,5–2,0 раза деформации упругого разрушения, обеспечивающей соответствующее возрастание работы разрушения при знакопеременном нагружении образцов. Сформулированы направления дальнейших исследований.

Список используемых источников

1. Перспективы использования углеродных наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов / Е.Н. Каблов, С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков // Российские нанотехнологии, 2013. – Т. 8. – № 3-4. – С. 24-42.

2. Evaluation of improving mechanical characteristics of epoxy binder after dispersing carbon nanotubes / V. D. Vermel, S. A. Titov, Yu. V. Kornev, P. E. Semenov, T. Yu. Nagovitsyna, L. L. Chernyshev // Advanced materials & technologies, 2018, no. 4, pp. 5–15.

INFLUENCE OF DISPERSING CNT «TAUNIT-M» IN EPOXY BINDER ON THE CHARACTERISTICS OF PARTS MANUFACTURED BY VACUUM FORMING

ABSTRACT

In this article, the dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in an epoxy binder is considered «Taunit-M» manufactured by NanoTechCenter LLS for infusion impregnation of packages of reinforcing filler of aircraft structural parts during autoclave-free molding. It is shown that the dispersion of CNTs in a binder increases the impact strength and reduces damage to carbon fiber parts.

Keywords: dispersion; infusion epoxy binder; methodological and structurally samples; nanomodification of epoxy binder; carbon nanotubes.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК КОМПОНЕНТ СВЕРХТОНКОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ПОКРЫТИЯ МЕДИЦИНСКИХ СТЕНТОВ

Запороцкова Ирина Владимировна*

*д.ф.–м.н., профессор, директор института
приоритетных технологий,
Волгоградский государственный
университет,
Россия, г. Волгоград*

Чешева Мария Федоровна,
инженер,

*Волгоградский государственный
университет,
Россия, г. Волгоград*

Звонарева Дарья Александровна,
*ассистент кафедры судебной экспертизы и
физического материаловедения,
Волгоградский государственный
университет,*

Россия, г. Волгоград

**Автор–корреспондент (участник):
E–mail: irinazaporotskova@gmail.com*

Zaporotskova Irina*,

*DSc(Phys.–Math.), Professor, Director of the
Institute of Priority Technologies,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia*

Maria Chesheva
Engineer,

*Volgograd State University,
Volgograd, Russia*

Daria Zvonareva

*Assistant of the Department of Forensic Science
and Physical Materials Science,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia*

**Correspondent author (participant):
E–mail: irinazaporotskova@gmail.com*

АННОТАЦИЯ

Поиск и технологии создания новых тонкоплёночных покрытий медицинских стентов с пролонгированным временем выхода лекарственного препарата для лечения различных заболеваний в последнее время играет немаловажную роль в современной медицине. Правильно подобранный компонент, обеспечивающий пролонгированное действие лекарственного средства, входящего в состав покрытия, может ускорить процесс лечения болезни. Нами предлагается введение в лекарственное покрытие медицинских стентов, применяемых в кардиохирургии для стентирования кровеносных сосудов и гастроэнтерологии для эндобилиарного протезирования, современного наноматериала – углеродных нанотрубок, обладающих исключительными физико–химическими, прочностными и сорбционными свойствами, которые смогут обеспечить уменьшение скорости выхода лекарственного препарата при его десорбции и улучшить механические свойства покрытия.

Ключевые слова: медицинские стенты; углеродные нанотрубки; сорбция; полимерная матрица; поливинилпирролидон; полимолочная кислота; поликапролактон; квантово–химические исследования; теория функционала плотности.

Развитие медицины сегодня связано с внедрением высокотехнологичных видов помощи, распространение которых ограничивается стоимостью расходных материалов, в том числе стентов. Практически все используемые в России стенты с лекарственными покрытиями произведены за границей и имеют высокую стоимость, что не может удовлетворять потребностям российских пациентов и их финансовым возможностям. Необходим поиск новых типов покрытий стентов и налаживание их производства в РФ. Поэтому поиск и исследования новых композиционных покрытий медицинских стентов, применяемых в кардиохирургии для стентирования кровеносных сосудов и гастроэнтерологии для эндобилиарного протезирования, связанные с подбором полимера–носителя и компонентов лекарственного покрытия, которые могут обеспечить создание качественного тонкопленочного покрытия с увеличенным временем десорбции лекарственного препарата, является чрезвычайно актуальным. В качестве полимера–матрицы такого покрытия могут быть использованы известные биоразлагаемые полимеры (например, поливинилпирролидон, полимолочная кислота, поликапролактон), в которые вводится лекарственный препарат, а для обеспечения пролонгированного выхода препарата мы предлагаем введение уникального современного наноматериала – углеродных нанотрубок, которые, благодаря своим выдающимся сорбционным, механическим, адгезионным свойствам, смогут обеспечить лучшее сопряжение нового покрытия, созданного путем насыщения биополимера лекарственными препаратами и УНТ, с поверхностью стента и пролонгированное действие препарата за счет десорбции лекарства.

Для доказательства возможности создания такого покрытия мы создали модели на основе выбранных полимерных матриц, допированных углеродными

нанотрубками, и провели теоретические исследования механизмов взаимодействия основных компонентов сверхтонкого лекарственного покрытия, состоящего из полимера–носителя (поливинилпирролидона или комплекса полимолочной кислоты и поликапролактона) с введенными углеродными нанотрубками, и некоторых лекарственных препаратов в рамках теории функционала плотности.

Поливинилпирролидон (ПВП) представляет собой виниловый полимер, получаемый методом радикальной виниловой полимеризации из мономера *N*-винилпирролидона [1, 2]. Использование ПВП в качестве полимера–носителя представляет интерес, так как он полностью удовлетворяет необходимым требованиям: для организма человека индифферентен, не расщепляется ферментами и выводится через почки в неизменном виде [3].

Полимолочная кислота (ПМК) представляет собой термопластичный сложный полиэфир [4]. Способность ПМК к биологической совместимости и биоразложению, низкая токсичность, хорошие механические свойства и отсутствие воспалительных процессов при контакте с живыми организмами позволила полимеру найти свое применение в областях современной медицины для создания имплантируемых медицинских изделий.

Поликапролактон (ПКЛ) представляет собой алифатический сложный полиэфир. ПКЛ обладает способностью в определенные сроки разлагаться в человеческом организме на безопасные компоненты. Поверхность тканеинженерных конструкций из ПКЛ обладает хорошими адгезионными свойствами [4].

Углеродные нанотрубки (УНТ) в небольших количествах можно применять для улучшения коэффициента прочности и связывающей способности компонентов, входящих в состав тонкопленочного покрытия медицинских стентов, а также для обеспечения пролонгации процесса выхода лекарственного препарата из покрытия [5].

Для доказательства эффективности создания покрытия и предсказания физико–химических свойств материалов нами были проведены квантово–

химические расчёты с использованием теории функционала плотности (Density functional Theory – DFT) [6–7].

Механизм создания трехкомпонентного комплекса, включающего полимер–носитель поливинилпирролидон, углеродную нанотрубку и лекарственный препарат дексаметазон

Для исследования взаимодействия компонентов лекарственного покрытия была выбрана однослойная нанотрубка типа (6,6). Процесс взаимодействия моделировался пошаговым приближением (с шагом 0,1 Å) фрагмента ПВП к атому углерода поверхности углеродной нанотрубки, находящемуся примерно в середине кластера. Процесс присоединения молекулы дексаметазона к комплексу «ПВП+УНТ» также моделировался пошаговым приближением молекулы к комплексу (рис. 1). Полученная энергетическая кривая представлена на рис. 2. При анализе энергетической зависимости выявлен минимум потенциальной энергии –0,04 eV на расстоянии 3,6 Å, что свидетельствует об образовании стабильного комплекса при физическом взаимодействии.

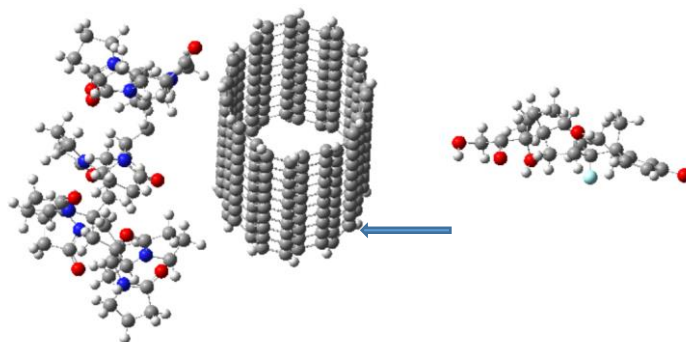


Рис. 1. Модель взаимодействия дексаметазона с комплексом «ПВП+УНТ».

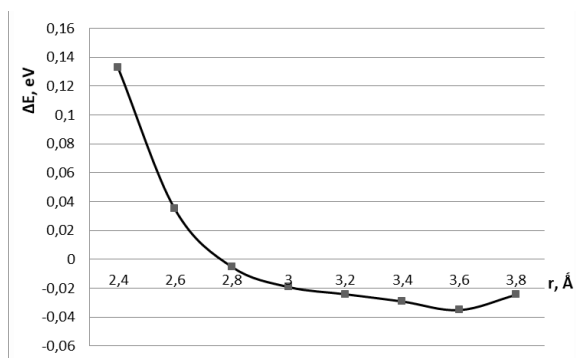


Рис. 2. Энергетическая кривая взаимодействия дексаметазона с комплексом поливинилпирролидона и УНТ

Механизм взаимодействия в комплексе "ПВП+УНТ+доксорубицин"

Процесс взаимодействия моделировался пошаговым приближением фрагмента ПВП, состоящего из трех структурных единиц, к комплексу "УНТ + доксорубицин". Модель такой системы приведена на рис. 3. В результате выполненных расчетов была получена зависимость, позволившая определить расстояние и энергию взаимодействия ($2,4 \text{ \AA}$ и $E_{\text{адс}} = -0,48 \text{ эВ}$). Реализуется процесс взаимодействия с образованием устойчивого комплекса "ПВП+УНТ+доксорубицин".

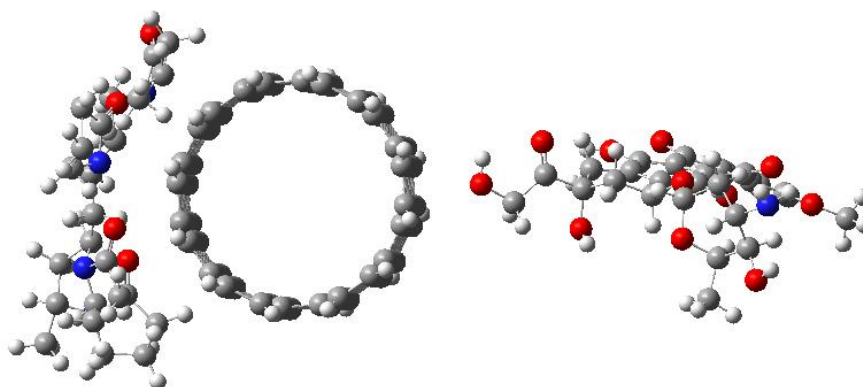


Рис 3. Модель оптимизированного комплекса "доксорубицин + УНТ + ПВП".

Механизм взаимодействия в комплексе "ПКЛ+ПМК+УНТ+доксорубицин"

Процесс приближения доксорубицина к оптимизированному комплексу производился с шагом 0,2 Å. Модель комплекса представлена на рис. 4. Наличие минимума на расстоянии 2,4 Å, соответствующего энергии $E_{\text{адс}} = -5,17$ эВ, характеризует реализацию процесса взаимодействия сополимера полимолочной кислоты с поликапролактоном, лекарственным препаратом доксорубицином и углеродной нанотрубкой.

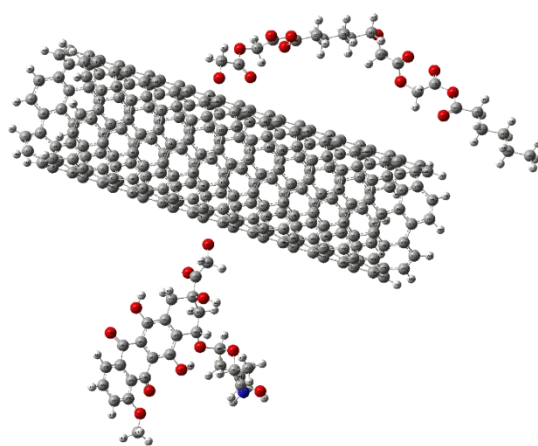


Рис. 4. Модель комплекса "ПКЛ+ПМК+УНТ+доксорубицин".

Медицинское стентирование является одним из способов лечения в современной практике. Исследование механизмов взаимодействия комплексов, состоящих из различных выбранных полимерных матриц, допированных углеродными нанотрубками, с введенными лекарственными препаратами обнаружило реализацию физического взаимодействия между компонентами комплексов, что обеспечивает возможность постепенного поступления лекарственного препарата в организм при его десорбции из тонкопленочного покрытия стента. Добавление в состав покрытия углеродных нанотрубок обеспечивает увеличение стойкости покрытия на поверхности медицинского стента, его механическую прочность, а также обеспечивает пролонгированное действие лекарственного препарата за счет его десорбции с поверхности УНТ, входящих в состав покрытия. Это позволяет рекомендовать использование углеродных нанотрубок

в качестве модифицирующего компонента тонкопленочных лекарственных покрытий медицинских стентов, приводящих к созданию более эффективных систем.

Сравнение основных характеристик процессов взаимодействия сложных комплексов, состоящих из УНТ, полимеров–носителей и рассмотренных лекарственных препаратов, позволило сделать вывод, что лучшей полимерной матрицей является сополимер, состоящий из соединения поликапролактона и полимолочной кислоты.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема "FZUU–2023–0001").

Список используемых источников

1. Свойства и применение наноматериалов. / В.К. Воронов, Д. Ким, А.С. Янюшкин, Л. . Геращенко // М.: ООО "ТНТ", 2012. 220 с.
2. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering / P.A. Gunatillake, R. Adhikari // European Cells and Materials, 2003, Vol. 5, pp. 1–16.
3. Полимеры для систем замедленной доставки лекарственных веществ пролонгированного действия (обзор). Перспективные синтетические и природные полимеры / С.А. Кедик, Е.С. Жаворонок, И.П. Седишев, А.В. Панов, В.В. Суслов, Е.А. Петрова, М.Д. Сапельников, Д.О. Шаталов, Д.В. Ерёмин // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2013. – № 2(3). – С. 18–26.
4. Полимеры для фармацевтической технологии. / К.В. Алексеев, И.А. Грицкова, С.А. Кедик // М.: Изд–во ЗАО ИФТ. – 2011. – 511 с.
5. В центре внимания – биоразлагаемые полимеры / Борисов Е. // The Chemical Journal. – 2005. – №. 5. – С. 68.
6. О влиянии углеродных нанотрубок на физико–механические свойства полипропилена / И.В. Запороцкова, В.Л. Калиниченко, Л.В. Кожитов, П.А. Запороцков, Т.В. Кислова // НБИ технологии. – 2021. – Т. 15, № 2. – С. 27–36.

7. Koch, W. A Chemist's Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M. Holthausen // W.: Wiley–VCH, 2002. P. 19–28.

CARBON NANOTUBES AS A COMPONENT OF ULTRATHIN DRUG COATING OF MEDICAL STENTS

ABSTRACT

The search for and technologies for creating new thin–film coatings of medical stents with prolonged drug release time for the treatment of various diseases has recently played an important role in modern medicine. A correctly selected component that ensures a prolonged effect of the drug included in the coating can speed up the process of treating the disease. We propose introducing into the drug coating of medical stents used in cardiac surgery for stenting blood vessels and gastroenterology for endobiliary prosthetics, a modern nanomaterial – carbon nanotubes, which have exceptional physicochemical, strength and sorption properties, which can ensure a decrease in the rate of release of the drug during its desorption and improve the mechanical properties of the coating.

Keywords: medical stents; carbon nanotubes; sorption; polymer matrix; polyvinylpyrrolidone; polylactic acid; polycaprolactone; quantum chemical studies; density functional theory.

ПРОЦЕССЫ АГЛОМЕРАЦИИ И ДЕАГЛОМЕРАЦИИ УНТ ПРИ СОЗДАНИИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Капустин Сергей Николаевич*

к.ф.-м.н., доцент,
САФУ им. М. В. Ломоносова,
Россия, г. Архангельск

Вошиков Вадим Иванович

Аспирант,
Институт химии силикатов им. И.В.
Гребенщикова РАН,
Россия, г. Санкт-Петербург

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: hare22@yandex.ru

Sergey Kapustin*

PhD, Assistant Professor,
Northern (Arctic) Federal University named
after M.V. Lomonosov,
Arkhangelsk, Russia

Vadim Voshchikov

PhD student,
Institute of Silicate Chemistry I.V.
Grebenshchikov RAS,
Saint Petersburg, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: hare22@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы процессы агломерации и деагломерации углеродных нанотрубок различных размеров и функционализации. Полученные данные позволяют подобрать оптимальные условия ввода наночастиц в полимерную матрицу для достижения максимальной эффективности действия добавки (упрочнение, улучшение электро- и теплопроводности) при её минимальном количестве. Так же было исследовано влияние степени функционализации углеродных наночастиц на гидрофобность агломератов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; гидрофобность; композиты; агломерация

Ведутся активные исследования [1–3] процесса ультразвуковой диспергации углеродных нанотрубок (УНТ) в различных средах с целью изучения процессов их агломерации и деагломерации. Эти данные вызывают интерес, так как создание устойчивых золь УНТ с растворителями облегчает их использование при производстве нанокомпозитов с полимерными вязкими матрицами. Однако вследствие особенностей лабораторного оборудования, выпускаемого промышленностью, чаще всего измеряют время выпадения агломератов из кол-

лоидного раствора после завершения диспергирования. Измерения в режиме реального времени невозможны вследствие значительного изменения размеров агломератов за время проведения измерения.

В ходе конференции будут представлены результаты наблюдения процессов ультразвукового диспергирования и агломерации УНТ в режиме реального времени при помощи разработанной установки для измерения оптической плотности растворов однолучевым методом непосредственно во время их ультразвуковой диспергации.

Были изучены процессы разрушения и повторного создания агломератов УНТ различного аспектного соотношения в полярных, не полярных и вязких полимерных средах. Изучено влияние типа функциональных групп и их концентрации на поверхности углеродных нанотрубок.

Нанотрубки марки «Таунит–М» диспергировали в этаноле с концентрацией 0.0005 г/мл при помощи ультразвукового диспергатора МЕФ91. Диспергация продолжалась до часа, записывалась интенсивность лазерного луча, проходящего через среду. Через 24 часа УНТ диспергировали повторно, ещё через 24 часа – третий раз. На рис. 1, а представлен график зависимости интенсивности пропускаемого золем сигнала от времени при первом, втором и третьем диспергировании одной и той же навески УНТ. Из графика видно, что повторное диспергирование требует гораздо меньше энергетических затрат и времени. Для измеренных концентраций увеличения прочности агломератов в течение суток не выявлено. На рис. 1, б показано, что время агломерации УНТ после прекращения воздействия ультразвука не зависит от числа диспергирование и времени удержания раствора при минимальной прозрачности с включенным диспергатором. Небольшое отклонение в ходе осаждения агломератов УНТ после первого диспергирования можно объяснить тем, что во время первого диспергирования не все агломераты были уничтожены до конца, а при вторичном диспергировании их удалось уничтожить, поэтому графики изменения оптической плотности после второго и третьего диспергирования практически совпа-

дают. Не разрушенные агломераты играли роль ядер конденсации, поэтому скорость изменения оптической плотности после первого диспергирования в начале этого процесса выше.

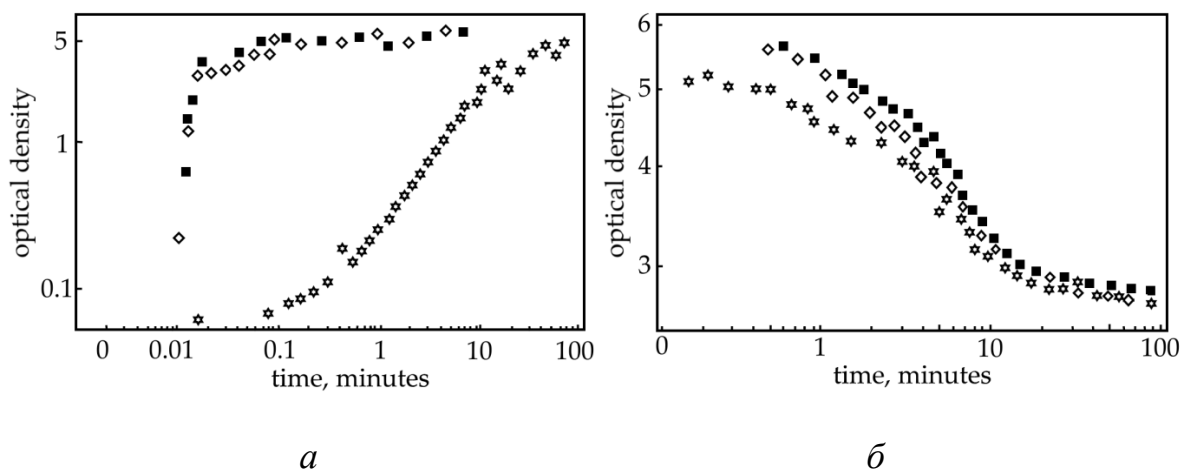


Рис. 1. Изменение оптической плотности среды во время диспергирования Таунит–М в этаноле: *а* – разрушение агломератов при диспергировании; *б* – образование агломератов после выключения диспергатора; звезды – первое диспергирование; ромбы – второе диспергирование; квадраты – третье диспергирование.

Полученные данные указывают на меньшую прочность агломератов, образовавшихся в жидкой среде, чем полученных при сушке. Это дает возможность использования предварительного длительного диспергирования в жидкой среде. В дальнейшем полученную суспензию можно будет разбавить до нужной концентрации и быстро уничтожить агломераты коротким ультразвуковым воздействием. При этом непосредственно ввод УНТ в полимерную матрицу будет значительно короче и проще технологический.

Использование сверхкритической сушки в технологическом процессе после функционализации УНТ или иных процедур позволит уменьшить количество высокопрочных агломератов, не разрушающихся даже при длительном диспергировании. Отсутствие капиллярных сил, стремящихся при высушивании стянуть УНТ друг к другу, увеличивая площадь контактов между УНТ, уменьшит прочность агломератов.

Функционализация облегчает процесс деагломерации УНТ. Предпочтительно подобрать степень функционализации такой, чтобы энергия взаимодействия УНТ друг с другом равнялась энергии взаимодействия УНТ с окружающими молекулами. Функциональные группы при этом должны иметь дипольный момент максимально схожий с моментом функциональных групп молекул среды. При этом слишком большая степень функционализации, может затруднить разрушение агломератов – функциональные группы могут связывать УНТ между собой, создавая множество водородных связей. Это ведет к увеличению прочности агломерата. Функционализация полярными группами облегчает процессы деагломерации не только в полярных, но и в неполярных средах. Это происходит за счет того, что функциональные группы уменьшает площадь контакта между УНТ, затрудняют их прилегание друг к другу и способствуют проникновению молекул растворителя между агломератами.

Основным результатом проведенной работы стали рекомендации, которые помогут разработчикам нанокompозитов и технологам подобрать оптимальные степень и тип функционализации УНТ, а также указать на оптимальные условия ввода УНТ в композит. Это необходимо для получения максимального эффекта от ввода наночастиц в полимерную матрицу. В частности, полученные данные были использованы для улучшения свойств сверхгидрофобного покрытия на основе углеродных наночастиц, предложенного в работе [4].

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22–22–20115.

Список используемых источников

1. Определение оптимальных режимных параметров процесса ультразвукового диспергирования углеродных нанотрубок в эпоксидном связующем /

Е.В. Голованов, А.Н. Блохин // Современные научные исследования и инновации. – 2013. – № 7.

2. Дисперсии отдельных одностенных углеродных нанотрубок высокой длины / Паредес, ж. I., Бургхард // Ленгмюр. – 2004. – Т. 20. – N. 12. – С. 5149–5152.

3. Диспергирование одностенных углеродных нанотрубок и фуллеренов C₆₀ в воде и водных растворах / Гатауллин, М.С. Французова, С.А. Богданова, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011 – №10.

4. Сверхгидрофобное покрытие из углеродных наночастиц луковичной структуры / М.К. Есеев, С.Н. Капустин, Д.С. Лугвищук, В.З. Мордкович, Н.Л. Лях // Письма в журнал технической физики – 2020 – Т. 22 – С. 19.

PROCESSES OF AGGLOMERATION AND DEAGGLOMERATION OF CNTS WHEN CREATING PROTECTIVE COATINGS

ABSTRACT

The processes of agglomeration and deagglomeration of carbon nanotubes of various sizes and functionalization are investigated. The obtained data allow us to select optimal conditions for the introduction of nanoparticles into the polymer matrix to achieve maximum effectiveness of the additive (hardening, improvement of electrical and thermal conductivity) with its minimum amount. The influence of the degree of functionalization of carbon nanoparticles on the hydrophobicity of agglomerates was also studied.

Keywords: carbon nanotubes; hydrophobicity; composites; agglomeration

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ ГРАФЕНОВЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ

Лишних Михаил Алексеевич*
аспирант, ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

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

Аль-Халиди Мустафа Тамер Али
аспирант,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов

Яцишин Николай Юрьевич
аспирант,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: nikel917@yandex.ru

Michael Lishnih*

PhD student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Igor Zaytsev
PhD student,
TSTU,

Tambov, Russia

Alexander Blokhin
PhD, Associate Professor
TSTU,

Tambov, Russia

Andrei Popov
PhD, Associate Professor,
TSTU,

Tambov, Russia

Mustafa Al-Khalidi
PhD student,
TSTU,

Tambov, Russia

Nikolay Yashchishin
PhD student,
TSTU,

Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: nikel917@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Определено влияние модифицированных графеновых наноматериалов на эпоксидную матрицу. Образцы исследовались методами лазерного рассеивания и электронной микроскопии. Установлено влияние нанопластинок на степень дисперсности в объеме полимерной матрицы. Также, образцы испытаны на прочность на разрыв, изгиб и срез. Выявлено возрастание физико–механических характеристик эпоксидных композитов.

Ключевые слова: графен; нанопластинки; эпоксидная смола; композит.

По мере роста числа исследований на тему модифицирования полимерных материалов, становится ясно, что композиты, включающие углеродные

наноматериалы, могут значительно повысить эксплуатационные характеристики полимеров на основе реактопластов, например увеличить их жесткость, термостабильность, трещиностойкость, устойчивость при ударных нагрузках [1].

Графен («Таунит–ГМ») представляет собой двумерные графеновые пластины толщиной до 15 нм в виде водной пасты. Основой графена «Таунит–ГМ» является химически диспергированный графит, содержащий незначительное количество неуглеродных примесей в виде серы. «Таунит–ГМ» предназначен для использования в химической и нефтеперерабатывающей промышленности в качестве сырьевого компонента для придания конечному продукту (смазочные материалы, противоизносные составы и т.д.) триботехнических и противоизносных свойств.

В данной работе изготовлены композиты на основе эпоксидной бисфенольной смолы марки ВFE–170 и ускорителя полимеризации УП 606/2 используемого в качестве отвердителя горячего отверждения, наноматериал «Таунит–ГМ» вводился в виде сыпучего дисперсного наполнителя с использованием 3–х валковой мельницы «ЕХАКТ 80Е» с последующим ультразвуковым воздействием на установке ИЛ100. Образцы нужной геометрии получали методом литья в форму с последующей вакуумацией и температурной выдержкой для полимеризации.

Исследовано влияние графеновых нанопластин на степень дисперсности в объеме полимерной матрицы методом лазерного рассеивания и сканирующей электронной микроскопии. Измерение размеров частиц в эпоксидном мономере ВFE–170 осуществлялось методом динамического рассеяния света (рассеяние света на частицах в процессе броуновского движения) на анализаторе Nicomp 380 ZLS (рис. 1), который позволяет оценить эффективный размер частиц дисперсной фазы, который являлся бы истинным размером, если бы эти частицы были шарообразны. Поскольку графеновые нанопластины представляют собой двумерные пластины толщиной до 8 нм с размером в плоскости от 2 до 10 мкм

(рис. 2), то программный комплекс воспринимает их как сферу, в которой поместился бы каждая частичка.

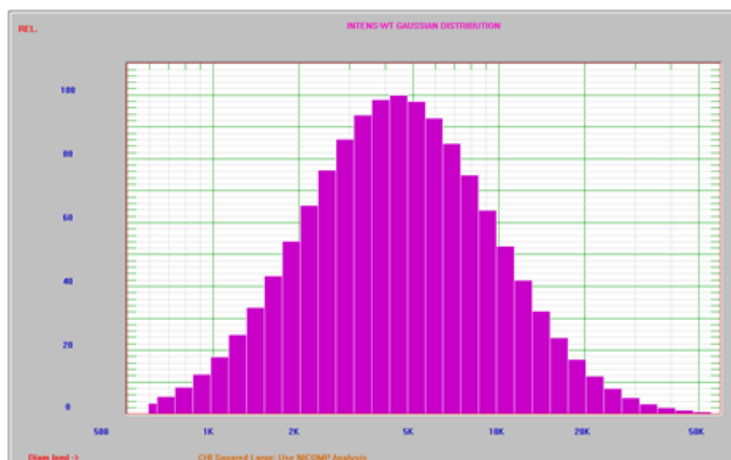


Рис. 1. Распределение графеновых нанопластинок в эпоксидном мономере BFE–170, растворенном в изопропиловом спирте, по эффективным размерам.

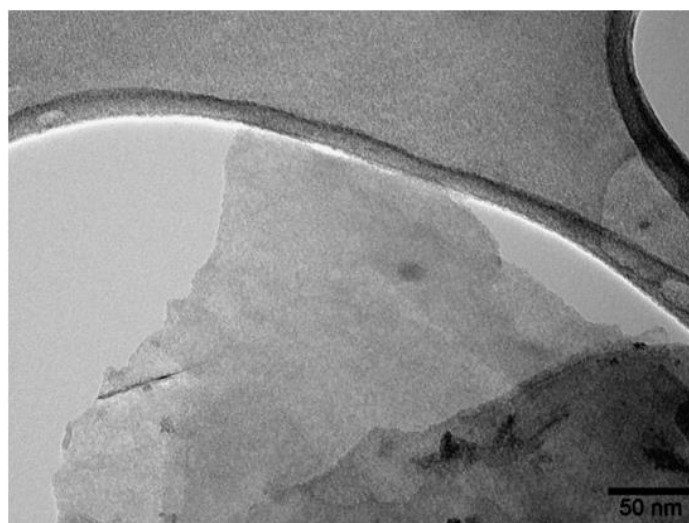


Рис. 2. Графеновый лист в исходном материале.

В табл. 1 представлена электропроводность графеновых нанопластинок.

Таблица 1. Электропроводность графеновых нанопластинок.

Образец	Удельное объемное сопротивление, Ом*см	Электропроводность, См/см
Графеновые нанопластины «Таунит–ГМ»	1,2	0,83

Результаты исследования электропроводности композита представлены в табл. 2. Установлено, что введение «Таунит–ГМ» способствовало улучшению электрической проводимости эпоксидной смолы.

Таблица 2. Электропроводность композита BFE–170+УП606/2+Таунит–ГМ.

Массовое содержание «Таунит–ГМ»	Удельное объемное сопротивление (Ом×см)	Электрическая проводимость (См/см)
1%	$1,64 \times 10^{12}$	$6,1 \times 10^{-13}$
2%	$1,76 \times 10^{12}$	$5,69 \times 10^{-13}$
3%	$1,55 \times 10^{12}$	$6,43 \times 10^{-13}$
4%	$1,07 \times 10^{11}$	$9,38 \times 10^{-12}$
5%	$3,35 \times 10^6$	$2,99 \times 10^{-7}$
6%	$9,26 \times 10^5$	$1,08 \times 10^{-6}$
7%	$1,41 \times 10^5$	$7,08 \times 10^{-6}$

Испытания образцов на разрыв, изгиб и срез проводились на универсальной испытательной машине М350–5АТ (Testometric, Lancashire, UK) при скорости испытания на разрыв и изгиб 20 мм/мин, результаты представлены на рис. 3.

Программное обеспечение автоматически определяет характеристики механических свойств материала в соответствии с ГОСТ 11262–80, ГОСТ 4648–71 и ГОСТ 9550–81. Испытания на изгиб и разрыв проводят на стандартных образцах. Использование «Таунит–ГМ» приводит к существенному возрастанию физико–механических характеристик эпоксидных композитов на его основе на малых концентрациях [2]. Наиболее эффективным является содержание 0,1 масс. % «Таунит–ГМ» в эпоксидном композите, при этом достигаются максимальные прочностные характеристики: разрушающее напряжение при растяжении возрастает более чем в 2 раза, модуль упругость при растяжении возрастает на 20 %, разрушающее напряжение при изгибе возрастает на 80 %, модуль упругости при изгибе возрастает на 60 % по сравнению с ненаполненным композитом.

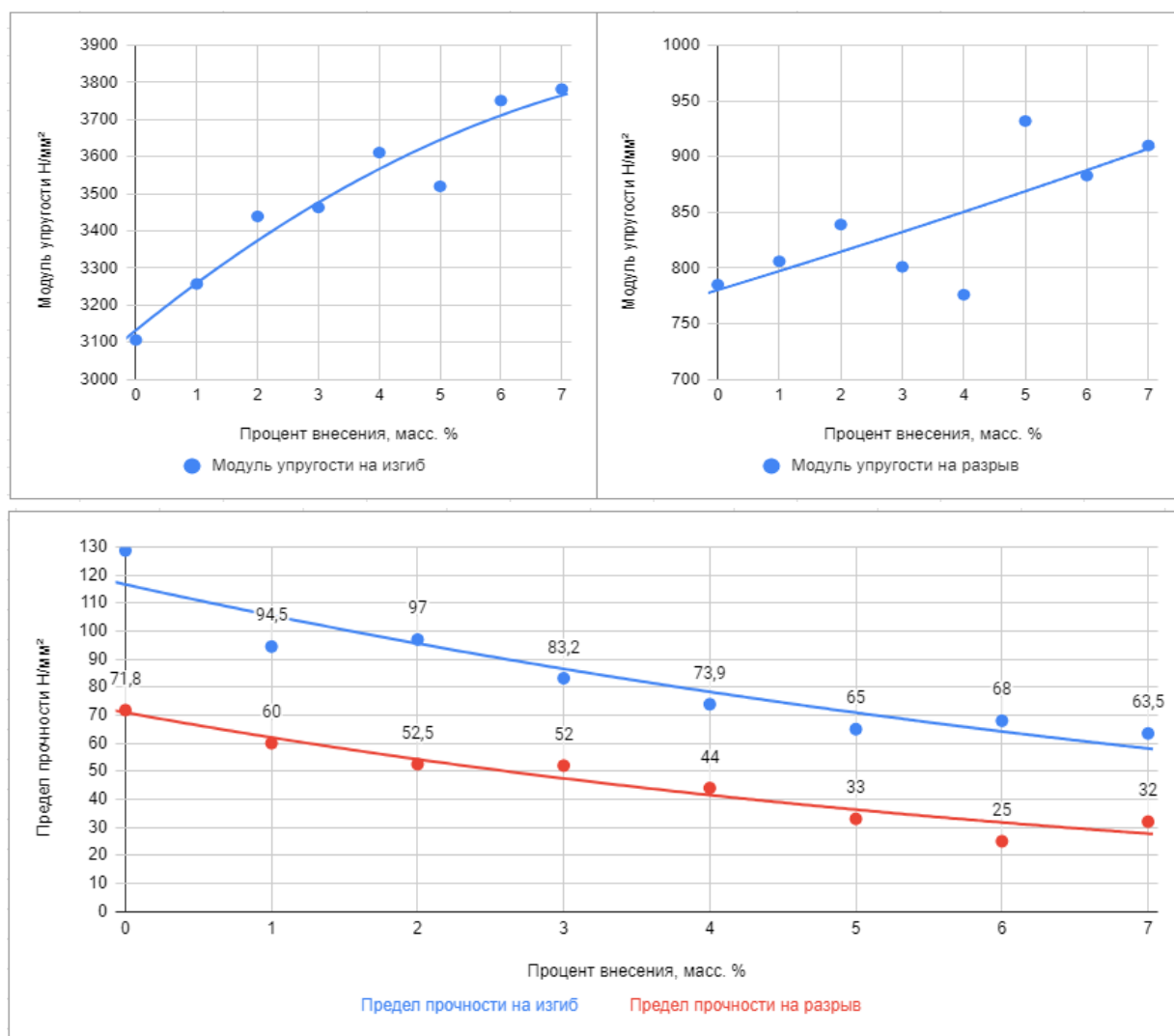


Рис. 3. Результаты прочностных испытаний эпоксидного композита.

Список используемых источников

1. Mechanical Performance and Applications of CNTs Reinforced Polymer Composites—A Review / M. Nurazzi, F. Sabaruddin, M. Harussani, S. Kamarudin // *Nanomaterials*, 2021, Vol. 11, no. 9, pp. 2186.
2. Influence of Different Nanomaterials on the Mechanical Properties of Epoxy Matrix Composites / S. Aldousari, H. Hedia, A. Thobiani, N. Fouda // *Materials testing*, 2018, Vol. 60, pp. 6–12.

MODIFICATION OF EPOXY COMPOSITES WITH GRAPHENE NANOPLATES

ABSTRACT

The effect of modified graphene nanomaterials on the epoxy matrix has been determined. The samples were studied by laser scattering, and electron microscopy. The influence of nanoplates on the degree of dispersion in the bulk of the polymer matrix has been established. Also, the samples were tested for tensile, bending and shear strength. An increase in the physical and mechanical characteristics of epoxy composites was revealed.

Keywords: graphene; nanoplates; epoxy resin; composite.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА УНТ/AlOOH/Ag

Ложкомоев Александр Сергеевич*

д.т.н., в.н.с.,
ИФПМ СО РАН,
Россия, г. Томск

Бакина Ольга Владимировна

д.т.н., в.н.с.,
ИФПМ СО РАН,
Россия, г. Томск

Казанцев Сергей Олегович

к.т.н., м.н.с.,
ИФПМ СО РАН,
Россия, г. Томск

Бураков Александр Евгеньевич

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

Буракова Ирина Владимировна

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

*Автор–корреспондент (участник):

E-mail: asl@ispms.ru

Aleksandr Lozhkomoev*

DSc(Eng.), Leading Researcher,
ISPMS SB RAS,
Tomsk, Russia

Olga Bakina

DSc(Eng.), Leading Researcher,
ISPMS SB RAS,
Tomsk, Russia

Sergey Kazantsev

PhD, Junior Researcher,
ISPMS SB RAS,
Tomsk, Russia

Alexander Burakov

PhD, Assistant Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Irina Burakova

PhD, Assistant Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: asl@ispms.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе получен композит УНТ/AlOOH/Ag путем окисления водой биметаллических наночастиц Al/Ag в присутствии углеродных нанотрубок. Исследованы его антибактериальные свойства и сорбционные характеристики по отношению к катионным и анионным красителям.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; бемит; композиты; адсорбция; антибактериальная активность.

Интенсификация технологических процессов и использование новых технологий приводит к появлению различных отходов, в том числе способных загрязнять водные источники. Как правило, в основе защитных устройств, препятствующих загрязнению воды, используют промышленные сорбенты. Однако разработка новых материалов и технологий в решении экологических задач может способствовать повышению эффективности очистки сточных вод. В связи с

этим проводятся исследования различных материалов, модифицированных углеродными нанотрубками.

Известны композиты на основе углеродных нанотрубок и оксида алюминия [1]. Такие композиты применяются в каталитических системах, где углеродные нанотрубки повышают электропроводность керамики, ее термические и механические характеристики [2, 3]. Реже такие системы используются в качестве сенсоров [4] и адсорбентов [5].

В настоящей работе рассмотрена возможность получения композита на основе углеродных нанотрубок, нанолиствого бемита и наночастиц серебра путём окисления водой биметаллических наночастиц Al/Ag в присутствии УНТ. Исследована структура композита его антибактериальные и сорбционные свойства.

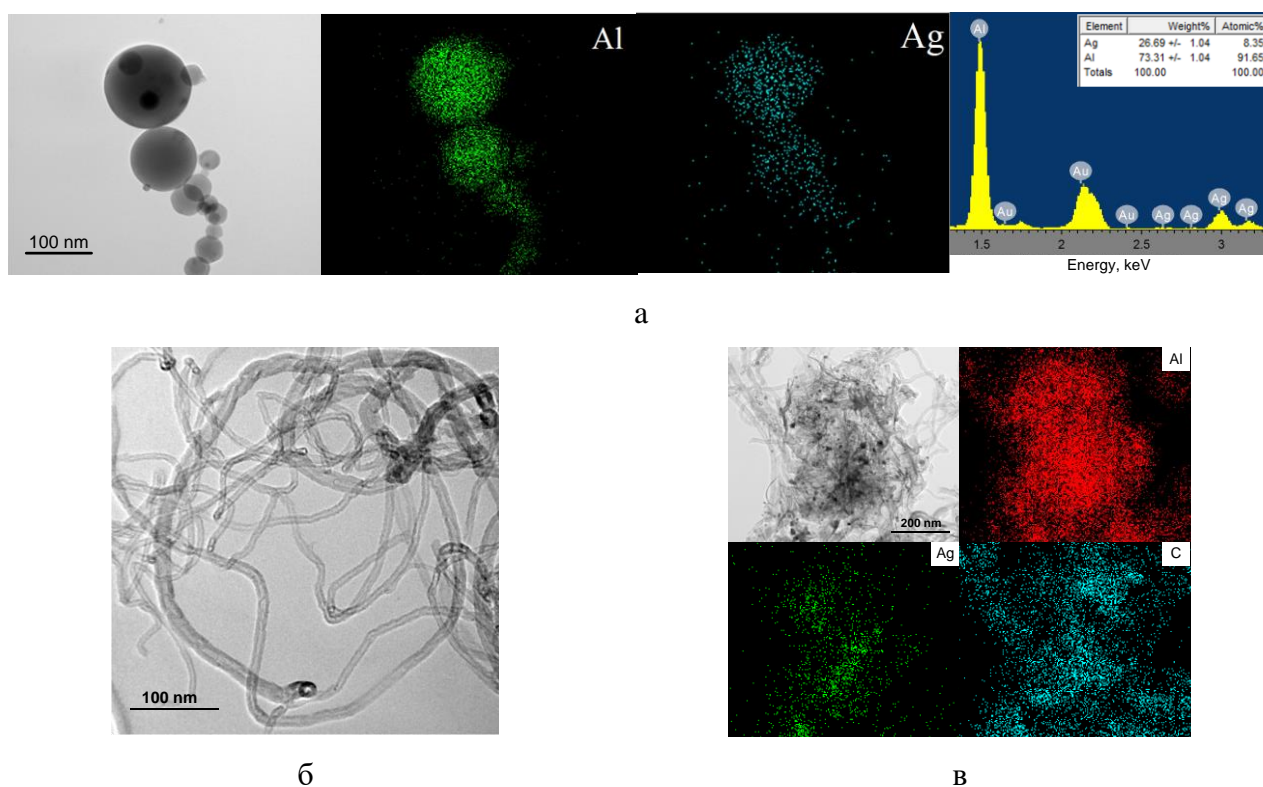


Рис. 1. ПЭМ–ЭДС анализ наночастиц Al/Ag (а), УНТ (б) и композита УНТ/AlOOH/Ag (в).

На рис. 1 представлены ПЭМ–изображения объектов исследования. Наночастицы Al/Ag представляют собой сферические наночастицы со средним размером 98 нм. Al и Ag равномерно распределены по частицам. Соотношение

алюминия и серебра в наночастицах соответствует составу взрывааемых проволок и составляет 92/8 ат. %, соответственно (рис. 1, а).

УНТ представляют собой сплетение из нанотрубок диаметром 10 – 20 нм (рис. 1, б). В результате окисления наночастиц Al/Ag в водной суспензии образуются нанолистовые структуры в виде цветка, в объёме которых распределены частицы Ag размером 5 – 20 нм. УНТ распределены на периферии наноцветов как в виде отдельных нанотрубок, так и в виде скоплений (рис. 1, в).

В результате термической обработки УНТ/AlOОН/Ag при 300 °С также происходит миграция наночастиц серебра на периферию нанолистов AlOОН (рис. 2, а) и на отдельные УНТ (рис. 2, б).

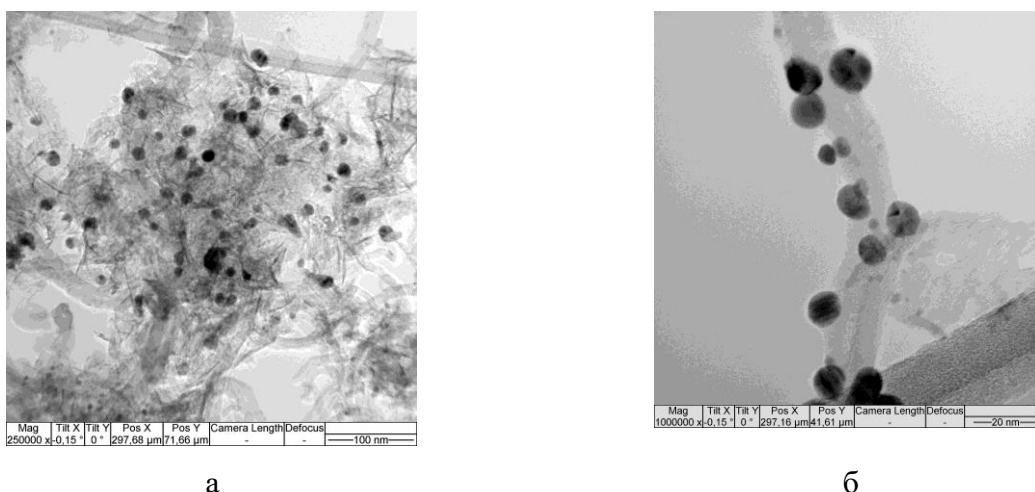


Рис. 2. ПЭМ–изображения композита УНТ/AlOОН/Ag после термической обработки при 300 °С.

На примере *S.aureus* показано, что снижение количества жизнеспособных бактерий (R) при взаимодействии с композитом УНТ/AlOОН/Ag составило 97,8 %, а после термической обработки – 99,98 %. При контакте *S.aureus* с УНТ, количество бактерий снижается всего на 68,5 % (рис. 3).

Для композита УНТ/AlOОН/Ag –300 была проведена оценка сорбционной способности по отношению к метиленовому голубому, эозину и индигокармину в сравнении с УНТ и AlOОН/Ag. В табл. 1 представлены результаты вычисленной максимальной сорбционной ёмкости ($Q_{\text{макс}}$) по построенным изотермам адсорбции красителей (табл. 1).

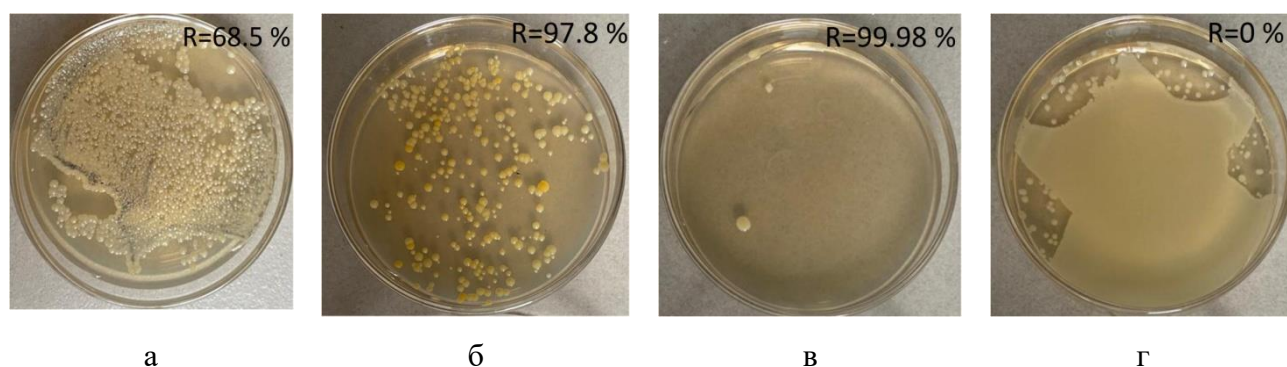


Рис. 3. Фотографии чашек Петри с бактериальной культурой, выросшей после инкубирования бактерий с образцами в течение 6 часов: (а) УНТ; (б) УНТ/AlOOH/Ag; (в) УНТ/AlOOH/Ag –300; (г) – контроль.

Таблица 1. Максимальная сорбционная ёмкость образцов по отношению к различным красителям.

Краситель	$Q_{\text{макс}}$ мг/г		
	УНТ	AlOOH/Ag	УНТ/AlOOH/Ag–300
Метиленовый голубой	217,9	2,6	63,1
Индигокармин	111,7	101,1	82,4
Эозин	132,6	49,3	75,0

Таким образом, был синтезирован композит на основе углеродных нанотрубок, нанолиствого бемита и наночастиц серебра, обладающий высокой антибактериальной активностью и хорошими сорбционными характеристиками по отношению к различным красителям. Полученные результаты могут найти применения в технологиях очистки воды от различных примесей, в том числе там, где требуется обеспечить антибактериальное действие.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW–2022–0002 и Плана НИР Российско–Вьетнамского Тропического научно–исследовательского и технологического центра на 2023 г, тема Эколан М–1.9. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–20074, <https://rscf.ru/project/22–13–20074>.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. New approach for distribution of carbon nanotubes in alumina matrix / O. Hanzel, J. Sedláček, P. Šajgalík // *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, Vol. 34, no. 7, pp. 1845–1851.
2. Mechanical properties and electrical conductivity of alumina/MWCNT and alumina/zirconia/MWCNT composites / M. Michálek, J. Sedláček, M. Parchoviansky, M. Michálková, D. Galusek // *Ceramics International*, 2014, Vol. 40, no. 1, pp. 1289–1295.
3. Influence of different alumina powders on thermal decomposition of CNTs during debinding of CNT/Al₂O₃–composite ceramics / C. Bechteler, R. Girmscheid, H. Kühl // *Open Ceramics*, 2021, Vol. 7, p. 100166.
4. CNT/Al₂O₃ core–shell nanostructures for the electrochemical detection of dihydroxybenzene isomers / K. Moulae, M. H. Raza, N. Pinna, N. Donato, G. Neri // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, Vol. 23, no. 25, pp. 14064–14074.
5. Evaluating the efficacy of alumina/carbon nanotube hybrid adsorbents in removing Azo Reactive Red 198 and Blue 19 dyes from aqueous solutions / M. Malakootian, H.J. Mansoorian, A. Hosseini, N. Khanjani // *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, Vol. 96, pp. 125–137.

PREPARATION AND PROPERTIES OF CNT/ALOOH/AG COMPOSITE

ABSTRACT

In this work, a CNT/AlOOH/Ag composite was obtained by water oxidation of bimetallic Al/Ag nanoparticles in the presence of carbon nanotubes. Its antibacterial properties and sorption characteristics with respect to cationic and anionic dyes were studied.

Keywords: carbon nanotubes; boehmite; composites; adsorption; antibacterial activity.

НОВЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ КОФЕ ДЛЯ АДСОРБЦИИ МЕТАНА

Меметова Анастасия Евгеньевна*

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

Меметов Нариман Рустемович

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

Зеленин Андрей Дмитриевич

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

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail: Anastasia.90k@mail.ru

Anastasia Memetova*

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

Nariman Memetov

PhD, Head of Department,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Andrey Zelenin

Junior Researcher,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: Anastasia.90k@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения высокопористого углеродного материала на основе отходов кофе методом щелочной активации. В работе предлагается преобразование отработанной кофейной гущи путем щелочной активации (гидроксидом калия) в высокопористый углеродный адсорбент со свойствами, подходящими для приложений адсорбции и аккумуляции газов. Разработанный сорбент является мезопористым с узким распределением пор по размерам, обладающий достаточно высокой площадью поверхности по БЭТ $3456 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор $1.604 \text{ см}^3/\text{г}$.

Ключевые слова: высокопористый углеродный материал; адсорбция; метан; пористая структура.

Современные тенденции развития nanoиндустрии предусматривают приоритетное значение использования биоотходов для создания принципиально новых наноструктурированных углеродных материалов с уникальными структурными, текстурными характеристиками.

Кофе является популярным и потребляемым напитком во всем мире, и за последние 150 лет спрос на него неуклонно растет [1]. По данным Междуна-

родной кофейной организации (ИСО, 2018 г.), в 2018 г. в мире было произведено 9,4 млн тонн кофе [2], что влечет за собой образование большого количества кофейных отходов. Во всем мире ежедневно образуется большое количество кофейных отходов [3], например, при переработке 1000 кг кофейных зерен образуется около 650 кг отходов кофейной гущи [4]. Так, в ближайшие годы, в связи с высоким производством кофе и большим количеством образующихся отходов, необходимо найти новые способы повторного использования отходов кофе, в том числе образующихся при приготовлении кофейных напитков. Переработка отходов предлагает множество экологических, социальных и финансовых преимуществ [5]. Таким образом, отработанная кофейная гуща может быть успешно преобразована в биотопливо, биосорбенты, активированный уголь и т.д.

В связи с вышесказанным, в данной работе были проведены исследования и разработан метод получения пористого углеродного материала из «отработанного» кофе и дана оценка его адсорбционных свойств.

Выбор в качестве прекурсора отходов кофе представляет собой интересную альтернативу обращению с отходами, поскольку при этом снижается стоимость сырья при производстве углей, которые можно использовать как сверхемкостные сорбенты, а также в других областях применения.

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 позволило обеспечить однородную углеродную нанопористую структуру.

Свойства полученного образца изучены и охарактеризованы с помощью современных методов физико–химического анализа.

Правильный выбор условий синтеза позволяет получать мезопористый с узким распределением пор по размерам углеродный сорбент с объемом

пор $1.604 \text{ см}^3/\text{г}$ и площадью поверхности по БЭТ $3456 \text{ м}^2/\text{г}$. Установлено, что полученный адсорбент обладает высокой адсорбционной способностью к метану, которая составила $19 \text{ ммоль}/\text{г}$ при 10 МПа и 298.15 К . Полученные экспериментальные данные адсорбции метана на разработанном адсорбенте были проанализированы с использованием типовых моделей адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха в интервале температур $298.15 - 323.13 \text{ К}$.

Рассчитаны значения изотерических теплот при различных абсолютных количествах адсорбции метана на полученном адсорбенте. Показано, что значения изостерической теплоты уменьшаются от ~ 17.0 до $10.0 \text{ кДж}/\text{моль}$, что указывает на то, что процесс представляет собой физическую адсорбцию, а сила связи между молекулой метана и поверхностью адсорбента относится к силе Ван-дер-Ваальса.

Эксплуатационные характеристики углеродного материала, полученного из «отработанного» кофе, в целом сопоставимы с адсорбентами других классов. Однако, следует отметить, что полученные экспериментальные данные говорят о высоком потенциале получаемых материалов и необходимости проведения дальнейших исследований для оптимизации физико-химических и функциональных свойств адсорбентов.

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации (СП-1260.2021.1).

Список используемых источников

1. Environmental characterisation of coffee chaff, a new recycled material for building applications / P. Ricciardi, F. Torchia, E. Belloni, E. Lascaro, C. Buratti // Construction and Building Materials, 2017, Vol. 147, pp. 185–193.
2. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review / B. Janissen, T. Huynh // Resources, Conservation and Recycling, 2018, Vol. 128, pp. 110–117.

3. Valorization of spent coffee grounds into biofuels and value-added products: Pathway towards integrated bio-refinery / A.E. Atabani, A.H. Al-Muhtaseb, G. Kumar, G.D. Saratale, M. Aslam, H.A. Khan, Z. Said, E. Mahmoud // *Fuel*, 2019, Vol. 254, 115640.

4. Phenolic compounds, antioxidant capacity and physicochemical properties of Brazilian *Apis mellifera* honeys / P.M. da Silva, L.V. Gonzaga, F.C. Biluca, M. Schulz, L. Vitali, G. . Micke, A.C.O. Costa, R. Fett // *LWT*, 2018, Vol. 91, pp. 85–94.

5. Valorization of spent coffee grounds: A review / A. Kovalcik, S. Obruca, I. Marova // *Food and Bioproducts Processing*, 2018, Vol. 110, pp. 104–119.

NEW SORBENT BASED ON COFFEE WASTE FOR METHANE ADSORPTION

ABSTRACT

A technique has been developed for obtaining a highly porous carbon material based on coffee waste by the alkaline activation method. The paper proposes the conversion of spent coffee grounds by alkaline activation (potassium hydroxide) into a highly porous carbon adsorbent with properties suitable for adsorption and gas storage applications. The developed sorbent is micromesoporous with a narrow pore size distribution, having a fairly high BET surface area of 3456 m²/g and a pore volume of 1.604 cm³/g.

Keywords: highly porous carbon material; adsorption; methane; porous structure.

О ВОЗМОЖНОСТИ СЕЛЕКТИВНОЙ ГИДРООЧИСТКИ ТЯЖЁЛОГО ГАЗОЙЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Головачев Валерий Александрович

с.н.с.,

ООО «Газпромнефть –
Промышленные инновации»,
Россия, г. Санкт–Петербург

Лаврова Анна Сергеевна

с.н.с.,

ООО «Газпромнефть –
Промышленные инновации»,
Россия, г. Санкт–Петербург

Бородин Евгений Владимирович

н.с.,

ООО «Газпромнефть –
Промышленные инновации»,
Россия, г. Санкт–Петербург

Петин Андрей Александрович

руководитель проекта,

ООО «Газпромнефть –
Промышленные инновации»,
Россия, г. Санкт–Петербург

Сладковский Дмитрий Андреевич

к.т.н., доцент,

заведующий кафедрой,

Санкт–Петербургский государственный
технологический институт,
Россия г. Санкт–Петербург

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail: Petin.AA@gazprom–neft.ru

Valeriy Golovachev

Senior Research,

LLC Gazpromneft–Industrial Innovations
St. Petersburg, Russia

Anna Lavrova

Senior Research,

LLC Gazpromneft–Industrial Innovations
St. Petersburg, Russia.

Evgeniy Borodin

Researcher,

LLC Gazpromneft–Industrial Innovations
St. Petersburg, Russia

Andrey Petin

Project Manager,

LLC Gazpromneft–Industrial Innovations
St. Petersburg, Russia

Dmitry Sladkovsky

PhD, Associate Professor,

Head of the Department,

St. Petersburg State Institute of Technology St.
Petersburg, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: Petin.AA@gazprom–neft.ru

АННОТАЦИЯ

Показана возможность достижения высокой селективности гидроочистки тяжёлого газойля каталитического крекинга – базового сырья для производства углеродных материалов.

Ключевые слова: тяжёлый газойль каталитического крекинга; сера; гидроочистка; ароматика.

Мировое производство тяжёлого газойля каталитического крекинга (ТГКК) превышает 70 млн. т./год. Проблема рационального использования ТГКК

весьма актуальна, но высокое содержание серы и механических примесей (катализаторной пыли) значительно осложняет эту задачу.

Высокорентабельное вовлечение ТГКК в низкосернистые котельные топлива (мазуты), производство высококачественных саж (техуглерода), волокнообразующих пеков и электродных (игольчатых) коксов возможно только при работе каталитического крекинга на гидроочищенном сырье – вакуумном газойле (ВГО), тогда содержание серы в ТГКК не превышает 0,2 – 0,5 %. В случае работы каталитического крекинга на негидроочищенном сырье, содержание серы в ТГКК часто превышает значения в 2,5 – 3 %.

Задачей нашего исследования была селективная очистка ТГКК от сернистых соединений до серосодержания 0,2 – 0,4 % с сохранением высокого содержания полиароматических соединений, необходимых для получения высококачественных коксов и саж. В литературе имеются разрозненные публикации по этой тематике, подавляющее число их посвящено глубокой гидроочистке (ГО), почти полному удалению серы, азота и количественному удалению полиароматических компонентов. Тем не менее, можно выделить следующие основные закономерности [1–11]:

- наиболее эффективен для селективного удаления серы кобальт–молибденовый катализатор, на котором скорости реакций гидродесульфуризации (ГДС) значимо превышают путь гидродеароматизации (ГДА) [1 – 4];

- снижение давления незначительно снижает скорость реакции по пути ГДС и значимо снижают скорость ГДА [1 – 3];

- повышение температуры линейно сказывается на реакции ГДС, в случае ГДА влияние менее значимо и наблюдается максимум, где обратная реакция останавливает путь ГДА [4 – 6];

- повышение объёмной скорости подачи сырья (ОСПС) значительнее сказывается на снижении скорости реакции ГДА [7 – 10];

– присутствие ароматических соединений в сырье оказывает ингибирующий эффект на протекание реакции ГДС [11].

Результаты гидроочистки ТГКК на разработанном кобальт–молибденовом катализаторе, приведены в табл 1. Параметры процесса: температура 340 – 380 °С, ОСПС 2 – 3 ч⁻¹, давление 3,5 – 6,5 МПа, кратность подачи водорода к сырью 300 – 600 нл/л.

Таблица 1. Результаты гидроочистки тяжёлого газойля кат. Крекинга.

Параметр	Исходный ТГКК	Результат ГО
Содержание серы, % масс.	1,63	0,23
Плотность продукта, г/см ³	1,057	1,031
Содержание аром. у/в:	71,7	76,7
МАУ	2,0	5,4
ДАУ	48,7	53,8
ТАУ+	21,0	17,5
Коксуемость по Конрадсону, %	3,47	3,12

Исследования показали возможность достижения высокой селективности в аспекте сохранения ароматизации гидрогенизатов. Наблюдается значительное увеличение моно–ароматических углеводородов (в 2 – 3 раза), которые, очевидно, представлены соединениями нафтен–ароматической структуры. Последние, по литературным данным [12], являются желательными компонентами сырья коксования, увеличивающими балльность игольчатых коксов.

Список используемых источников

1. Hydrotreating catalysis. Science and technology / H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth // Catalysis – Science and Technology, 1996, Vol. 11, pp. 1–269.
2. Investigation and modelling of diesel hydrotreating reactions / R.R. Boesen // Thesis, 2011.

3. Structure–reactivity–mechanistic considerations in heavy oil desulfurization / V.C. Tushar // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, Vol. 46, pp. 8363–8370.
4. Unraveling heavy oil desulfurization chemistry: targeting clean fuels / V.C. Tushar, P. Stephen // *Environmental Science and Technology*, 2008, Vol. 42, pp. 1944–1947.
5. Mathematical modelling and simulation of a trickle–bed reactor for hydrotreating of petroleum feedstock / C.E. Ramírez–Castelán, A. Hidalgo–Vivas, J. Brix, A.D. Jensen, J.K. Huusom // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2019, Vol. 17, no. 7, pp. 1–176.
6. Three–phase trickle–bed reactor model for industrial hydrotreating processes: CFD and experimental verification / A.T.P. Neto, T.C.R.L. Fernandes, H.B. da S. Junior, A.C.B. de Araújo, J.J.N. Alves // *Fuel Processing Technology*, 2020, Vol. 208.
7. The behavior of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects / P.B. Weisz, J.S. Hicks // *Chemical Engineering Science*, 1962, Vol. 17, no. 4, pp. 265–275.
8. The micro–macro effectiveness factor for the reversible catalytic reaction / J.J. Carberry // *AIChE Journal*, 2004, Vol. 8, no. 4, pp. 557–558.
9. The effects of gas–to–oil rate in ultra–low sulfur diesel hydrotreating / G. Hoekstra // *Catalysis Today*, 2007, Vol. 127, no. 1–4, pp. 99–102.
10. Experimental analysis and modelling of gasoil hydrotreatment process / M. Medde
11. Kinetics and effects of H₂ partial pressure on hydrotreating of heavy gas oil / M. Mapiour // *Thesis of the University of Saskatchewan*, 2009.
12. Sequential pretreatments of an FCC slurry oil sample for preparation of feedstocks for high–value solid carbon materials / S. Jiao, A. Guo, F. Wang, Y. Yu, B.W. Biney, H. Liu, K. Chen, D. Liu, Z. Wang, L. Sun // *Fuel*, 2021, Vol. 285.

ON THE POSSIBILITY OF SELECTIVE HYDROTREATING OF HEAVY GAS OIL FROM CATALYTIC CRACKING

ABSTRACT

The possibility of achieving high selectivity in the hydrotreating of heavy catalytic cracking gas oil, the basic raw material for the production of carbon materials, has been demonstrated.

Keywords: heavy catalytic cracking gas oil; sulfur; hydrotreating; aromatics.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ СЕРИИ «ТАУНИТ» ДЛЯ РАЗРАБОТКИ БИОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Понаморева Ольга Николаевна*

д.х.н., доцент,
заведующий кафедрой биотехнологии,
ФГБОУ ВО «Тульский государственный
университет»,
Россия, Тула

Алферов Сергей Валерьевич

к.х.н., заведующий лабораторией экологиче-
ской и медицинской лаборатории,
ФГБОУ ВО «Тульский государственный
университет»,
Россия, Тула

Алферов Валерий Анатольевич

к.х.н., профессор,
заведующий кафедрой химии,
ФГБОУ ВО «Тульский государственный
университет»,
Россия, Тула

Оськин Павел Владимирович

м.н.с. экологической и
медицинской лаборатории,
ФГБОУ ВО «Тульский государственный
университет»,
Россия, Тула

Абдуллатыпов Азат Вадимович,

к.б.н., н.с., Институт фундаментальных
проблем биологии РАН – обособленное
структурное подразделение
ФИЦ ПНЦБИ РАН,
Россия, Пушино

Дьячкова Татьяна Петровна

д.х.н., профессор,
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет»,
Россия, Тамбов

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail: olgaponamoreva@mail.ru

Olga Ponamoreva*

DSc(Chem.), Head of the Biotechnology
Department,
Tula State University,
Tula, Russia

Sergey Alferov

PhD, Head of the Laboratory,
Tula State University,
Tula, Russia

Valery Alferov

PhD, Head of Natural Science Institute,
Tula State University,
Tula, Russia

Pavel Oskin

Junior Researcher,
Tula State University,
Russia, Tula

Azat Abdullatypov

PhD, Researcher,
Institute of Basic Biological Problems RAS – A
Separate Subdivision of PSCBR RAS
(IBBP RAS),
Pushchino, Russia

Tatyana Dyachkova

DSc(Chem.), Full Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: olgaponamoreva@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Модифицированные многостенные углеродные нанотрубки серии «Таунит–М» позволили осуществить прямой перенос электронов от электродов на молекулярный кислород при участии иммобилизованных на поверхности элек-

тродов бактериальных лакказ. Достигнутые значения мощности взаимодействия лакказы с углеродными нанотрубками могут быть в некоторой степени смоделированы молекулярным докингом соответственно модифицированных полициклических ароматических углеводов, таких как коронен.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ); модификация МУНТ; биоэлектрокатализ; прямой перенос электронов (ППЭ); биотопливные элементы; лакказа; докинг белков

Биоэлектрокатализ – процесс прямого переноса электронов (ППЭ) непосредственно от электрода к молекуле субстрата (или наоборот) через редокс-активный центр ферментов-оксидоредуктаз. Такое сопряжение позволяет миниатюризировать разрабатываемые биоэлектрохимические устройства (биосенсоры и биотопливные элементы). Однако активные центры оксидоредуктаз обычно находятся в глубине белковой глобулы. Константа скорости межфазного переноса электронов экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния между поверхностью электрода и редокс-центром ферментов, поэтому часто наблюдается высокий кинетический барьер для ППЭ. Кроме того, число ферментов, способных к ППЭ, невелико. Среди таких ферментов важное значение для практического применения при разработке биокатодов уделяется медьсодержащим оксидазам (билирубинооксидазам, лакказам), которые катализируют четырехэлектронное восстановление молекулы кислорода (O_2) при участии четырех атомов меди в активном центре [1]. Один из четырех атомов меди (известный как «синий» атом меди типа I (T1)) отвечает за перенос электронов непосредственно от электрода далее к трем другим атомам меди (в кластере T2/T3), при этом O_2 восстанавливается до воды. Углеродные нанотрубки (УНТ) обеспечивают не только сопряжение T1-центра оксидаз с электродом, но и повышенное количество адсорбированных ферментов за счет высокой удельной площади поверхности. Несмотря на то, что в настоящее время выявлены некоторые факторы, влияющие на взаимодействие углеродных нанотрубок с окси-

доредуктазами в биоэлектрокатализе с прямым переносом электрона [2], остается еще много вопросов и сомнений в интерпретации полученных результатов.

В нашем научном коллективе проводятся исследования по разработке биотопливных элементов, в которых для формирования биокатодов используются рекомбинантные бактериальные лакказы, предоставленные Л.И. Трубициной (Институт биохимии и физиологии микроорганизмов РАН, Пущино). Одной из задач исследования является выяснение факторов, влияющих на взаимодействие МУНТ с лакказами для увеличения доли ППЭ по сравнению с медиаторным переносом электронов (МТЭ) в присутствии 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновая кислоты) (АБТС) (рис. 1).

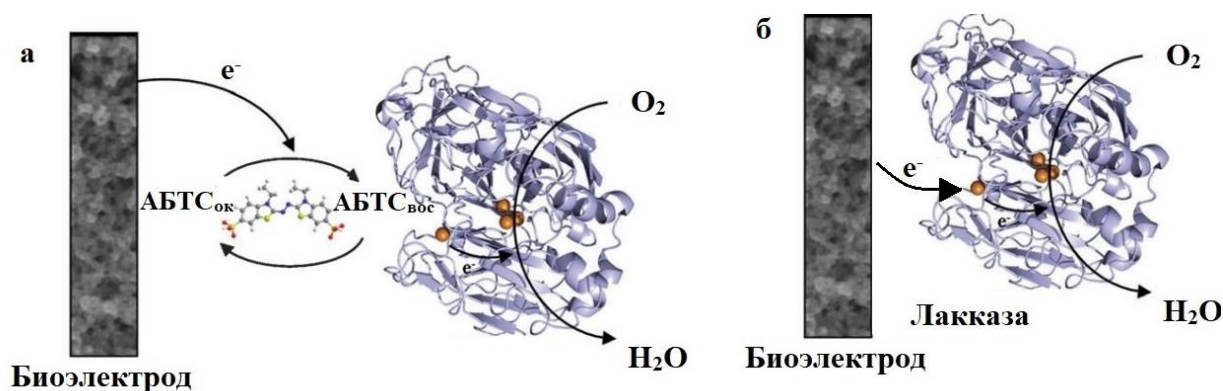


Рис. 1. Схема медиаторного и прямого переноса электронов при участии лакказы.

Мы исследовали несколько факторов, влияющих на взаимодействие между МУНТ и лакказами в биоэлектрокатализе типа ППЭ (электростатические и гидрофобные взаимодействия между МУНТ и белками, субстрат-подобная иммобилизация фермента, величина редокс-потенциала Т1-центра лакказы) методом хроноамперометрии, подтверждали молекулярным докинггом веществ к лакказам и расчетом поверхности электростатических потенциалов белков. Для этого до иммобилизации фермента поверхности электродов модифицировали многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) «Таунит-М» (ООО «НаноТехЦентр») различной модификации (окисленные в азотной кислоте (МУНТ_{ок}), окисленные в парах перекиси водорода (МУНТ_{перекисные}), нафтилиро-

ванные (МУНТ_{нафтил}). Все образцы МУНТ охарактеризованы комплексом методов физико–химического анализа.

Одним из результатов исследований является отработанный подход для определения потенциала T1–центра лакказ методом хроноамперометрии, что расширяет возможности для скрининга окислительных свойств медьсодержащих оксидаз. На основе полученных результатов, можно предположить, что электростатическое взаимодействие между поверхностью МУНТ/электрод и областью вблизи T1–центра лакказы является одним из основных факторов, контролирующих ориентацию и количество фермента на электроде для ППЭ–типа биоэлектродкатализа. Субстрат–подобная модификация МУНТ нафтиламина позволяет увеличить направленную ориентацию фермента (доля ППЭ значительно выше), но приводит к снижению его сорбции на электроде (плотность тока ниже). Следует отметить, что докинг комплексов нафтил–содержащих соединений с различными лакказами указывает на необходимость учитывать структурные особенности белков, что подтвердили экспериментально на примере двух различных лакказ.

Таким образом, модифицированные МУНТ серии «Таунит–М» позволили осуществить ППЭ при участии иммобилизованных на поверхности электродов лакказ. Полученные значения плотности токов свидетельствуют о том, что такие системы могут стать перспективными катодными катализаторами для разработки топливных элементов ферментативного и смешанного типа с различными анодными катализаторами. Кроме того, основываясь на понимании электростатического и субстрат–направленного взаимодействия между ферментами и электродами, можно разработать индивидуальный интерфейс для данного фермента, чтобы обеспечить улучшенные характеристики биоэлектродкатализа ППЭ–типа за счет продуктивной иммобилизации окислительно–восстановительного фермента.

Список используемых источников

1. Laccases: Thriving the domain of bio–electrocatalysis / B. Dey, T. Dutta // *Bioelectrochemistry*, 2022, Vol. 146, pp. 108144.
2. Factors affecting the interaction between carbon nanotubes and redox enzymes in direct electron transfer–type bioelectrocatalysis / H.–q. Xia, Y. Kitazumi, O. Shirai, H. Ozawa, M. Onizuka, T. Komukai, K. Kano // *Bioelectrochemistry*, 2017, Vol. 118, pp. 70–74.

"TAUNIT" CARBON NANOMATERIALS FOR DEVELOPMENT OF BIOELECTROCATALYTIC SYSTEMS

ABSTRACT

Modified "Taunit–M" series MWCNTs allowed direct electron transfer from electrodes to molecular oxygen by immobilized bacterial laccase. The achieved values of laccase interaction power with MWCNTs can be modeled to some extent by molecular docking of modified polycyclic aromatic hydrocarbons such as coronene its derivatives.

Keywords: multi–walled carbon nanotubes (MWCNTs); MWCNT modification; bioelectrocatalysis; direct electron transfer (DET); biofuel cells; laccase; protein docking

**УГЛЕРОДНЫЙ КОМПОЗИТ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ,
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Бардыш Алиса Валерьевна*

студент,

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

Россия, г. Москва

Шемчак Илья Ростиславович

студент,

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

Россия, г. Москва

Трошкина Ирина Дмитриевна

д.т.н., профессор,

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

Россия, г. Москва

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: troshkina.i.d@muctr.ru

Alisa Bardysh*

student,

RKhTU them. D.I. Mendeleev,

Moscow, Russia

Ilya Shemchak

student,

RKhTU them. D.I. Mendeleev,

Moscow, Russia

Irina Troshkina

DSc(Eng.), Full Professor,

RKhTU them. D.I. Mendeleev,

Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: troshkina.i.d@muctr.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения углеродного композита, модифицированного полимером, методом пропитывания активированного угля раствором политетрафторэтилена. Определены сорбционные характеристики композита по редким элементам – рению, платине, палладию.

Ключевые слова: углеродный композит; политетрафторэтилен; сорбция; рений; платина; палладий.

Углеродные композиты различного состава обладают уникальным сочетанием свойств, позволяющим использовать их во многих отраслях народного хозяйства, в том числе при переработке минерального сырья гидрометаллургическими методами с получением редких элементов, востребованных в промышленности. К эффективным гидрометаллургическим методам извлечения элементов из разбавленных растворов относится сорбция активированными углями, неорганическими сорбентами, синтетическими ионитами [1]. Известно, что органофильный рений, платиновые элементы хорошо адсорбируются акти-

вированными углями [2, 3]. К недостаткам этого материала можно отнести невысокую механическую прочность, которая приводит к его потерям при эксплуатации. При обработке поверхности углей специфическими реагентами можно добиться упрочнения углеродного материала.

В работе методом пропитывания получен углеродный композит, модифицированный политетрафторэтиленом (ПТФЭ). В качестве углеродного материала использовали активированный уголь марки ВСК (ОАО «ЭНПО «Неорганика»).

Исходный активированный уголь представляет собой пористый гранулированный материал черного цвета (рис. 1, а), модификация ПТФЭ не приводит к изменению внешнего вида. В модифицированном образце регистрируются глобулы полимера (рис. 1, б).

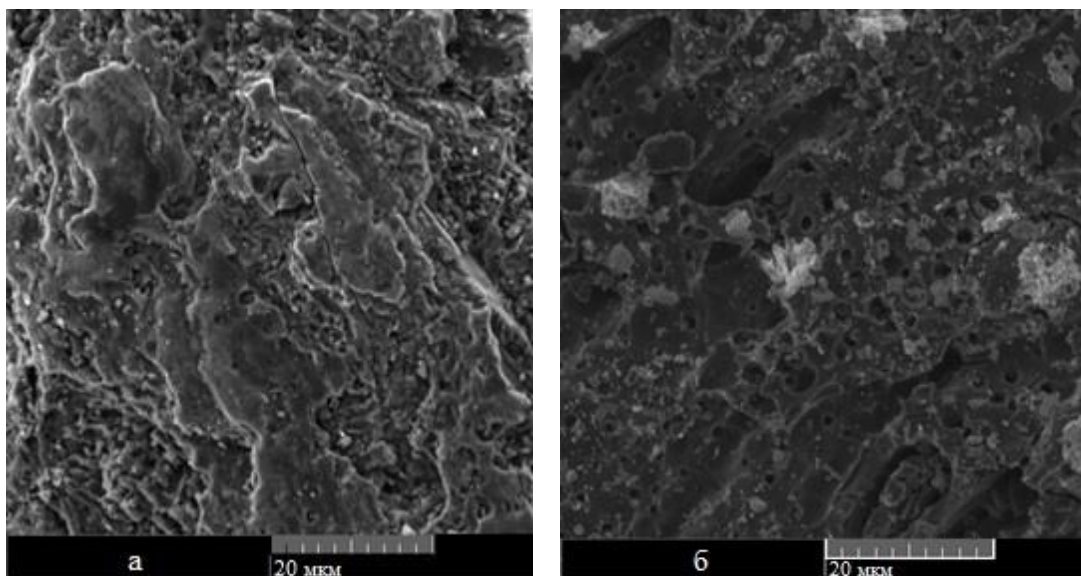


Рис. 1. Изображения образцов: активированный уголь марки ВСК (а), уголь марки ВСК, модифицированный политетрафторэтиленом (б).

Для изучения физико–химических свойств углеродного композита использованы методы сканирующей микроскопии, инфракрасной спектроскопии, адсорбции азота.

В работе определены равновесные сорбционные характеристики модифицированного углеродного композита по рению [4], платине и палладию из мо-

дельных и технологических растворов сложного состава, значения которых свидетельствуют о возможности использования полученного модифицированного углеродного материала для выделения этих элементов из растворов.

Список используемых источников

1. Сорбционные технологии защиты человека, техники и окружающей среды / В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, Е.А. Спиридонова // СПб.: Наука, 2021. 531 с.
2. Технология рения / А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев, А.И. Костылев // М.: ООО «Галлея–Принт», 2015. 329 с.
3. Модифицирование в технологии углеродных адсорбентов / В.М. Мухин, В.Н. Клушин, А.В. Нистратов, С.В. Мьинт, З.Е. Наинг, Т.В. Гиматдинов // М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. 326 с.
4. Sorption of rhenium from cobalt–nickel mother liquors formed in complex processing of rhenium–containing superalloy waste / I.E. Targanov, A.V. Bardysh, I.D. Troshkina // Russian Journal of Applied Chemistry, 2022, Vol. 95, no. 11–12, pp. 1715–1722.

CARBON COMPOSITE MODIFIED WITH POLYTETRAFLUOROETHYLENE FOR THE RECOVERY OF RARE ELEMENTS

ABSTRACT

A procedure has been developed for obtaining a carbon composite modified with a polymer by impregnating activated carbon with a solution of polytetrafluoroethylene. The sorption characteristics of the composite were determined for rare elements – rhenium, platinum, palladium.

Keywords: carbon composite; polytetrafluoroethylene; sorption; rhenium; platinum; palladium.

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Федоров Федор* к.т.н., старший преподаватель, Сколковский институт науки и технологий, Россия, г. Москва	Fedor Fedorov* PhD, Senior Lecturer, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia
Гойхман Борис† аспирант, Сколковский институт науки и технологий, Россия, г. Москва	Boris Goikhman† PhD student, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia
Зайцев Валерий аспирант, Сколковский институт науки и технологий, Россия, г. Москва	Valeriy Zaytsev PhD student, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia
Сунил Кумар PhD, м.н.с., Новосибирский государственный технический университет Россия, г. Новосибирск	Sunil Kumar PhD, Junior Researcher, Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
Дмитриева Вероника аспирант, Сколковский институт науки и технологий, Россия, г. Москва	Veronika Dmitrieva PhD student, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia
Симоненко Николай к.х.н., с.н.с., Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Россия, г. Москва	Nikolay Simonenko PhD, Senior Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
Евлашин Станислав к.х.н., старший преподаватель, Сколковский институт науки и технологий, Россия, г. Москва	Stanislav Evlashin PhD, Senior Lecturer, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia
Квашин Дмитрий д.ф.–м.н., в.н.с., Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН, Россия, г. Москва	Dmitry Kvashnin DSc(Phys.–Math.), Leading Researcher, Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, Russia
Арсенов Павел к.т.н., н.с., Московский физико–технический институт (национальный исследовательский ун–т), Россия, г. Долгопрудный	Pavel Arsenov PhD, scientist, Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia
Симоненко Татьяна к.х.н., с.н.с., Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Россия, г. Москва	Tatiana Simonenko PhD, Senior Researcher, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Суханова Екатерина аспирант, н.с., Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН, Россия, г. Москва	Ekaterina Sukhanova PhD student, scientist, Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, Russia
Попов Захар к.ф.–м.н., в.н.с., Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН, Россия, г. Москва	Zakhar Popov PhD, Leading Researcher, Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, Russia
Баннов Александр д.х.н., профессор, Новосибирский государственный технический университет Россия, г. Новосибирск	Alexander Bannov DSc(Chem.), Professor, Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
Волков Иван к.ф.–м.н., с.н.с., Московский физико–технический институт (национальный исследовательский ун–т), Россия, г. Долгопрудный	Ivan Volkov PhD, Senior Researcher, Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia
Симоненко Елизавета д.х.н., г.н.с., Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Россия, г. Москва	Elizaveta Simonenko DSc(Chem.), Chief Scientist, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
Насибулин Альберт д.т.н., профессор, Сколковский институт науки и технологий, Россия, г. Москва	Albert Nasibulin DSc(Eng.), Full Professor Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia
† текущая аффилиация: Технион – Израильский технологический институт, Израиль, г. Хаифа	† current affiliation: Technion–Israel Institute of Technology, Haifa, Israel
*Автор–корреспондент (участник): E–mail: f.fedorov@skol.tech	*Corresponding (participant) author: E–mail: f.fedorov@skol.tech

АННОТАЦИЯ

Продемонстрировано использование методов аддитивных технологий для создания высокочувствительных газоаналитических систем. На примере оксида графена показано, что локальное восстановление лазером позволяет значительно повысить чувствительность данного материала к оксиду азота в воздухе, позволяя, таким образом, оптимизировать дизайн сенсора. Также установлено, используя оксид цинка, допированный алюминием, что совмещение прецизионных методов синтеза (программируемое соосаждение) и печати (аэрозольная

печать) позволяют создавать хорошо воспроизводимые по сенсорным характеристикам устройства.

Ключевые слова: оксид графена; лазерное восстановление; программируемое осаждение; оксид цинка; аэрозольная печать.

Использование прецизионных печатных технологий меняет подходы и парадигму в области создания новых сенсоров и мультисенсорных систем. Так, с одной стороны, высокоточные протоколы синтеза и печати являются фундаментом для решения проблемы дискретности приборов типа «электронный нос», т.е. мультисенсорных линеек. В этом случае, воспроизводимый состав и микроструктура функциональных материалов необходимы для обеспечения низких различий между сенсорами и мультисенсорными системами, в то время как высокоточные технологии печати помогают улучшить качество и равномерность нанесенных слоев, чтобы дополнительно обеспечить ортогональность сигналов матрицы сенсоров, особенно при реализации на одном чипе. Кроме того, в рамках этих протоколов возможно изменение свойств материала, для достижения максимальной чувствительности.

Здесь мы демонстрируем возможности использования прецизионных печатных технологий для (1) улучшения чувствительности сенсоров к анализируемому веществу (NO_2) путем изменения соотношения ширины соседних слоев оксида графена и восстановленного оксида графена с использованием метода лазерного восстановления [1], так и для (2) достижения высоковоспроизводимых характеристик сенсоров, используя программируемое совместное осаждение и аэрозольную струйную печать, для получения слоев $x\% \text{Al:ZnO}$, где $x = 0,5, 1,0, 1,5, 2,5$ и $5,0$ % на подложке SiO_2/Si [2].

Структурирование оксида графена помогает значительно повысить чувствительность получаемого сенсора к NO_2 в смеси с воздухом, что достигается за счет оптимизации проводимости и необходимого количества активных центров. При оптимальном соотношении ширины оксида графена к восстановлен-

ному оксиду графена нам удалось достичь величины хеморезистивного отклика около 18,1 % к 100 ppm NO₂, смешанного с воздухом, при 25 ± 1 °С. Сенсоры показали хорошую стабильность и селективность, с оптимальным пределом обнаружения около 0,23 ppm.

В случае слоев x% Al:ZnO, мы продемонстрировали высокое влияние как атомного соотношения Al:Zn, так и условий синтеза на микроструктуру полученных материалов, состоящих из наночастиц, микро– и наностержней. Все чернила на основе x% Al:ZnO позволяли добиться узкого, до 50 мкм, разрешения и печати однородных структур, в то время как использование наночастиц 0,5 % Al:ZnO обеспечивало наилучшие характеристики полученных слоев. Сенсоры, изготовленные на основе 0,5 % Al:ZnO, продемонстрировали высокую среднюю чувствительность к 1 ppm паров ацетона, этанола и бензола, в смеси с воздухом, т.е. 0,75 ± 0,02, 0,51 ± 0,03 и 0,25 ± 0,017 при 250 °С соответственно, а также низкий предел обнаружения и низкий уровень соотношения сигнал/шум.

Таким образом, в данной работе мы показываем широкие возможности аддитивных методов и перспективы их использования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21–73–10288, <https://rscf.ru/project/21–73–10288/>.

Список используемых источников

1. Study of programmed co-precipitation of aluminum doped zinc oxide for high precision design of gas analytical units / F.S. Fedorov, N.P. Simonenko, P.V. Arsenov, V. Zaytsev, T.L. Simonenko, B.V. Goikhman, I.A. Volkov, E.P. Simonenko, A.G. Nasibulin // Applied Surface Science, 2022, Vol. 606, 154717.
2. Structured graphene oxide/reduced graphene oxide interfaces for improved NO₂ sensing / S. Kumar, V.A. Dmitrieva, G. Meng, S.A. Evlashin, E.V. Sukhanova,

D.G. Kvashnin, Z.I. Popov, A.G. Bannov, F.S. Fedorov, A.G. Nasibulin // ACS Applied Nano Materials, 2023, Vol. 6, no. 15, pp. 14083–14093.

ADDITIVE TECHNOLOGIES FOR THE DESIGN OF HIGHLY SENSITIVE GAS ANALYTICAL SYSTEMS

ABSTRACT

We demonstrate the use of additive technology protocols to design highly sensitive gas analytical systems. With graphene oxide as an example, it is shown that local laser reduction can significantly increase the sensitivity of this material to nitrogen oxide in the air and help to optimize the sensor design. It was also found, using aluminum-doped zinc oxide, that the combination of precision synthesis methods (programmed co-precipitation) and printing (aerosol jet printing) enable to design devices with reproducible characteristics sensing performance.

Keywords: graphene oxide; laser reduction; programmed co-precipitation; zinc oxide; aerosol jet printing.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОПЛАСТИН ОКСИДА ГРАФЕНА В КАЧЕСТВЕ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА И ЗАЩИТЫ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОКЛОНАЛЬНОГО РАЗМНОЖЕНИЯ

Чеботарева Светлана Петровна*
магистрант,
ФГБОУ ВО «ТГУ имени Г.Р. Державина»,
Россия, г. Тамбов

Баранчиков Петр Александрович
лаборант НИИ экологии и биотехнологии,
ФГБОУ ВО «ТГУ имени Г.Р. Державина»,
Россия, г. Тамбов

Захарова Ольга Владимировна
к.б.н., начальник НИИ экологии
и биотехнологии,
ФГБОУ ВО «ТГУ имени Г.Р. Державина»,
Россия, г. Тамбов

Гусев Александр Анатольевич
д.б.н., профессор кафедры биологии
и биотехнологии
ФГБОУ ВО «ТГУ имени Г.Р. Державина»,
Россия, г. Тамбов

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: sweta–chebotarjova@yandex.ru

Svetlana Chebotaryova*
master's student,
Derzhavin`s Tambov State University,
Tambov, Russia

Peter Baranchikov
Laboratory assistant at the Institute
of Ecology and Biotechnology,
Derzhavin`s Tambov State University,
Tambov, Russia

Olga Zakharova
PhD, Head of the Research Institute
of Ecology and Biotechnology,
Derzhavin`s Tambov State University,
Tambov, Russia

Alexander Gusev
DSc(Bio.), Professor of the Department
of Biology and Biotechnology,
Derzhavin`s Tambov State University,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: sweta–chebotarjova@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящее время актуальной задачей является модернизация методик микроклонального размножения. Было исследовано воздействие нанопластин оксида графена (GO) на растения ивы ломкой на разных этапах клонального микроразмножения. Показано увеличение числа выживших и стерильных микропобегов, а также высоты проростков на 20 % на этапе мультипликации. При переносе растений в тепличные условия количество адаптированных микроклонов выросло на 7 %. Полученные результаты показывают перспективность использования оксида графена при клональном микроразмножении ивы.

Ключевые слова: клональное микроразмножение; оксид графена; фитопротектор; стимуляция роста; экспланты; питательные среды.

Микроклональное размножение *in vitro* активно используется в производстве здорового посадочного материала [1]. В тоже время остается актуальным разработка технологий, позволяющих улучшить эффективность микроклонального размножения. Для стимулирования роста и защиты растений может быть эффективно применение ГО [1].

Цель работы заключалась в улучшении методов микроклонального размножения путем создания технических решений с использованием растений–регенерантов на базе нанопластин ГО для стимуляции роста и развития древесных пород *in vitro* и *in vivo*.

Для получения нанопластин ГО применялся метод Хаммерса [2]. Характеризация материала проводилась при помощи сканирующей электронной микроскопии и атомно–силовой микроскопии.

Были использованы концентрации наночастиц 1.5, 3, 15 мкг/л для исследования образцов среды Мурасиге–скуга [3]. Анализ наночастиц в образцах осуществлялся путем измерения дзета–потенциала [4]. На этапах мультипликации, укоренения и адаптации осуществлялось введение наночастиц в среды.

В качестве тест–объекта использовали иву ломкую (*Salix fragilis*). Стерильные побеги переносили в питательную среду МС.

На этапе мультипликации была использована среда WPM [5], с гормонами (0.2 мг/л БАП+0.1 мг/л ИУК+0.3 мг/л ГК) и наночастицами (1.5, 3, 15 мкг/л).

При подготовке к укоренению микроклоны были высажены на питательную среду $\frac{1}{2}$ WPM с концентрацией нанопрепаратов 3 мкг/л.

Для пересадки в нестерильные условия использовали субстрат (торф и перлит 3:1), состав растворов подкормок состоял из концентрации ГО 3 мкг/л.

Статистическая обработка включала оценку среднего арифметического (M), среднеквадратичное отклонение (S). Достоверность различий между показателями сравниваемых групп проводилась с использованием критерия Фишера. ГО имеет пластинчатую морфологию, размер отдельных чешуек составляет

0.1 – 3 мкм, толщина около 1 нм. Дзета–потенциал полученных сред составил около –30 мВ, что свидетельствует об устойчивости коллоидных систем.

На этапе мультипликации при концентрации 3 мкг/л была достигнута 100 % выживаемость микроклонов, отмечено увеличение высоты побегов на 20 % (1.5, 3 мкг/л) (рис. 1). При максимальной концентрации наблюдалось снижение выживших микроклонов на 16 %, дополнительные побеги отсутствовали.

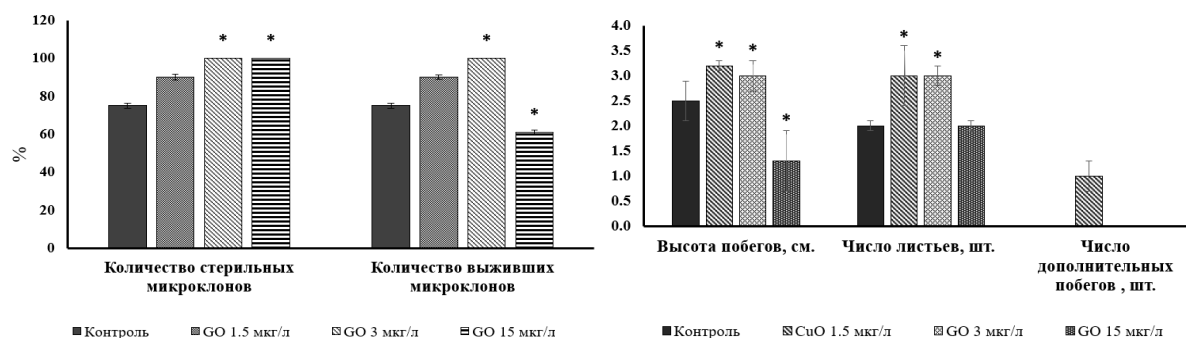


Рис. 1. Биоморфологические показатели микроклонов ивы ломкой на стадии мультипликации.

При внесении гормональных компонентов количество дополнительных побегов составило 3 шт. Выживаемость микроклонов достигла 100 % (рис. 2).

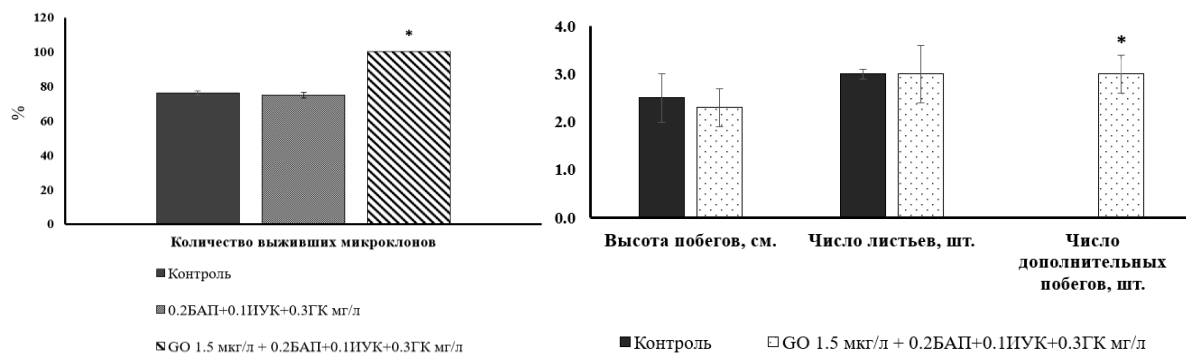


Рис. 2. Биоморфологические показатели микроклонов ивы ломкой на стадии мультипликации при добавлении гормональных компонентов.

На этапе укоренения в контроле 5 % растений образовали корни (рис. 3). Добавление ауксина способствовало увеличению высоты побегов на 59 %.

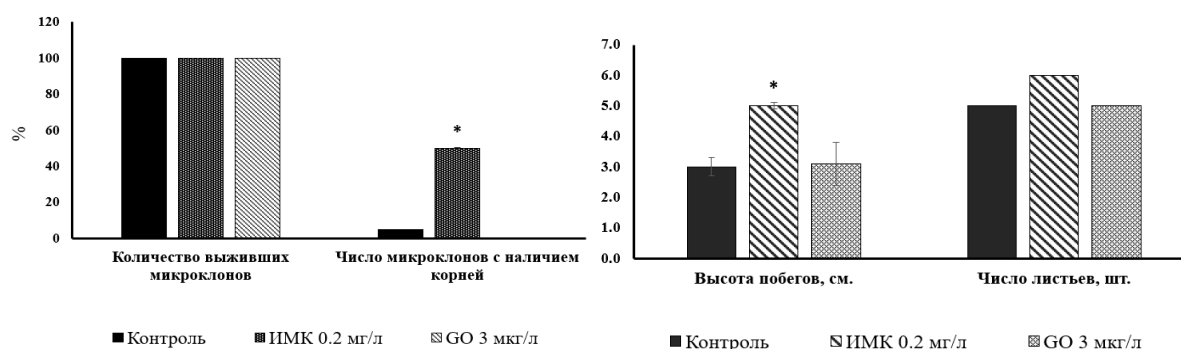


Рис. 3. Характеристики, связанные с биоморфологией микроклонов ивы ломкой на этапе укоренения.

На этапе адаптации установлено положительное влияние GO: число адаптированных растений составило 57 % при 50 % в контрольном варианте (рис. 4).

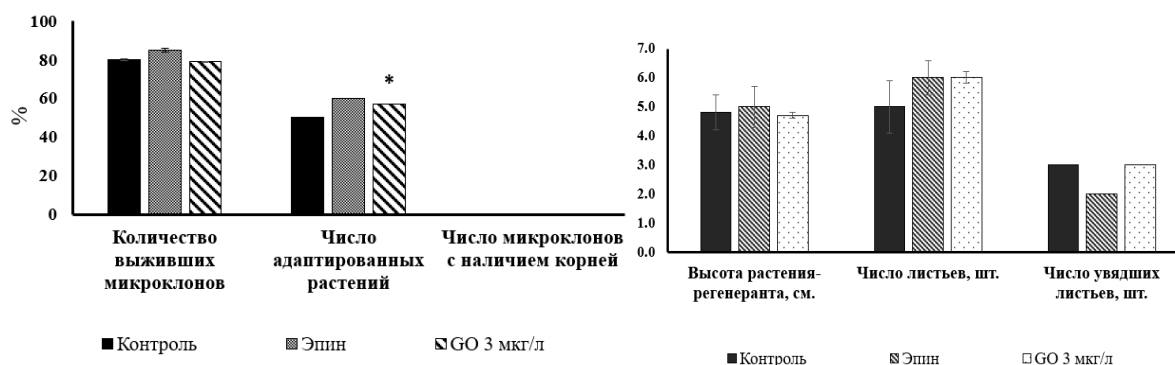


Рис. 4. Биоморфологические показатели микроклонов ивы ломкой на этапе адаптации *in vivo*.

Результаты проведенного исследования говорят о перспективности использования GO в качестве компонента средств стимуляции роста и развития ивы ломкой, демонстрируя эффективный результат как в *in vitro*, так и в *in vivo* условиях.

Список используемых источников

1. Влияние оксида графена на микроклоны березы пушистой на стадии адаптации / Н.С. Стрекалова, О.В. Захарова, П.А. Баранчиков, А.А. Гусев // Лесотехнический журнал. – 2021. – Т. 11. – №. 2 (42). – С. 48–58.

2. Preparation of graphitic oxide / W.S. Hummers, R.E. Offeman // Journal of the American Chemical Society. – 1958. – V. 80. – P. 1339–1339.
3. Plant development and biotechnology / R.N. Trigiano, D.J. Gray. // CRC Press LLC, 2005. 358 p.
4. ГОСТ Р 8.887–2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Потенциал электрокинетический (дзета–потенциал) частиц в коллоидных системах. Оптические методы измерения. М.: Стандартинформ; 2015. р. 15.
5. Commercially feasible micropropagation of mountain laurel, *Kalmia latifolia* by use of shoot tip culture / G. Lloyd, B.H. McCown // Proceeded International Plant Propagators Society, 1980, Vol. 30, pp. 421–427.

APPLICATION OF NANOPARTICLES AS GROWTH STIMULANTS AND PROTECTORS OF WOODY PLANTS PRODUCED BY THE METHOD OF MICROCLONAL PROPAGATION

ABSTRACT

At present, an urgent task is to modernize the methods of micropropagation. We outlined studies on the impact of graphene oxide (GO) nanoplates on plants of brittle willow and an assessment of their biological effects. At the stage of animation, the number of surviving and sterile microclones increased, as well as the height of the shoots by 20 %. At the rooting stage, no stimulation of rhizogenesis was observed. In *in vivo* experiments, the number of adapted microclones increased by 7 %. From the data presented, the efficiency of using the micropropagation technique is demonstrated.

Keywords: reforestation; micropropagation; graphene oxide; nanopreparations; growth stimulation; explants; nutrient media.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВАХ ГОРОДА ТЮМЕНИ И ЕГО ОКРЕСТНОСТЕЙ ЗА ДЛИТЕЛЬНЫЙ ПЕРИОД

Шигабаева Гульнара Нургаллаевна*

к.т.н., профессор, заведующий кафедрой органической и экологической химии ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Россия, г. Тюмень

Чичигина Яна Михайловна

Аспирант, ассистент кафедры органической и экологической химии ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Россия, г. Тюмень

Галунин Евгений Валерьевич

Ph.D. (к.х.н.), доцент кафедры органической и экологической химии ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Россия, г. Тюмень

Емельянова Екатерина Александровна

магистрант ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Россия, г. Тюмень

Исаенко Константин Романович

магистрант ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Россия, г. Тюмень

Беккер Мария Романовна

магистрант ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Россия, г. Тюмень

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: g.n.shigabaeva@utmn.ru

Gulnara Shigabaeva*

PhD, Professor, Head of the Department of Organic and Ecological Chemistry University of Tyumen, Tyumen, Russia

Yana Chichigina

PhD student, Assistant, Department

of Organic and Ecological Chemistry University of Tyumen, Tyumen, Russia

Evgeny Galunin

PhD, Associate Professor, Department of Organic and Ecological Chemistry

University of Tyumen, Tyumen, Russia

Ekaterina Emeliyanova

master's student University of Tyumen, Tyumen, Russia

Konstantin Isaenko

master's student University of Tyumen, Tyumen, Russia

Mariya Bekker

master's student University of Tyumen, Tyumen, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: g.n.shigabaeva@utmn.ru

АННОТАЦИЯ

В работе приведен анализ содержания тяжелых металлов (ТМ) и нефтепродуктов в почвах города Тюмени и его окрестностей за период 2015 – 2022 гг. Определено содержание свинца, кадмия, меди, никеля, железа, марганца,

кобальта, ртути и нефтепродуктов, в том числе, и полиароматических углеводородов (ПАУ). Выявлено, что основными источниками поступления тяжелых металлов в почвенный слой являются автотранспорт и некоторые промышленные предприятия. Пробы почв для анализа отобраны с поверхностного слоя от 0 до 10 см. Обнаружена корреляционная зависимость между содержанием тяжелых металлов и нефтепродуктов, особенно ПАУ.

Ключевые слова: поллютанты тяжелые металлы; ПАУ; нефтепродукты; экологический мониторинг; почва; селитебные ландшафты; наноматериалы.

В настоящее время очень интенсивно идет развитие городов, увеличиваются масштабы застраиваемых территорий, увеличивается число предприятий, а также из года в год увеличивается количество автотранспорта. В связи с этим, мониторинг почв города на содержание различного рода поллютантов становится актуальным. Однако, кроме мониторинга, особое внимание надо уделять проблеме очистки почв селитебных ландшафтов от загрязнителей, поскольку они оказывают негативное влияние на здоровье населения [1]. Изучению накопления, миграции и распространения в природной среде тяжелых металлов, способам очистки от поллютантов различной природы посвящено большое количество работ [2]. Известно, что свойства почв определяют условия миграции и накопления ТМ и ПАУ. Сильное влияние на данные процессы оказывают кислотность, гумусовые органические вещества, содержание органического вещества, оксидов и гидроксидов Fe, Mn и Al. В то же время, почвы урбанизированных территорий в разной степени изменены по сравнению с их природными аналогами, поскольку их формирование и развитие определяется не только естественными процессами, но и значительным влиянием деятельности человека. Антропогенное воздействие отражается в виде изменения как физико-химических свойств почв, так и их морфологических особенностей [3].

В связи с этим, нами проводились многолетние мониторинговые исследования для оценки состояния почв города и окрестностей Тюмени на содержание тяжелых металлов, таких как свинец, кадмий, медь, никель, железо, марганец, кобальт, ртуть. В 2022 году также некоторые образцы проб были проанализированы на содержание в них нефтепродуктов.

Отбор проб производился с верхнего горизонта почвенного покрова с глубины 0 – 10 см. В данном горизонте преобладает гумус, с которым тяжелые металлы хорошо вступают во взаимодействие, образуя комплексы хелатного типа, которые являются достаточно устойчивыми и, следовательно, аккумулируют загрязнители в почвенном гумусовом слое, однако и они могут разлагаться под действием агрессивной среды, например, кислотами. Определялись подвижные и кислоторастворимые формы тяжелых металлов, поскольку содержание подвижных форм металлов показывают степень их доступности для растений. Содержание кислоторастворимых форм принято принимать за валовое содержание и оценивать степень загрязнения в почвах.

Анализ многолетних данных, проводимых на базе кафедры органической и экологической химии, на протяжении с 2015 по 2022 г показал, что основные источники поступления тяжелых металлов – это автотранспорт. В литературе встречаются работы, посвященные влиянию автотранспорта [3]. В основном, причины – это износ деталей машин, использование на протяжении многих десятилетий присадок для улучшения качества топлива, содержащих тетраэтилсвинец, что привело к накоплению последнего. Практически по всем исследованным металлам выявлено превышение ПДК, как подвижных, так и кислоторастворимых форм, за исключением кадмия. Анализ ртути показал наличие загрязнения лишь в некоторых пробах.

Поступление в почву компонентов нефти и нефтепродуктов вызывает изменение физических, химических и биологических свойств и характеристик почвы, что приводит к снижению и даже полной утрате почвенного плодородия. Кроме того, углеводороды нефти способны образовывать в процессе

трансформации токсичные соединения. Разложение нефтепродуктов почвенными бактериями происходит крайне медленно. Содержание нефтепродуктов в исследуемых почвах варьируется в широких пределах – от 32 мг/кг до 2979 мг/кг.

В настоящее время проходит следующий этап исследований – сорбционная очистка рассматриваемых почв от выявленных поллютантов с использованием новых эффективных наноматериалов и нанокompозитов (в т.ч., производства научно–исследовательской кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов, РФ). Было предварительно обнаружено, что данные материалы (например, мезо– и микропористый углероды, нанокompозиты оксид графена–карбоксиметилцеллюлоза и оксид графена–полиаминокумулен) сорбируют большее количество поллютанта из водных сред (почвенных растворов) за намного меньшее время, чем традиционные сорбенты (например, бентонитовый глиноporошок, а также кокосовый и березовый активированные угли).

Список используемых источников

1. Heavy metal pollution and human biotoxic effects / J.O. Duruibe, M.O.C. Ogwuegbu, J.N. Egwurugwu, // International Journal of Physical Sciences, 2007, Vol. 2, no. 5, pp. 112–118.
2. Forest and rangeland soils of the united states under changing conditions a comprehensive science synthesis / R.V. Pouyat, D.S. Page–Dumroese, T. Patel–Weynand, L.H. Geiser // Springer Open, 2020, pp. 306.
3. Пространственное распределение полициклических ароматических углеводов в почвах Тюмени / Е.Ю. Константинова, С.Н. Сушкова, Т.М. Минкина, Е.М. Антоненко // Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах: материалы III Международной школы–семинара молодых исследователей. Под редакцией: В.А. Боева, А.И. Сысо, В.Ю. Хорошавина / Тюмень, 2018. С. 357–362.

COMPARATIVE ANALYSIS OF CONTENTS OF HEAVY METALS AND ORGANIC COMPOUNDS IN SOILS OF THE TYUMEN CITY AND ITS ENVIRONS OVER A LONG PERIOD OF TIME

ABSTRACT

The paper provides an analysis of contents of heavy metals and oil products in the soils of Tyumen city and its environs for the period of 2015–2022. The contents of lead, cadmium, copper, nickel, iron, manganese, cobalt, mercury and petroleum products, including polyaromatic hydrocarbons (PAHs), were determined. It was revealed that the main sources of heavy metals in the soil layer are represented by vehicles and some industrial enterprises. Soil samples for analysis were taken from the 0–10–cm surface layer. A correlation was found between the contents of the heavy metals and oil products, especially PAHs.

Keywords: heavy metals; pollutants; PAHs; oil products; environmental monitoring; soil; residential landscapes; nanomaterials; adsorptive treatment of soils.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПРИСАДОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОЛЗУЧЕСТЬ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шилов Михаил Александрович*

к.т.н., доцент кафедры,
ФГБОУ ВО «ИГЭУ им. В.И. Ленина»,
НИИ наноматериалов ФГБОУ ВО «ИвГУ»
Россия, г. Иваново

Смирнова Антонина Игоревна

к.ф.-м.н., в.н.с.,
НИИ Наноматериалов ФГБОУ ВО «ИвГУ»
Россия, г. Иваново

Усольцева Надежда Васильевна

д.х.н., профессор, директор,
НИИ Наноматериалов ФГБОУ ВО «ИвГУ»
Россия, г. Иваново

*Автор–корреспондент (участник):
E-mail: mshilov@yandex.ru

Mikhail Shilov*

PhD, Associate Professor,
ISPU, IvSU,
Ivanovo, Russia

Antonina Smirnova

PhD, Leading Researcher,
Nanomaterials Research Institute, IvSU
Ivanovo, Russia

Nadezhda Usol'tseva

DSc(Chem.), Full Professor, Director,
Nanomaterials Research Institute, IvSU
Russia, Ivanovo

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

АННОТАЦИЯ

Реологические свойства трех промышленно выпускаемых пластичных смазочных материалов, содержащих углеродные наномодификаторы различной пространственной структуры (0D, 1D, 2D, 3D типа), изучены путем испытания на ползучесть. Полученные нами данные могут быть использованы для тонкой настройки реологических свойств с помощью углеродных наномодификаторов и послужат основой для оптимизации промышленно выпускаемых и разработки новых пластичных смазочных материалов с заданными свойствами.

Ключевые слова: пластичные смазочные материалы; углеродные наноструктуры; вязкоупругость; ползучесть

Изучение смазочных материалов, применяемых в узлах трения машин и механизмов, является актуальным и вызывает значительный интерес как со стороны академических кругов, так и промышленности.

В XXI веке в качестве присадок к пластичным смазочным материалам (ПСМ) особое внимание стали привлекать углеродные наноструктуры в связи с их уникальными свойствами: высокой теплопроводностью, механической стабильностью, способностью к ориентации при сдвиговых деформациях и пр.

Несмотря на прогресс в создании смазочных средств, до сих пор тратятся значительные денежные и материальные ресурсы в связи с их неэффективностью, обусловленной потерями энергии на трение, а также с износом машин и механизмов. Следует отметить, что наибольшее число публикаций относится к исследованию влияния отдельных углеродных наноструктур (УНС) на трибологические свойства преимущественно масел. ПСМ с присадками УНС изучаются значительно реже.

Произошедшее в XXI веке увеличение скоростных и нагрузочных характеристик узлов трения различных машин и механизмов приводит к увеличению напряжений и температуры в зоне трибоконтакта. В этом аспекте УНС как присадки могут сыграть важную роль в связи с их уникальными свойствами.

Большинство публикаций включало в себя изучение влияния присадок УНС на вязкость. Однако исследований влияния присадок УНС на другие реологические параметры, такие, как предел текучести, сдвиговое напряжение и комплексный модуль сдвига, представлено в литературе недостаточно. К тому же не проводились испытания на ползучесть.

Испытание на ползучесть заключалось в изучении реакции деформирования исследуемых образцов трех промышленно выпускаемых ПСМ и дисперсий ПСМ/УНС на приложенное внешнее постоянное сдвиговое напряжение. Для определения рабочего диапазона смазки проводили предварительные эксперименты по определению предела текучести образца τ_B (рис. 1, а). Затем подбирали скорость деформации таким образом, чтобы зависимость деформации от времени носила линейный характер (рис. 1, б).

Эксперимент проводили при сдвиговых напряжениях 100, 110 или 130 Па в течение 150 с. Напряжение снимали и определяли деформацию образца в процессе восстановления в течение 150 с (рис. 1, в). Воспроизводимость результатов достигалась многократным повторением экспериментов. Отклик всех изученных образцов на сдвиговые деформации состоял из двух фаз: фазы ползучести (I) и фазы восстановления (II) (рис. 1, в). Каждую из этих фаз можно разделить на несколько участков. В фазе ползучести (I) обычно наблюдается

мгновенный скачок деформации (1), затем нелинейный рост (2) и выход на линейный участок (3), характерный для ньютоновской жидкости. Восстановление системы (фаза II) характеризуется асимптотическим снижением деформации (4) (проявление упругости) (рис. 1, в). Значение деформации снижается экспоненциально (5) и выходит на плато (6) под демпфирующим действием вязкого течения. Аналогичный характер течения наблюдался для всех исследуемых образцов.

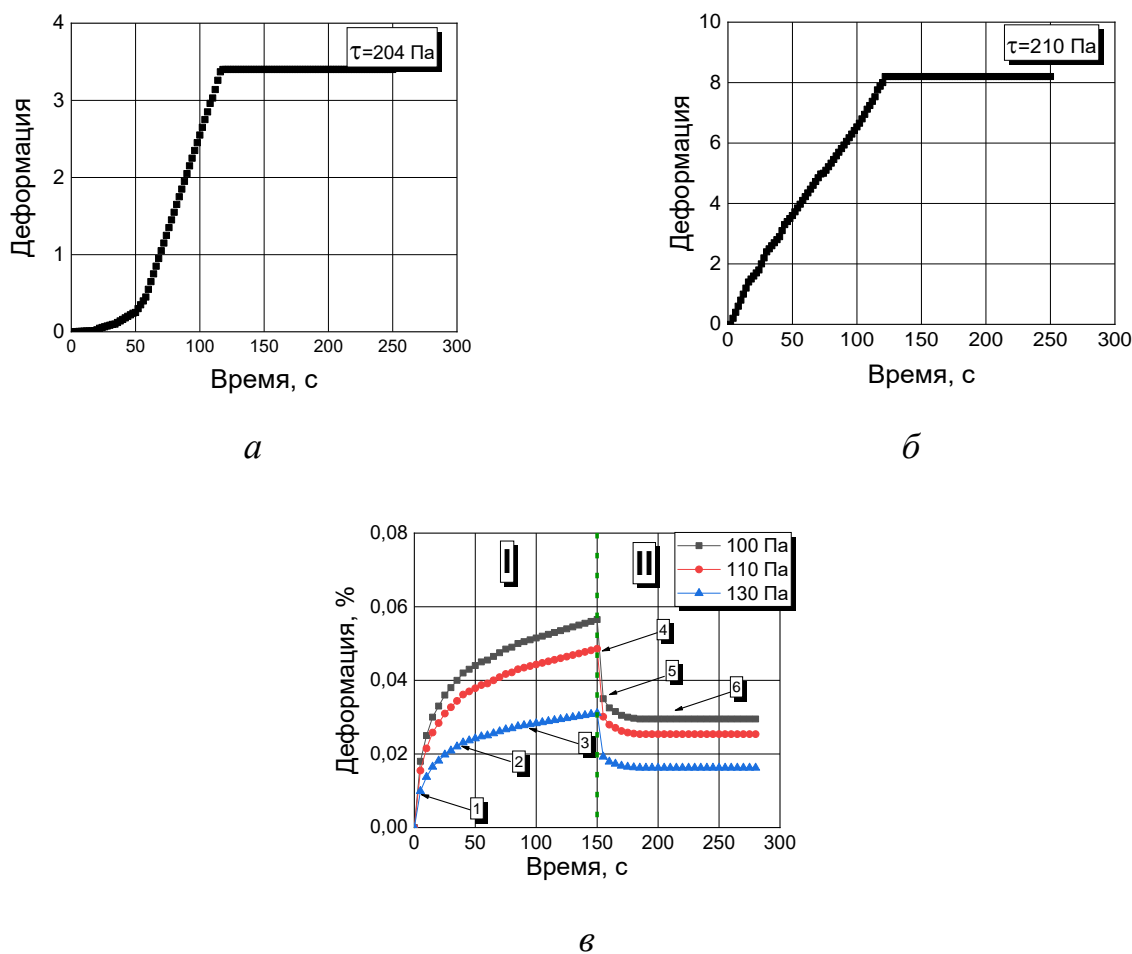


Рис. 1. Пример испытания на ползучесть для ПСМ II. Определение: а – предела текучести τ_B (скорость сдвига 0,005 рад/с); б – области устойчивого течения τ_B (скорость сдвига 0,003 рад/с); в – полная кривая ползучести–восстановления при различных сдвиговых напряжениях (100, 110 и 130 Па)

Испытание на ползучесть позволило выявить влияние особенности строения УНС (пространственной модификации) на снижение величины предельного

напряжения сдвига дисперсий (0,5 масс. % УНС), которое может быть представлено следующим рядом: 1D («Таунит–М», SWCN) > 3D (Graphite) > ПСМ > 2D (GO, LGF, N–LGF) > 0D (C60). Исключением является случай дисперсии ПСМ II с графитом, у которой величина предельного напряжения сдвига не повышается, а понижается при добавке 3D УНС.

Установлено, что данные по ползучести дисперсий ПСМ/УНС можно описать моделью Бюргера с достоверностью 95 %. Применимость модели Бюргера дает основы для прогнозирования реологических характеристик новых смазочных композиций с добавкой углеродных наноструктур.

Впервые показана применимость и информативность испытания на ползучесть для оценки особенностей влияния различных углеродных наноструктур на вязкоупругие характеристики дисперсий ПСМ/УНС.

Установлено, что реологические свойства ПСМ можно модифицировать не только за счет концентрации загустителей, но и применяя различные углеродные наномодификаторы.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (грант № FZZM–2023–0009).

INFLUENCE OF CARBON NANOSTRUCTURE ADDITIVES ON THE CREEP OF GREASES

ABSTRACT

The rheological properties of three industrially produced greases containing carbon nanomodifiers of different spatial structures (0D, 1D, 2D, 3D types) were studied by creep testing. The obtained data on the possibility of fine-tuning rheological properties using carbon nanomodifiers can serve as the basis for optimizing commercially produced lubricants and developing new greases with specified properties.

Keywords: greases; carbon nano-structures; viscoelasticity; creep.

ВЛИЯНИЕ НЕБОЛЬШИХ ДОБАВОК ОКСИДА ГРАФЕНА НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОЛИУРЕТАНА

Шульга Юрий Макарович*

к.х.н., в.н.с.,

Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики
и медицинской химии РАН,
Россия, г. Черноголовка

Баскаков Сергей Алексеевич

к.х.н., заведующий группой,

Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики
и медицинской химии РАН,
Россия, г. Черноголовка

*Автор–корреспондент (участник)

E-mail: yshulga@gmail.com

Yury Shulga*

PhD, Leading Researcher,

Federal Research Center for Problems
of Chemical Physics
and Medicinal Chemistry RAN,
Chernogolovka, Russia

Sergey Baskakov

PhD, Group Leader,

Federal Research Center for Problems
of Chemical Physics
and Medicinal Chemistry RAN,
Chernogolovka, Russia

*Corresponding (participant) author

E-mail: yshulga@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработан способ получения водных смесей полиуретана (ПУ) с суспензией оксида графена (ОГ), которая устойчива во времени. Полученные смеси использовали для получения пленок ПУ/ОГ. Полученные пленки были аттестованы разными физико–химическими методами.

Ключевые слова: оксид графена; полиуретан.

Полимерные композиционные материалы с небольшими добавками графеноподобных материалов демонстрируют значительное улучшение механических, физико–химических свойств и эксплуатационных характеристик, которые обычно не могут быть достигнуты при использовании чистых полимеров. В наших работах был описан способ получения водных смесей полиуретана (ПУ) с суспензией оксида графена (ОГ), которая устойчива во времени. Были получены смеси с содержанием ОГ от 0,1 до 2,0 масс. %. Полученные смеси использовали для получения нанокompозитных пленок и покрытий. Нанокompозиты показали более высокую термическую устойчивость и повышенную механическую прочность по сравнению с исходным полимером. Установлено, что мо-

дугль Юнга плёнок после введения оксида графена в количестве 2 масс. % увеличивается почти в шесть раз [1].

Интересно отметить, что мы не нашли влияния добавок оксида графена на ИК–спектр композитов. Более того, такой же результат был получен ранее в других работах. Таким образом, сложилась парадоксальная ситуация, когда нет никакой прямой информации о состоянии добавки, которая существенно влияет на механические свойства исследуемых образцов. В настоящем сообщении мы представляем исследование состояния наноллистов оксида графена, которое было выполнено разными физико–химическими методами. Установлено, что введение ОГ в матрицу ПУ сопровождается частичным восстановлением наноллиста оксида графена и увеличением концентрации дефектов в структуре ОГ. Установлено также, что отношение $[C/N]_{ат}$ в приповерхностном слое композитных пленок ПУ/ОГ возрастает с увеличением содержания оксида графена в композитных пленках [2].

В данной работе также исследована возможность использования композитных пленок ПУ/ОГ в качестве антикоррозионных покрытий на низкоуглеродистой стали. Содержание ОГ в пленках варьировалось в пределах от 0,1 до 2,0 масс. %. Результаты исследований показали, что композиция с содержанием ОГ 1,0 масс. % является наиболее эффективным для защиты мягкой стали от коррозии. Также установлено, что обработка покрытий ПУ/ОГ на железе парами соляной кислоты изменяет их шероховатость. Наблюдаемые изменения шероховатости коррелируют с содержанием ОГ в покрытии ПУ/ОГ. Пленки также были сертифицированы различными физико–химическими методами. Установлено, что интенсивность сигнала ЭПР увеличивается с увеличением содержания ОГ, а диэлектрическая проницаемость на частоте 500 кГц, наоборот, уменьшается. Впервые методом стандартной контактной порометрии установлено распределение пор по размерам при комнатной температуре для пленок ПУ/ОГ. Для наиболее эффективного антикоррозионного покрытия пористость была установлена на уровне 9,8 об. % и удельная поверхность 60,7 м²/г. Полу-

ченные результаты могут быть использованы при разработке новых антикоррозионных материалов на основе композита ПУ/ОГ [3].

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номер гос. Регистрации АААА–А19–119032690060–9).

Список используемых источников

1. Waterborne polyurethane/graphene oxide composites: mechanical and water absorption properties / S.A. Baskakov, Yu.V. Baskakova, E.V. Dvoretzkaya, S.S. Krasnikova, V.A. Lesnichaya, Y.M. Shulga, G.L. Gutsev // *Materials*, 2023, Vol. 16, p. 178.
2. On the state of graphene oxide nanosheet in a polyurethane matrix / S.A. Baskakov, Y.V. Baskakova, E.N. Kabachkov, E.V. Dvoretzkaya, S.S. Krasnikova, V.I. Korepanov, A. Michtchenko, Y.M. Shulga, // *Nanomaterials*, 2023, Vol. 13, p. 553.
3. Porous structure and dielectric properties of WPU/GO films used as anti-corrosion coatings / S.A. Baskakov, Y.M. Volfkovich, V.E. Sosenkin, S.D. Babenko, N.P. Piven, A.S. Bocharov, M.V. Zhidkov, E.N. Kabachkov, Y.M. Shulga, // *J. Composites Sci.*, 2023 (in press)

EFFECT OF SMALL ADDITIVES OF GRAPHENE OXIDE ON THE PROPERTIES OF POLYURETHANE FILMS AND COATINGS

ABSTRACT

A method has been developed for obtaining aqueous mixtures of polyurethane (PU) with a suspension of graphene oxide (GO), which is stable over time. The resulting mixtures were used to obtain PU/GO films. The resulting films were certified by various physicochemical methods.

Keywords: graphene oxide; polyurethane.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА НА ОСНОВЕ РЕГИОНАЛЬНЫХ С/Х ОТХОДОВ

Шурыкина Ксения Александровна*

магистрант,

Кадум Али Хуссейн Кадум,

аспирант,

Кузнецова Татьяна Сергеевна

к.т.н., старший преподаватель,

Буракова Ирина Владимировна

к.т.н., доцент,

Бадин Дмитрий Александрович

магистрант,

Тимиргалиев Алексей Николаевич,

магистрант,

Ананьева Оксана Альбертовна

аспирант,

Бураков Александр Евгеньевич

к.т.н., доцент,

ФГБОУ ВО ТГТУ,

Россия, г. Тамбов

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: ksunyasmelaya@ya.ru

Kseniya Shurykina*

master's student,

Ali Kadum

PhD student,

Tatiana Kuznetsova

PhD, Senior Lecturer,

Irina Burakova

PhD, Assistant Professor,

Dmitry Badin

master's student,

Alexey Timirgaliev,

master's student,

Oksana Ananyeva

PhD student,

Alexander Burakov

PhD, Assistant Professor,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail ksunyasmelaya@ya.ru

АННОТАЦИЯ

В работе синтезирован активированный биоуголь на основе растительных отходов подсолнечника (ГТК/КОН), а также биоуголь с дополнительным введением оксида графена (ГТК/ОГ/КОН). Изучена кинетика жидкофазной адсорбции органического красителя метиленового синего (МС) на биоуглях. Адсорбционная емкость по МС составила для ГТК/КОН – 2031 мг/г, для ГТК/ОГ/КОН – 2252 мг/г. Время сорбции составило 20 мин.

Ключевые слова: углеродные сорбенты; биоугли; подсолнечник; оксид графена; метиленовый синий.

Основными источниками загрязнения воды являются сточные воды предприятий различных отраслей промышленности: текстильной, полиграфической,

химической [1]. Широко используемым методом очистки токсичных загрязнений из водных сред является адсорбция. Преимущество адсорбции заключается в высокой степени очистки, в широком спектре применения и экономической эффективности.

Существует ряд традиционно используемых сорбционных материалов, в частности, для удаления органических загрязнений. Также в последние годы были разработаны новые сорбционные материалы на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и оксида графена (ОГ). Эти материалы обладают большой удельной площадью поверхности и высокой адсорбционной способностью. Они могут использоваться для удаления различных загрязнителей, включая органические соединения, тяжелые металлы и радиоактивные вещества.

Авторы разработали технологию получения активированных биоуглей на основе шрота подсолнечника, а также с дополнительным введением ОГ. Способ получения сорбентов заключается в гидротермальной карбонизации растительных отходов масличного производства из подсолнечника с последующей карбонизацией в инертной среде аргона и щелочной активацией КОН (соотношение 1:3). Таким образом, получено два образца активированных биоугля: ГТК/КОН и ГТК/ОГ/КОН с добавкой на стадии гидротермальной карбонизации 1 % суспензии ОГ.

Для оценки сорбционной способности разработанных материалов были проведены статические сорбционные исследования в ограниченном объеме. Определяли сорбционную емкость биоуглей по отношению к органическому красителю метиленовому синему (МС). Для этого брали 0,01 г синтезированного материала, помещали в пробирку с модельным раствором МС (начальная концентрация 1500 мг/л) объемом 30 мл. Время контакта составляло 5, 10, 20, 30 и 60 мин. В результате проведенных исследований были получены кинетические зависимости процесса жидкофазного извлечения МС, представленные на рис. 1.

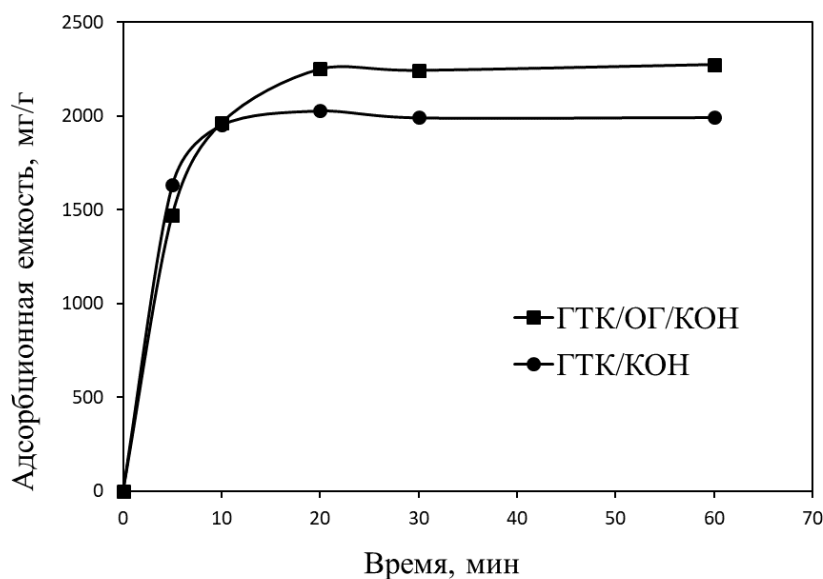


Рис. 1. Кинетика адсорбции красителя МС на биоуглях.

Анализируя полученные данные, видно, что активированный биоуголь с добавлением оксида графена проявляет более высокую сорбционную способность, чем такой же образец, но без ОГ. В первые 10 мин процесса для обоих образцов наблюдается интенсивный характер поглощения, что связано с заполнением макро– и мезопор материалов. К 20 мин извлечение постепенно выходит на равновесие, дальнейшее увеличение времени не приводит к росту сорбционной емкости. Согласно кинетическим исследованиям, экспериментальная сорбционная емкость материалов по молекулам МС составила: ГТК/КОН – 2031 мг/г, для ГТК/ОГ/КОН – 2252 мг/г.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>.

Список используемых источников

1. Доклад о состоянии и охране окружающей среды Тамбовской области в 2020 году: [сайт]. – 2020. – URL: https://opr.tmbreg.ru/files/Library/Docs/Report/env_/es2020.pdf (дата обращения 1.08.2023).

THE EFFECT OF GRAPHENE OXIDE ON THE SORPTION CAPACITY OF HIGHLY POROUS CARBON BASED ON REGIONAL AGRICULTURAL WASTE

ABSTRACT

The activated biochar based on sunflower plant waste (HTC/KOH), as well as biochar with the additional introduction of graphene oxide (HTC/GO/KOH), were synthesized. The kinetics of liquid-phase adsorption of the organic dye methylene blue (MB) on biochars was studied. The adsorption capacity according to MB was 2031 mg/g for HTC/KOH, and 2252 mg/g for HTC/GO/KOH. The sorption time was 20 min.

Keywords: carbon sorbents; biochars; sunflower; graphene oxide; methylene blue.

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
2,2'-АЗИНО-БИС(3-ЭТИЛБЕНЗОТИАЗОЛИН-6-СУЛЬФОКИСЛОТЫ)
ДИАММОНИЕВОЙ СОЛИ В СЕНСОРНЫХ СИСТЕМАХ**

Щавелева Евгения Николаевна*
магистрант кафедры Химии
ФГБОУ «Тульский государственный
университет»
Россия, г. Тула
E-mail: Shchavel720@gmail.com

Evgeniya Shaveleva*
Master's student of the department
of Chemistry
Tula State University
Tula, Russia
E-mail: Shchavel720@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Многостенные углеродные нанотрубки серии «Таунит» разной степени окисления применили для модификации угольно-пастовых электродов. Методом циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение электродов. Показано, что с точки зрения эффективности переноса электронов наилучшей является система на основе угольно-пастовых электродов, модифицированных МУНТ_{ок.10} часов в присутствии 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфокислота) диаммониевой соли $K_s \sim 0,897 \pm 0,002$ см·с⁻¹.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ); 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфокислота) диаммониевой соли (ABTS); вольтамперометрия.

Модификация поверхности угольно-пастовых электродов (УПЭ) углеродными нанотрубками позволяет увеличить площадь поверхности электродов и обеспечивает отличную матрицу для иммобилизации биомолекул в биоэлектродокаталитических системах [1]. Наиболее часто в биоэлектродокатализе используются оксидазы, которые способны окислять 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфокислота) диаммониевой соли (ABTS), что исполь-

зуют при разработке медиаторных биосенсоров и эффективных биоэлектрокатализаторов [2].

Электрохимическое поведение АВТС на УПЭ, модифицированных многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) различной модификации, исследовали методом циклической вольтамперометрии [3] для дальнейшей разработки электродов на основе медьсодержащих оксидаз – лакказ. В работе использовали МУНТ серии «Таунит» (исходные МУНТ, окисленные в течение 10 часов и окисленные в парах 35 %-ной перекиси водорода, далее МУНТ_{исходные}, МУНТ_{ок.10 часов} и МУНТ_{ок. парами H₂O₂} соответственно), предоставленные Дьячковой Т.П. (ЦКП «Получение и применение полифункциональных наноматериалов» Тамбовского государственного технического университета). Электрохимические измерения проводили при помощи анализатора «Экотест–ВА» (ООО «Эконикс–Эксперт», Россия) в трехэлектродной схеме (рабочий электрод – УПЭ, электрод сравнения – хлорсеребряный электрод, вспомогательный – платиновый электрод) в электрохимической ячейке в калий–фосфатном буфере (рН 5,0).

Вольтамперограммы электрохимической системы на основе УПЭ, модифицированного МУНТ_{исходные} в присутствии АВТС, представлены на рис. 1.

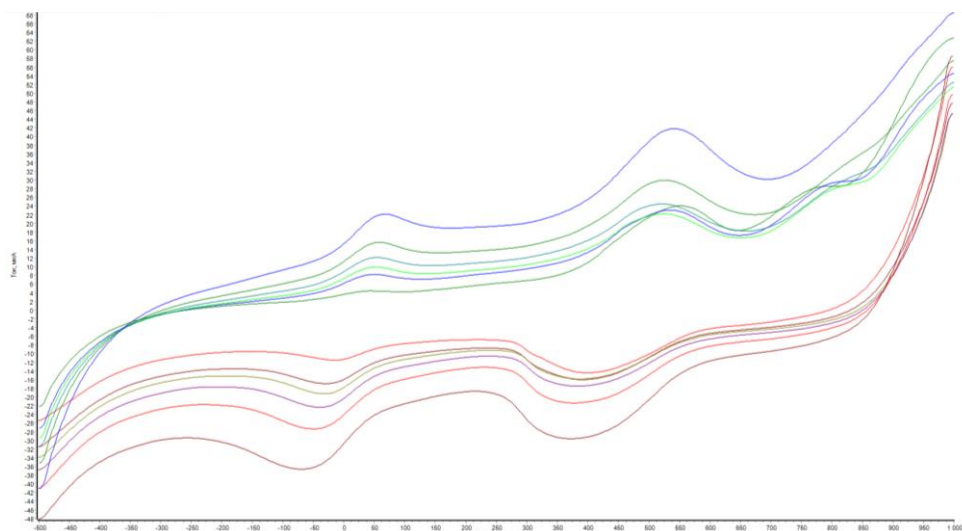


Рис. 1. Вольтамперограммы электрохимической системы на основе УПЭ, модифицированного МУНТ_{исходные} в присутствии АВТС (концентрация в кювете 5 мМ) для скоростей развертки 100–500 мВ/с (шаг 50 мВ/с).

Для определения лимитирующей стадии процесса, протекающего в электрохимической системе, используют графические подходы, основанные на представлениях, описанных ниже.

Для диффузионных процессов предельный катодный и анодный токи должны быть пропорциональны квадратному корню скорости развертки потенциала, в соответствии с уравнением Рэндельса–Шевчика:

$$I_p = 0,496\sqrt{1 - \alpha} nFS C_0 \sqrt{\frac{DFv}{RT}}, \quad (1)$$

где I_p – ток, в пике, А; α – коэффициент переноса; n – число электронов, переносимых в ходе скорость–определяющей стадии; S – рабочая площадь поверхности электрода, см³; T – температура, К; F – константа Фарадея, Кл/моль; R – универсальная газовая постоянная, (Дж/моль К); D – коэффициент диффузии, см²/с; v – скорость развертки потенциала, В/с; C_0 – поверхностная концентрация электроактивного вещества, моль/см².

Для электрохимических систем, в которых электроактивные молекулы адсорбированы на электроде или окислительно–восстановительный процесс протекает вблизи поверхности электрода, ток пиков линейно зависит от скорости развертки потенциала и выражается следующим уравнением:

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma_0 \quad (2)$$

где Γ_0 – поверхностная концентрация электроактивного вещества на электроде (моль/м²).

Если предельный анодный ток линейно возрастает с увеличением скорости развертки, то дальнейший расчет гетерогенных констант проводят с использованием модели Лавирона (2), а если предельный анодный ток линейно зависит от квадратного корня скорости развертки, то используют модель Николсона (1) (табл. 1).

$$K_s = \psi \sqrt{\pi \frac{nFv}{RT}} D, \quad (3)$$

$$\log(K_s) = \alpha \log(1 - \alpha) \log \alpha - \log\left(\frac{RT}{nFv}\right) - \frac{\alpha(1-\alpha)nF\Delta E}{2,3RT}, \quad (4)$$

где K_s – гетерогенная константа скорости электрохимической системы ($\text{с}^{-1} \cdot \text{см}$); ψ – параметр, влияющий на разность потенциалов пиков (ΔE , мВ); n – количество участвующих электронов; F – число Фарадея (Кл/моль); v – потенциальная скорость развертки (В/с); R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль К); T – температура (К); D – коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$); π – константа 3,14; α – коэффициент передачи катодного процесса; $(1-\alpha)$ – коэффициент передачи анодного процесса; ΔE – разность потенциалов между анодным и катодным пиками (В).

Таблица 1. Гетерогенные константы переноса электронов на модифицированные угольно–пастовые электроды (скорость развертки 250 мВ/с).

Система	Константа гетерогенного переноса электронов, ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$)	Лимитирующая стадия
УПЭ + МУНТ _{исходные}	$0,742 \pm 0,001$	Адсорбция
УПЭ + МУНТ _{ок.парами} H ₂ O ₂	$0,723 \pm 0,003$	Адсорбция
УПЭ + МУНТ _{ок.10 часов}	$0,897 \pm 0,002$	Диффузия

Гетерогенная константа скорости переноса электронов увеличивается при увеличении степени окисления МУНТ, что является закономерным для электрохимического поведения модифицированных графитовых электродов. При высокой степени окисления поверхности электродов адсорбция АВТS протекает более эффективно при одинаковой концентрации электроактивного вещества в ячейке.

Список используемых источников

1. Модификация эпоксидных связующих многостенными углеродными нанотрубками / А.И. Ткачук, Е.В. Куршев, С.Л. Лонский, А.С. Любимова // Труды ВИАМ. – 2023. – Т. 120. – №. 2. – С. 63–76.

2. Research advances in regulating the microenvironment of enzyme electrodes in non-aqueous systems: A Minireview / S. Wang, X. Yu, M.M. Sartin, D. Zhan // *Electroanalysis*, 2022, Vol. 34, no. 4, pp. 590–598.

3. Biosensor nanoengineering: Design, operation, and implementation for biomolecular analysis / B. Purohit, P.R. Vernekar, N.P. Shetti, P. Chandra // *Sensors International*, 2020, Vol. 1, pp. 100040.

**INFLUENCE OF MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES
ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF 2,2'-AZINO-BIS(3-
ETHYLBENZOTHAZOLINE-6-SULFONIC ACID) DIAMMONIUM
SALT IN SENSORY SYSTEMS**

ABSTRACT

Multi-walled carbon nanotubes of the «Taunit» series with varying degrees of oxidation were used to modify carbon-paste electrodes. The electrochemical behavior of the electrodes was studied using cyclic voltammetry. It has been shown that, from the point of view of electron transfer efficiency, the best system is based on carbon-paste electrodes modified with MWCNT. 10 hours in the presence of 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt $K_s = 0,897 \pm 0,002 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs); 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS); voltammetry.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛИПРОПИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Элбакян Лусине Самвеловна**

к.ф.–м.н., с.н.с.,

Волгоградский государственный университет,

Россия, г. Волгоград

Запороцкова Ирина Владимировна

д.ф.–м.н., профессор, директор ИПТ,

Волгоградский государственный университет,

Россия, г. Волгоград

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: lusniak–e@yandex.ru

*Lusine Elbakyan **

PhD, Senior Researcher,

Volgograd State University

Volgograd, Russia

Irina Zaporotskova

DSc(Phys.–Math.), Professor, Director of IPT,

Volgograd State University

Volgograd, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: lusniak–e@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены результаты теоретических исследований особенностей строения и свойств полимерного нанокompозита, допированного углеродными нанотрубками (УНТ) с использованием современных методов квантовой химии. Представлены результаты экспериментальных исследований выявления зависимости механических и прочностных характеристик композитов на основе полиметилметакрилата, полибутилметакрилата и полипропилена от процентного содержания УНТ, а также представлены рекомендации для дальнейшего использования новых материалов на основе полученных данных.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; композитные материалы; полиметилметакрилат; полибутилметакрилат; полипропилен; адсорбционное взаимодействие; прочность.

Полимерные нанокompозиты все чаще используются в качестве покрытий, упаковки, фильтрационных и конструкционных материалов в энергетике, аэрокосмической и автомобильной промышленности. В связи с этим возникает необходимость усовершенствования их физико–химических, эксплуатационных, электропроводящих и других характеристик. Имеется множество публикаций, посвященных исследованию таких материалов [1 – 2]. Несмотря на

довольно большое число работ, посвященных изучению структуры и свойств наноструктурированных композитов, круг задач, которые необходимо решить, еще очень широк, так как объекты, которые могут быть отнесены к нанокомпозитам, чрезвычайно разнообразны и многочисленны. В качестве такого наполнителя предложено использование углеродных нанотрубок, обладающих комплексом уникальных свойств (сорбционных, прочностных и т.д.). Созданные полимерные нанокомпозитные материалы на основе УНТ позволят объединить преимущества полимерного материала и уникальные прочностные свойства УНТ, а полученные композиционные материалы будут отличаться низким весом, дешевизной, простотой производства и хранения.

На сегодняшний день создание научных основ конкурентноспособных методов получения и контроля новых композиционных материалов со стабилизированными в них нанотрубками является одной из актуальнейших проблем наноматериаловедения, что в представленной работе решается с применением квантово–химического метода расчета.

Таким образом, задачи научного исследования заключаются в следующем: исследование механизмов образования и физико–химических свойств композитных структур на основе полимерных материалов, путем выполнения компьютерного моделирования взаимодействия молекул полимера (ПП, ПММА, ПБМА) с УНТ для оптимизации структуры наносистем.

Получены результаты теоретических исследований адсорбционной активности ПММА, ПБМА, ПП в отношении УНТ типа (6,0), (7,1), (6,6), используемых для модификации мономера и создания нового композиционного полимерного материала. Выбор таких УНТ обусловлен тем, что они относятся к разным типам хиральности и, как следствие, имеют различные физические свойства. Исследования выполнены с использованием гибридного метода приближения – метода V3LYP с применением валентно–расщепленного базисного набора типа 3–21G. В результате выполненных расчетов были получены значения энергии систем на каждом шаге, позволившие построить кривые зависимости энергии взаимодействия от расстояния между выбранным полимером и УНТ. Установлено, что каждая кривая имеет минимум, соответствующий взаимодействию на определенных расстояниях. Энергия адсорбции вычислялась

как разность полных энергий адсорбционного комплекса ($E_{\text{Ад.К.}}$) и суммы энергий невзаимодействующих УНТ ($E_{\text{УНТ}}$) и исследуемого полимера ($E_{\text{М-ЛЫ}}$):

$$\Delta E_a = E_{\text{Ад.К.}} - (E_{\text{УНТ}} + E_{\text{М-ЛЫ}})$$

Значения ΔE_a во всех рассматриваемых случаях обнаружили факт физического взаимодействия (адсорбции) ПП, ПММА, ПБМА с кластером УНТ. В табл. 1 представлены обобщенные результаты расчетов взаимодействия рассматриваемых полимерных материалов, состоящих из нескольких структурных единиц с углеродными нанотрубками.

Таблица 1. Обобщенные характеристики взаимодействия ПП, ММА, БМА с УНТ различных типов, хиральности и диаметра: r – расстояние адсорбции, $E_{\text{ад}}$ – энергия адсорбции.

ПОЛИМЕР	УНТ		результаты квантово–химических расчетов	
	<i>тип</i>	<i>D, Å</i>	<i>R_{ад}, Å</i>	<i>E_{ад}, эВ</i>
полипропилен	(6,0)	4,70	3,1	–0,15
	(6,6)	8,14	3,3	–0,38
	(7,1)	5,91	3,1	–0,19
полиметилметакрилат	(6,0)	4,70	2,9	–0,28
	(6,6)	8,14	2,9	–0,12
	(7,1)	5,91	2,7	–0,13
полибутилметакрилат	(6,0)	4,70	2,9	–0,10
	(6,6)	8,14	2,9	–0,10
	(7,1)	5,91	2,9	–0,18

Таким образом, установленный факт взаимодействия ПП, ПММА, ПБМА с поверхностью однослойных углеродных нанотрубок объясняет механизм создания композитного полимерного материала на основе полипропилена, полиметилметакрилата и полибутилметакрилата, армированного нанотрубками, приводящем к созданию стабильных комплексов.

Исследованы полимерные материалы двух видов:

– порошкообразный полимер, процесс полимеризации которого происходит добавлением суспензионной жидкости без дополнительных условий (при комнатной температуре) – *полиметилметакрилат, полибутилметакрилат*;

– гранулированный полимер, процесс полимеризации которого происходит при высоких температурах – *полипропилен*.

Разработана уникальная модель устройства, позволяющего наилучшим образом добиться максимально равномерного диспергирования УНТ в полимерной матрице. Заявленная технология, в зависимости от вида используемого полимерного материала, различна и подробно описаны в работах [3, 5].

Получены результаты экспериментальных исследований наиболее значимых физико–механических характеристик образцов полимерных композитных материалов на основе ПП, ПММА, ПБМА, армированных УНТ [3–6]:

– испытание на твердость по методу Роквелла с помощью твердомера ТКСМ–14 (при условной нагрузке HRC45 кгс/мм²);

– предельно допустимая нагрузка / разрушающая нагрузка (с использованием универсальной испытательной машины РЭМ–50–1).

Таким образом, введение УНТ в объем полимерной матрицы обеспечивает существенное улучшение эксплуатационных свойств полимерного материала без критического ухудшения его цветовой характеристики.

Список используемых источников

1. Microstructure and electrical conductivity of CNTs/PMMA nanocomposite foams foaming. by supercritical carbon dioxide / H. Yuan, Y. Xiong, G. Luo, M. Li, Q. Shen, L. Zhang // Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition, 2016, Vol. 31, no. 2, pp. 481–486.

2. Effect of physicochemical properties of analyte on the selectivity of polymethylmethacrylate: Carbon. nanotube based composite sensor for detection of volatile organic compounds / A. Kaur, I. Singh, A. Kumar, P.K. Rao, P.K. Bhatnagar // Materials Science in Semiconductor Processing, 2016, Vol. 41, pp. 26–31

3. Obtaining new dental materials reinforced with carbon nanotubes / I.V. Zaporotskova, L.S. Elbakyan // Journal of nano– and electronic physics, 2014, Vol. 6, no. 3, pp. 03008–1–03008–3.

4. Новые композитные полимеры для стоматологии: получение и свойства / Л.С. Элбакян, И.В. Запороцкова // Известия Юго–Западного государ-

ственного университета. Серия: Техника и технологии. К., 2015. № 1, Т. 14. 96–107 с.

5. Получение новых композиционных полимерных материалов на основе полипропилена допированием углеродными нанотрубками / Л.С. Элбакян, И.В. Запороцкова // Сборник научной конференции РАУ (серия: физико–математические и естественные науки) Ереван, Издательство РАУ 2020.

6. The mechanism of getting new composite polymer materials with improved hardness properties / Л.С. Элбакян, И.В. Запороцкова, Д.Э. Вилькеева // International multiconference on industrial engineering and modern technologies «FarEastCon–2020») Владивосток, 2021.

THE THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDIES OF POLYMER COMPOSITES MATERIALS BASED ON POLYMETHYLMETHACRYLATE, POLYBUTYLMETHACRYLATE, POLY–PROPYLENE AND CARBON NANOTUBES.

ABSTRACT

The results of theoretical studies of the structural features and properties of a polymer nanocomposite doped with carbon nano–tubes (CNTs) using modern methods of quantum chemistry are considered. The results of experimental studies to identify the dependence of the mechanical and strength characteristics of composites based on polymethylmethacrylate, polybutylmethacrylate and polypropylene on the percentage content of CNTs are presented, as well as recommendations for further use of new materials based on the data obtained.

Keywords: carbon nanotubes; composite materials; polymethylmethacrylate; polybutylmethacrylate; polypropylene; adsorption interaction; strength.

OPTIMIZING MECHANICAL PROPERTIES OF LIGHTWEIGHT FOAM CONCRETE BY INCORPORATING ULTRA SMALL CONTENT OF CNTS AND IRAQI METAKAOLIN

Слдоэян Рами Джозеф *

*к.т.н., преподаватель
Технологический университет,
кафедра прикладных наук,
Багдад, Ирак*

Буракова Ирина Владимировна

*к.т.н., доцент,
Тамбовский государственный
технический университет,
Россия, Тамбов*

Аль-Джарах Руаа

*к.т.н., главный инженер,
Христианский фонд
Департамента Правительства,
Багдад, Ирак*

Бураков Александр Евгеньевич

*к.т.н., доцент,
Тамбовский государственный
технический университет,
Россия, Тамбов*

Кадхим Рукая

*Магистр,
Технологический университет,
кафедра прикладных наук,
Багдад, Ирак*

Ткачев Алексей Григорьевич

*д.т.н., профессор, зав.кафедрой,
Тамбовский государственный
технический университет
Россия, Тамбов*

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

Rami Sldozian *

*PhD, lecturer
University of Technology,
Applied Science Dep.
Baghdad, Iraq*

Irina Burakova

*PhD, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov*

Ruaa Al jarah

*PhD, Chief Engineer,
The Christian Endowment divan
Baghdad, Iraq*

Alexander Burakov

*PhD, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov*

Ruqaya Kadhim

*M.Sc.,
University of Technology,
Applied Science Dep.
Baghdad, Iraq*

Alexey Tkachev

*D.Sc.(Eng.), Professor, Head of the
Department,
Tambov State Technical University,
Russia, Tambov*

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

ABSTRACT

This research aims to study the effect of incorporating a small percentage of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as reinforcing agents in cement-based composites containing Metakaolin powder. MWCNTs powder was dispersed in polyvinyl pyrrolidone (PVP) for dispersion. Five different weight additives of carbon nanotubes (0.0004, 0.0006, 0.0008, 0.001, 0.0012 %) were introduced into the foam

concrete mixture and five different weight additives of Metakaolin powder were added in alternate proportions (1, 3, 6, 12, 24 %) ratio to the weight of the cement. The incorporation of Metakaolin powder contributed to increasing the strength of concrete with carbon nanotubes that increased the hydration of the mixture, which tend to an increase in the formation of C–S–H bonds, which strengthen the structural structure of the cement matrix.

Keywords: lightweight concrete; foam concrete; metakaolin; polyvinylpyrrolidone; carbon nanotubes.

Foam concrete (FC) is a viable solution created by incorporating gas into a mineral matrix. FC find extensive application in areas characterized by cold climates due to their notable resistance to freeze–thaw cycles. The production of FCs employs three primary methods: gas–foaming, pre–foaming, and mix–foaming. The widely utilized variant of FC is autoclaved aerated concrete, which consists of a mixture comprising silica sand, Ordinary Portland Cement (OPC), lime, water, and a minor quantity of foaming agent such as aluminium powder (gas–foaming method) [1].

Metakaolin (MK), produced through the calcination of kaolin minerals, possesses the capacity to substitute silica powder. It was employed to improve the strength of lightweight concrete (LWC), which exhibits low strength (approximately 17 MPa). The impact of MK on flexural, compressive and tensile strengths was examined through various experiments by replacing cement with various MK ratios (5, 10, 15, and 20 %). A reference sample without MK was prepared for comparative purposes. Compressive, tensile, and flexural strengths were evaluated at age 28–day for all concrete mixes. The findings indicated significant enhancements in the strength of lightweight porcelinate concrete with the incorporation of metakaolin, particularly when using a 15 % replacement ratio [2].

The principal aim of this research is to investigate the actual outcomes or influence of multi–walled carbon nanotubes (MWCNTs) on the characteristics of foam concrete when they are dispersed with the aid of polyvinylpyrrolidone. Furthermore,

the research aims to assess the magnitude of the impact of dispersants on concrete properties. Additionally, the study will explore the effect of Iraqi metakaolin powder on the structure properties of foam concrete in the presence of carbon nanotubes.

Table 1. Mix preparations.

Mix No.	Cement	Sand	Foam (g)	MK%**	***CNTs (%)
Mix 0	1:1		6	0	0
Mix 1				1	
Mix 2				3	
Mix 3				6	
Mix 4				12	
Mix 5				24	
The best ratio of MK					
C1	1:1		6	12	0.0004
C2					0.0006
C3					0.0008
C4					0.001
C5					0.0012

* W/C=0.4

** From the weight of cement (replacement).

*** From the weight of cement.

Metakaolin was introduced into the concrete mixture at varying ratios (1, 3, 6, 12, and 24 %) relative to the weight of cement. As show in figure 1 and 3 the optimal outcome was observed at a metakaolin proportion of 12 %, attributed to the occurrence of a pozzolanic reaction between metakaolin and calcium hydroxide present in the cement upon hydration [3]. However, when the percentage was increased to 24 %, the metakaolin content in the concrete mixture became significantly higher, potentially leading to its segregation and acting as a separator between the cement particles [4]. The test outcomes for lightweight concrete containing a surfactant exhibited compressive strengths of 11.21, 14.35, 14.6, 18.8, 17.8, and 16.3 MPa as show in figure 2, corresponding to additives ratios of control, 0.0004, 0.0006, 0.0008, 0.001, and 0.0012 of MWCNTs and surfactant, respectively. It was observed that these results were lower than those obtained from samples without the surfactant, which yielded

compressive strengths of 11.21, 14.39, 14.7, 21.2, 17.9, and 16.69 MPa, with the same additives ratios of MWCNTs but without the surfactant. Hence, the inclusion of the surfactant led to a reduction in compressive strength by approximately 12.8 %. Similar effects were observed in the flexural strength tests. Were the maximum results was 3.3 MPa at 12 % MK as show in figure 3. Figure 4 present the samples with surfactants exhibited flexural strengths of 2.1, 3.1, 3.3, 4.7, 4.3, and 4 MPa, while the samples without surfactant demonstrated flexural strengths of 2.1, 3.3, 3.5, 5, 4.5, and 4.3 MPa, both with the same additives ratios of MWCNTs. Consequently, there was a decrease in flexural strength by approximately 12.2 %. Table 1 show the mix preparations.

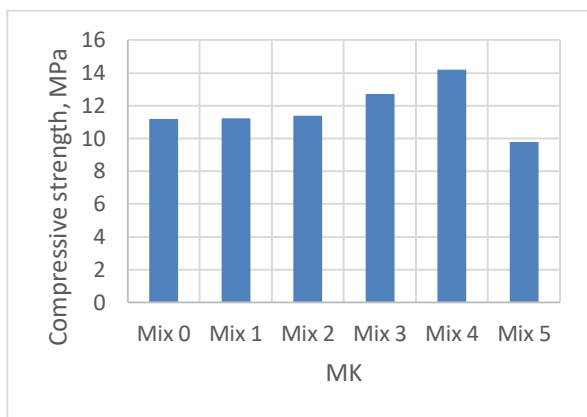


Fig. 1. Influence of the MK sample contain on the compressive strength

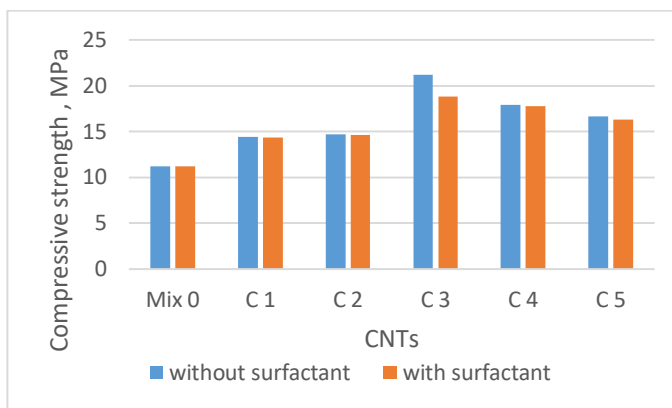


Fig. 2. Influence of the MWCNTs and MK sample contain on the compressive strength

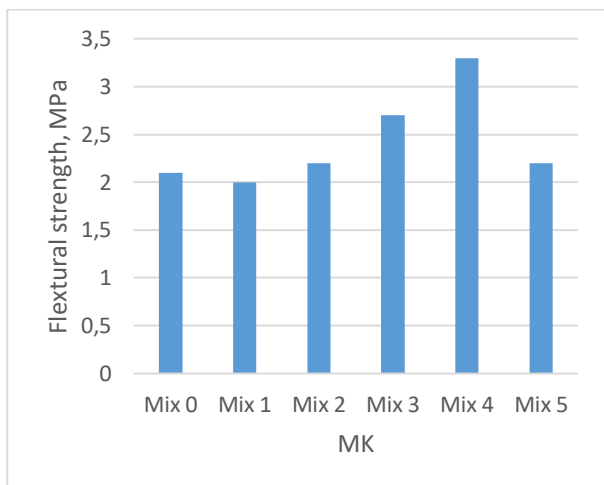


Fig. 3. Influence of the MK sample contain on the flexural strength

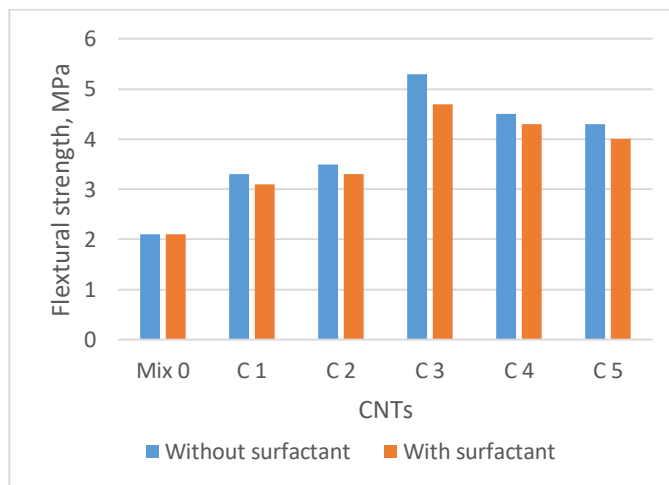


Fig. 4. Influence of the MWCNTs and MK sample contain on the flexural strength

The enhancement in mechanical properties of cement paste resulting from the incorporation of MWCNTs was significantly outweighed by the detrimental impact of surfactants. This phenomenon can be attributed to the absence of structures capable of effectively transmitting tensile loads at the interfaces between MWCNTs with the hydration [5]. As a result, the reinforcing efficiency of MWCNTs is limited to the load capacity that these interfaces can withstand before experiencing pullout, regardless of the flexural strength possessed by the nanotubes themselves.

The introduction of metakaolin as a substitute for 12 % of cement led to the attainment of enhanced strength and durability properties in the concrete mixes. This improvement can be attributed to the pore-filling characteristics of MK and its high silica content, which facilitate the generation of higher quantities of calcium silicate hydrate (CSH) and calcium alumina silicate hydrate (CASH) gels. The addition of MK demonstrates significant effectiveness in enhancing the strength and durability performance of concrete mixes up to the replacement level of 12 % MK with cement. However, beyond this replacement level, the effectiveness diminishes, and Mix4 represents the optimal balance.

References

1. Foam concrete: A state-of-the-art and state-of-the-practice review / Y. Fu, X. Wang, L. Wang, Y. Li // *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020, pp.1–25.
2. Effect of metakaolin on properties of lightweight porcelinate aggregate concrete / N.M. Fawzi, K.I. Aziz, S.M. Hama // *Journal of Engineering*, 2013, Vol. 19, no. 4, pp. 439–452.
3. Thermal treatment influence of metakaolin on the concrete properties / R.J. Sldozian, A.J. Hamad, M.J. Zayza, S.A. Zeidan // *Journal of Pharmaceutical Negative Results*, 2022, Vol. 13, pp. 1847–1855.
4. Use of E-waste in metakaolin blended cement concrete for sustainable construction / T. Selvaraj, T. Shanmugapriya, S.K. Kaliyavaradhan, K. Kakria, R.C. Malladi // *Sustainability*, 2022, Vol. 14, no. 24, 16661.
5. Carbon nanomaterials sourcebook: nanoparticles, nanocapsules, nanofibers, nanoporous structures, and nanocomposites / K.D. Sattler // *CRC Press*, 2016, Vol. 2, pp. 1–706.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НЕАВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СОСТАВОМ «ОКСИД ГРАФЕНА/ЛИГНОСУЛЬФОНАТ»

*Альджабуби Дхафер Зейд Мохаммед**

аспирант,

*ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет»*

Россия, г. Тамбов

Бураков Александр Евгеньевич

к.т.н., доцент,

ФГБОУ ВО ТГТУ,

Россия, г. Тамбов

Буракова Ирина Владимировна

к.т.н., доцент,

ФГБОУ ВО ТГТУ,

Россия, г. Тамбов

Ткачев Алексей Григорьевич

д.т.н., профессор,

ФГБОУ ВО ТГТУ

Россия, г. Тамбов

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: aldjabubi.dzm@mail.tstu.ru

*Dhafer Aljabubi**

Postgraduate Student

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Alexander Burakov

PhD, Assistant Professor,

TSTU,

Tambov, Russia

Irina Burakova

PhD, Assistant Professor,

TSTU,

Tambov, Russia

Alexey Tkachev

DSc(Eng.), Professor,

TSTU,

Tambov, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: aldjabubi.dzm@mail.tstu.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана комплексная модифицирующая добавка для неавтоклавного газобетона на основе оксида графена и лигносульфоната. Для полученных образцов газобетона была определена теплопроводность. Установлено, что модифицирование комплексной добавкой позволяет добиться существенного снижения теплопроводности – в 1,5 раза по сравнению с контрольным образцом без добавок.

Ключевые слова: неавтоклавный газобетон; модифицирующая добавка; оксид графена; лигносульфонат; теплопроводность.

В связи с ростом требований к экологичности и стратегиям устойчивого развития необходимы эффективные решения для повышения энергоэффективности и сокращения выбросов углекислого газа при строительстве. Затраты на отопление или охлаждение помещений в зданиях являются основной частью

эксплуатационных расходов в течение жизненного цикла здания, а также одним из основных источников выбросов углекислого газа. Следовательно, строительные материалы с высокими теплоизоляционными свойствами являются востребованными при проектировании и строительстве зданий и сооружений.

Газобетон (ГБ) – легкий пористый материал, получаемый путем введения вспенивающих веществ в раствор, смешанный с вяжущими, дополнительным цементирующим материалом, мелкодисперсным заполнителем, добавками и водой. Благодаря небольшой объемной плотности, хорошим теплоизоляционным и огнестойким свойствам ГБ вызвал широкий интерес как энергоэффективный и теплоизоляционный материал. В зависимости от способа производства газобетон можно разделить на автоклавный газобетон (АГБ) и неавтоклавный газобетон (НАГБ). Производство НАГБ, в отличие от АГБ, не требует среды насыщенного пара под давлением, что является дорогостоящим и весьма энергозатратным, поэтому для многих применений НАГБ предпочтителен.

В настоящей работе авторами предложено для производства теплоизоляционного газобетона неавтоклавного твердения использовать технологию с применением высокотехнологичного наноструктурного материала. В качестве модификатора цементной матрицы неавтоклавного газобетона предложена комплексная добавка на основе суспензии оксида графена и пластифицирующего вяжущего – лигносульфоната. Наномодифицирующая добавка вводилась на стадии смешения исходных компонентов бетонной смеси. Добавка ОГ приводит к структурированию матрицы с изменением морфологии новообразований – образуются переплетенные кристаллы тоберморита пластинчатой формы. При введении комплексной графеновой добавки ОГ/ЛС отмечается существенное изменение морфологии кристаллизующихся новообразований. Согласно СЭМ–изображениям цементная матрица представлена волокнами геля С–S–Н и гидросиликатов кальция преимущественно в виде тоберморита в форме «flowers», которые покрывают поверхность межпоровых перегородок газобетона (рис. 1).

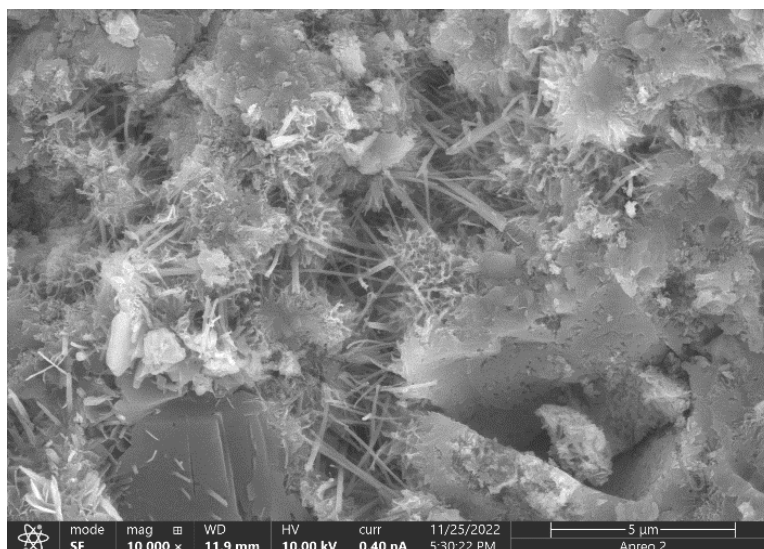


Рис. 1. Морфология продуктов гидратации цементной матрицы образцов с добавкой ОГ/ЛС.

Кроме этого, предположительно, введение добавки позволяет стабилизировать процесс структурообразования газобетона, в результате чего существенно снижается плотность материала, способствует устранению осадки массива в период набора его пластической прочности, стабилизации реологических характеристик газобетона.

Для приготовления смесей неавтоклавногазобетона были использованы следующие сырьевые компоненты: портландцемент М500 (Paladium, г. Жуковский, Россия), песок сухой ГОСТ 8736–2014, строительная гашеная карбонатно–известковая мука (ООО «СтройКомплект», г. Воронеж, Россия), алюминиевая пудра, водопроводная вода (соотношение вода/цемент составляло 0,4).

Для определения влияния модифицирующей добавки на теплопроводность образцов НАГБ проводились испытания по методике, представленной в ГОСТ 7076–99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. Для проведения испытаний были изготовлены бетонные пластины размером 10*10*100 мм.

Результаты проведенных испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние модифицирующей добавки ОГ/ЛС на теплопроводность образцов НАГБ.

Образец	Теплопроводность (Вт/м*К)
НАГБ	0,129
НАГБ+ЛС	0,114
НАГБ+ОГ+ЛС	0,092

Таким образом, установлено, что модифицирование образцов газобетона неавтоклавного твердения позволяет добиться существенного снижения теплопроводности в 1,5 раза по сравнению с контрольным образцом без добавок.

**STUDY OF THE THERMAL CONDUCTIVITY
OF NON–AUTOCLAVE AERED CONCRETE MODIFIED WITH
THE COMPOSITION “GRAPHENE OXIDE/LIGNOSULFONATE”**

ABSTRACT

A complex modifying additive for non–autoclaved aerated concrete based on graphene oxide and lignosulfonate were developed. The thermal conductivity was determined for the obtained aerated concrete samples. It has been established that modification with a complex additive makes it possible to achieve a significant reduction in thermal conductivity – 1.5 times compared to the control sample without additives.

Keywords: non–autoclaved aerated concrete; modifying additive; graphene oxide; lignosulfonate; thermal conductivity.

УГОЛЬ ИЗ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ: ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

Архипова Екатерина Анатольевна*

к.х.н., с.н.с.,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Новоторцев Роман Юрьевич

н.с.,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Иванов Антон Сергеевич

к.х.н., с.н.с.,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Маслаков Константин Игоревич

к.х.н., с.н.с.,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Савилов Сергей Вячеславович

д.х.н., в.н.с.,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

**Автор–корреспондент (участник):
E–mail: ekaterina.a.arkhipova@gmail.com*

Ekaterina Arkhipova*

PhD, Senior Researcher,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Roman Novotortsev

Researcher,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Anton Ivanov

PhD, Senior Researcher,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Konstantin Maslakov

PhD, Senior Researcher,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Sergey Savilov

DSc(Chem.), Leading Researcher

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:
E–mail: ekaterina.a.arkhipova@gmail.com*

АННОТАЦИЯ

С использованием раствора азотной кислоты проведена поверхностная модификация угля, полученного из золы рисовой шелухи. Методами РФЭС, СЭМ, низкотемпературной азотной порометрии изучено влияние условий окислительной обработки на химический состав, морфологию и пористые характеристики материала. Показано, что увеличение длительности функционализации приводит к росту общего содержания кислородных групп, наибольшая доля которых достигает 18.9 ат. %.

Ключевые слова: уголь; обработка азотной кислотой; окисление; удельная площадь поверхности; функциональные группы.

Ежегодное производство риса превышает 700 миллионов тонн [1]. Однако рост объемов продукции сельского хозяйства неизбежно приводит к значи-

тельному увеличению его негативного воздействия на окружающую среду. В частности, в процессе переработки риса образуются многотоннажные отходы в виде шелухи и соломы, доля которых может достигать 60 масс. %. Одним из распространённых способов переработки отходов является их контролируемый пиролиз, в результате которого получается горючий газ, пригодный для дальнейшего использования в виде электрической и тепловой энергии, а также зола. Как правило, полученную золу далее не перерабатывают, а утилизируют в специально созданных отвалах, что неизменно сопровождается финансовыми затратами, связанными с их обслуживанием, а также влечёт за собой существенные экологические проблемы. В связи с этим, переработка продуктов утилизации отходов сельскохозяйственного производства представляет собой важную задачу. Кроме того, зола является ценным источником для получения ряда компонентов: оксидов металлов, аморфного кремнезёма и углей. Последние весьма перспективны для использования в качестве электродных материалов в устройствах хранения и преобразования энергии [2] и в процессах адсорбции [3].

В данной работе проведена окислительная функционализация угля, полученного из золы рисовой шелухи (Краснодарский край) [2]. Обработку угля проводили при кипячении в растворе 20 масс. % азотной кислоты с последующей промывкой дистиллированной водой, фильтрацией и сушкой до постоянной массы при 120 °С. Отбор проб проводили каждые 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 360, 420, 480 минут с момента закипания.

Методом низкотемпературной азотной порометрии установлено, что в процессе обработки до 300 минут наблюдается медленное снижение удельной площади угля с 360 до 98 м²/г, в то время как дальнейшее повышение длительности окисления до 480 минут приводит к резкому снижению площади до 16 м²/г, что, вероятно, связано с деградацией материала за счет разрушения пористой структуры угля. При этом общий объём пор уменьшается с 0.26 до 0.04 см³/г.

Влияние длительности окислительной обработки на химический поверхностный состав углей изучено методом РФЭС. Установлено, что окисление приводит к резкому увеличению общего содержания кислородных групп с 8.5 до 18.8 ат. % (рис. 1). При этом основной вклад вносит кислород в виде $\text{O}=\text{C}$, $\text{O}-\text{C}$, $\text{O}=\text{C}-\text{O}$, $\text{O}-\text{C}$ групп.

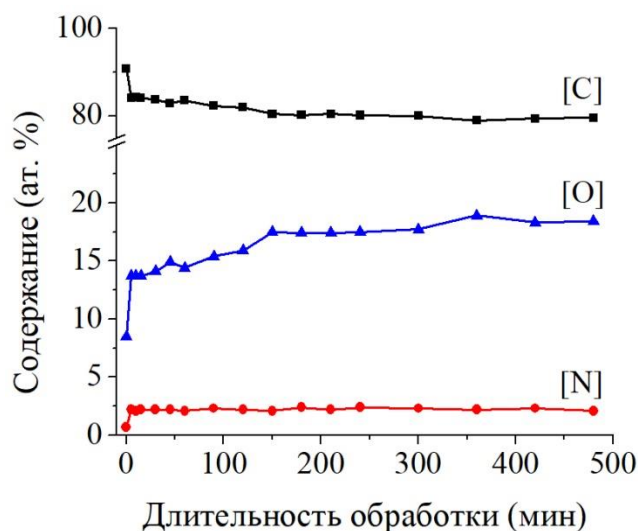


Рис. 1. Изменение общего содержания кислорода, углерода и азота в процессе окислительной обработки, рассчитанного по спектрам высокого разрешения РФЭС.

Список используемых источников

1. An overview of global rice production, supply, trade, and consumption / S. Muthayya, J.D. Sugimoto, S. Montgomery, G.F. Maberly // Ann. N. Y. Acad. Sci., 2014, Vol. 1324, pp. 7–14.
2. Rice husk-derived activated carbon electrode in redox-active electrolyte – new approach for enhancing supercapacitor performance / E.A. Arkhipova, R.Y. Novotortsev, A.S. Ivanov et al. // Journal of Energy Storage, 2022, Vol. 55, p. 105699.
3. M.B. Ahmed, M.A. H. Johir, J.L. Zhou, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, C. Richardson, M.A. Moni, M.R. Bryan / Journal of Cleaner Production, 2019, Vol. 225, pp. 405–413.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендия Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП–2828.2022.1)) и в рамках работ по теме государственного задания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ» (АААА–А21–121011990019–4) с использованием оборудования, приобретенного за счёт средств Программы развития Московского университета.

RICE HUSK–DERIVED CARBON: OXIDATIVE FUNCTIONALIZATION

ABSTRACT

Surface modification of carbon obtained from rice husk ash was carried out using a nitric acid solution. The influence of oxidative treatment conditions on the chemical composition, morphology and porous characteristics of the material was studied with XPS, SEM, and low–temperature nitrogen physisorption. It has been shown that an increase in the duration of functionalization led to an increase in the total content of oxygen groups up to 18.9 at. %.

Keywords: carbon; HNO₃ treatment; oxidation; surface area; functional groups.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКИ

Баннов Александр Георгиевич*
д.х.н., старший научный сотрудник,
Новосибирский государственный
технический университет,
Россия, г. Новосибирск
*Автор–корреспондент (участник):
E-mail: Bannov_a@mail.ru

Alexander G. Bannov*
D.Sc.(Chem.), Senior Researcher,
Novosibirsk State Technical University,
Novosibirsk, Russia
*Corresponding (participant) author:
E-mail: Bannov_a@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе рассмотрены вопросы применения углеродных наноматериалов (УНМ) для газовой сенсорики. Особенность использования УНМ обусловлена возможностью их работы при комнатной температуре, что значительно отличает их от полупроводниковых сенсоров, температура слоев которых при работе составляет 250–400 °С. Структура, дефектность и текстурные характеристики УНМ в значительной степени влияют на характеристики газовых сенсоров, такие как относительная чувствительность, время отклика и время восстановления.

Ключевые слова: сенсоры; углеродные наноматериалы; модификация; композиты.

Обнаружение опасных газов в химической промышленности, медицине и защите окружающей среды является значительной проблемой. Это обусловлено тем, что их воздействие даже при низких концентрациях может вызвать серьезные заболевания, включая летальный исход. Одним из таких газов является диоксид азота (NO₂). Этот газ опасен тем, что провоцирует развитие бронхита и воспаления легких. Поэтому проблема разработки эффективного метода детектирования опасных и токсичных газов в воздухе является важной и может решаться за счет использования газовых сенсоров.

Как правило, традиционные газовые сенсоры – это полупроводниковые датчики на основе оксидов металлов, которые работают при высоких температурах (200–350 °С), что требует значительных затрат энергии. Поэтому создание сенсоров, работающих при комнатной температуре, является ключевой задачей для разработки мобильных устройств анализа газов, присутствующих в воздухе рабочих зон и в окружающей среде. Вышеперечисленные проблемы можно решить с помощью разработки новых активных материалов на базе графена, графеноподобных материалов, углеродных нанотрубок и композитов на их основе.

Первые работы по определению диоксида азота были проведены на многостенных углеродных нанотрубках (МУНТ) и углеродных нановолокнах (УНВ). Поскольку МУНТ являются сравнительно труднофункционализируемым материалом, то применение последних в детекции диоксида азота не показало ожидаемого результата. В то же время использование ряда нестандартных типов обработки позволило значительно повысить относительную чувствительность сенсоров. Характерным примером является термическая обработка материала без доступа воздуха при температуре 2200 °С (рис. 1).

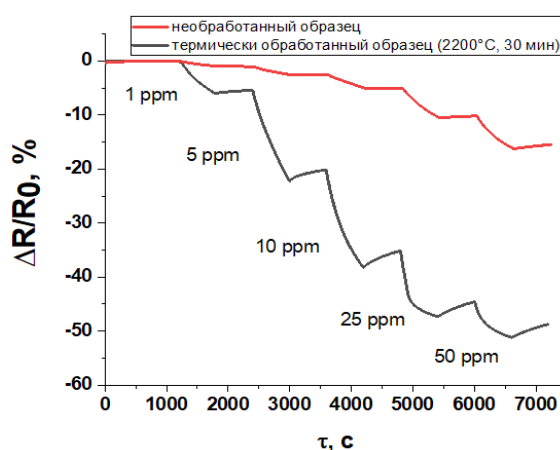


Рис. 1. Кривые относительной чувствительности газовых сенсоров на базе гранулированного нановолокнистого углеродного материала (NO₂, 25±1 °С, относительная влажность воздуха – 1,5 %).

Для повышения сенсорных характеристик также использовалась обработка рядом полимеров (полиамид 6, полианилин и другие); создание композитов с халькогенидами переходных металлов (MoS_2 , WS_2).

Была показана высокая перспективность использования проводящих полимеров и халькогенидов переходных металлов для повышения отклика газовых сенсоров по отношению не только к NO_2 , но и к другим газам, например к NH_3 . Так, было достигнуто повышение отклика по отношению к диоксиду азота в диапазоне 5–50 ppm на 5–10 %. Все сенсоры показывают высокую относительную чувствительность уже при комнатной температуре и ее повышение, как правило, приводит к падению $\Delta R/R_0$ материалов. Аналогичный эффект был обнаружен при влиянии относительной влажности воздуха. Большинство сенсоров показывает снижение относительной чувствительности по отношению к диоксиду азота на 5–20 % с ростом относительной влажности воздуха. Исключением являются композиты УНВ/МУНТ и индивидуальные углеродные материалы (УНВ, полученные при давлениях выше атмосферного), которые показывают повышение отклика при росте влажности воздуха (в зарубежной литературе часто употребляют термин “humidity enhanced response”).

Основным результатом проведенной работы стала разработка газовых сенсоров на базе различных типов УНМ. Была показана эффективность их применения в газовой сенсорике, как в виде индивидуальных углеродных материалов, так и композитов на их основе.

Исследование выполнено в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (FSUN–2023–0008).

CARBON NANOMATERIALS AND CARBON-BASED COMPOSITES FOR GAS SENSORS

ABSTRACT

In this paper, the issues of using carbon nanomaterials (CNMs) for gas sensors are considered. The peculiarity of the use of CNMs is due to the ability to operate at room temperature, which significantly distinguishes them from semiconductor sensors, the temperature of the layers of which during operation is 250–400 °C. The structure, defectiveness, and textural characteristics of CNMs largely affect the characteristics of gas sensors, such as relative sensitivity, response time, and recovery time.

Keywords: sensors; carbon nanomaterials; modification; composites.

ГРАФЕН, УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА КАК МОДИФИКАТОРЫ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бейлина Наталья Юрьевна
д.т.н., профессор,
РТУ МИРЭА
Россия, г. Москва
E-mail: beilinan@mail.ru

Natalia Beilina
DSc(Eng.), Professor,
RTU MIREA
Moscow, Russia
E-mail: beilinan@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Обобщены результаты работ с наноуглеродными добавками, модифицирующими пеко–углеродные композиции и материалы на их основе. Рассмотрены состояние и перспективы использования наноструктур для улучшения прочностных и теплофизических характеристик.

Ключевые слова: углеродные материалы, пек каменноугольный; углеродные нанотрубки; графен, оксид графена, углерод–углеродный композит, композиционные покрытия.

Углеродные конструкционные, композиционные и функциональные материалы широко применяют в различных отраслях техники: металлургии, атомной энергетике, электронике, авиационной и химической промышленности. Многие искусственные материалы на основе углерода производят из пеко–углеродных композиций, состоящих из пековой матрицы (связующего) и углеродного наполнителя (специального кокса, природного графита, углеродного волокна). В настоящее время постоянно возрастающая потребность в углеродных материалах и сырья для их производства не обеспечена коксами и пеками надлежащего качества, в то время как требования потребителей к прочности и теплофизическим характеристикам углеродных материалов постоянно растут.

Многолетние исследования ученых, работающих в области разработки углеродных композиционных материалов, показали значительные улучшения эксплуатационных характеристик углеродных конструкционных и функцио-

нальных материалов при использовании в сырьевых рецептурах незначительных концентраций наноструктурных добавок.

Из исследованных нанодисперсных продуктов установленным эффектом модификации с улучшением свойств углеродных материалов обладали нанодисперсный глобулярный углерод (GNC), углеродные нановолокна и нанотрубки (УНТ), с различным количеством углеродных слоев, фуллерены, оксид графена. Объектами модификации в течение последних 10–15 лет являлись углеродные волокна, нефтяные и пековые коксы, каменноугольные пеки, сырье для различных композиционных материалов.

Большое значение в настоящее время имеет модифицирование связующего (каменноугольного пека) для композиционных материалов на основе коксовых и волокнистых наполнителей. Показано, что для всех проб модифицированных пеков характерно повышение температуры размягчения и снижение величины выхода летучих веществ, повышение спекающих характеристик, по сравнению с аналогичными показателями для чистого пека, независимо от способа введения наноуглеродных добавок [1].

Способ же введения модифицирующей добавки, не имеющий особого значения в лабораторных условиях, требует разработки и отработки режимов в условиях производственной пекоподготовки. Из всех предложенных разработчиками способов: введение модификатора в расплав, введение препаратов модификатора в растворителе, сухое смешивание с последующим заплавлением, наиболее удобным и действенным можно считать сухое смешивание дозированного количества модификатора с порошком пека в электростатическом поле с использованием инертного газа для создания псевдо–ожигенного слоя. Затем полученную смесь с распределенным равномерно модификатором заправляет при необходимости длительного хранения, или используют в производстве при сухом дозировании компонентов. Такой способ позволяет увеличить выход коксового остатка из пека до 3% абс., не ухудшая реологию расплавов пека (вязкость, текучесть, смачивающая способность существенно не изменяются).

При использовании модифицированного связующего в смесях с углеродным волокном, пористым коксом–наполнителем, модификатор благодаря высокой удельной поверхности в процессе карбонизации взаимодействует с выделяющимися продуктами карбонизации, «работая» на увеличение выхода кокса связующего, спекаемость с наполнителем, снижение пористости и улучшение тепло–и электропроводимости [2].

Еще одним примером удачного применения углеродных нанотрубок является их введение в композицию связующего с углеродным наполнителем. Как правило для коксового или графитового наполнителя эта процедура осуществляется совместным интенсивным размолотом. При последующей обработке взаимодействие в пекоуглеродных композициях улучшается с увеличением критерия спекаемости, изменением структуры кокса связующего, образованием более изотропной, усадочной матрицы с меньшей пористостью и меньшей склонностью к трещинообразованию [3].

Применение графеновых структур в составе УКМ на основе коксопечевых композиций имеет более короткую историю и до настоящего времени эти исследования еще нельзя считать завершенными даже в лабораторных условиях. Возможно, это связано с тем, что большинству технологов известно, что введение природного графита в коксопечевую композицию увеличивает электропроводность и теплопроводность конструкционного и функционального материала, но существенно (примерно на 20–25 %) снижает его прочностные характеристики. Однако модификация в лабораторных условиях оксидом графена пекового связующего показала увеличение выхода кокса из пека, повышение прочности и плотности коксового остатка и перспективность упрочнения готового графитированного материала с применением такой добавки.

Известен также положительный эффект добавления в состав композиционных электрохимических (КЭП) и гальванических покрытий (ГП) углеродных нанотрубок, оксида графена, а также фуллереновой сажи. Исследователями отмечены влияние введения наноуглеродных составляющих при цинковании,

оловянировании, хромировании металлов на изменение структуры покрытий, повышение их стойкости в агрессивных средах, а также устойчивости к механическим воздействиям [4].

Таблица 1. Результаты применения модификаторов при получении углеродных материалов.

<i>Модификаторы</i>	<i>Объект модификации</i>	<i>Эффект модификации</i>
УНТ, МНТ, Таунит–М	Пек, кокс, композиция	Повышение спекаемости, плотности и прочности пекового кокса
НДУ, фуллерены	Углеродное волокно и композиция на его основе	Улучшение структуры кокса и волокна
УНТ, фуллерены, оксид графена	Пек, КЭП, ГП	Улучшение структуры покрытия, стойкости к коррозии и механическому воздействию

Таким образом целесообразность применения различных наноструктурных объектов в качестве модификаторов УКМ для улучшения их физико–механических и теплофизических показателей достоверно доказана рядом исследователей и свидетельствует о перспективности их применения в промышленных условиях.

«Ассоциация разработчиков, производителей и потребителей материалов на основе углерода», созданная на базе АО «НИИГрафит» и заводов–производителей углеродной продукции под управлением компании ООО «Элб» в рамках своего научно–технического экспертного совета неоднократно рассматривала проекты производителей и потребителей углеродной продукции с применением наноструктурных продуктов. В том числе, проектов, включенных в различные продуктовые направления дорожной карты развития в Российской

Федерации высокотехнологичной области «Технологии новых материалов и веществ». Ассоциация уделяет большое внимание кооперации в рамках проектов разработчиков нанопродуктов различной структуры и свойств, и потребителей, применяющих их как в качестве модифицирующих добавок, так и в виде компонентов современных композитов функционального назначения (электропроводящих красок и пленок, интерфейсов, суперконденсаторов, покрытий различного назначения и др.).

С целью стандартизации и популяризации разработанных материалов в ближайшее время запланировано создание банка промышленных и опытных образцов углеродных материалов для проведения их тестирования и последующего скрининга свойств потенциальными потребителями.

Список используемых источников

1. Влияние способа введения наноструктурирующей добавки на свойства каменноугольного пека / А.В. Насибулин, А.В. Петров, Н.Ю. Бейлина, Г.С. Догадин // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX. – № 7.
2. Влияние модификации пека на плотность углерод–углеродных композиционных материалов / А.В. Насибулин, Е.А. Антипов, Н.Ю. Бейлина, Г.С. Догадин, Н.А. Макаров // Новые огнеупоры. – 2017. – №1. – С. 63–66.
3. Испытания модифицированного каменноугольного пека при изготовлении искусственных графитов и объемноармированных углерод–углеродных композитов / А.В. Насибулин, Н.Ю. Бейлина, А.В. Петров // В сб.: Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение. Материалы II Международной научно–практической конференции. – 2017. – С. 71–74.
4. Оптимизация режима окисления природного графита / Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина, И.И. Братков, Н.Н. Смирнов, Н.Ю. Бейлина, Е.П. Маянов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – №5. – С. 11–13.

GRAPHENE, CARBON NANOTUBES AND NANOFIBERS AS MODIFIERS OF THE PROPERTIES OF STRUCTURAL CARBON MATERIALS

ABSTRACT

The results of work with nanocarbon additives modifying pecco–carbon compositions and materials based on them are summarized. The state and prospects of using nanostructures to improve strength and thermophysical characteristics are considered.

Keywords: carbon materials, coal pitch; carbon nanotubes; graphene, graphene oxide, carbon–carbon composite, composite coatings.

ПРЕДЕЛЬНО КОРОТКИЕ ОПТИЧЕСКИЕ ИМПУЛЬСЫ В ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ ПОЛИМЕРА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Белибихин Сергей Викторович*

аспирант,

ФГАОУ ВО «ВолГУ»,

Россия, г. Волгоград

Конобеева Наталья Николаевна

д.ф.–м.н., профессор,

научный руководитель

ФГАОУ ВО «ВолГУ»,

Россия, г. Волгоград

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: yana_nn@volsu.ru

Sergey Belibikhin*

graduate student,

Volgograd State University,

Russia, Volgograd

Natalia Konobeeva

D.Sc.(Phys.–Math.), Professor,

Research Supervisor,

Volgograd State University,

Russia, Volgograd

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: yana_nn@volsu.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе исследуется динамика электромагнитного излучения в тонкой полимерной пленке, содержащей углеродные нанотрубки. Уравнения Максвелла дополнены слагаемым, учитывающим нахождение в среде полимеров. Обнаружена зависимость пространственно–энергетических характеристик оптического импульса от концентрации полимера.

Ключевые слова: полимерная пленка; углеродные нанотрубки; электромагнитный импульс.

Распространение многомерных локализованных структур в оптических и волноводных средах представляет большой интерес для исследователей с точки зрения как фундаментальной, так и прикладной науки [1]. Первая работа по распространению предельно коротких импульсов в среде с углеродными нанотрубками (УНТ) [2] была опубликована в 2006 [3] и с тех пор количество публикаций по данной тематике неуклонно растет. Обнаружено много интересных закономерностей и эффектов, в том числе стабилизирующие свойства нанотрубок, выявлено влияние внешних электрического и магнитного полей, а также акустического поля. Проанализирована зависимость характеристик импульса от свойств самой среды, в том числе оптически анизотропной [4].

В настоящей работе изучается эволюция предельно короткого оптического импульса при его рассеянии на тонкой пленке, представляющей собой композит полимера с УНТ [5]. Это является достаточно важным и перспективным с практической точки зрения, поскольку в случае тонких пленок возникает ряд новых эффектов. Мы используем ранее разработанную модель [6], которая должна быть модифицирована для учета содержания в среде полимеров.

Форма импульса для разных типов пленок представлена на рис. 1.

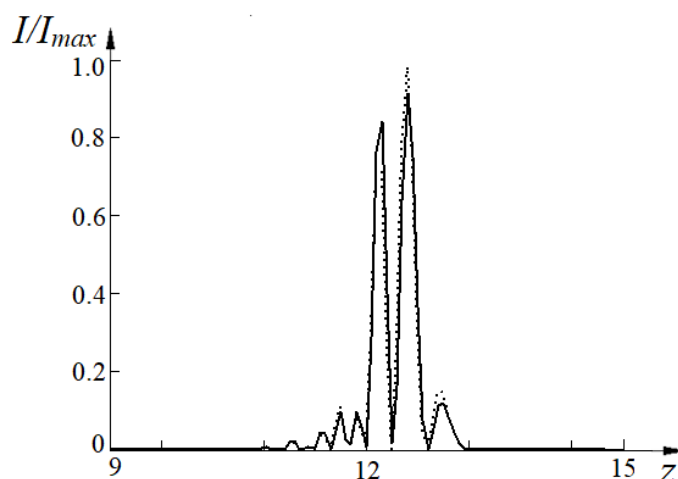


Рис. 1. Зависимость интенсивности электрического поля импульса от координаты z : сплошная кривая – тонкая пленка УНТ; точечная кривая – тонкая пленка полимера с УНТ. I_{max} – максимум интенсивности поля.

В результате проведенного исследования показана возможность управлять формой предельно короткого оптического импульса при помощи концентрации полимеров и толщины полимерной пленки.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема "FZUU–2023–0001).

Список используемых источников

1. Multidimensional localized structures in optical and matter–wave media: a topical survey of recent literature / D. Mihalache // Rom. Rep. Phys., 2021, Vol. 73, No. 2. Art. no. 403.

2. Optical attosecond pulses and tracking the nonlinear response of bound electrons / M.Th. Hassan, T.T. Luu, A. Moulet, O. Raskazovskaya, P. Zhokhov, M. Garg, N. Karpowicz, A.M. Zheltikov, V. Pervak, F. Krausz, E. Goulielmakis // *Nature*, 2016, Vol. 530, No. 7588, pp. 66–70.

3. Electromagnetic solitons in a system of carbon nanotubes / M.B. Belonenko, E.V. Demushkina, N.G. Lebedev // *J. Russ. Las. Research*, 2006, Vol. 27. pp. 457–465.

4. Propagation of ultrashort optical pulses in anisotropic optical media with carbon nanotubes / N.N. Konobeeva, M.B. Belonenko // *International Journal of Modern Physics B*, 2021, Vol. 35, No. 19, pp. 2150197.

5. Polymer/Carbon nanotube based nanocomposites for photovoltaic application: functionalization, structural and optical properties / B. Zaidi, N. Smida, M.G. Althobaiti // *Polymers*, 2022, Vol. 14, Issue 6, Art. no. 1093.

6. Rectification of extremely short pulses in thin films of chiral nanotubes / G. Almohammad Alhousen, N.N. Konobeeva, M.B. Belonenko // *Modern Physics Letters B*, 2023, pp. 2350134.

EXTREMELY SHORT OPTICAL PULSES IN A THIN POLYMER FILM WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

In this work, we study the dynamics of electromagnetic radiation in a thin polymer film containing carbon nanotubes. Maxwell's equations are supplemented with a term that takes into account the presence of polymers in the medium. The dependence of the spatial–energy characteristics of the optical pulse on the polymer concentration is found

Keywords: polymer film; carbon nanotubes; electromagnetic pulse.

ЖИДКОЕ РАБОЧЕЕ ТЕЛО НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ОКСИД ГРАФЕНА–ХИТОЗАН И СИЛИКОНОВОГО МАСЛА

Вовкотруб Полина Альбертовна*

магистрант,
МФТИ (НИУ),
Россия, г. Долгопрудный
лаборант–исследователь,
НИЦ «КИ»,
Россия, г. Москва

Ломовкин Владислав Вадимович

магистрант,
МФТИ (НИУ),
Россия, г. Долгопрудный
лаборант–исследователь,
НИЦ «КИ»,
Россия, г. Москва

Рабчинский Максим Константинович

к.ф.–м.н., н.с.,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
Россия, г. Санкт–Петербург

Столярова Дина Юрьевна

м.н.с.,
НИЦ «КИ»,
Россия, г. Москва

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: vovkotrub.pa@phystech.edu

Polina Vovkotrub*

master's student,
MIPT (NRU),
Dolgoprudny, Russia
Laboratory assistant researcher,
NRC «KI»
Moscow, Russia

Vladislav Lomovkin

master's student,
MIPT (NRU),
Dolgoprudny, Russia
Laboratory assistant researcher,
NRC «KI»
Moscow, Russia

Maksim Rabchinsky

PhD, Researcher
Ioffe IPT of the RAS,
Saint–Petersburg, Russia

Dina Stolyarova

Junior Researcher,
NRC «KI»
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: vovkotrub.pa@phystech.edu

АННОТАЦИЯ

Разработана методика химической модификации поверхности оксида графена хитозаном. Исследована химическая структура и морфология частиц композита. Получен ряд суспензий на основе модифицированного оксида графена и полидиметилсилоксана. Также был проведен седиментационный анализ жидкостей и исследованы их реологические и электрореологические характеристики. Показано, что суспензии обладают высоким электрореологическим эффектом.

Ключевые слова: оксид графена; электрореологические жидкости; хитозан; модификация; реология; полидиметилсилоксан; «умные» материалы.

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) – суспензии, чьи реологические свойства (вязкость, предел текучести, значения модулей накопления и потерь и др.) контролируемо изменяются под действием внешнего электрического поля (ВЭП). Они представляют собой суспензии, состоящие из легко поляризуемых микро– или наночастиц, диспергированных в изолирующей жидкости (минеральное, силиконовое, трансформаторное, вазелиновое или пищевое масло) [1]. На сегодняшний день в качестве наполнителей для ЭРЖ применяют: оксиды металлов [2], алюмосиликаты [3], углеродные наноматериалы [4] и полимеры [5]. ЭРЖ являются перспективными рабочими телами в амортизаторах, системах виброконтроля, подвижных элементах роботов, электронике и микрофлюидных чипах различного назначения [6].

В данной работе представлен способ получения высокоэффективного композиционного наполнителя для ЭРЖ на основе оксида графена (ОГ) модифицированного низкомолекулярным хитозаном. Химическую структуру и морфологию частиц исследовали посредством ИК–спектроскопии, оптической и электронной микроскопии. Далее из нанокompозита была приготовлена суспензия на основе промышленного полидиметилсилоксана низкой молекулярной массы (ПМС–100). Концентрацию наполнителя изменяли от 0,33 до 0,75 масс. %. Исследование структуры суспензий вне и под действием ВЭП проводили методом оптической просвечивающей микроскопии. Кривые течения и вязкости получали с помощью ротационного реометра Physica MSR 501 с внешним высоковольтным источником постоянного напряжения. Также был проведен седиментационный анализ полученных образцов.

По результатам ИК–спектроскопии можно сделать вывод, что частицы хитозана были успешно привиты к поверхности ОГ посредством карбоамидных связей. После проведения цикла реологических и электрореологических испытаний образцов суспензий было установлено, что полученная жидкость обладает выраженными электрореологическими свойствами. Рис. 1 наглядно демонстрирует наличие электрореологического эффекта в суспензиях.

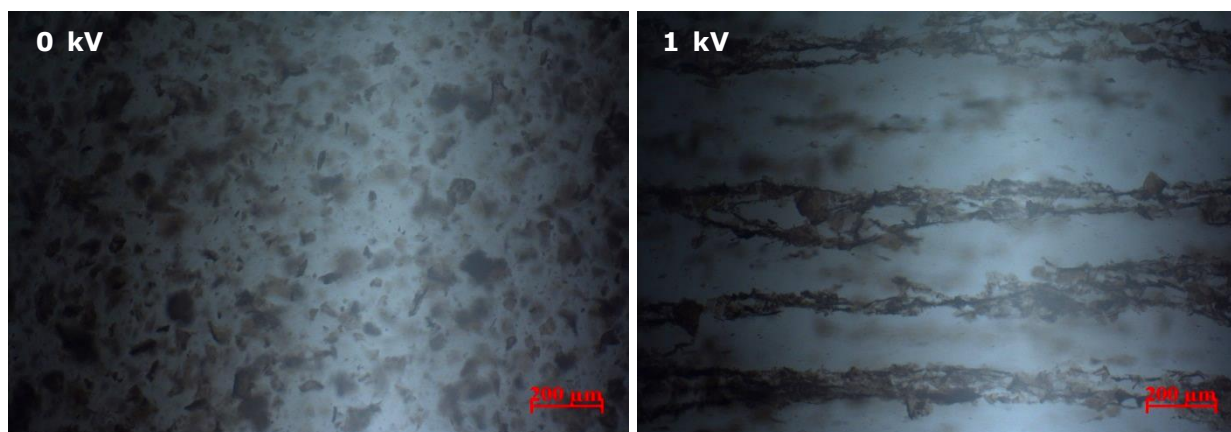


Рис. 1. Оптические микрофотографии суспензии вне электрического поля и под действием ЭП в 1 кВ/мм.

Для всех образцов были получены значения пределов текучести в полном диапазоне значений ВЭП (рис. 2).

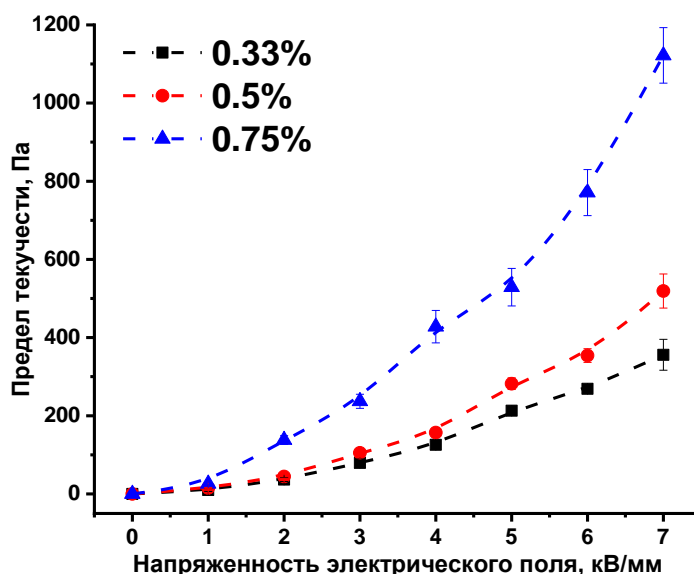


Рис. 2. График зависимостей пределов текучести от напряженности ЭП.

Также образцы оказались пригодны для продолжительной циклической работы и демонстрировали обратимую и воспроизводимую производительность даже при высоких электрических полях.

Список используемых источников

1. Electrorheological Fluids of GO/Graphene-Based Nanoplates / Y. Wang, J. Yuan, X. Zhao, J. Yin // Materials. MDPI, 2022, Vol. 15, no 1.

2. A giant electrorheological fluid with a long lifetime and good thermal stability based on TiO₂ inlaid with nanocarbons / Z. Qiu, R. Shen, J. Huang, K. Lu, X. Xiong // *J. Mater. Chem. C*, 2019. Vol. 7, no. 19, pp. 5816–5820.

3. Electrorheological behavior of low filled suspensions of highly anisometric montmorillonite particles / D. Stolyarova, N. Kuznetsov, S. Belousov, S. Chvalun // *J. Appl. Polym. Sci*, 2019, Vol. 136, no. 25, pp. 1–9.

4. Synthesis and electrorheological response of graphene oxide/polydiphenylamine microsheet composite particles / C.Y. Gao, M.H. Kim, H.J. Jin, H.J. Choi // *Polymers (Basel)*, 2020, Vol. 12, no. 9, pp. 1–18.

5. Smart and functional conducting polymers: Application to electrorheological fluids / Q. Lu, W.J. Han, H.J. Choi // *Molecules*. 2018, Vol. 23, no 11, pp. 2854.

6. Efficient electrorheological technology for materials, energy, and mechanical engineering: from mechanisms to applications / Y. Liang, D. Huang, X. Zhou, Z. Wang, Q. Shi, Y. Hong, H. Pu, M. Zhang, J. Wu, W. Wen // *Engineering. Chinese Academy of Engineering*, 2022.

LIQUID WORKING BODY BASED ON GRAPHENE OXIDE/CHITOSAN COMPOSITE AND SILICONE OIL

ABSTRACT

Chemical modification technique of the graphene oxide surface with chitosan has been developed. The chemical structure and morphology of composite particles are investigated. A number of suspensions based on modified graphene oxide and polydimethylsiloxane were obtained. It is shown that suspensions have a high electrorheological effect. Sedimentation analysis of fluids was also carried out and their rheological and electrorheological characteristics were investigated.

Keywords: graphene oxide; electrorheological fluids; chitosan; modification; rheology; polydimethylsiloxane; «smart» materials.

АНТИСТАТИЧЕСКИЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Вощиков Вадим Иванович*

Аспирант,

*Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенищикова РАН,
Россия, г. Санкт–Петербург*

Красильникова Лариса Николаевна

*Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенищикова РАН,
Россия, г. Санкт–Петербург*

Хамидулин Ярослав Александрович

*Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенищикова РАН,
Россия, г. Санкт–Петербург*

Иванова Александра Геннадьевна

к.х.н.

*Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенищикова РАН,
Россия, г. Санкт–Петербург*

Шилова Ольга Алексеевна

д.х.н., профессор

*Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенищикова РАН,
Россия, г. Санкт–Петербург*

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: voshikoff@yandex.ru

Vadim Voshchikov*

Postgraduate student,

*Institute of Silicate Chemistry I.V.
Grebenshchikov RAS,
Saint Petersburg, Russia*

Larisa Krasilnikova

*Institute of Silicate Chemistry I.V.
Grebenshchikov RAS,
Saint Petersburg, Russia*

Yaroslav Khamidullin

*Institute of Silicate Chemistry I.V.
Grebenshchikov RAS,
Saint Petersburg, Russia*

Alexandra Ivanova

PhD

*Institute of Silicate Chemistry I.V.
Grebenshchikov RAS,
Saint Petersburg, Russia*

Olga Shilova

DSc(Chem.), Professor

*Institute of Silicate Chemistry I.V.
Grebenshchikov RAS,
Saint Petersburg, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: voshikoff@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты исследования физико–механических, физико–химических, электрофизических и термических свойств разработанных немодифицированных и модифицированных углеродными нанотрубками марки «Таунит–М» (в количестве от 0,1 до 0,4 масс. %) органосиликатных покрытий. По совокупности свойств выявлено, что оптимальной концентрацией ввода углеродных нанотрубок в состав органосиликатного покрытия, при которой сохраняются допустимые значения целевых свойств, является 0,3 масс.%. Объемное электрическое сопротивление у ряда разработанных модифицированных покрытий достигает значений, характерных для антистатических покрытий.

Ключевые слова: органосиликатные покрытия; антистатические покрытия; углеродные нанотрубки; электрофизические свойства

Антистатические или электропроводящие покрытия находят широкое применение в различных сферах деятельности. В промышленной среде электрический разряд представляет собой серьезную угрозу, который может привести к воспламенению, взрыву и выводу из строя электрических приборов. Разряды статического электричества также приводят к порче и преждевременному разрушению конструкционных материалов, к ускорению коррозии металлических изделий.

Одним из методов борьбы с накоплением электростатических зарядов на различных промышленных, производственных объектах, а также объектах ВВСТ, выполненных из композитных диэлектрических материалов, является защита поверхностей антистатическим электропроводящим покрытием. Такое антистатическое покрытие обеспечивает стекание к заземляющим элементам зарядов статического электричества, предотвращая негативное и пожароопасное их воздействие.

Проблема значительно усложняется, когда покрытие должно быть одновременно токопроводящим и термоустойчивым свыше 350 °С.

Целью работы являлось разработка и исследование антистатических, термостойких органосиликатных покрытий, модифицированных углеродными нанотрубками.

Для достижения поставленной цели был разработан ряд органосиликатных материалов (ОСМ), модифицированных различным количеством углеродных нанотрубок (УНТ). За основу взят состав согласно работам [1, 2] В качестве проводящего наполнителя в состав ОСМ добавлялись УНТ серии «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр».

Гомогенизировали ОСК с УНТ с помощью ультразвукового воздействия. Режим ультразвуковой обработки был выбран исходя из работ [3, 4]. Полученные ОСК были нанесены на предварительно подготовленные пластины различ-

ной природы (стекло, сталь 08 пс, алюминий) методом пневматического распыления. Время выдержки покрытий до начала их испытаний – 2 недели. Маркировка покрытий включает процентное содержание в УНТ, например, «ОСМ–0» – это 0 % УНТ в ОСМ.

Исследования физико–механических, физико–химических и электрофизических свойств полученных покрытий проводились в соответствии с требованиями ГОСТов.

После измерения всех свойств, покрытия были подвергнуты термообработке при 350 °С в течение 2 часов.

До термообработки с повышением концентрации УНТ (от 0.1 до 0.4 масс. %) в составе ОСМ ухудшаются прочностные показатели (прочность при ударе) органосиликатных покрытий. Вероятно, под действием внутренних механических напряжений, возникающих под воздействием УНТ, происходит уменьшение разрывной деформации и ударной вязкости полимерной матрицы покрытия. При этом разработанные покрытия, независимо от количества в их составе УНТ, сохраняют высокую адгезию (1 балл) к окрашиваемой поверхности металлических пластин (алюминий и сталь). До термообработки разработанные покрытия имеют гидрофобную поверхность. Однако после прогрева покрытия переходят из гидрофобных в гидрофильные. Вероятно, это связано с дополнительным отверждением покрытий при термообработке. После термообработки у покрытий «ОСМ–0,4», нанесенного на стальные пластинки, наблюдалось частичное отслоение, вероятно, связанное с высоким внутренним механическим напряжением, возникающим под воздействием повышенного содержания УНТ. Остальные покрытия успешно выдержали прогрев.

Зависимость удельного электрического сопротивления, до термообработки и после нее, органосиликатных покрытий от содержания в их составе УНТ представлена на рис. 1.

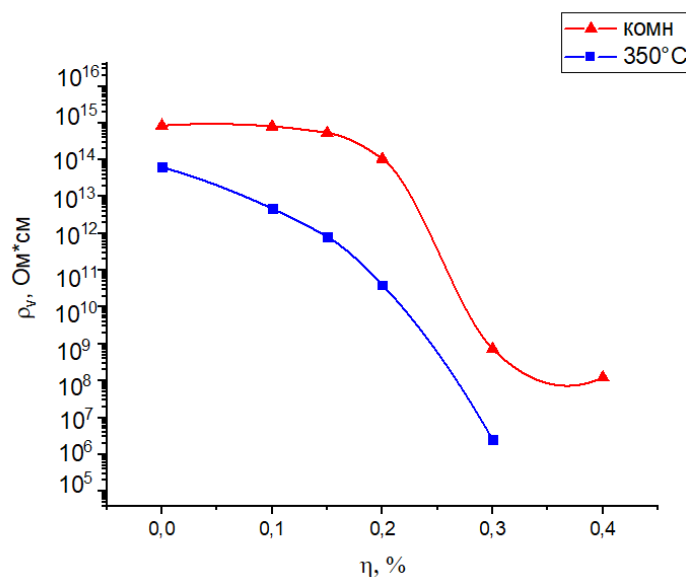


Рис. 1. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления органосиликатных покрытий от содержания в их составе УНТ после термообработки 350 °С и без нее.

Из рисунка видно, что антистатические свойства должны проявлять модифицированные органосиликатные покрытия, не подвергавшиеся термообработке – «ОСМ–0,3» и «ОСМ–0,4». Их объемное электрическое сопротивление достигает значений, характерных для антистатических покрытий. После термообработки удельное объемное сопротивление достигает 10^6 Ом·см у «ОСМ–0,3».

Оптимальной концентрацией УНТ, вводимой в состав органосиликатного материала, при которой сохраняются допустимые значения физико–механических, физико–химических, электрофизических и термических характеристик покрытий, является 0,3 масс. %.

Для дальнейшего усовершенствования органосиликатных покрытий, модифицированных УНТ, и повышения их физико–технических показателей необходимо использовать функционализированные (NH_2 –группами, OH –группами) УНТ или дополнительно вводить в состав органосиликатного материала другой тип токопроводящего наполнителя. Для повышения термостойкости выше 350 °С стоит применить более фенилированный лак.

Список используемых источников

1. Теплостойкие защитные органосиликатные покрытия для атомной энергетики / Г.С. Буслаев, Т.А. Кочина, Л.Н. Красильникова, П.А. Милютина, О.А. Шилова // Физика и химия стекла. – 2020. – Т 46, №4, – с. 444–448.
2. Токопроводящие кремнийорганические материалы и покрытия с многослойными углеродными нанотрубками / Р.А. Столяров, А.Е. Меметова, В.С. Ягубов, А.Г. Ткачев, Н.Р. Меметов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2022. – Т.28, №1. – с. 153–161.
3. Сравнение эффективности методов ввода УНТ в композиты на основе эпоксидных смол / В.И. Вощиков, С.Н. Капустин // ВНКСФ–23 Екатеринбург Уральское издательство. – 2017. – с. 411–412.
4. Сравнение эффективности методов ввода УНТ в полимерные нанокомпозиты на основе эпоксидных смол / В.И. Вощиков, С.Н. Капустин // Ломоносовские чтения студентов и аспирантов. – 2017. – с. 446–449.

ANTISTATIC HEAT-RESISTANT ORGANOSILICATE COATINGS MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The results of the study of the physico-mechanical, physico-chemical, electro-physical and thermal properties of the developed unmodified and modified carbon nanotubes of the brand "Taunit-M" (in the amount of 0.1 to 0.4 wt. %) organosilicate coatings. According to the set of properties, it was found that the optimal concentration of carbon nanotubes entering into the composition of the organosilicate coating, at which the permissible values of the target properties are preserved, is 0.3 wt. %. The volumetric electrical resistance of a number of developed modified coatings reaches values characteristic of anti-static coatings.

Keywords: organosilicate coatings; antistatic coatings; carbon nanotubes; electrophysical properties.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

*Гудыма Татьяна Сергеевна**

младший научный сотрудник,

Дик Дмитрий Викторович

студент

Крутский Юрий Леонидович

д.т.н., профессор,

научный руководитель,

*Tatiana Gudyma**

Junior researcher,

Dmitry Dik

Student,

Yuri Krutskii

D.Sc.(Eng.), Professor,

Research Supervisor,

*ФГБОУ ВО "Новосибирский государственный
технический университет",
Россия, г. Новосибирск*

**Автор–корреспондент (участник):*

E-mail: gudymatan@mail.ru

*Novosibirsk State Technical University,
Russia, Novosibirsk*

**Corresponding (participant) author:*

E-mail gudymatan@mail.ru

АННОТАЦИЯ

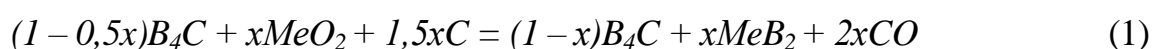
Предложен метод изготовления композиционной керамики на основе карбида бора с добавками диборидов титана и циркония. Метод совмещает карбодоборный синтез с использованием нановолокнистого углерода и компактирование и позволяет получить керамику с более высокими значениями трещиностойкости в сравнении с немодифицированной керамикой.

Ключевые слова: карбид бора; композиционная керамика; нановолокнистый углерод

Керамика, изготовленная с использованием карбида бора B_4C , является перспективным материалом благодаря уникальному сочетанию низкой плотности и высокой твердости [1]. За счет большого сечения поглощения нейтронов, такая керамика перспективна для применения в области атомной энергетики [2]. Однако B_4C обладает плохой спекаемостью и невысокими значениями трещиностойкости. Одним из способов улучшения способности к спеканию и увеличения трещиностойкости керамики B_4C является применение модифицирующих добавок ZrB_2 и TiB_2 [3, 4].

В настоящей работе композиционные материалы B_4C-MeB_2 ($Me=Ti, Zr$) были получены карбидоборным методом с использованием нановолокнистого углерода. Спекание композиционных материалов проводили на установке горячего прессования при давлении 25 МПа и температуре более 2000 °С. Содержание модифицирующих добавок в исследуемых образцах составило 10 мол. %.

Синтез композиционных материалов протекал в соответствии с реакцией:



где x – мольная доля диборида титана или циркония.

В качестве углеродного агента при проведении карбидоборного синтеза чаще всего используют сажу. Представляет интерес возможность проведения синтеза композиционных материалов с использованием нановолокнистого углерода. Данный материал обладает развитой удельной поверхностью ($\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$), что способствует более полному превращению реагентов.

Анализ микроструктуры полученных образцов композиционной керамики B_4C-TiB_2 и B_4C-ZrB_2 показал, что в результате совмещения синтеза и горячего прессования формируются мелкокристаллические зёрна ($\sim 1 \text{ мкм}$) фаз соответствующих диборидов (рис. 1).

Относительная плотность образцов керамики превышала 99 %, в то время как для чистого карбида бора это значение составило 97,7 %. Трещиностойкость модифицированной керамики возрастает на $\sim 20 \%$.

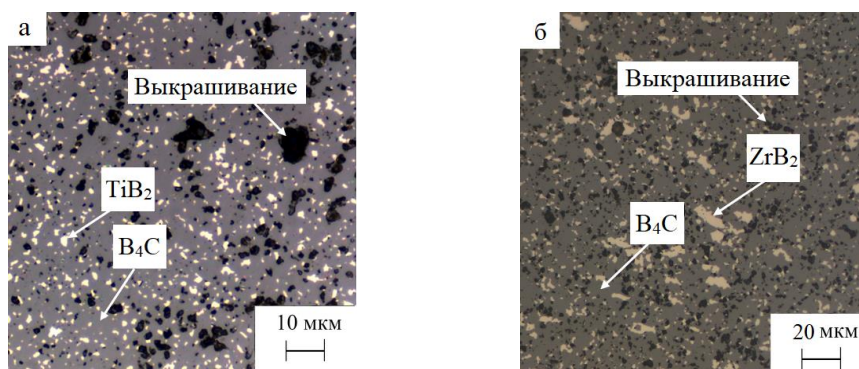


Рис. 1. Микроструктура образцов керамики (а) $B_4C-10 \text{ мол. \% } TiB_2$, (б) $B_4C-10 \text{ мол. \% } ZrB_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрнауки (код FSUN–2023–0008).

Список используемых источников

1. Reactive–sintering B_4C matrix composite for armor applications / C. Wu, Y.K. Li, C.L Wan // Rare Met. Nonferrous Metals Society of China, 2020, Vol. 39, no. 5, pp. 529–544.
2. High–frequency induction sintering of B_4C ceramics and its mechanical properties / I.J. Shon // Ceramics International, 2016, Vol. 42, no. 16, pp. 19406–19412.
3. Synthesis of B_4C – TiB_2 composition powder mixtures by carbidobor reduction using nanofibrous carbon for ceramic fabrication / T.S. Gudyma, Yu.L. Krutskii, E.A. Maksimovskiy, N.Y. Cherkasova, N.I. Lapekin, T.V. Larina // Powder Metallurgy and Functional Coatings, 2023, Vol. 17, no. 2, pp. 35–45.
4. Effects of ZrB_2 contents on the mechanical properties and thermal shock resistance of B_4C – ZrB_2 ceramics / R. He, L. Jing, Z. Qu, Z. Zhou, S. Ai, W. Kai // Materials and Design, 2015, Vol. 71, pp. 56–61.

USE OF NANOFIBER CARBON FOR PRODUCING OF COMPOSITE CERAMICS BASED ON BORON CARBIDE

ABSTRACT

A method for fabricating composite ceramics based on boron carbide with additions of titanium and zirconium diborides is proposed. The method combines boron carbide synthesis using nanofibrous carbon and compaction and makes it possible to obtain ceramics with higher fracture toughness values compared to unmodified ceramics.

Keywords: boron carbide; composite ceramics; nanofiber carbon.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПОЛЛЮТАНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД НА ТРАДИЦИОННЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Галунин Евгений Валерьевич*

*к.х.н., доцент кафедры органической и
экологической химии,
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный
университет»,
Россия, г. Тюмень*

Чичигина Яна Михайловна

*Аспирант, ассистент кафедры органической
и экологической химии,
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный
университет»,
Россия, г. Тюмень*

Шигабаева Гульнара Нургаллаевна

*к.т.н., профессор, Заведующий кафедрой
органической и экологической химии,
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный
университет»,
Россия, г. Тюмень*

Башмачникова Алёна Денисовна

бакалавр по химии

Чертихина Ольга Владимировна

бакалавр по химии

Коняхина Яна Евгеньевна

бакалавр по химии

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: e.v.galunin@utmn.ru

Evgeny Galunin*

*PhD, Associate Professor,
Department of Organic and Ecological
Chemistry, University of Tyumen,
Russia, Tyumen*

Yana Chichigina

*PhD student, Assistant,
Department of Organic and Ecological
Chemistry, University of Tyumen,
Russia, Tyumen*

Gulnara Shigabaeva

*PhD, Professor,
Head of the Department of
Organic and Ecological
Chemistry
University of Tyumen,
Russia, Tyumen*

Alena Bashmachnikova

Bachelor's Degree in Chemistry

Olga Chertikhina

Bachelor's Degree in Chemistry

Yana Konyakhina

Bachelor's Degree in Chemistry

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: e.v.galunin@utmn.ru

АННОТАЦИЯ

Проводится сравнение сорбционных свойств традиционных (активированные угли и бентонитовая глина) и новых наноструктурных (мезо– и микропористый углерод и композит на основе оксида графена) материалов по извлечению тяжелых металлов и красителей из водных растворов. Полученные данные сопоставлялись с эмпирическими уравнениями кинетики и изотерм сорбции. Было выявлено, что используемые наноматериалы по своей сорбционной способности не уступают, а в некоторых случаях даже превосходят традиционные материалы, особенно при извлечении небольших количеств поллютантов (в пределах их ПДК).

Ключевые слова: очистка водных сред; (ад)сорбция; изотермы сорбции; кинетика сорбции; традиционные сорбенты; наноматериалы; мезопористый углерод; микропористый углерод; нанокompозиты на основе оксида графена.

В последние годы все более актуальной становится проблема качества потребляемой воды. К настоящему моменту установлено, что среди всех возможных физико–химических процессов удаления и изоляции различных форм токсичных поллютантов из водных сред наибольшее влияние на их перенос, токсичность и биологическую доступность оказывают процессы адсорбции. Проводятся исследования по созданию новых сорбционных материалов, способных эффективнее удалять поллютанты различной химической природы до предельно допустимых значений [1]. Одними из таких сорбентов являются наноструктурные материалы, такие как углеродные нанотрубки, графены, оксиды графена, активированные мезо– и микропористые углероды, а также их композиты с традиционными материалами [2]. Они нетоксичны и экологически безопасны, что открывает широкие перспективы их использования в процессах очистки вод.

В этой связи целью данной работы являлось сравнительное исследование механизма сорбции некоторых неорганических и органических поллютантов из модельных водных растворов, имитирующих загрязненные водные среды.

В качестве неорганических поллютантов были взяты ионы тяжелых металлов: Cd(II), Pb(II) и Fe(III). Широко распространенные красители, анионный – метиловый оранжевый (МО) и катионный – малахитовый зеленый (МЗ), были взяты в качестве органических поллютантов.

В качестве наноструктурных сорбентов были взяты наноматериалы производства научно–исследовательской кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» (ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов, РФ): мезо– (МзПУ) и микропористый (МкПУ) углерод и нанокompозит оксид графена–карбоксиметилцеллюлоза (ОГ–КМЦ). Кроме того, в качестве материалов для сравнения были использованы традици-

онные сорбенты: бентонитовый глинопорошок (БГП) и активированные угли – кокосовый (КАУ) и березовый (БАУ).

Исследования проводились в стационарном (batch) режиме путем встряхивания трубок (объемом 50 мл) с определенным количеством сорбента (0,01–0,10 г) и модельного водного раствора (30 мл) нитрата того или иного поллютанта (концентрации: Cd(II) – 10–200 мг/л, Pb(II) и Fe(III) – 25–250 мг/л, MO и MЗ – 10–100 мг/л), на мульти-ротаторе Multi Bio RS–24 (Biosan, Рига, Латвия) в течение определенного промежутка времени (2–1600 мин). Концентрации поллютанта в растворах до и после встряхивания измерялись в случае тяжелых металлов с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Йена, Германия), а в случае красителей – с помощью спектрофотометра ПЭ 5400 УФ (ООО "Экохим", г. Санкт-Петербург, РФ).

Учитывались следующие факторы, оказывающие влияние на исследуемый процесс сорбции: масса сорбента, время контакта фаз (кинетика сорбции) и начальная/равновесная концентрация поллютанта в растворе (изотермы сорбции). Остальные факторы, такие как pH водного раствора и температура окружающей среды, не контролировались. Для выявления механизмов протекания процесса на исследуемых материалах полученные экспериментальные данные были сопоставлены с эмпирическими уравнениями кинетики/диффузии (псевдо-первого и псевдо-второго порядка, Еловича, внешне- и внутривещичной диффузии) и изотерм сорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, а также двойного Ленгмюра–Фрейндлиха (или – Сипса), учитывающих гетерогенность поверхности сорбента при наличии сорбционных центров с большей и меньшей энергией связи с сорбатом [5]).

Для всех сорбентов было обнаружено, что при массе 0,01 г и максимальной начальной концентрации поллютанта (200, 250 и 100 мг/л для Cd(II), Pb(II) и Fe(III) и MO и MЗ, соответственно) из водной среды сорбируется большее количество этого загрязняющего вещества. Следовательно, для кинетического исследования использовались вышеупомянутые сорбенты такой массы. При построении изотерм кинетики при максимальной начальной концентрации выход

на плато (т.е. в равновесное состояние) для наносорбентов наступал намного раньше, чем для традиционных материалов (для Cd(II) – 5 мин на ОГ–КМЦ против 120 мин на КАУ, для Pb(II) и Fe(III) – 10 мин на МзПУ против >300 мин на БГП, для MO и MЗ – 15 мин на МкПУ против 120 и 180 мин на MO и MЗ, соответственно. Быстрота достижения наносорбентами равновесного состояния и максимальной сорбционной способности по сравнению с традиционными материалами может говорить о наличии на поверхности этих наносорбентов некоторого количества сорбционных центров, обладающих чуть большей энергией сродства к сорбату, чем большинство центров, что потом при анализе изотерм сорбции было подтверждено корреляцией экспериментальных данных с двойным уравнением Ленгмюра–Фрейндлиха.

При исследовании изотерм сорбции было обнаружено, что используемые наноматериалы по своей сорбционной способности (50–300 мг/г) не уступают, а в некоторых случаях даже и превосходят традиционные материалы, особенно при адсорбции небольших количеств поллютантов, которые с большей вероятностью встречаются в реальных сценариях. Таким образом, можно сделать вывод о пригодности использования данных наносорбентов для очистки водных сред.

Следующим этапом работы предполагается определение удельной площади поверхности, а также размера и объема пор использованных материалов, а затем, на основании этих данных, проведение синтеза новых композитных сорбентов на основе традиционных материалов и графеновых наноструктур путем их функционализации гетероциклическими органическими лигандами (например, терпиридинами, фенантролинами и др.), что в перспективе может значительно повысить их сорбционную способность в отношении поллютантов различной химической природы за счет введения дополнительных гетероорганических акцепторных группировок, способных образовывать устойчивые комплексы с ионами и органическими молекулами поллютантов.

Список используемых источников

1. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review / A.E. Burakov, E.V. Galunin, I.V. Burakova, A.E. Kucherova, S. Agarwal, A.G. Tkachev, V.K. Gupta // *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, Vol. 148, pp. 702–712.
2. Nanoporous carbon materials as a sustainable alternative for the remediation of toxic impurities and environmental contaminants: A review / A. Memetova, I. Tyagi, L. Singh et al. // *Science of the Total Environment*, 2022, Vol. 838, 155943.
3. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi River watershed: Environmental risk assessment / E. Galunin, J. Ferreti, I. Zepelini et al. // *Journal of Hazardous Materials*, 2014, Vol. 265, pp. 280–287.

COMPARATIVE STUDIES ON THE SORPTION OF DIFFERENT CONTAMINANTS ONTO CONVENTIONAL AND NANOSTRUCTURED MATERIALS FROM AQUEOUS MEDIA

ABSTRACT

In this work, a comparison is made on the sorption properties of conventional (activated charcoals and bentonite clay) and novel nanostructured (meso- and microporous carbons and graphene oxide-based composite) materials regarding the extraction of heavy metals and dyes from aqueous solutions. The obtained data were fitted to the empirical equations of sorption kinetics and isotherms. It was found that the nanomaterials used are not inferior and, in some cases, are superior to the conventional materials in their sorption capacity, especially when extracting small amounts of the contaminants (within their MPCs).

Keywords: aqueous media treatment; (ad)sorption; sorption isotherms; sorption kinetics; conventional sorbents; nanomaterials; mesoporous carbon; microporous carbon; graphene oxide-based nanocomposites.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Джумиева Асел Сериковна*
аспирант кафедры Химия и химическая тех-
нология материалов»,
СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Саратов

Целуйкин Виталий Николаевич
д.т.н., профессор,

ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Энгельс

Яковлев Андрей Васильевич
д.т.н., профессор,

СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Саратов

Тихонов Денис Александрович
к.т.н., доцент,

ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Энгельс

Трибис Алена Игоревна
студент,

ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
Россия, г. Энгельс

*Автор–корреспондент (участник):
E-mail: aselka2796@gmail.com

Asel Dzhumieva*

Postgraduate student,
Department of Chemistry and Technology of
Materials,

Yuri Gagarin State Technical University of Sa-
ratorov, Saratov, Russia

Vitaly Tseluikin

D.Sc.(Eng.), Professor,

Engels Technological Institute (Branch), Yuri
Gagarin State Technical University of Saratorov,
Engels, Russia

Andrey Yakovlev

D.Sc.(Eng.), Professor,

Department of Chemistry and Technology of
Materials,

Yuri Gagarin State Technical University of Sa-
ratorov, Saratov, Russia

Denis Tikhonov

PhD, Senior lecturer,

Engels Technological Institute (Branch), Yuri
Gagarin State Technical University of
Saratov, Engels, Russia

Alena Tribis

Student,

Engels Technological Institute (Branch), Yuri
Gagarin State Technical University of Saratorov,
Engels, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: aselka2796@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля, модифицированные многослойным оксидом графена (ОГ), прошедшим сверхвысокочастотную (СВЧ) обработку. Включение ОГ в состав никелевых осадков приводит к изменению микроструктуры их поверхности. Модифицирование электрохимического никеля дисперсной фазой ОГ, обработанной СВЧ излучением, приводит к росту микротвердости покрытий

приблизительно в 1,4 раза и снижению скорости коррозии в 1,7 раза по сравнению с чистым никелем.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия; оксид графена; структура; коррозионная стойкость; микротвердость

Никель и сплавы на его основе превосходят остальные металлы по таким свойствам, как коррозионная устойчивость, износостойкость и твердость, что обусловило широкую область применения этого металла (газовые турбины в авиастроительстве, паровые турбины, медицина, ядерные установки, химическая и нефтегазовые отрасли промышленности). Соосаждая никель с дисперсными частицами различной природы, можно добиться значительного усовершенствования его свойств. Такие металлические покрытия получили название «композиционные электрохимические покрытия» (КЭП).

КЭП на основе никеля известны своей превосходной адгезией, коррозионной стойкостью, высокой прочностью связи и абразивной стойкостью. Среди всего многообразия дисперсных материалов, которые могут быть использованы в качестве дисперсной фазы для осаждения никелевых КЭП, большой интерес представляют углеродные соединения ввиду их уникальных свойств. Среди них особое место занимает оксид графена, который представляет собой оксидированную форму графена, в которой углеродные атомы связаны с оксидными функциональными группами.

Можно предположить, что сверхвысокочастотное излучение может положительно повлиять на свойства ОГ, что, в свою очередь, благоприятно скажется на свойствах КЭП, однако исследований на эту тематику практически нет. Поэтому изучение свойств покрытий, модифицированных оксидом графена, обработанным СВЧ излучением, является актуальным.

Цель данного исследования – получить никелевые КЭП, модифицированные ОГ, обработанным СВЧ излучением, изучить их физико–механические и коррозионные свойства.

В процессе осаждения КЭП никель–ОГ было выявлено влияние дисперсной фазы на кинетику процесса осаждения никелевых покрытий. При электроосаждении никеля в присутствии ОГ происходит смещение потенциалов в область положительных значений по сравнению с чистым никелем, скорость процесса у КЭП никель–ОГ выше.

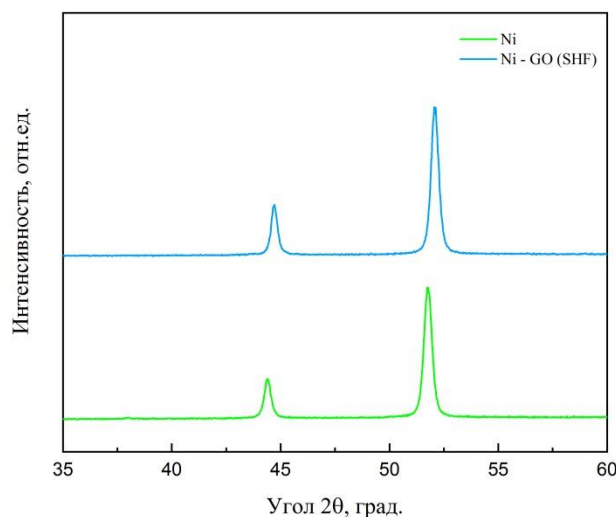


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма чистого никеля, КЭП никель–ОГ и КЭП никель–ОГ (СВЧ).

Рентгенофазовый анализ полученных покрытий показал изменение в кристаллической структуре никеля под воздействием углеродного материала. Пики на дифрактограмме при 44.5° и 52.2° отвечают за кристаллические плоскости никеля (111) и (200) соответственно. Как видно из дифрактограммы (рис. 1), преимущественной кристаллической ориентацией для никеля является направление (200), однако в присутствии оксида графена происходит рост интенсивности пика при 44.5° , что говорит о росте кристалла никеля также в сторону плоскости (111).

Исследование морфологии поверхности полученных покрытий показало, что дисперсная фаза оказывает влияние на строение осадков. Чистое никелевое покрытие характеризуется «аморфной», разупорядоченной, крупнозернистой

структурой, однако в присутствии ОГ никелевый осадок становится упорядоченным, равномерным и мелкозернистым.

При модификации никеля оксидом графена, обработанным СВЧ излучением, микротвердость покрытий повышается в 1,4 раза по сравнению с чистым никелем (табл. 1). Это может быть объяснено расширением слоев дисперсной фазы под воздействием СВЧ излучения. Расширенные слои ОГ обладают большой удельной поверхностью, что способствует еще большей скорости зародышеобразования и торможению движения дислокаций в никелевой матрице.

Таблица 1. Микротвердость HV50, МПа покрытий на основе никеля.

Катодная плотность тока i_k , А/дм ²	Покрытие	
	Никель	Никель–ОГ (СВЧ)
7	1938	2768
8	2150	2910
9	2350	3223
10	2459	3399

Исследование коррозионно–электрохимического поведения покрытий потенциодинамическим методом в 0,5 М растворе H₂SO₄ показало, что частицы дисперсной фазы повышают потенциал и, соответственно, уменьшают ток активного анодного растворения изученных покрытий. Характерной особенностью анодной ПДК КЭП Ni–ОГ является ярко выраженная пассивная область, в то время как для никелевого покрытия без дисперсной фазы она значительно сглажена (рис. 2).

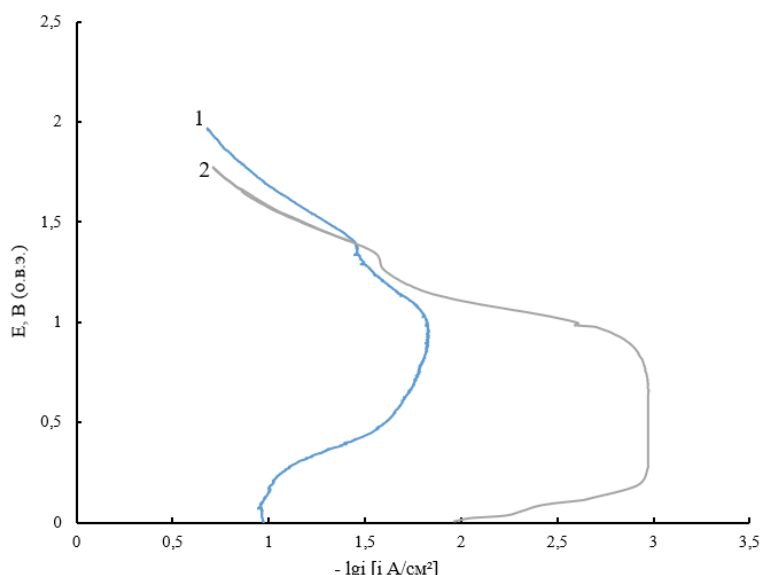


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые никеля (1) и КЭП никель–ОГ (СВЧ) (2) в 0,5 М Н₂SO₄.

Коррозионная стойкость исследуемых покрытий оценивалась по величине скорости коррозии, которая определялась по убыли массы покрытий после выдерживания их в течение 24 ч. в 3,5 %-ном растворе NaCl. Испытания показали, что скорость коррозии КЭП никель–ОГ (СВЧ) снижается в 1,7 раза по сравнению с осадками чистого никеля (табл.2).

Таблица 2. Скорость коррозии V_k , мм/год покрытий на основе никеля.

Катодная плотность тока i_k , А/дм ²	Покрытие	
	Никель	Никель–ОГ (СВЧ)
7	0,656	0,410
8	0,574	0,328
9	0,451	0,287
10	0,328	0,164

На основании проведенных исследований можно заключить, что в стационарном режиме электролиза из сульфатно–хлоридного электролита никелирования, содержащего дисперсию многослойного оксида графена, формируются композиционные покрытия. Включение ОГ в состав никелевых

осадков приводит к изменению микроструктуры их поверхности. Оксид графена оказывает определяющее влияние на физико–механические и коррозионные свойства изученных КЭП.

**ELECTRODEPOSITION AND PROPERTIES OF THE COMPOSITE
NICKEL COATINGS, MODIFIED WITH THE MULTILAYERED
GRAPHENE OXIDE**

ABSTRACT

The nickel based composite electrochemical coatings (CEC) modified with the multilayered graphene oxide (GO) processed with the microwave (MW) radiation in the galvanostatic mode has been obtained. Inclusion of GO into the nickel deposits leads to changes in the surface microstructure. Modification of the electrochemical nickel with the GO, processed with the MW radiation, leads to an increase of the coatings microhardness by about 1.4 times and to a decrease in the corrosion rate by 1.7 times comparing to the pure nickel.

Keywords: composite electrochemical coatings; graphene oxide; structure; corrosion resistance; microhardness.

АКТИВНЫЕ ТЕРМОИНТЕРФЕЙСЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дмитриев Александр Сергеевич*

*д.т.н., профессор,
НИУ «МЭИ»,
Россия, г. Москва*

Михайлов Вячеслав Владимирович

*руководитель отдела,
ООО «Институт графена»,
Россия, г. Москва*

Сизов Игорь Васильевич

*к.т.н., с.н.с.,
НИУ «МЭИ»,
Россия, г. Москва*

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: asdmitriev@mail.ru

Alexander Dmitriev*

*DSc(Eng.), Professor,
NRU “MPEI”
Moscow, Russia*

Vyacheslav Mikhailov

*Head of Department,
Graphene Institute Ltd.
Moscow, Russia*

Igor Sizov

*PhD, Senior Researcher
NRU, “MPEI”
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: asdmitriev@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Представлены новые экспериментальные данные по созданию и использованию активных термоинтерфейсных материалов на основе графеновых компонентов. Приведены данные о режимах термостабилизации электронных элементов на основе использования испарительного охлаждения через твердотельные графеновые нанопористые структуры и с применением графеновых наножидкостей.

Ключевые слова: графен; активные термоинтерфейсные материалы (ТИМ), нанопористые графеновые структуры, испарительное охлаждение.

В настоящее время, помимо пассивных термоинтерфейсных материалов (ТИМ), снижающих термическое граничное сопротивление между электронными элементами и системами внешнего теплоотвода, используются активные термоинтерфейсы [1, 2], которые представляют собой, как правило, нанопористые структуры, использующие, например, испарительное охлаждения для термостабилизации [3]. В данном исследовании использованы графеновые нано-

пористые структуры (рис. 1, слева), на базе которых созданы системы термомониторинга (рис. 1, справа).

В данной работе графен получен по методу жидкого расщепления (экслокации) в чистой дистиллированной воде в виде графеновых нанохлопьев (ГНХ) с числом атомарных слоев от одного до семи–девяти, с варьируемыми латеральными размерами, в диапазонах 10–30 мкм, 30–60 мкм и 60–120 мкм. Графеновые нанохлопья использовались как для создания твердотельных нанопористых структур методом мембранного осаждения в вакууме и дальнейшего прессования, так и для получения графеновых наножидкостей с использованием либо чистой воды, либо антифриза Sintec G12. Были разработаны и созданы экспериментальные стенды для термостабилизации различных электронных блоков, показанных на рис. 1. Мощность тепловыделения варьировалась от 3 до 5 Вт, что отвечает потребностям охлаждения оптоэлектронных устройств или блокам литий–ионных батарей. Тепловые характеристики изучались на основе созданного автоматизированного блока измерения локальной температуры во времени, а также других тепловых и гидродинамических параметров (расход и т.п.). В результате получен большой объем данных для различных параметров – варьирование концентрации и латеральных размеров графеновых хлопьев, их слойности, мощности тепловыделения и т.п.

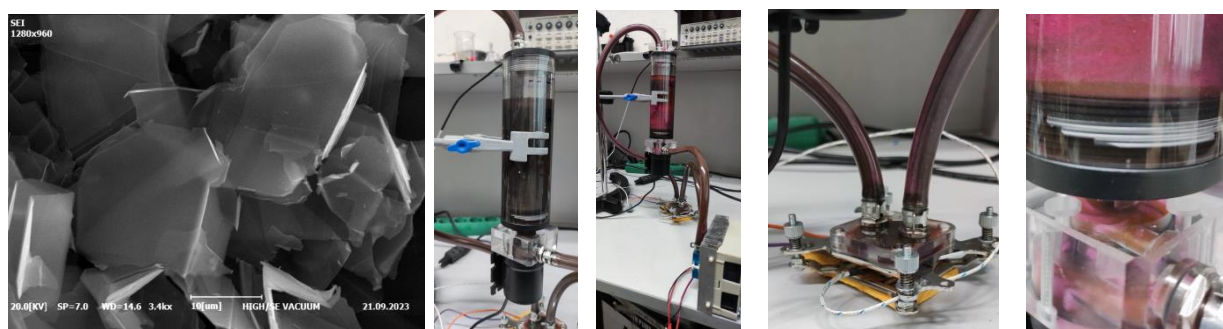


Рис. 1. Эксперименты по активным термоинтерфейсным материалам на основе графеновых нанохлопьев – слева направо: графеновые нанохлопья, схема охлаждения с графеновыми наножидкостями (вода+ГНХ и антифриз Sintec G12+ГНХ), блок испарительного охлаждения с нанопористыми гибридными графеновыми структурами.

На рис. 2 представлены зависимости изменения температуры как функции концентрации графеновых хлопьев в антифризе Sintec G12. Хорошо видно, что наблюдается увеличение разности температур при увеличении концентрации хлопьев графена от 0,01 г до 0,09 г на 300 мл основной жидкости.



Рис. 2. Изменение температуры в зависимости от концентрации графеновых хлопьев в антифризе Sintec G12.

Проведенные исследования показали, что имеет место улучшение термостабилизации электронных устройств при использовании активных ТИМ по сравнению с пассивными. Вместе с тем выяснилось, что требуются дополнительные исследования для оптимизации и повышения эффективности подобных систем термоменеджмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23–19–00840).

Список используемых источников

1. Введение в нанотеплофизику / А. С. Дмитриев. – М.: Изд. БИНОМ, 2015. – 792 с.
2. Active thermal interface graphene nanocomposites for thermal control of electronic and power devices / D. D. Babenko, A.S Dmitriev, I. A. Mikhailova // Journal of Physics: Conference Series, 2022, Vol. 2150, 012008.

3. Non-trivial capillary hydrodynamics and strong evaporative cooling in multilayer two-dimensional materials: application in thermal management systems of electronic and energy devices / A.S Dmitriev // Journal of Physics: Conference Series, 2021, Vol. 2039, 012008.

ACTIVE THERMAL INTERFACES BASED ON HYBRID GRAPHENE MATERIALS

ABSTRACT

New experimental data on the creation and use of active thermal interface materials based on graphene components are presented. Data are presented on the thermal stabilization regimes of electronic elements based on the use of evaporative cooling through solid-state graphene nanoporous structures and using graphene nanofluids.

Keywords: graphene; active thermal interface materials (TIM), nanoporous graphene structures, evaporative cooling.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ НИКЕЛЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Дрючков Евгений Сергеевич*

старший преподаватель,
ФГАОУ ВО «Волгоградский
государственный университет»,
Россия, г. Волгоград

Запороцкова Ирина Владимировна

д.ф.–м.н., профессор,
директор института приоритетных
технологий,

ФГАОУ ВО «Волгоградский
государственный университет»,
Россия, г. Волгоград

Веревкина Ксения Юрьевна

ассистент,
ФГАОУ ВО «Волгоградский
государственный университет»,
Россия, г. Волгоград

Звонарева Дарья Александровна

ассистент,
ФГАОУ ВО «Волгоградский
государственный университет»,
Россия, г. Волгоград

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail: dryuchkov@volsu.ru

Evgeniy Dryuchkov*

Senior Lecturer,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia

Irina Zaporotskova

DSc(Phys.–Math.), Professor,
Director of the Institute of Priority
Technologies,

Volgograd State University,
Volgograd, Russia

Kseniya Verevkina

Assistant,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia

Daria Zvonareva

Assistant,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: dryuchkov@volsu.ru

АННОТАЦИЯ

В статье представлено исследование сенсорных свойств углеродных нанотрубок (6,0), модифицированных оксидом никеля. Описывается функционализация на различные места предполагаемой адсорбции. Затем оценивалось сенсорное взаимодействие полученного комплекса «УНТ–NiO» с атомами щелочных металлов (Li, Na, K). Подобная модификация УНТ может быть перспективным направлением для разработки высокочувствительных и долговечных газовых датчиков на их основе. Все расчеты были выполнены с применением метода DFT с функционалом B3LYP и базисным набором 3–21G.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; оксид никеля; сенсорный датчик; функционализация.

В последние годы исследования в области углеродных нанотрубок (УНТ) и их применения в газовых датчиках привлекают все больше внимания благодаря их уникальным свойствам и потенциалу в разработке высокочувствительных сенсоров [1]. В данной статье мы рассмотрим результаты исследования, посвященного изучению влияния оксида никеля на сенсорные свойства УНТ.

Оксид никеля обладает рядом свойств, которые делают его перспективным материалом для модификации УНТ. Во-первых, никель является катализатором, способным увеличить стабильность углеродных наноструктур. Во-вторых, оксид никеля имеет высокую электрическую проводимость, что улучшает чувствительность сенсорного материала к различным газам. В-третьих, никель обладает уникальной способностью образовывать связи с различными функциональными группами на поверхности УНТ, что позволяет модифицировать их свойства и улучшить селективность [2].

В данной работе в рамках модели молекулярного кластера рассмотрена полупроводниковая нехиральная (6,0) углеродная нанотрубка типа «зиг-заг». Нанотрубка была кепширована с двух концов атомами водорода.

Для улучшения сенсорных свойств нанотрубки ее поверхность была функционализирована оксидом никеля путем присоединения NiO к трем возможным центрам поверхности нанотрубки с шагом 0,1 Å: 1 – атом углерода (C) поверхности; 2 – центр связи C–C; 3 – центр гексагона. Функциональная группа располагалась примерно в центре кластера углеродной нанотрубки для исключения эффекта влияния краевых атомов. При функционализации нанотрубки оксидом никеля (ориентируясь атомом никеля к поверхности УНТ) на атом углерода, минимальное расстояние, на котором образуется связь между нанотрубкой и NiO, равно 1,8 Å, что соответствует энергии –2,67 эВ. Ширина запрещенной зоны в этом случае равна 0,5 эВ, в то время как немодифицированная углеродная нанотрубка имеет ширину запрещенной зоны равную 0,43 эВ. При функционализации на центр связи C–C минимальное расстояние, на котором образуется связь между нанотрубкой и оксидом никеля, равно 1,8 Å, что

соответствует энергии $-3,34$ эВ. Ширина запрещенной зоны равна $0,58$ эВ. При функционализации на центр гексагона, минимальное расстояние, на котором образуется связь между нанотрубкой и оксидом никеля, равно $1,4$ Å, что соответствует энергии $-3,97$ эВ. Ширина запрещенной зоны равна $0,41$ эВ. При этом, во всех трех случаях происходит перенос электронной плотности между нанотрубкой и оксидом никеля. Можно сделать вывод, что проводимость в системе обеспечивается не только за счет переноса электронов, но еще и за счет изменения ширины запрещенной зоны в полученных комплексах. Расстояния и энергии взаимодействия отражены на кривых на рис. 1. Однако наиболее энергетически выгодным расположением оказалось положение оксида никеля над центром гексагона. В этом положении и проводилась дальнейшая работа.

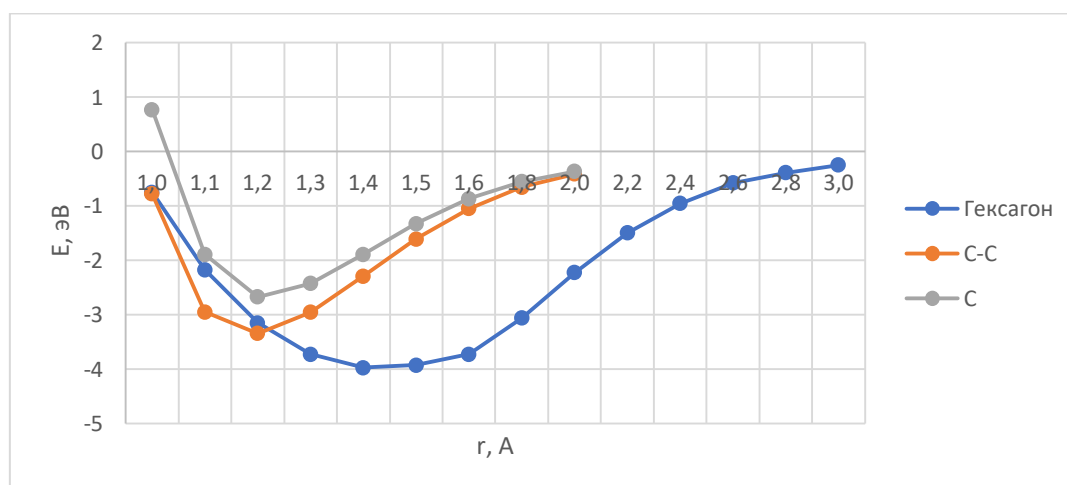


Рис. 1. Кривые процесса функционализации нанотрубки оксидом никеля.

К полученному комплексу «УНТ–NiO» приближались атомы щелочных металлов (литий, натрий, калий) для определения расстояний и энергии взаимодействия, а именно с шагом, равным $0,1$ Å к атому кислорода функциональной группы. По результатам моделирования построены энергетические кривые (рис. 2), отражающие расстояние взаимодействия и соответствующую энергию взаимодействия атомов щелочных металлов и функционализированной углеродной нанотрубкой.

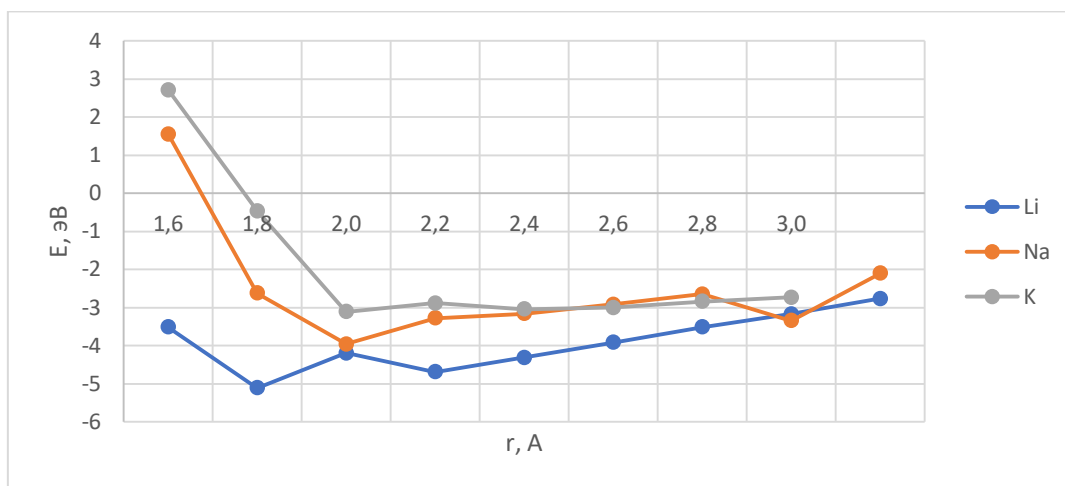


Рис. 2. Энергетические кривые, отражающие расстояние и энергии взаимодействия комплекса «УНТ–NiO» с атомами щелочных металлов.

Анализ результатов показал, что взаимодействие атомов щелочных металлов с модифицированной УНТ может быть квалифицировано как слабое ван-дер-Ваальсовое взаимодействие, что позволяет многократно использовать датчик, так как между ним и атомом щелочного металла не образуются химические связи. Датчик, модифицированный оксидом никеля, способен регистрировать изменение значения барьера Шоттки между электродами сенсорного устройства и системой «УНТ–NiO». Определенные параметры взаимодействия приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики взаимодействия между функционализированной углеродной нанотрубкой и атомами щелочных металлов.

Атом	r , Å	E , эВ
Li	1,6	-5,11
Na	1,8	-3,96
K	2,0	-3,11

Исследованная в работе УНТ способна к функционализации оксидом никеля, и обладает проводимостью, что важно для сенсорных систем. Модифицированная нанотрубка показала способность обнаруживать атомы щелочных металлов (Li, Na, K) и взаимодействовать с ними. Подобные системы могут вы-

ступать в качестве чувствительных элементов сенсорных устройств и обнаруживать не только микроколичества щелочных металлов, но и другие виды загрязнений, такие как токсичные газы и вредные химические вещества.

Список используемых источников

1. About the creation of sensor of new firefighting, devices based on nanostructures for determination of carbon monoxide and carbon dioxide components / S.V. Boroznin, O.A. Kakorina, I.A. Kakorin, E.S. Dryuchkov // "Smart technologies" for society, state and economy, 2021, pp. 277–287.

2. Nickel oxide (NiO) devices and applications: A Review / D. Sani, Garba and Yakubu, Abubakar and Sahabi, Suleiman // International Journal of Engineering and Technical Research, 2019, Vol. 8, pp. 461–467.

STUDY OF SENSORY PROPERTIES OF NICKEL OXIDE–MODIFIED CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

This paper presents a study of the sensory properties of carbon nanotubes modified with nickel oxide. The functionalization to different sites of putative adsorption is described. Then, the sensory interaction of the obtained CNT–NiO complex with atoms of alkali metals (Li, Na, K) was evaluated. Such modification of CNTs can be a promising direction for the development of highly sensitive and durable gas sensors based on them. All calculations were performed using the DFT method with the B3LYP functional and the basis set 3–21G.

Keywords: carbon nanotubes; nickel oxide; touch sensor; functionalization.

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Дударев Владимир Иванович*

*д.т.н., профессор
Иркутский национальный
исследовательский
технический университет
Россия, г. Иркутск*

Коконова Юлия Игоревна

*Аспирант,
Иркутский национальный
исследовательский
технический университет
Россия, г. Иркутск*

Дударев Денис Игоревич

*Магистрант,
Иркутский национальный
исследовательский
технический университет
Россия, г. Иркутск*

**Автор–корреспондент(участник):
E–mail: vdudarev@mail.ru*

Vladimir Dudarev*

*DSc (Eng.), Full Professor
Irkutsk National Research Technical University
Russia, Irkutsk*

Uliy Kokonova

Postgraduate

Russia, Irkutsk

Denis Dudarev

Undergraduate student

Irkutsk National Research Technical University

Russia, Irkutsk

**Corresponding (participant) author:
E–mail: vdudarev@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Изучены поверхность, размеры исследуемых объектов, формы выделяемых фаз, фазовое распределение материала по матрице образцов. Химический состав матрицы образцов и отдельных фаз определен с помощью энергодисперсионного спектрометра. Спектры обработаны по программе полуколичественного анализа Programme of Semiquantitative Analysis. Методами низкотемпературной адсорбции азота и равновесного насыщения образцов парами бензола установлены характеристики пористой структуры материалов.

Ключевые слова: углеродные сорбенты; состав; пористая структура.

Адсорбционная способность углеродных материалов зависит от наличия в их структуре пор различной формы и размеров. Большой объем микропор, как правило, соотносится с развитой удельной поверхностью сорбентов и высокой сорбционной емкостью [1–2]. Методом рентгеноспектрального электронно–зондового микроанализа (РСМА) на микроанализаторе Superprobe JXA–8200

(JEOL Ltd, Япония) проведено исследование углеродосодержащих образцов наноструктурированного углеродного материала Сибунита и каменноугольного сорбента АД–05–2, исходных и модифицированных разными реагентами.

В режиме растрового электронного микроскопа во вторичных (SEI) и обратно рассеянных (COMPO) электронах изучены поверхность, размеры исследуемых объектов, формы выделяемых фаз, фазовое распределение материала по матрице образцов. Химический состав матрицы образцов и отдельных фаз определён с помощью энергодисперсионного спектрометра при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 3 нА, диаметре зонда 1–10 мкм, экспозиции съёмки 30–60 с. Спектры обработаны по программе полуколичественного анализа Programme of Semiquantitative Analysis программного обеспечения ЭДС микроанализатора Superprobe JXA–8200.

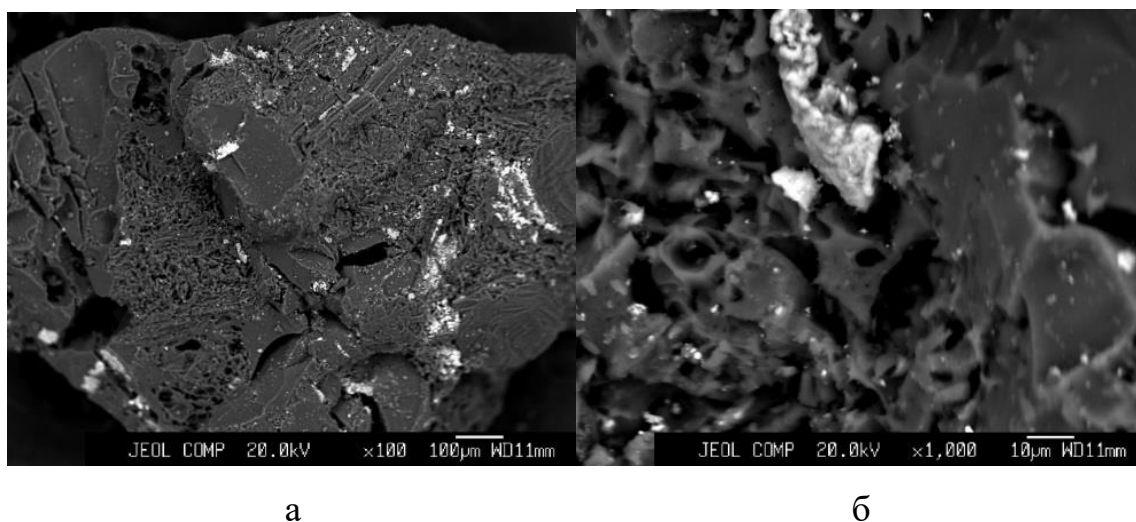


Рис. 1. Изображение поверхности исходного образца АД–05–2: а–увеличение в 100 раз; б–увеличение в 1000 раз.

Результаты исследований показали, что исследуемые объекты неоднородны по составу. По матрице образцов наблюдаются тёмные (чёрные), тёмно–серые, серые, светло–серые, более светлые и яркие частицы и их конгломераты различной формы и размеров (рис. 1). Размер исследуемых объектов изменяется от 2 до 50 мкм.

Матрица всех исследуемых образцов углеродных материалов в основном представлена сажистой составляющей с большим содержанием углерода и примесных элементов (O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni), присутствующих в различном процентном соотношении. В образцах Сибунита основная матрица содержит от 88 до 99 масс. % углерода и от 1.3 до 3.3 масс. % кислорода. В образцах АД основная матрица содержит от 76 до 97 масс. % углерода и от 0 до 15 масс. % кислорода.

Таблица 1. Параметры пористой структуры образцов адсорбента.

Образец	W_0 , см ³ /Г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	V_{me} , см ³ /Г	V_S , см ³ /Г	S_{me} , м ² /Г
УС	0.19	15.25	0.66	0.07	0.26	70
УС модиф	0.17	18.03	0.55	0.06	0.23	50

Характеристики пористой структуры материалов устанавливали двумя методами. Объем пор, средний радиус пор, распределение пор по размерам определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Параметры микропор и наличие мезопор изучали также методом равновесного насыщения образцов парами бензола. Результаты определения объема адсорбционного пространства по равновесному насыщению материала сорбента парами бензола приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2. Параметры микропор по уравнению Дубинина – Стёкли.

Образец	W_0^0 , см ³ /Г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	δ , нм
УС исх.	0.17	16.36	0.61	0.0697
УС модиф	0.17	17.06	0.59	0.1309

* W_0 , см³/Г – предельный объем адсорбционного пространства; E_0 , кДж/моль – характеристическая энергия адсорбции пара (обычно бензола); x_0 , нм – полуширина микропор; V_{me} , см³/Г – объем мезопор; V_S , см³/Г – суммарный объем пор (микро-, мезо-, макро-); S_{me} , м²/Г – площадь поверхности микропор; W_0^0 , см³/Г – общий объем микропор (микропор и супермикропор); X_0 , нм – полуширина

микропор для максимума кривой распределения; δ , нм – дисперсия, характеризующая интервал распределения пор.

Результаты изучения пористости двумя методами подтверждают, что у исходного сорбента из $0.26 \text{ см}^3/\text{г}$ – доля мезопор составляет лишь $0.07 \text{ см}^3/\text{г}$, поэтому его следует отнести к преимущественно микропористым сорбентам.

Список используемых источников

1. Леонов С.Б., Елшин В.В., Дударев В.И. и др. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: ИРГТУ, 2000. 243 с. (книга на русском языке)
2. Передерий М.А., Кураков Ю.И., Маликов И.Н. Адсорбенты на основе углеродсодержащих материалов. М.: Metallurgizdat, 2013. 309 с. (книга на русском языке)

STUDY OF THE POROUS STRUCTURE OF CARBON SORBENTS

ABSTRACT

And the surface, the size of the objects under study, the shapes of the released phases, the phase distribution of the material over the matrix of samples are indicated. The chemical composition of the sample matrix and individual phases is determined using an energy–dispersive spectrometer. The spectra were processed according to the Program of Semiquantitative Analysis. The characteristics of the porous structure of materials were established by the methods of low temperature adsorption of nitrogen and equilibrium saturation of samples with benzene vapor.

Keywords: carbon sorbents; composition; porous structure.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Дьячкова Татьяна Петровна*

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

Рухов Артем Викторович

д.т.н., заведующий кафедрой
«Химия и химические технологии»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Хан Юлиан Александрович

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

Буракова Елена Анатольевна

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

Столбов Дмитрий Николаевич

м.н.с.
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Сухинин Александр Алексеевич

студент
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Титов Георгий Анатольевич

студент
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: dyachkova_tp@mail.ru

Tatyana Dyachkova*

DSc(Chem.), Full Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Artem Rukhov

DSc(Eng.), Head of the Chemistry
and Chemical Technologies Department,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Yulian Khan

Junior Researcher
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Elena Burakova

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

Dmitry Stolbov

Junior Researcher
M.V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Aleksandr Sukhinin

Student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Georgy Titov

Student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: dyachkova_tp@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы закономерности формирования гибридных углеродных наноструктур на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и графеновых материалов различных морфологических типов. Проанализировано влияние наличия функциональных групп на поверхности цилиндрических и конических УНТ на характер совмещения нанотрубок с оксидом графена (ОГ) и графеновыми нанопластинками (ГНП). Исследованы свойства эпоксидных композитов с различными вариантами гибридных наномодификаторов. Сформулированы техно-

логические рекомендации для получения нанокompозитов с заданными характеристиками.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; графеновые материалы; гибридные структуры; нанокompозиты.

Относительно недавно было замечено, что совместное применение различных типов углеродных наноматериалов в качестве модификаторов полимеров позволяет достичь более высоких положительных эффектов, чем в случае использования отдельно УНТ, графена, наноалмазов и др. Опубликован ряд обзоров, посвященных проявлению синергетического взаимодействия между УНМ в составе композитов [1 – 2]. Целью настоящей работы явилось изучение закономерностей формирования гибридных частиц при совмещении УНТ с различной формой графеновых слоев, в том числе функционализированных, с оксидом графена и графеновыми нанопластинками, а также влияния полученных модификаторов на свойства эпоксидных композитов.

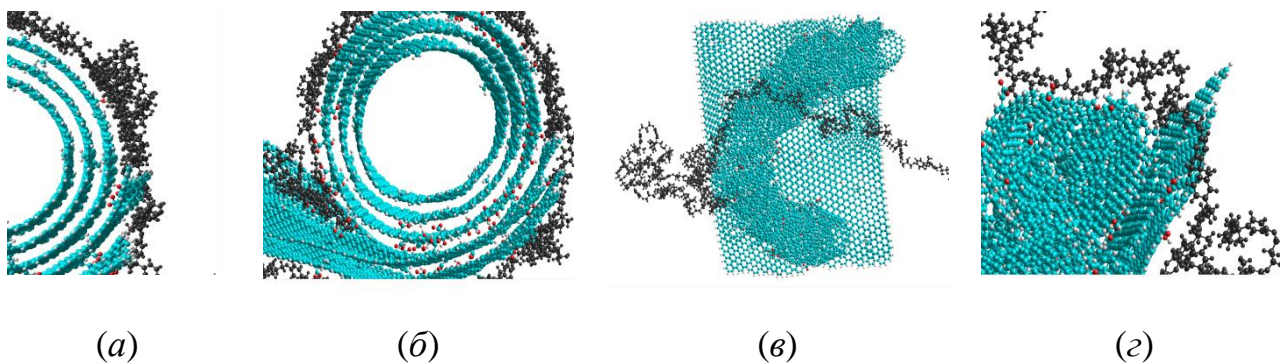


Рис. 1. Вид систем «цилиндрическая УНТ–ОГ–ЭС» (а), «окисленная цилиндрическая УНТ–ОГ–ЭС» (б), «коническая УНТ–ГНП–ЭС» (в) и «окисленная коническая УНТ–ГНП–ЭС» (г) в состоянии локального минимума энергии по данным расчетов методами молекулярной динамики (ММЗ).

На начальном этапе исследования проведено моделирование эволюции систем, включающих исходные и функционализированные конические и цилиндрические УНТ, оксид графена, графеновые нанопластинки и макромолекулы эпоксидной смолы (ЭС), методами молекулярной динамики (ММЗ). Расчеты

осуществляли с использованием программного продукта Gromacs. Выявлено влияние морфологического типа УНТ на характер структур, формирующихся посредством самосборки при совмещении с графеновыми материалами (рис. 1).

Для оценки адекватности результатов расчетов была изучена морфология гибридных структур, полученных из объектов, близких к модельным. Были использованы УНМ производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов): цилиндрические УНТ ($d = 8 \div 15 \text{ nm}$, $l \geq 2 \text{ }\mu\text{m}$, $S_{BET} \geq 300 \text{ m}^2/\text{g}$), конические УНТ ($d = 20 \div 70 \text{ nm}$, $l \geq 2 \text{ }\mu\text{m}$, $S_{BET} = 120\text{--}140 \text{ m}^2/\text{g}$), оксид графена (водная суспензия, 1 масс. %), ГНП (до 10 графеновых слоев). СЭМ–изображения (рис. 2) получали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–6390LA JEOL.

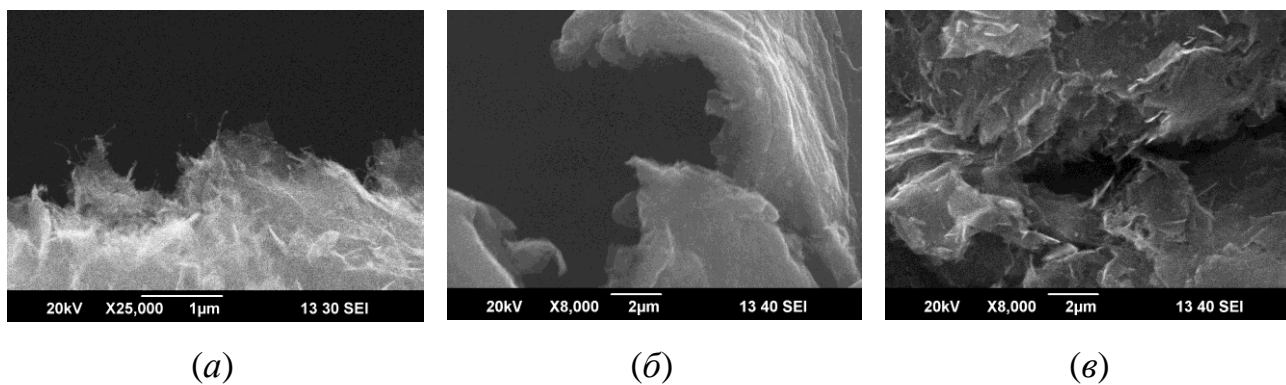


Рис. 2. СЭМ–изображения гибридных структур «окисленные цилиндрические УНТ–ГНП» (а), «окисленные цилиндрические УНТ–ОГ» (б), «конические УНТ–ГНП» (в).

Гибридные структуры исследованы методами ИК– и КР–спектроскопии, РФА, ТГ/ДСК–анализа. Показана корреляция результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными. Установлено, что взаимная ориентация компонентов гибридных систем определяется, главным образом типом графенового компонента. Изменение содержания углеродных нанотрубок оказывает влияние на геометрические размеры отдельных субъединиц, формирующихся при самосборке. Определены массовые соотношения компонентов, способ и степень функционализации, обеспечивающие формирование заданной структуры гибридных материалов.

Проанализировано поведение полученных совмещенных нанонаполнителей при введении в полимерную матрицу. Исследовано влияние режимных параметров введения модификаторов в эпоксидную смолу на равномерность диспергирования.

Испытаны физико–механические и электрофизические свойства экспериментальных образцов полимерных композитов, содержащих функционализированные углеродные наноструктуры в виде смесей или заранее сформированных гибридных частиц. Установлено влияние концентрации наполнителя и типа формирующейся структурной сетки на свойства композиционных материалов. При проведении механических испытаний установлен механизм разрушения эпоксидных композитов с различной структурой гибридных углеродных наполнителей при разрыве и изгибе (рис. 3).

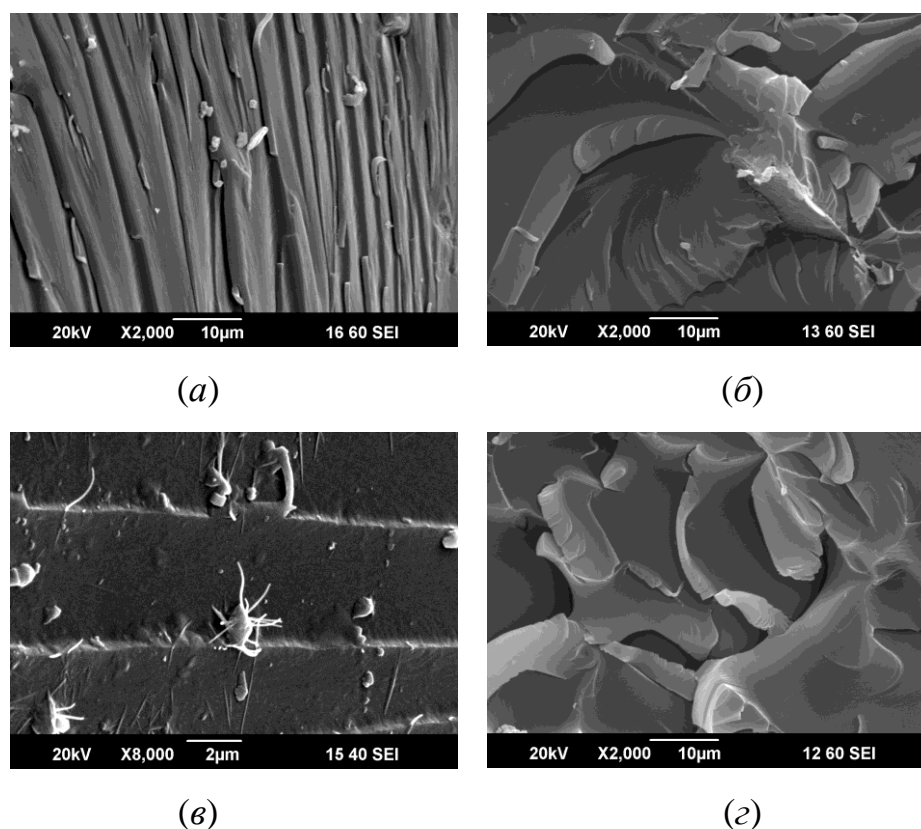


Рис. 3. СЭМ–изображения поверхности разрушенных при изгибной нагрузке (а, б) и растяжении (в, з) эпоксидных композитов, содержащих 0,2 масс. % гибридных материалов «конические УНТ–ОГ (1:1)» (а, в) и «окисленные цилиндрические УНТ–ОГ (1:1)» (б, з).

Проведенное исследование является основой разработки технологических рекомендаций, включающих рецептуры, условия совмещения УНТ и графеновых материалов в гибридные структуры, а также режимные параметры введения наномодификаторов в полимерную матрицу, для получения эпоксидных, демонстрирующих максимальные прочностные характеристики.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22–23–01072).

Список используемых источников

1. Research progress on enhancement mechanism and mechanical properties of FBR composites reinforced with graphene and carbon nanotubes / W. Han, J. Zhou, Q. Shi // Alexandria Engineering Journal, 2022, Vol. 64, pp. 541–579.
2. A review of electrical and thermal conductivities of epoxy resin systems reinforced with carbon nanotubes and graphene-based nanoparticles / S.R. Mousavi, S. Estaji, H. Kiaei et al. // Polymer Testing, 2022, Vol. 112, pp. 107645.

COMPOSITES BASED ON HYBRID CARBON NANOSTRUCTURES

ABSTRACT

The regularities of formation of hybrid carbon nanostructures based on carbon nanotubes (CNTs) and graphene materials of different morphological types have been investigated. The influence of the presence of functional groups on the surface of cylindrical and tapered CNTs on the nature of nanotube alignment with graphene oxide (GO) and graphene nanoplates (GNPs) has been analyzed. Their properties of epoxy composites with different variants of hybrid nanomodifiers were investigated. Technological recommendations for obtaining nanocomposites with specified characteristics are formulated.

Keywords: carbon nanotubes; graphene materials; hybrid structures; nanocomposites.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ДИАПАЗОНЕ 0,2 – 25 МКМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Жукова Мария Николаевна*

Аспирант, м.н.с.

НИИПФП им А.Н. Севченко

Беларусь, г. Минск

Комаров Фадей Фадеевич

Академик НАН Беларуси, д.ф.–м.н.,

профессор, зав. лабораторией,

НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ

Беларусь, г. Минск

Парфимович Иван Дмитриевич

научный сотрудник,

НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ

Беларусь, г. Минск

Новиков Лев Симонович

д.ф.–м.н., профессор,

старший научный сотрудник,

НИИЯФ им. Д.В. Скобельцина, МГУ

Россия, г. Москва

Черник Владимир Николаевич

к.ф.–м.н., доцент,

старший научный сотрудник,

НИИЯФ им. Д.В. Скобельцина, МГУ

Россия, г. Москва

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: Maryliss.lab@gmail.com

Mary Zhukova*

PhD student, Junior Researcher

IAPP named after A.N. Sevchenko

Belarus, Minsk

Fadey Komarov

Academician of the NAS of Belarus,

D.Sc.(Phys.–Math.),

Professor, Head of laboratory,

IAPP named after A.N. Sevchenko of BSU,

Minsk, Belarus

Ivan Parfimovich

Researcher,

IAPP named after A.N. Sevchenko of BSU,

Minsk, Belarus

Lev Novikov

D.Sc.(Phys.–Math.), Professor,

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,

MSU, Moscow, Russia

Vladimir Chernik

PhD, Assistant Professor, Senior Researcher

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,

MSU, Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: Maryliss.lab@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Композитные материалы на основе эпоксидной смолы с добавлением углеродных наноматериалов подвергались воздействию низкоэнергетической кислородной плазмы. Показана роль типа углеродных наноматериалов и облучения кислородной плазмой на коэффициент отражения композитов в широком спектральном диапазоне. Результаты работы могут быть использованы при формировании качественных антибликовых покрытий для оптических и оптоэлектронных систем, используемых на космических аппаратах, а также и для наземных применений.

Ключевые слова: графен; углеродные нанотрубки; кислородная плазма.

С развитием программ долговременных орбитальных космических полетов все большее внимание уделяется проблеме стойкости наружных поверхностей космических аппаратов к воздействию факторов космического пространства. Особое место занимают полеты на низких околоземных орбитах (200–600 км), на которых функционирует МКС и многие другие космические аппараты. На этих высотах наибольшие повреждения многих функциональных материалов связаны с набегающим потоком атомарного кислорода (АК) [1]. Как показали результаты предыдущих исследований, низкую стойкость к воздействию кислородной плазмы проявляют полимерные и углеродсодержащие материалы [2, 3]. Под действием АК ухудшаются многие функциональные характеристики материалов, такие, как коэффициенты отражения солнечного излучения, коэффициенты черноты, коэффициенты отражения микроволнового излучения и электропроводности. Для исследования стойкости подобных материалов проводят наземные лабораторные ускоренные испытания в потоках кислородной плазмы [4].

В данной работе представлены результаты исследований экспериментальных образцов для УФ, видимой и ИК области. Измерения проводились в диапазоне длин волн 0,2 – 25 мкм на установке Фурье–спектрофотометра Spectrum 3 Optica (2,5 – 25 мкм) и спектрофотометра Lambda 1050 (0,2 – 2,5 мкм).

Изготовлены образцы композитных материалов на основе эпоксидной полимерной матрицы ЭД–20 с добавлением графена и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) серии «Таунит–М» и «Таунит–МД» производства компании ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов, Россия). Концентрация наполнителя составляла 1 вес. %.

Плазменные потоки кислорода с низкой энергией формировали с помощью магнитоплазодинамического ускорителя с внешним магнитным полем, модифицированного для функционирования в окислительной плазмообразую-

щей среде в НИИЯФ им. Д.В. Скобельцина МГУ. Источник работает в диапазоне давлений атмосферного воздуха от 1 до $6 \cdot 10^{-5}$ Па, что соответствует слою ионосферы от 80 до 210 км.

Компонентами пучка являются атомы, молекулы и ионы кислорода с преобладанием атомарных ионов. Энергия ионов в потоке преимущественно заключена в диапазоне 20 – 40 эВ.

В результате облучения внешний вид поверхности композитов сильно изменяется, особенно для образцов с наполнителями. Изначально образцы имеют неоднородную шершавую поверхность, но после обработки облученная поверхность как чистой эпоксидной смолы, так и образцов с наполнителями становится более темной и матовой и их отражательные характеристики улучшаются (рис. 1) [5].

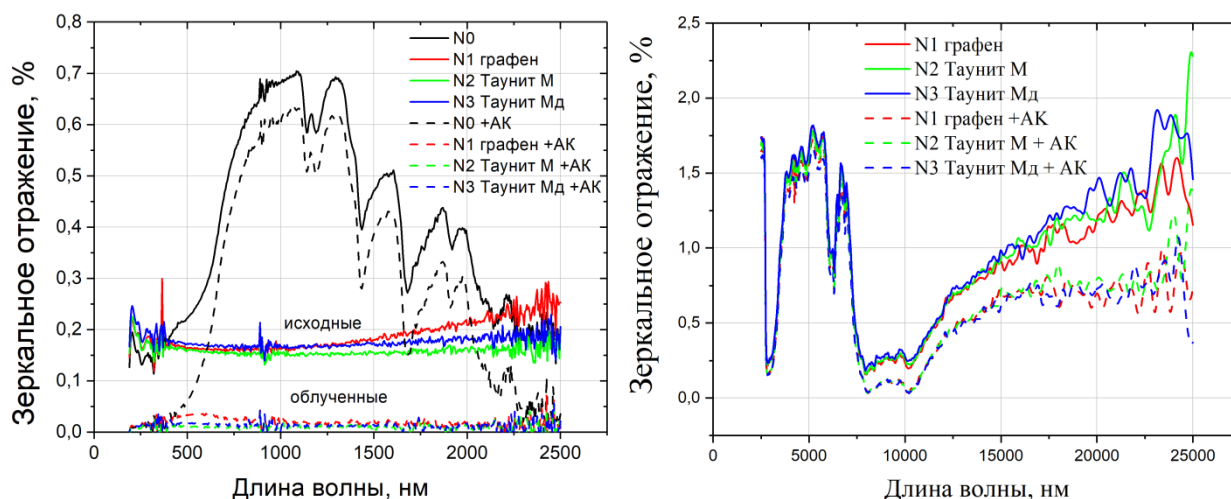


Рис. 1. Спектры зеркального отражения эпоксидных образцов с добавлением углеродных наноструктур до и после обработки кислородной плазмой.

После облучения в кислородной плазме с флюенсом 30×10^{20} атом/см² в эпоксидных композитах с углеродными наполнителями наблюдается уменьшение коэффициентов отражения в УФ, видимом и ближнем ИК–диапазоне больше, чем на порядок. Максимальный эффект – для образца с наполнителем «Таунит–М»: коэффициент зеркального отражения (< 0.02 %) уменьшается в 40 раз, а коэффициент диффузного (< 1 %) отражения – в 77 раз по сравнению с необлученной эпоксидной смолой без наполнителя.

При переходе в средний ИК–диапазон коэффициент отражения возрастает и для исходных, и для облученных в кислородной плазме образцов, а эффект введения углеродных наполнителей на отражательную способность после воздействия атомарного кислорода становится менее выраженным. Модификация полимерной матрицы углеродными наноматериалами и последующее облучение в кислородной плазме с флюенсом 30×10^{20} атом/см² приводит к снижению коэффициента зеркального отражения в среднем ИК–диапазоне примерно на порядок величины по сравнению с исходным полимером.

Также можно заметить, что приведённые на рис. 1 кривые до и после обработки кислородной плазмой остаются идентичными по своей форме.

Таким образом, введение в эпоксидную смолу углеродных наполнителей с последующим облучением в кислородной плазме с флюенсом 30×10^{20} атом/см² приводит к уменьшению коэффициентов отражения более чем на порядок величины. Эффект регистрируется для всех образцов с наполнителями: коэффициент зеркального отражения уменьшается как минимум в 2 раза во всей исследуемой области, по сравнению с необлученной эпоксидной смолой без наполнителя. Приведённые показатели говорят о перспективности применения данных композитных материалов в качестве антибликовых поглощающих покрытий в оптических и оптоэлектронных системах как космических аппаратов, так и для наземных применений.

Список используемых источников

1. Effect of atomic oxygen irradiation on the properties and structure of spacecraft composite beta cloth film / H. Jiang, T. Li, L. Chai, X. Liu, R. Zhai, X. Zhao // *Protection Mater. Struct. Space Environ*, 2017, pp. 303–313.

2. Combined impact of 500 keV protons and oxygen plasma on polyimide films / L.S. Novikov, E.N. Voronina, V.N. Chernik, L.A. Zhilyakov, N.P. Chirskaya // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2017, Vol. 410, pp. 60–67.

3. Effect of low earth orbit atomic oxygen on spacecraft materials / M.R. Reddy // *Journal of Materials Science*, 1995, Vol. 30, pp. 281–307.

4. Воздействие потока кислородной плазмы на полиимидные нанокompозиты / О.А. Серенко, У.С. Андропова, Д.А. Сапожников и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2020. – Т.3. – С. 71–76.

5. Воздействие потоков кислородной плазмы на полимерные нанокompозиты с углеродными наполнителями / И.Д. Парфимович, Ф.Ф. Комаров, Л.А. Власукова, И.Н. Пархоменко, Л.С. Новиков, В.Н. Черник, Д.В. Жигулин // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2023. – Т.1. – С. 31–36.

OPTICAL CHARACTERISTICS IN THE RANGE 0.2 – 25 MCM OF OXYGEN PLASMA MODIFIED POLYMER COMPOSITES STRUCTURED BY CARBON NANOMATERIALS

ABSTRACT

Composite materials based on epoxy resin with the addition of carbon nanomaterials were exposed to oxygen plasma. Thus, a model of finding an object coated with an EMI shielding layer in the near-Earth space was obtained. The results can be used to improve anti-reflective properties of coatings on satellites and electronics used on spacecrafts, as well as for ground-based applications.

Keywords: epoxy; graphene; carbon nanotubes; oxygen plasm.

**ВЛИЯНИЕ ТИПА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА
НА СВОЙСТВА ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ В СОСТАВЕ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ФК / УМ**

- | | |
|---|---|
| Захаров Николай Алексеевич*
д.ф.–м.н., г.н.с.,
ИОНХ РАН,
Россия, г. Москва | Nikolay Zakharov*
D.Sc.(Phys.–Math.), Chief Researcher,
Kurnakov Institute of General and Inorganic
Chemistry of the RAS,
Russia, Moscow |
| Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
ТГТУ,
Россия, г. Тамбов | Aleksey Tkachev
D.Sc.(Eng.), Professor,
TSTU,
Russia, Tambov |
| Шелехов Евгений Владимирович
к.ф.–м.н., с.н.с.
НИТУ «МИСИС»,
Россия, г. Москва | Vladimir Shelekhov
PhD, Senior Researcher,
NITU “MISIS”,
Russia, Moscow |
| Алиев Али Джавадович
к.ф.–м.н., с.н.с.
ИФХЭ РАН,
Россия, г. Москва | Ali Aliev
PhD, Senior Researcher,
FIPCE RAS,
Russia, Moscow |
| Матвеев Владимир Васильевич
к.ф.–м.н., с.н.с.
ИФХЭ РАН,
Россия, г. Москва | Vladimir Matveev
PhD, Senior Researcher,
FIPCE RAS,
Russia, Moscow |
| Киселев Михаил Романович
к.ф.–м.н., с.н.с.
ИФХЭ РАН,
Россия, г. Москва | Michail Kisilev
PhD, Senior Researcher,
FIPCE RAS,
Russia, Moscow |
| Гоева Людмила Викторовна,
к.х.н., с.н.с.
ИОНХ РАН,
Россия, Москва | Ludmila Goeva,
PhD, Senior Researcher,
Kurnakov Institute of General and Inorganic
Chemistry of the RAS,
Russia, Moscow |
| Коваль Елена Михайловна,
н.с.,
ИОНХ РАН,
Россия, г. Москва | Elena Koval
Researcher,
Kurnakov Institute of General and Inorganic
Chemistry of the RAS,
Russia, Moscow |
| Захарова Татьяна Владимировна,
к.ф.–м.н., с.н.с.,
МИИТ,
Россия, г. Москва
E-mail: zakharov@igic.rac.ru | Tatiana Zakharova,
PhD, Senior Researcher,
МИИТ,
Russia, Moscow
E-mail: zakharov@igic.rac.ru |

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены актуальные вопросы создания композиционных материалов (КМ) на основе углеродных материалов (УМ) и фосфатов кальция (ФК) ФК / УМ. Приведены результаты оценки влияния типа УМ (аморфный углерод, углеволокно, наноуглеродные трубки, оксид графена, фуллерены, аморфный углерод) на свойства (структуру, размеры, морфологию кристаллов) ФК в составе КМ ФК / УМ.

Ключевые слова: углеродные материалы; фосфаты кальция; композиционные материалы; синтез; свойства.

Создание композиционных материалов (КМ) на основе биосовместимых фосфатов кальция (ФК) и углеродных материалов (УМ) (углеродное волокно, углеродные нанотрубки, графен и его производные, фуллерены и др.) ФК / УМ является актуальной задачей материаловедения, связанной с получением перспективных материалов для практического использования.

Помимо методов синтеза, условий получения и типов использованных прекурсоров на свойства образующихся КМ существенное влияние оказывают такие характеристики входящих в их состав углеродных материалов, как размер (макро-, микро-, нано-), кристаллографические особенности (аморфные или кристаллические материалы), тип углеродного материала (аморфный углерод, фуллерены, нанотрубки, графен и его производные).

На примере композиционных материалов ФК / УМ показано влияние перечисленных факторов на такие свойства ФК в составе КМ ФК / УМ как размер и морфология нанокристаллов ФК (НКФК), характеристики их биосовместимости (растворимость, биодegradация и др.) и другие физико-химические характеристики НКФК.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

INFLUENCE OF THE TYPE OF CARBON MATERIAL ON THE PROPERTIES OF CALCIUM PHOSPHATE IN THE COMPOSITION COMPOSITE MATERIALS FC / UM

ABSTRACT

Topical issues of creating composite materials (CM) based on carbon materials (UM) and calcium phosphates (FC) FC / UM are considered. The results of the evaluation of the influence of the type of UM (amorphous carbon, carbon fiber, nanocarbon tubes, graphene oxide, fullerenes) on the properties (structure, size, morphology of crystals) of FC in the composition of CM FC / UM are presented.

Keywords: carbon materials; calcium phosphates; composite materials; synthesis; properties.

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ИЛИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ
УЛЬТРАНИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТОДОМ МС–ИСП**

Захарченко Елена Александровна*

*к.х.н., с.н.с.,
ГЕОХИ РАН,
Россия, г. Москва*

Казин Владислав Игоревич

*аспирант, м.н.с.,
ГЕОХИ РАН,
Россия, г. Москва*

Хлуднева Анастасия Олеговна

*м.н.с.,
ГЕОХИ РАН,
Россия, г. Москва*

Жилкина Арина Владимировна

*н.с.,
ГЕОХИ РАН,
Россия, г. Москва*

Догадкин Денис Николаевич

*к.х.н., н.с.,
ГЕОХИ РАН,
Россия, г. Москва*

Колотов Владимир Пантелеймонович

*д.х.н., зав. лабораторией
ГЕОХИ РАН,
Россия, г. Москва*

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: e–zakharchenko@yandex.ru

Elena Zakharchenko*

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

Vladislav Kazin,

*PhD student, Junior Researcher
GEOKHI RAS
Moscow, Russia*

Anastasiya Khludneva

*Junior Researcher
GEOKHI RAS,
Moscow, Russia*

Arina Zhilkina

*Researcher,
GEOKHI RAS,
Moscow, Russia*

Denis Dogadkin

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

Vladimir Kolotov

*DSc(Chem.), Head of the Laboratory
GEOKHI RAS,
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: e–zakharchenko@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены различные способы повышения сорбционной способности углеродных наноматериалов (УНМ) по отношению к благородным (БМ) и редкоземельным элементам (РЗЭ): окисление минеральными кислотами (введение карбоксильных групп) и нековалентная модификация (введение азот– и серосодержащих функциональных групп). Получены данные о структуре и сорбционных характеристиках модифицированных форм УНМ. Оценена возможность их применения в схемах анализа геологических объектов для определения ультранизких концентраций РЗЭ и БМ методом МС–ИСП.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; мезопористый углерод; окисление; нековалентная модификация; сорбция; РЗЭ; благородные металлы; геологические образцы; МС–ИСП.

Углеродные наноматериалы благодаря своим уникальным физико–химическим свойствам, развитой поверхности, химической устойчивости, способности к модифицированию являются перспективными сорбентами для решения наиболее сложных задач аналитической химии: определение ультранизких концентраций РЗЭ и БМ в различных геохимических объектах (ультраосновных горных породах, черносланцевых рудах и др.). Включение в схемы анализа процедуры сорбционного концентрирования с использованием УНМ в сочетании с последующим МС–ИСП определением элементов позволяет значительно повысить точность и надежность анализа. Модификация УНМ представляет особый интерес для придания этим материалам новых сорбционных свойств и повышения селективности извлечения.

В докладе представлены результаты исследования структуры и сорбционных свойств модифицированных УНМ, полученных окислением минеральными кислотами или путем нековалентной модификации азот– и серосодержащими реагентами. Для модификации использовали углеродные нанотрубки различных типов (конические «Таунит», цилиндрические короткие G–183) и мезопористый углерод МПМ ("НаноТехЦентр", Тамбов). Для контроля эффективности сорбции целевые элементы определяли методом МС–ИСП в растворах и/или в сорбентах после их микроволнового разложения [1].

Модифицированные УНМ, полученные путем окисления. Известно, что основным механизмом сорбционного извлечения РЗЭ из нейтральных и слабокислых водных растворов является комплексообразование ионов металлов с карбоксильными функциональными группами УНМ. Окисление УНМ позволяет увеличить количество функциональных групп, а, следовательно, и эффективность извлечения элементов [1].

В качестве окисляющих агентов для модификации использовали концентрированную азотную кислоту или смесь серной и азотной кислот (2:1). Для оценки выхода функциональных групп – титрование по Бёму. Характеристики полученных окисленных форм УНМ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия окисления и характеристики окисленных УНМ.

УНМ	Условия окисления	Содержание функциональных групп, ммоль/г		Ёмкость по La, мг/г
		Общее	–COOH	
«Таунит»	HNO ₃ , конц., 95 – 105 °С, 8 ч.	2,0	0,5	33
G–183		1,1	1,0	83
МПМ		7,1	6,9	95
«Таунит»	H ₂ SO ₄ /HNO ₃ , 2:1, 80 – 85 °С, 4 ч.	4,5	3,3	60
G–183		4,0	2,7	64

Для оценки сорбционной активности исходных и окисленных УНМ по отношению к широкому кругу элементов в слабокислых растворах использовали стандартные растворы для градуировки ICP–MS–68A–100 Solution A и B. Оптимальную кислотность растворов для анализа геологических проб (рН 2 – 3) поддерживали с использованием трис–буфера.

Установлено, что окисленные УНМ проявляют высокую сорбционную активность по отношению к РЗЭ вплоть до рН 2,2. Наибольшую эффективность извлечения РЗЭ обеспечивают G–183 и МПМ, подвергнутые мягкому окислению: 8 ч., конц. HNO₃ при температуре 95 – 105 °С. Эффективность окисленных непосредственно в процессе пробоподготовки УНМ продемонстрирована на примере сорбции РЗЭ из растворов стандартного образца ультраосновной горной породы дальневосточного меймечита ДВМ (MgO до 30 %, РЗЭ 0,09 – 18 мкг/г). Полученные результаты показали, что окисленные УНМ могут быть использованы для разработки методик определения РЗЭ в геологических образцах различного типа.

Использование нековалентно модифицированных УНМ позволяет сорбировать элементы из кислых растворов, что значительно упрощает пробоподготовку и увеличивает селективность извлечения [2]. Закрепление на носителе органических реагентов разного класса позволяет получать сорбционные материалы, селективные к определенным группам элементов.

В данной работе нековалентную модификацию УНМ проводили в органических растворителях или в 1М HNO_3 по методикам, описанным в [3]. Для модификации использовали реагент, способный образовывать комплексы с РЗЭ, – тетраоктилдигликольамид (ТОДГА), и реагенты класса имидазолов и тиазолов, селективные к благородным металлам. Характеристики полученных материалов и условия концентрирования элементов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики модифицированных УНМ.

Носитель, УНМ	Импрегнируемый реагент/растворитель	Содержание реагента в сорбенте, ммоль/г	Концентрируемые элементы и условия концентрирования
«Таунит»; G-183	Тетраоктилдигликольамид /дихлорэтан или 1М HNO_3	0,8 – 0,9	РЗЭ: 0,1 – 3 М HNO_3 , 20 °С
«Таунит»; G-183; МПМ	меркаптобензотиазол /ацетон	2,0 – 2,1	Au, Pt, Pd: 0,1 – 3 М HCl , 20 °С Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru:
G-183; МПМ	меркаптобензимидазол /ацетон	2,4 – 3,1	0,1 – 3 М HCl , в микроволновом поле

Сорбционная активность УНМ, импрегнированных ТОДГА, по отношению к РЗЭ в 1 М HNO_3 , подтверждена данными по сорбции элементов из стандартных растворов для МС-ИСП (Solution A и B) и из раствора ультраосновной горной породы ДВМ. Возможность группового извлечения БМ в микроволно-

вой системе ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4\text{ атм.}$) показана на примере их сорбции из растворов 1M HCl в присутствии макроколичеств Fe, Cu, Ni, Ca и Mg.

Полученные данные показали, что использование сорбционного концентрирования разработанными модифицированными УНМ открывает возможность создания комбинированных схем анализа геологических объектов, содержащих ультранизкие количества РЗЭ или благородных металлов.

Список используемых источников

1. Химическое окисление и характеристика углеродных нанотрубок различного типа с целью повышения эффективности концентрирования РЗЭ для их последующего определения в геологических образцах / В.Е. Огнев, А.О. Хлуднева, Е.А. Захарченко, А.В. Жилкина, Д.Н. Догадкин, В.И. Казин, Д.А. Тюрин, И.Н. Громяк, В.П. Колотов // Ж. аналит. химии. – 2023. – Т.78. – № 5. – С.405–419.
2. Твердофазные экстрагенты для концентрирования и разделения радионуклидов. Новые возможности / О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, Е.А. Захарченко // Радиохимия. – 2011. – Т.53. – № 1. – С.34–41.
3. Сорбционное выделение U(VI), Pu(IV), Am(III) из азотнокислых растворов твердофазными экстрагентами на основе углеродных нанотрубок Таунит и полистирольных носителей / Е.А. Захарченко, Д.А. Маликов, Н.П. Молочникова, Г.В. Мясоедова, Ю.М. Куляко // Радиохимия. – 2014. – Т.56. – № 1. – С.26–29.

**MODIFIED CARBON NANOMATERIALS FOR RARE EARTH ELEMENTS
OR NOBLE METALS PRECONCENTRATION AND ICP–MS
DETERMINATION OF THEIR ULTRA–LOW CONCENTRATIONS**

ABSTRACT

Various methods of increasing the sorption capacity of carbon nanomaterials are considered: oxidation with mineral acids (introduction of carboxyl groups) and non-covalent modification (introduction of nitrogen and sulfur-containing functional groups). Data on the structure and sorption characteristics of modified CNM forms were obtained. The possibility of their use in the schemes of analysis of geological objects for the ICP–MS determination of ultra-low concentrations of rare-earth elements and noble metals was assessed.

Keywords: carbon nanotubes; mesoporous carbon; oxidation; non-covalent modification; sorption; REE; noble metals; geological samples; ICP–MS determination.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ

Иони Юлия Владимировна

к.х.н., н.с.

*Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова Российской академии
наук,
Россия, г. Москва
E-mail: Acidladj@mail.ru*

Julia Ioni*

PhD, Researcher,

*Kurnakov Institute of General and Inorganic
Chemistry of the RAS,
Russia, Moscow
E-mail: Acidladj@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Материалы на основе оксида графена из-за его уникальной структуры и способности образовывать композиты с рядом химических соединений могут выступать в качестве эффективных сорбентов для удаления вредных веществ из водных или газовых сред. Показано, что модификация оксида графена путем сверхбыстрого пропускания через газовое пламя приводит к увеличению площади поверхности и образованию большого количества нанопор. Полученный материал сохраняет структуру и свойства исходного оксида графена, однако способен быстрее и эффективнее удалять краситель метиленовый голубой из водного раствора.

Ключевые слова: оксид графена; модификация; сорбция.

Промышленное загрязнение воздуха и водных ресурсов на сегодняшний день является большой экологической проблемой. Поэтому поиск новых перспективных сорбентов является важной и актуальной задачей, которая ставится перед исследователями. Уже известно, что большинство углеродсодержащих материалов и композитов на их основе способны выступать в качестве адсорбентов органических красителей, токсичных и радиоактивных веществ, а также вредных газов [1].

Оксид графена (ГО) имеет уникальную структуру в виде протяженной графеновой плоскости, на поверхности которой находятся разнообразные кис-

лородсодержащие функциональные группы [2]. Благодаря своему строению и химической активности оксид графена может быть использован как основа для композитов с веществами, способными выступать как адсорбенты разнообразных соединений. Ярким примером может являться получение композита на основе монтмориллонита, соосажденного с ГО. В данной системе происходит синергизация свойств и полученный композит способен в несколько раз быстрее удалять органический краситель из водной или спиртовой дисперсии по сравнению с чистыми веществами [3].

Контроль расстояния между графеновыми слоями в таких материалах имеет решающее значение для сорбционного процесса. В водных системах оксид графена благодаря функциональным группам легко диспергируется вплоть до монослойного состояния. При взаимодействии с ионами тяжелых металлов в растворе происходит частичная седиментация, однако, чтобы полностью удалить сорбент из водной или органической среды, необходимо использовать дополнительные технологические приемы: центрифугирование или фильтрацию. Идеальный сорбент на основе ГО должен иметь большую удельную площадь поверхности, сохранять гидрофильность за счет кислородсодержащих групп, то есть обладать всеми плюсами ГО, но при этом иметь морфологию частиц, позволяющую легко удалять их из очищенной воды. Для решения такой нетривиальной задачи использовали поверхностную модификацию оксида графена путем сверхбыстрого пропускания через газовое пламя смеси пропан–кислород с воздухом [4]. В качестве исходного материала использовали просеянный порошок оксида графена с фракцией 150–200 мкм (рис. 1, а). Время прохождения порошка ГО через газовое пламя составляло доли секунды. Это позволило удалить всю поверхностно связанную и внутрикластерную воду, находящуюся в межслойном пространстве ГО, что привело к сильному увеличению площади поверхности материала и высокой пористости (рис. 1, б–г). Модифицированный в газовом пламени оксид графена (ГОгпл) представлял собой внешне структуру, напоминающую терморасширенный графит, или пенографит. Одна-

ко, по данным комплекса физико–химических анализов (ТГА, ИК и УФ спектроскопия) было показано, что его структура мало отличается от структуры исходного оксида графена. При использовании метода порошкового рентгенофазового анализа было показано, что используемый метод обработки в пламени не приводит к получению восстановленного оксида графена (рис. 1, д), так как в образце отсутствовал характерный пик в области $2\theta = 26^\circ$. При помощи ПЭМ ВР было установлено, что модифицированный оксид графена имеет в своей структуре протяженные графитовые домены размером до 30 нм, но протяженные графитовые области располагаются в одном или двух отдельных слоях ГО, тогда как в остальных слоях присутствует мозаичная структура небольших окисленных доменов. Таким образом, модифицированный оксид графена представляет собой материал, содержащий слои с разным уровнем окисления/восстановления составляющих слоев. Внешние слои, испытавшие влияние высокой температуры во время обработки пламенем, частично восстанавливаются до графеноподобной структуры, в то время как внутренние слои, запечатанные между внешними, сохраняют ГО–подобную структуру. Удаление воды и частичная деоксигенация приводят к образованию большого количества пор с диаметром до 4 нм и увеличению общей площади поверхности материала более чем в 27 раз.

Полученный материал был использован наряду с оксидом графена для сорбции метиленового голубого из водного раствора (рис. 1, е). Исходный образец ГО быстро сорбирует краситель с концентрацией 10 ппм: через 40 минут происходит практически полное удаление красителя. Эксперимент с модифицированным ГОпл показал несколько иной результат: через 5 минут концентрация метиленового голубого в растворе резко снижается на 65 %. А полное удаление красителя происходит уже после 20 минут перемешивания ГОпл в растворе метиленового голубого, что в два раза быстрее, чем для исходного ГО. Размер молекулы метиленового голубого составляет около 15 Å, он легко помещается в мельчайшие поры размером 3,5–5,5 нм модифицированного ГО.

Этим объясняется более быстрая кинетика сорбции ГОгпл по сравнению с исходным ГО. Основным преимуществом ГОгпл перед обычным ГО является быстрое осаждение частиц после сорбции. На рис. 1, е показаны две дисперсии после сорбции через 10 минут после перемешивания. Частицы ГОгпл начинали выпадать в осадок уже через несколько минут после прекращения перемешивания, тогда как при использовании ГО в растворе остается значительное количество отслоившихся хлопьев с адсорбатом, придающих раствору голубоватый оттенок. Частицы модифицированного ГО сохраняют свое единство или распадаются только на крупные частицы, так как остаются связанными по краям частиц. Таким образом, ГОгпл обеспечивает не только более быструю кинетику, но, и что более важно, простое постсорбционное разделение.

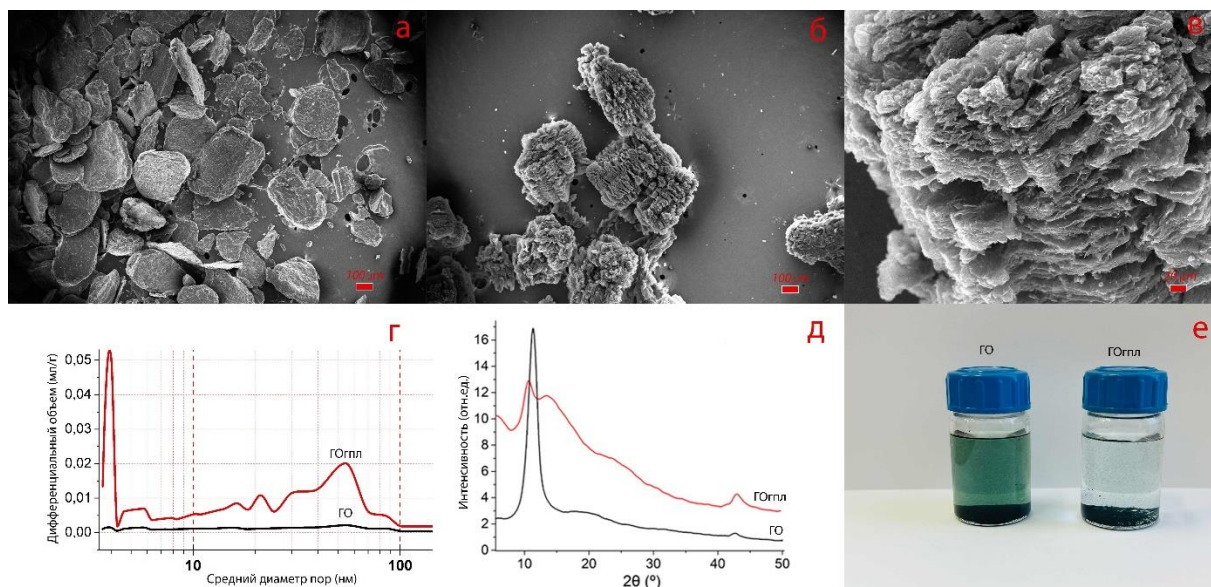


Рис. 1. СЭМ–изображения порошков оксида графена (а) и модифицированного оксида графена (б, в), распределение пор по размерам (г), дифрактограмма (д) и фотографии эксперимента по сорбции красителя полученными материалами (е)

Таким образом, сухой порошкообразный материал на основе модифицированного оксида графена, полученный путем сверхбыстрого пропускания через газовое пламя, может выступать в качестве эффективного сорбента катион-

ных красителей за счет увеличенной площади поверхности и большого количества пор с диаметром до 5.5 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 22–19–00110).

Список используемых источников

1. Progress in graphene oxide hybrids for environmental applications / E.F. Joel, G. Lujanienė // *Environments*, 2022, Vol. 9, 9120153.
2. Graphene oxide: fundamentals and applications. / A.M. Dimiev, S. Eigler. – Wiley, 2016. 439 p.
3. Новый способ получения композита на основе монтмориллонита и оксида графена / Ю.В. Иони, И.В. Сапков [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2023. – Т. 68, № 4. – С. 560–568.
4. Flame modified graphene oxide: structure and sorption properties / Y. Ioni, I. Sapkov et al. // *Carbon*, 2023, Vol. 212, no. 1, pp. 118122.

GRAPHENE OXIDE–BASED MATERIALS AS PERSPECTIVE SORBENTS

ABSTRACT

Graphene oxide–based materials due to its unique structure and ability to form composites with a number of chemical compounds, can act as effective sorbents for removing harmful substances from aqueous or gaseous media. It is shown that the modification of graphene oxide by ultrafast spraying through a gas flame leads to an increase of the surface area and the formation of a large number of nanopores. The obtained material retains the structure and properties of the initial graphene oxide, but is able to quickly and efficiently remove the methylene blue dye from an aqueous solution.

Keywords: graphene oxide; sorption.

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФИТА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СОРБЦИЯ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Каплин Александр Валерьевич* м.н.с., ФИЦ химической физики РАН; Россия, г. Москва	Alexander Kaplin* Junior Researcher, Federal Research Center of Chemical Physics RAS; Russia, Moscow
Еремина Елена Алимовна к.х.н., доцент, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва	Elena Eremina PhD., Associate Professor, Lomonosov Moscow State University, Russia, Moscow
Чумакова Наталья Анатольевна д.х.н., г.н.с., ФИЦ химической физики РАН; Россия, г. Москва	Natalya Chumakova DSc(Chem.), Chief Researcher, Federal Research Center of Chemical Physics RAS; Russia, Moscow
Матвеев Михаил Владимирович Студент, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва	Mikhail Matveev Student, Lomonosov Moscow State University, Russia, Moscow
Коробов Михаил Валерьевич д.х.н., профессор, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва	Mikhail Korobov DSc(Chem.), Professor, Lomonosov Moscow State University, Russia, Moscow
*Автор–корреспондент (участник): E-mail: alex1997kaplin@mail.ru	*Corresponding author (participant): E-mail: alex1997kaplin@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе показаны различия в сорбции полярных жидкостей для порошков и мембран на основе оксида графита при комнатной температуре. Сорбционные свойства и строение мембран зависят от метода их изготовления.

Ключевые слова: оксид графита; сорбция; мембраны.

Оксид графита (GO) – слоистый материал, получающийся окислением графита в кислой среде. Благодаря присутствию в структуре оксида графита полярных кислородосодержащих групп, данный материал легко сорбирует полярные жидкости в межплоскостное пространство. На основе оксида графита можно изготавливать мембраны, способные селективно сорбировать, разделять

и очищать многие полярные жидкости. Цель данной работы – синтез и сравнительное исследование сорбционных свойств порошков и мембран на основе оксида графита с различными химическими предисториями, а именно, синтезированных по методам Хаммерса (HGO) и Броди (BGO).

Показано, что образцы с различными синтетическими предисториями имеют различные физико–химические свойства (соотношение C:O, межплоскостные расстояния). Характеристики мембран не отличаются от характеристик порошков, из которых они были изготовлены.

Определены значения сорбции для ацетонитрила, воды, октанола–1 и пиридина порошками и мембранами при прямом контакте с жидкой фазой (метод ДСК, измерение сорбции при температуре плавления) и при сорбции через газовую фазу (изопиестический метод, измерение сорбции при комнатной температуре). Показано, что при комнатной температуре сорбция полярных жидкостей в мембраны меньше, чем в порошки. При низких температурах порошки и мембраны сорбируют пиридин и ацетонитрил одинаково. Обнаружено, что вода обладает аномальными сорбционными свойствами и одинаково сорбируется порошками и мембранами оксида графита во всем температурном интервале. Сорбционные свойства мембран BGO для ацетонитрила в значительной степени определяются значением pH суспензий, из которых они приготовлены. Результаты работы показывают возможность создания мембран с заранее заданными сорбционными характеристиками.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22–29–00544).

MEMBRANES BASED ON GRAPHITE OXIDE: SYNTHESIS, STRUCTURE AND SORPTION OF POLAR LIQUIDS

ABSTRACT

This work shows the differences in the sorption of polar liquids for powders and membranes based on graphite oxide at room temperature. The sorption properties and structure of membranes depend on the method of their manufacture.

Keywords: graphite oxide; sorption; membranes.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Какорина Олеся Александровна*

*к.ф.–м.н., доцент,
Волгоградский гос. университет,
Россия, г. Волгоград*

Запороцкова Ирина Владимировна

*д.ф.–м.н., профессор, директор,
Волгоградский гос. университет,
Россия, г. Волгоград*

Какорин Игорь Александрович

*магистрант,
Волгоградский гос. университет,
Россия, г. Волгоград*

Панченко Александра Николаевна

*студент,
Волгоградский гос. университет,
Россия, г. Волгоград*

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: olessya.08@mail.ru

Olesya Kakorina*

*PhD, Associate Professor,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia*

Irina Zaporozkova

*DSc(Phys.–Math.), Full Professor,
Director, Volgograd State University,
Volgograd, Russia*

Igor Kakorin

*Master's student,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia*

Aleksandra Panchenko

*student,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: olessya.08@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе рассматриваются механизмы взаимодействия полимера – пиролизованного полиакрилонитрила с однослойными углеродными тубуленами (3,3). Изучены различные варианты ориентации УНТ относительно монослоя полимера. Расчеты выполнялись полуэмпирическим методом РМ6 и методом DFT функционалом B3LYP.

Ключевые слова: пиролизированный полиакрилонитрил; углеродные нанотубулены; адсорбционный комплекс; квантово–химические расчеты.

В последнее время ученых привлекают различные композиционные материалы, одним из таких материалов является сочетание углеродных нанотрубок (УНТ) с полимерами. Новый материал объединяет исключительные свойства углеродных нанотрубок и универсальность полимеров, открывая широкий спектр применений в различных отраслях промышленности. Уникальными свойствами обладает композит на основе полимерной матрицы, в которую до-

бавляются углеродные тубулены, даже небольшая концентрация УНТ демонстрирует улучшение необходимых свойств [1].

В работе в качестве полимерной матрицы выступает пиролизованный полиакрилонитрил, широко распространенный и имеющий простую технологию получения полимер. Пиролизованный полиакрилонитрил получается из известного материала полиакрилонитрила путем ИК-нагрева, при этом образуется слоистая графитоподобная структура [2 – 4].

Для проведения расчетов [5] выбран молекулярный кластер пиролизованного полиакрилонитрила состоящий из 118 атомов, а в качестве наполнителя рассматривается углеродная нанотрубка типа (3,3). Рассматривалось несколько ориентаций тубулена над поверхностью полимера: 1) параллельное расположение – трубка ориентирована вдоль слоя; 2) параллельное расположение – трубка ориентирована перпендикулярно слою; 3) перпендикулярная ориентация (рис. 1).

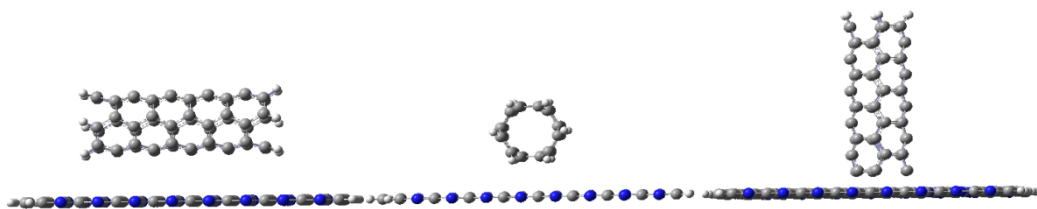


Рис. 1. Ориентация тубулена относительно монослоя пиролизованного полиакрилонитрила.

При параллельном расположении УНТ относительно молекулярного кластера ППАН было исследовано два положения: 1) трубка ориентирована плоскостью, проходящей через гексагоны; 2) трубка ориентирована плоскостью, проходящей через цепочку атомов углерода, находящихся в вершинах гексагонов (рис. 2).

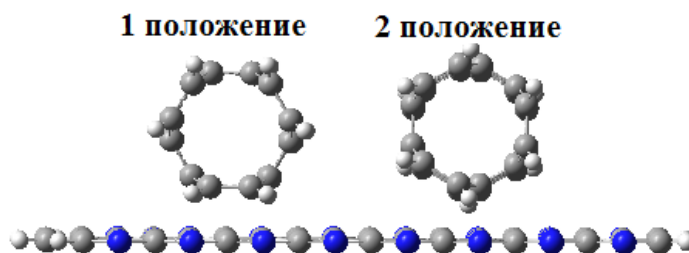


Рис. 2. Положение УНТ относительно монослоя ППАН при параллельной ориентации.

В первом случае УНТ пошагово приближалась к слою полимера с шагом $0,1 \text{ \AA}$, что позволило построить профиль потенциальной энергии взаимодействия. Как видно, на графике отсутствует энергетический минимум, что свидетельствует об отсутствии адсорбции УНТ на поверхности ППАН в этом положении.

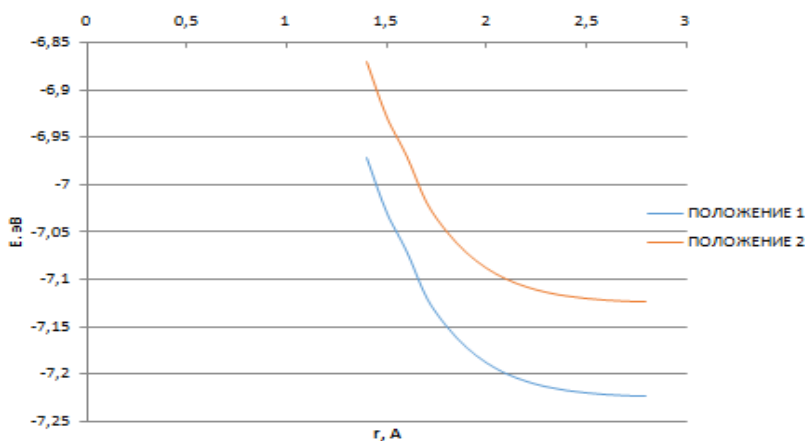


Рис. 3. Изменение энергии взаимодействия при приближении УНТ к монослою ППАН при параллельном расположении – трубка ориентирована вдоль слоя, расчеты выполнены методом РМ6.

Далее была рассмотрена вторая ориентация УНТ: параллельное расположение – трубка ориентирована перпендикулярно слою. Также рассмотрено два положения УНТ (рис. 2). На расстоянии $4,5 \text{ \AA}$ для положения 1 была обнаружена минимальная энергия комплекса, что позволяет сделать вывод о возможности получения адсорбционного комплекса «ППАН+УНТ». Среднее расстояние

между УНТ и ППАН составляет 4,4 Å. Наблюдается физическая адсорбция (рис. 4).

Для ориентации УНТ в положении 2 наблюдалось возрастание энергии, что свидетельствует о невозможности адсорбции в данном положении.

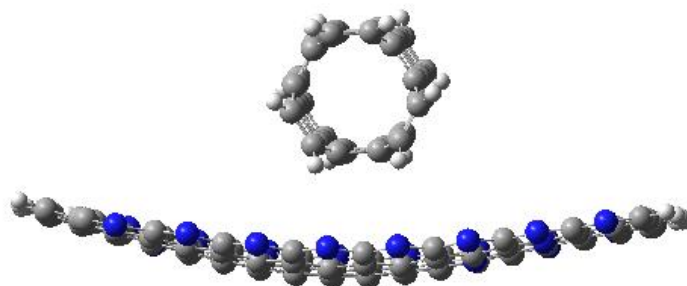


Рис. 4. Взаимодействие УНТ с монослоем пиролизованного полиакрилонитрила: параллельное расположение – трубка ориентирована перпендикулярно слою.

Поиск минимальной энергии взаимодействия УНТ и ППАН при перпендикулярной ориентации тубулена относительно слоя полимера установил факт химической адсорбции УНТ на поверхности слоя. Средняя длина связи равна 1,59 Å, энергия адсорбции составляет –7,07 эВ.

Выполненные квантово–химические расчеты показали наличие сорбционного взаимодействия между УНТ и монослоем пиролизованного полиакрилонитрила и возможность получения композита «ППАН+УНТ». Было установлено, что адсорбция тубулена зависит от ориентации над поверхностью слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (тема "FZUU–2023– 0001").

Список используемых источников

1. Нанотубулярные композиты и их полуэмпирические исследования / И.В. Запороцкова, Е.В. Перевалова, Е.В. Прокофьева, О.А. Давлетова // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2006. – № 2. – С. 4–14.

2. Давлетова, О.А. Структура и электронные характеристики пиролизованного полиакрилонитрила: специальность 05.27.01 "Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро– и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах": диссертация на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук / Давлетова Олеся Александровна. – Волгоград, 2010. – 140 с.

3. Pyrolyzed polyacrylonitrile based composite with amorphizing silicon additives / O. Kakorina, I. Zaporotskova, I. Kakorin [et al.] // Moscow Workshop on Electronic and Networking Technologies, MWENT 2020 – Proceedings, Moscow, 11–13 марта 2020 года. – Moscow, 2020. – P. 9067360. – DOI 10.1109/MWENT47943.2020.9067360.

4. Металлоуглеродные нанокompозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила с внедренными в межслоевое пространство атомами щелочноземельных металлов / О.А. Какорина, И.В. Запороцкова, Л.В. Кожитов // Физика и технология наноматериалов и структур: Сборник научных статей 3–й Международной научно–практической конференции. В 2–х томах, Курск, 23–25 мая 2017 года. Том 1. – Курск: Закрытое акционерное общество "Университетская книга", 2017. – С. 225–231.

5. Квантово–химические методы в теории твердого тела / Р.А. Эварестов. – Л.: ЛГУ, 1982. – 280 с.

MECHANISM OF FORMATION OF A POLYMER COMPOSITE BASED ON PYROLYZED POLYACRYLONITRILE MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The paper considers the mechanisms of interaction of a polymer – pyrolyzed polyacrylonitrile with single–layer carbon tubulenes (3,3). Various variants of CNT orientation relative to the polymer monolayer have been studied. Calculations were performed by the semi–empirical PM6 method and the DFT method with the B3LYP functional.

Keywords: pyrolyzed polyacrylonitrile; carbon nanotubulenes; adsorption complex; quantum chemical calculations.

СОРБЦИЯ Li И Ca НА ДВУХСЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Каплун Мария Викторовна*

аспирант,
ЮУрГУ,

Россия, г. Челябинск

Аникина Екатерина Владимировна

к.ф.-м.н., доцент
ЮУрГУ,

Россия, г. Челябинск

Бескачко Валерий Петрович

д.ф.-м.н., профессор,
ЮУрГУ,

Россия, г. Челябинск

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: kaplunmv@susu.ru

Maria Kaplun*

PhD student,
SUSU,

Chelyabinsk, Russia

Ekaterina Anikina

PhD, Assistant Professor,
SUSU,

Chelyabinsk, Russia

Valery Beskachko

DSc(Phys.-Math.), Professor,
SUSU,

Chelyabinsk, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: kaplunmv@susu.ru

АННОТАЦИЯ

С помощью метода теории функционала электронной плотности исследована сорбция Li и Ca на двухслойном графене разной конфигурации, а также её влияние на энергию адсорбции водорода. С помощью программного пакета SIESTA были получены оптимизированные модели двух геометрических конфигураций двухслойного графена: AA и AB. В работе рассчитаны энергии связи систем, полученных путем добавления к двухслойному графену Ca и Li, а также водорода. Сорбция Ca и Li улучшает энергию адсорбции водорода на двухслойном графене.

Ключевые слова: двухслойный графен; теория функционала электронной плотности; водородная энергетика.

В настоящее время одной из актуальных тем исследований является водородная энергетика. Интерес данной темы обуславливается возможностью использования экологически чистого источника энергии в виде водорода. Одной из ведущих проблем водородной энергетике является, в частности, транспорти-

ровка и хранение водорода. Для решения этих проблем все чаще прибегают к углеродным наноматериалам, в том числе графену и двухслойному графену [1].

В данной работе исследовалась сорбция кальция и лития на двухслойном графене (BLG), а также ее влияние на энергию адсорбции водорода. Расчеты проводились на основе теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета SIESTA [2], базисный набор которого реализован в качестве псевдоатомных орбиталей. Система состояла из двух слоев углерода (по 32 атома на каждый слой). Рассматривались две структуры двухслойного графена: AA– и AB–структура при добавлении молекулы водорода на поверхность и между слоями BLG. На данном этапе рассчитывалась энергия связи системы водород плюс двухслойный графен.

Следующим этапом проходило исследование сорбции Ca и Li на двухслойном графене. На рис. 1 показаны структуры, рассматриваемые для сорбции Ca на AA двухслойном графене. Для изучения сорбции Li на двухслойном графене использовались аналогичные структуры (Ca заменялся на Li). В следующей части работы к системам добавлялась молекула водорода. В ходе исследования для каждого типа системы отслеживалась полная энергия систем, а также рассчитывалась энергия связи с учетом поправок Бойса–Бернарди к ошибке суперпозиции базисного набора и энергия адсорбции водорода на каждой структуре.

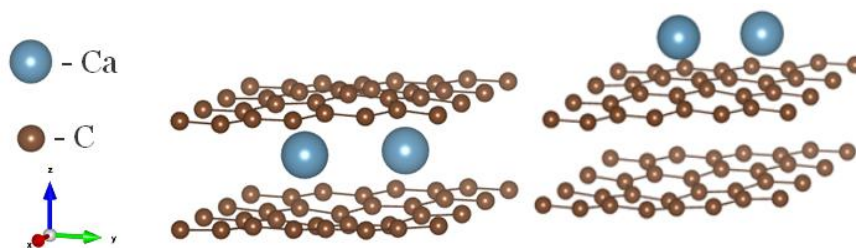


Рис. 1. Структура двухслойного графена с кальцием, между слоями графена и помещенным на поверхности системы.

В результате работы была проанализирована энергия адсорбции водорода на каждой из систем. При этом, как показали расчеты, использование сорбции

Li и Ca дает лучшие энергии связи с водородом (то есть, как результат, энергию адсорбции водорода), чем двухслойный графен конфигурации AA и AB без них.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № FENU–2023–0011 Фундаментальные основы безопасных водородных технологий).

Список используемых источников

1. Graphene and graphene-like materials for hydrogen energy / O.K. Alekseeva, I.V. Pushkareva, A.S. Pushkarev, V.N. Fateev // Nanotechnol Russia, 2020, Vol. 15, no. 3, pp. 273–300.
2. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal // Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, Vol. 14, no. 11, pp. 2745–2779.

SORPTION OF LI AND CA ON TWO-LAYER GRAPHENE FOR USE IN HYDROGEN ENERGY

ABSTRACT

The sorption of Li and Ca on bilayer graphene of different configurations, as well as its effect on the hydrogen adsorption energy, was studied using the electron density functional theory method. Using the SIESTA software package, optimized models of two geometric configurations of two-layer graphene were obtained: AA and AB. The binding energies of systems obtained by adding Ca and Li, as well as hydrogen to bilayer graphene, are calculated in this work. Sorption of Ca and Li improves the energy of hydrogen adsorption on bilayer graphene.

Keywords: bilayer graphene; density functional theory; hydrogen energy.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Комаров Фадей Фадеевич
Академик НАН Беларуси, д.ф.–м.н.,
профессор, зав. лабораторией,
НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ
Беларусь, г. Минск

Ткачев Алексей Григорьевич
д.т.н., профессор,
зав. кафедрой,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Парфимович Иван Дмитриевич
научный сотрудник,
НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ
Беларусь, г. Минск

Жукова Мария Николаевна
аспирант
НИИПФП им. А.Н. Севченко
Беларусь, г. Минск

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: komarovF@bsu.by

Fadey Komarov
Academician of the NAS of Belarus,
D.Sc.(Phys.–Math.),
Professor, Head of laboratory,
IAPP named after A.N. Sevchenko of BSU,
Minsk, Belarus

Alexey Tkachev
D.Sc.(Eng.), Professor,
Head of the Department of the TSTU,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

Ivan Parfimovich
Research Associate,
IAPP named after A.N. Sevchenko of BSU,
Minsk, Belarus

Mary Zhukova
PhD Student
IAPP named after A.N. Sevchenko
Belarus, Minsk

*Corresponding (participant)
E–mail: komarovF@bsu.by

АННОТАЦИЯ

Представлены варианты использования углеродных наноструктур в качестве наполнителей композитных материалов для решения задач поглощения электромагнитного излучения в различных спектральных диапазонах.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы; электромагнитное излучение; радиочастотный диапазон; поглощение; инфракрасный диапазон; антиотражающий.

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 поглощающие материалы.

Эффективность экранирования электромагнитных помех в композиционном материале зависит от таких факторов, как собственная проводимость наполнителя, массовая концентрация наполнителя и аспектное соотношение частиц добавки [2]. При более высоких концентрациях наполнителя композитная система страдает от плохих механических свойств из-за плохого взаимодействия наполнителя с матрицей. Среди углеродных наполнителей в качестве проводящего наполнителя широко используется технический углерод [3]. Однако при использовании технического углерода, основным недостатком является его большое количество – необходимо около 30–40 вес. % для достижения желаемого уровня проводимости, что приводит к ухудшению механических свойств полимера.

Более выгодным вариантом рассматривается применение углеродных нанотрубок (УНТ). Основным преимуществом их использования является то, что проводящие композиты на их основе могут образовываться при низкой концентрации УНТ из-за низкого порога перколяции. Малый диаметр, высокая проводимость и механическая прочность УНТ делают их отличным вариантом для создания проводящих композитов для высокоэффективных поглощающих материалов.

На рис. 1 представлены результаты исследования взаимодействия ЭМИ в частотном диапазоне 1 – 50 ГГц для образцов пирамидальных радиопоглотителей с добавлением 2 вес. % МУНТ «Таунит–МД».

Сформированные пирамидальные РПМ способны эффективно ослаблять падающее электромагнитное излучение при длинах волн меньших размеров рассеивающих полостей. Поглотитель высотой 250 мм демонстрирует показатели ослабления отраженного излучения на уровне $-40 \div -50$ дБ в диапазоне частот 1 – 50 ГГц. По своим электродинамическим и эксплуатационным харак-

теристикам поглотитель аналогичен лучшим мировым образцам, таким как поглотитель фирм: Spiel, Franconia, DVAS.

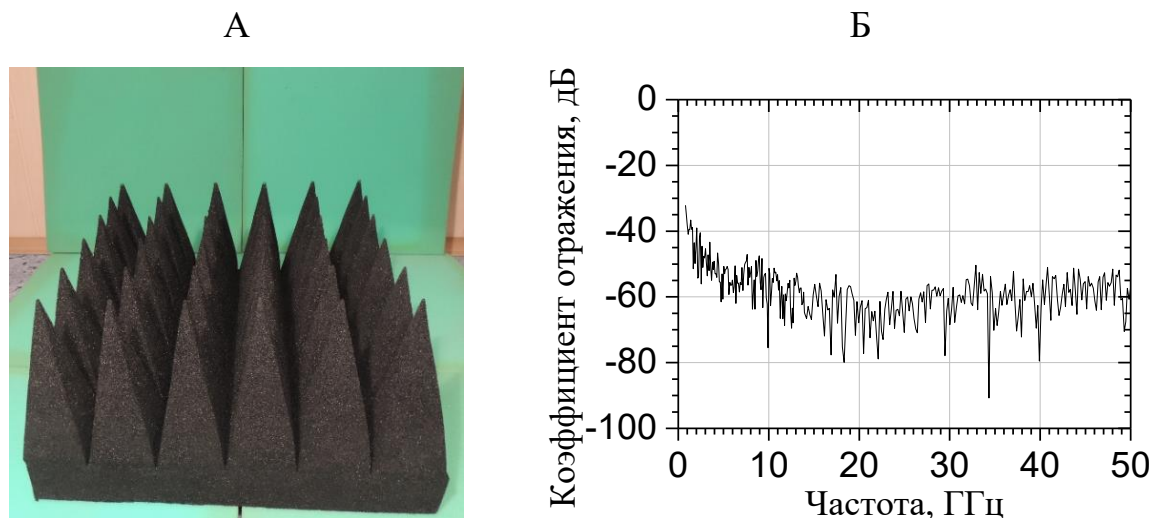


Рис. 1. Пирамидальный поглотитель с МУНТ «Таунит–МД» (А), частотная зависимость ослабления коэффициента отражения на металлической подложке пирамидального поглотителя (Б).

Высокое аспектное отношение (>1000) применяемых углеродных наноструктур позволяет сформировать в структуре пенополиуретановой матрицы развитую трехмерную проводящую сеть при низкой концентрации добавки, что положительно сказывается не только на эффективности поглощения электромагнитной энергии, но и на износостойких характеристиках изделия [4].

Помимо эффективной работы в радиочастотном диапазоне, углеродные наноструктуры могут быть успешно применимы при создании антибликовых и антиотражающих покрытий в оптических и оптоэлектронных системах как космических аппаратов, так и для наземных применений [5].

Например, обработка в кислородной плазме полимерных композитных материалов, модифицированных углеродными наноструктурами, приводит к значительному снижению коэффициентов отражения в спектральной области 0,2–2,5 мкм (рис. 2).

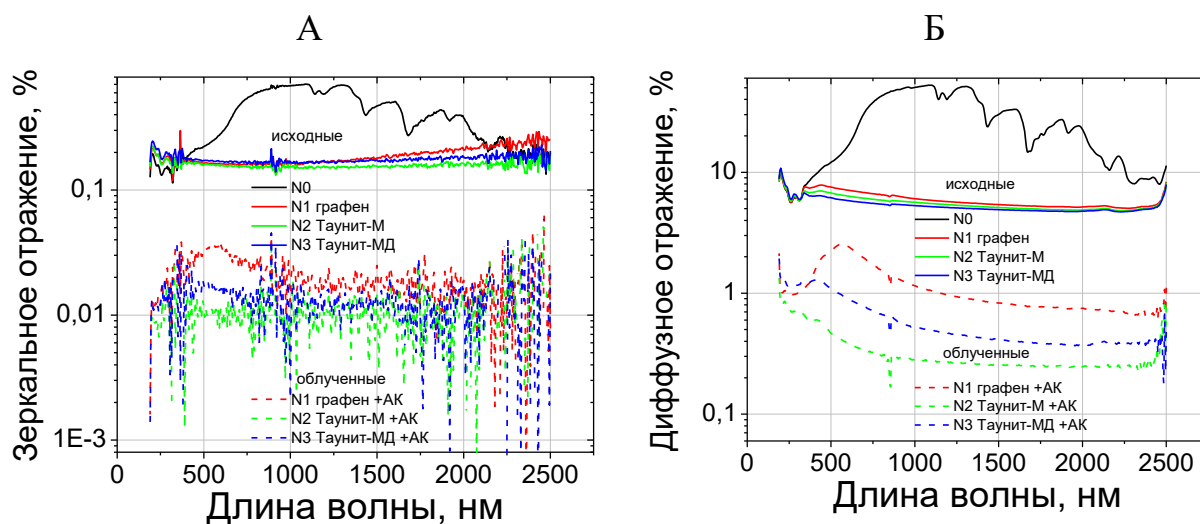


Рис. 2. Спектры зеркального (А) и диффузного (Б) отражения образцов эпоксидной смолы с углеродными наполнителями до и после облучения в кислородной плазме.

Представленные спектры диффузного и зеркального отражения света демонстрируют уменьшение коэффициентов отражения в УФ, видимом и ближнем ИК–диапазоне больше, чем на порядок, после облучения в кислородной плазме с флюенсом 30×10^{20} атом/см² эпоксидных композитов с углеродными наполнителями. Максимальный эффект наблюдается для образца с наполнителем «Таунит–М»: диффузное отражение в области 0,2–2,5 мкм не превышает 1 %, а коэффициент зеркального отражения не превышает 0,02 %.

Рассмотренные в работе материалы позволяет сделать заключение, что создание композитных материалов на основе полимерных матриц с добавлением углеродных наноматериалов является перспективным направлением разработки нового класса защитных покрытий от ЭМИ в широком диапазоне частот.

Список используемых источников

1. Introduction to Electromagnetic Compatibility / R.P. Clayton // New Jersey: published by John Wiley & Sons, 2006. 1013 p.

2. Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites / N. Li, Y. Huang, F. Du, X. He, X. Lin, H. Gao, Y. Ma, F. Li, Y. Chen // *Nano Lett*, 2006, Vol. 6, no. 6, pp. 1141 – 1145.

3. Nanocomposites in context / E.T. Thostenson, C. Li, T. Wei // *Composites Science and Technology*, 2005, Vol. 65, no. 3–4, pp. 491 – 516.

4. Рассеивающие электромагнитное излучение композиты, структурированные углеродными нанотрубками / Ф.Ф. Комаров, С.С. Грабчиков, И.Д. Парфимович, В.П. Кныш, А.Г. Ткачев // XII-я Всероссийская Научно-Техническая Конференция «Электромагнитная совместимость», 8 – 9 июня 2023 года, Российская Федерация, Москва: сборник докладов. – Москва: АО «Тестприбор», 2023. С. 47 – 55.

5. Atomic oxygen exposure effect on carbon nanotubes/epoxy composites for space systems / I.N. Parkhomenko, L.A. Vlasukova, I.D. Parfimovich, F.F. Komarov, L.S. Novikov, V.N. Chernik, D.V. Zhigulin // *Acta Astronautica*, 2023, Vol. 204, pp. 124 – 131.

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 absorption of electromagnetic radiation in various spectral ranges.

Keywords: carbon nanomaterials; electromagnetic radiation; radio frequency range; absorption; infrared range; antireflection.

ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ–ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ

Баннов Александр Георгиевич*

д.х.н., с.н.с.,

*Новосибирский государственный
технический университет,*

Россия, г. Новосибирск

Курмашов Павел Борисович

к.т.н., научный сотрудник,

*Новосибирский государственный
технический университет,*

Россия, г. Новосибирск

** E-mail: bannov_a@mail.ru*

Alexander Bannov*

DSc(Chem.), Senior Researcher,

Novosibirsk State Technical University,

Novosibirsk, Russia

Pavel Kurmashov

PhD, Researcher,

Novosibirsk State Technical University,

Novosibirsk, Russia

** E-mail: bannov_a@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Разработана методика синтеза катализаторов методом горения растворов (solution combustion) в микроволновой печи. Суть метода заключается в протекании окислительно–восстановительной реакции между кристаллогидратами активных металлов и топливом (например, уротропин, глицин и т.д.). Данный метод получения катализатора очень эффективен и хорошо себя зарекомендовал себя в технологии получения водорода и нановолокнистого углерода в результате каталитического разложения углеводородов ряда C₁–C₄.

Ключевые слова: горение растворов; топливо; катализатор; CO_x–процесс; метан; водород; нановолокнистый углерод.

Реализация процесса переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) в настоящее время является актуальной и эффективной технологией получения водорода и нановолокнистого углерода. Рассматриваемая технология может быть реализована по следующей реакции $C_nH_m \rightarrow nC + 0,5mH_2$, $\Delta H_{CH_4}^0 = 75,6 \text{ кДж / моль}$ [1]. Процесс реализуется в широком диапазоне давлений ($P_p=1–10 \text{ атм.}$) и температур ($T_p=773–1273 \text{ К}$) в присутствии катализаторов, в состав которого входят металлы подгруппы железа.

Достоинством рассматриваемого процесса является возможность переработки различных углеводородных газов ряда C_1 – C_4 , экологичность, простота используемого технологического оборудования, отсутствие выбросов углерода в продуктах реакции (CO_x -free процесс).

Недостатком рассматриваемой технологии является дезактивация катализатора, связанная с блокированием активных центров катализатора твердым продуктом реакции. Реакция сопровождается образованием нановолокнистого углерода, который имеет широкую сферу применения, например, газовые сенсоры, добавки к композиционным материалам, суперконденсаторы и т.д. Так, физико-химические свойства углеродных наноматериалов (нановолокна и нанотрубки) зависят от технологии их получения, технологии приготовления и структуры катализатора, а также от параметров технологического процесса (температуры, давления и состава реакционной газовой смеси).

В работе рассмотрен усовершенствованный современный метод приготовления катализатора, заключающийся в протекании окислительно-восстановительной реакции между кристаллогидратами активных металлов катализатора (являющиеся окислителями) и топливом (восстановителем, например, уротропин, глицин, мочевины, крахмал, сахароза, лимонная и щавелевая кислоты).

Так, инициирование реакции горения раствора было осуществлено под воздействием микроволнового излучения (СВЧ-излучение) на исходные продукты реакции. Реализуемый метод является эффективным с точки зрения трудоемкости, экономических затрат, а также оказывает существенное влияние на каталитические свойства катализатора, однородность, размер и форму зерен катализатора.

В работе представлена оценка эффективности топлива на каталитическую активность катализатора приготовленного методом горения раствора в микроволновой печи, в реакции разложения метана на водород и нановолокнистый углерод.

Высокопроцентные катализаторы 90 масс. % Ni и 10 масс. % Al_2O_3 были получены методом горения раствора, реакцией разложения трехкомпонентной системы $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – топливо (например, уротропин, глицин, мочеви́на, крахмал, сахароза, лимонная и щавелевая кислоты). Иницирование реакции горения раствора осуществлялось под воздействием микроволнового излучения мощностью 800 Вт и продолжительностью реакции синтеза 1–5 мин. Далее синтезированный образец катализатора измельчался до фракции 100–200 мкм, а затем тестировался в лабораторном кварцевом реакторе.

В табл. 1 представлены сводные данные по полученным результатам.

Таблица 1. Сводные данные по катализаторам.

№	Восстановитель	Время реакции (t_p), ч	Удельный выход углерода (Y_C), г/г _{кат.}	Удельный выход углерода (Y_{H_2}), моль/г _{кат.}
1	Уротропин (У)	11,7	66,7	5,9
2	Глицин (Г)	19,1	11,4	11,7
3	Мочевина (М)	14,5	92,6	8,6
4	Крахмал (К)	10,1	50,6	4,3
5	Лимонная кислота (Л)	25,4	167,6	16,3
6	Щавелевая кислота (Щ)	3,5	8,5	0,2
7	Сахароза (С)	9,4	48,8	4,4

Тестирование катализаторов осуществлялось в лабораторном кварцевом реакторе при атмосферном давлении и температуре 823 К, в реакции разложения метана ($Q = 100$ л/(ч·г_{кат.})). В процессе каталитической реакции непрерывно производился контроль метано–водородной смеси посредством забора отходящих продуктов реакции, с последующим анализом смеси газовым хроматографом.

По уравнению массового баланса и результатам хроматографического анализа, производился расчет основных параметров процесса (удельного выхода углерода (Y_C) и водорода (Y_{H_2})).

На рис. 1. представлена динамика изменения концентрации водорода за период дезактивации катализаторов. Невосстановленные образцы катализаторов показали свою эффективность с точки зрения скорости восстановления, т.е. накопления каталитической активности в начальный момент реакции, в течение 10–15 мин. Далее активность катализатора стабилизируется и поддерживается на уровне 22–33 %, в зависимости от исходной активности катализатора. Дезактивация катализатора наступает в результате блокирования активных центров катализатора углеродным наноматериалом.

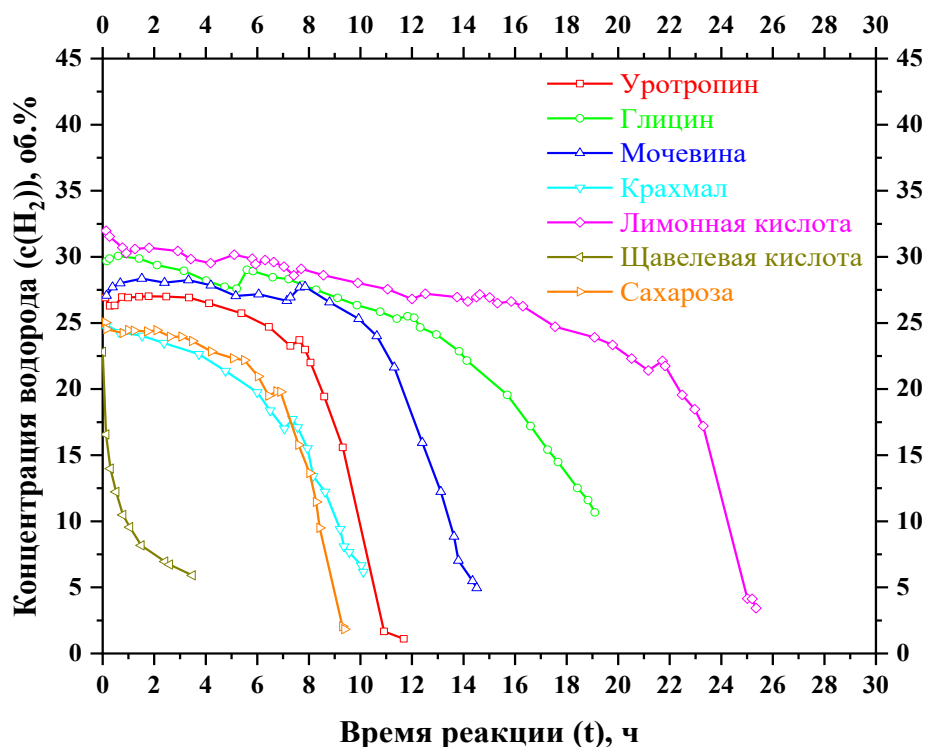


Рис.1. Динамика изменения концентрации водорода с течением времени (при $T_p=823$ К и $P_p=1$ атм.) на катализаторах, полученных методом solution combustion synthesis с применением различного топлива.

В данной работе были получены и протестированы катализаторы, приготовленные методом горения раствора в микроволновой печи на различных видах топлива. Экспериментально произведена оценка каталитической активности катализаторов в реакции разложения метана. Было установлено, что катализатор, синтезированный на лимонной кислоте, обеспечивает наибольшую каталитическую активность. Полученные результаты на лимонной кислоте сопоставимы с данными в работе [2], в которой синтез катализатора был реализован в муфельной печи при температуре 723 К и скорости роста температуры 1 К/мин. Это объясняет эффективность рассматриваемого метода синтеза катализатора в микроволновой печи, с точки зрения его продолжительности.

Исследование выполнено в соответствии с Госзаданием Минобрнауки (код FSUN–2023–0008).

Список используемых источников

1. Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine–nitrates solution combustion method for co–production of hydrogen and nanofibrous carbon from methane / D. G. Kuvshinov et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019, Vol. 44, no. 31, pp. 16271–16286.
2. Solution combustion synthesis of Ni/Al₂O₃ catalyst for methane decomposition: Effect of Fuel / P. B. Kurmashov et al. // Appl. Sci. 2023, Vol. 13, no. 6, pp. 1–12.

APPLICATION OF MICROWAVE RADIATION IN THE PRODUCTION OF CATALYSTS BY THE SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS

ABSTRACT

A procedure for the synthesis of catalysts by the method of solution combustion in a microwave oven has been developed. The essence of the method lies in the occurrence of a redox reaction between active metal crystal hydrates and a reducing agent (for example, urotropine, glycine, etc.). The method is implemented in one stage and has proven itself in the technology of producing hydrogen and nanofibrous carbon, as a result of the catalytic decomposition reaction of hydrocarbon gases.

Keywords: solution combustion; fuel; catalyst; CO_x-free process; methane; hydrogen; carbon nanomaterials.

ВЛИЯНИЕ МАЛОСЛОЙНОГО УГЛЕРОДА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА PSA МАТЕРИАЛОВ

Мелешко Константин Александрович*

Управляющий, АО «ЛИКК»,
Россия, г. Липецк

Мананникова Елена Николаевна

химик–технолог,
АО «ЛИКК»,
Россия, г. Липецк

Аникеенко Анна Александровна

химик–технолог,
АО «ЛИКК»,
Россия, г. Липецк

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail
meleshko@likk.ru

Konstantin Meleshko *

CEO,
LIKK JSC,
Russia, Lipetsk

Elena Manannikova

Chemist technologist,
JSC "LIKK",
Russia, Lipetsk

Anna Anikeenko

Chemist technologist,
JSC "LIKK",
Russia, Lipetsk

*Corresponding author (participant): E–mail
meleshko@likk.ru

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты исследования влияния углеродной добавки на адгезионные свойства PSA–клеев (Pressure Sensitive Adhesive), где в качестве модифицирующего наполнителя использовался малослойный углерод, полученный ООО «Донкарб Графит».

В ходе исследования экспериментально были подобраны концентрации используемой добавки, время и температура размешивания смеси. По полученным в ходе исследования данным были построены сравнительные графики смесей PSA клея с различной концентрацией малослойного углерода в зависимости от измеряемых параметров. Выявлена зависимость улучшения адгезионных свойств при концентрации модификатора 0,5 % [1].

Ключевые слова: малослойный углерод; графитовый порошок; клей PSA; адгезия; липкость; статический сдвиг.

В группе клеев–расплавов клеи PSA занимают особое место. Они обладают постоянной (остаточной) липкостью, то есть сохраняют этот параметр при

нормальных условиях. К ним неприменим термин “открытое время”, так как их адгезионные свойства сохраняются в течении очень длительного времени.

Согласно общеизвестным данным, клеи–расплавы представляют собой смесь базового полимера (обычно SBS – каучуки) и добавок, которые обеспечивают липкость, пластификацию, стойкость к разным видам старения. При этом клей имеет температуру плавления в среднем от 130 до 180 °С.

При работе с PSA–клеями была отмечена их способность менять свойства при добавлении того или иного модификатора. При подборе добавки мы обратили внимание на малослойный углерод, который является сейчас популярной темой исследования в различных областях науки и промышленности. Этот материал обладает следующим набором свойств: стойкость к агрессивным средам, прочность, гибкость, электро– и теплопроводность [2].

В клеевой слой вводили различные концентрации малослойного углерода, изготавливали образцы липких лент и проводили оценку их клеевых свойств.

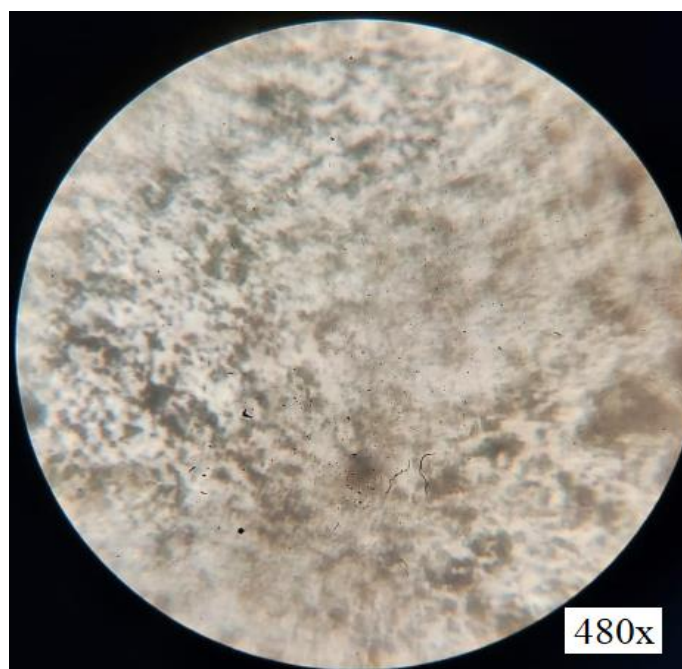


Рис. 1. Распределение частиц малослойного углерода в матрице.

Таблица 1. Физико–химические показатели малослойного углерода.

Размер частиц, мкм	Массовая доля золы, %	Массовая доля серы, %	Массовая доля влаги, %
4,2	0,1	0,01	0,2

В результате исследования было проведено лабораторное изучение клеевых смесей, содержащих модифицирующую добавку в различных концентрациях, а также предложены методики получения смесей с наилучшим распределением частиц малослойного углерода в матрице [3]. Для оценки влияния добавок использовались такие показатели, как: пиллинговая адгезия под различными углами (peel adhesion), петлевая липкость (loop tack), статический сдвиг (shear force). Образцы, содержащие в своем составе углерод, показали большее значение параметра пилинговой адгезии, чем образцы с чистой матрицей.

Список используемых источников

1. Графен: научное издание / А. Г. Алексенко. – 3–е изд. // М.: Лаборатория знаний, 2021. 179 с.
2. Влияние нанопластинок оксида графена на адгезионную прочность клея Araldite при нагружении смешанного типа I/II / Y. Bolghand, T.N. Chakherlou, H. Biglari // Физическая мезомеханика. – 2023. – Т. 26. – № 2. – С. 115–125.
3. Физико–технические основы бионанотехнологий и nanoиндустрии: Учебное пособие / Дж. Рамсен // Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2013. 336 с.

THE EFFECT OF LOW-LAYER CARBON ON THE ADHESIVE PROPERTIES OF PSA MATERIALS

ABSTRACT

The results of a study of the effect of a carbon additive on the adhesive properties of PSA adhesives (Pressure Sensitive Adhesive), where a low-layer carbon obtained by Doncarb Graphite LLC was used as a modifying filler, are presented. During the study, the concentrations of the additive used, the time and temperature of mixing the mixture were experimentally selected. According to the data obtained during the study, comparative graphs of PSA glue mixtures with different concentrations of low-layer carbon were constructed depending on the measured parameters. The dependence of the improvement of adhesive properties at a concentration of modifier was revealed 0.5 %.

Keywords: low-layer carbon; graphite powder; Pressure Sensitive Adhesive; peel adhesion; loop tack; shear force.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО МЕЗОПОРИСТОГО НАНОКОМПОЗИТА ДЛЯ СОРБЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Милютин Виталий Витальевич*

д.х.н., зав. лабораторией,
ИФХЭ РАН,
Россия, г. Москва

Некрасова Наталья Анатольевна

к.х.н., с.н.с.,
ИФХЭ РАН,
Россия, г. Москва

Бураков Александр Евгеньевич

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

Буракова Ирина Владимировна

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

Мележик Александр Васильевич

к.х.н., с.н.с.,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: vmilyutin@mail.ru

Vitaly Milyutin*

DSc(Chem.),
Head of laboratory, IPCE RAS
Moscow, Russia

Natalia Nekrasova,

PhD, Senior Researcher,
IPCE RAS,
Moscow, Russia

Alexander Burakov

PhD, Assistant Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Irina Burakova

PhD, Assistant Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Alexander Melezhik

PhD, Senior Researcher,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: vmilyutin@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе приведены результаты по изучению сорбции радионуклидов цезия, стронция, европия и плутония из природной воды мезопористым углеродным наноккомпозитом на основе растительного сырья и углеродных нанотрубок, синтезированных ООО "НаноТехЦентр", г. Тамбов. Определены значения коэффициентов распределения микроколичеств указанных радионуклидов. Сделан вывод, что синтезированный адсорбент является перспективным для извлечения из нейтральных растворов радионуклидов европия и плутония.

Ключевые слова: мезопористый углерод; нанотрубки; адсорбция; радионуклиды; европий; плутоний; природные воды; очистка.

Среди техногенных отходов, образующихся при получении и использовании радиоактивных веществ, наибольшую экологическую опасность представляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) ввиду их большой совокупной активности и возможности неконтролируемого распространения в окружающей среде.

В настоящее время для извлечения радиоактивных элементов из водных растворов широко применяются сорбционные методы с использованием адсорбентов различных типов: органических ионообменных смол, природных цеолитов, синтетических неорганических сорбентов.

В настоящей работе изучена сорбция радионуклидов цезия, стронция, европия и плутония из природной воды адсорбентом на основе мезопористого углерода (МПУ), синтезированным ООО "НаноТехЦентр", г. Тамбов.

Анализ элементного состава МПУ показал, что материал содержит 96.36 масс. % углерода. Кислород является основной примесью в материале. Удельная поверхность адсорбента по азоту – 2360 м²/г, суммарный объем пор – 1,965 см³/г, из них мезопоры – 1,645 см³/г.

Для характеристики сорбционной активности синтезированного сорбента определяли значения коэффициентов распределения (K_d) микроколичеств радионуклидов ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁵²Eu и ²³⁹Pu в водных растворах различного состава.

Сорбционные эксперименты проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз = 1:200, время контакта – 24 ч.

В качестве жидкой фазы использовали природную воду р. Москва с общим солесодержанием 310 – 330 мг/дм³; рН=7.4 – 7.6. Перед началом экспериментов в растворы вносили метку изучаемого радионуклида до достижения удельной активности ~ 10⁵ Бк/дм³.

Для получения сравнительных характеристик, кроме МПУ, в работе использовали следующие коммерческие сорбенты:

– **БАУ–А** – активированный древесный уголь производства НПО «Сорбент», Россия; размер гранул 0.25 – 0,50 мм, удельная поверхность 700 – 800 м²/г; суммарный объем пор по воде – 1.6 см³/г;

– **NWC** – гранулированный активированный уголь на основе кокосовой скорлупы производства компании NWCarbon (India). Размер гранул 0.42 – 1.7 мм, удельная поверхность 1040 м²/г; суммарный объем пор – 0.023 см³/г;

– **Dowex 50×8** – сильнокислотный сульфокатионит гелевого типа производства компании Dowex, USA. Размер зерен 0.4 – 1.0 мм.

Значения коэффициента распределения (K_d) ¹⁵²Eu на различных образцах сорбентов при сорбции из природной воды, pH=7.6, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения коэффициента распределения (K_d) ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁵²Eu и ²³⁹Pu на различных образцах сорбентов при сорбции из природной воды

Радионуклид	Значения K_d , см ³ /г на сорбенте:			
	МПУ	БАУ–А	NWC	Dowex 50×8
¹³⁷ Cs	1350	1900	1500	1600
⁹⁰ Sr	300	60	22	2,4×10 ⁴
¹⁵² Eu	4.2×10 ⁶	1.0×10 ⁵	1.4×10 ⁴	3.1×10 ⁴
²³⁹ Pu	3.1×10 ⁴	1.2×10 ⁵	1330	85

Представленные результаты показывают, что по отношению к ¹³⁷Cs все образцы углеродных сорбентов, в т.ч. и МПУ, обладают сопоставимыми характеристиками со стандартным сульфокатионитом. При сорбции ⁹⁰Sr значения K_d на всех изученных углеродных сорбентах на два порядка ниже, по сравнению с сульфокатионитом.

Наибольшая сорбционная активность углеродных адсорбентов проявляется при сорбции радионуклидов европия и плутония, где значения K_d данных радионуклидов на 1 – 2 порядка выше, по сравнению с сульфокатионитом.

Высокая сорбционная способность углеродных сорбентов по отношению к радионуклидам европия и плутония связана с физической адсорбцией колло-

идных и псевдоколлоидных форм данных радионуклидов на высокоразвитой поверхности сорбентов.

Кинетику сорбции изучали на примере сорбции ^{152}Eu из раствора приведенного выше состава. Полученные результаты показали, что сорбция ^{152}Eu на МПУ протекает значительно быстрее по сравнению с углем БАУ. Время достижения равновесия для этих сорбентов составляет 5 и 16 мин соответственно.

Совокупность полученных экспериментальных данных показывает, что новый композиционный наноструктурный материал – мезопористый углерод, является весьма эффективным сорбентом для извлечения радионуклидов европия и плутония из нейтральных водных растворов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–20074, <https://rscf.ru/project/22-13-20074>.

APPLICATION OF CARBON MESOPOROUS NANOCOMPOSITE FOR RADIONUCLIDES SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

This paper presents the results of the cesium, strontium, europium and plutonium radionuclides sorption from natural water by a mesoporous carbon nanocomposite based on plant raw materials and carbon nanotubes, synthesized by NanoTechCenter LLC, Tambov. The values of the distribution coefficients of microquantities of these radionuclides were determined. It was concluded that the synthesized adsorbent is promising for the extraction of europium and plutonium radionuclides from neutral solutions.

Keywords: mesoporous carbon; nanotubes; adsorption; radionuclides; europium; plutonium; natural waters; purification.

УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ОТХОДЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Мухин Виктор Михайлович*

*д.т.н., начальник лаборатории
активных углей*

АО «ЭНПО «Неорганика»,

Россия, г. Электросталь

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: victormukhin@yandex.ru

Viktor Mukhin*

DSc(Eng.),

Head of the laboratory of active carbons

JSC "ENPO "Neorganika",

Elektrostal, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: victormukhin@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Увеличение объема производства активных углей требует обратить пристальное внимание на различные крупнотоннажные углеродосодержащие отходы. Установлены объемы наиболее крупнотоннажных углеродосодержащих отходов, к которым относятся отходы углеобогатительных фабрик, лесосечные отходы древесины и соломы различных сельхозкультур. Оценено качество активных углей, полученных на основе таких углеродосодержащих отходов.

Ключевые слова: углеродосодержащие отходы; активные угли; адсорбционная активность.

Активные угли (углеродные нанопористые материалы) играют важную роль во многих отраслях промышленности, в сельском хозяйстве и, особенно, в обеспечении экологической безопасности. Объем производства активных углей (АУ) существенно развивается во всем мире, имея устойчивый рост 5 % годовых.

Рост объема производства ряда видов продукции приводит к образованию большого количества твердых углеродосодержащих отходов, которые являются перспективным сырьем для изготовления АУ. При использовании таких отходов для производства АУ решается двуединая задача экологии: сокращение за-

грязнения почв и, с другой стороны, получают сорбенты для защиты окружающей среды, в первую очередь атмосферы и гидросферы, от токсичных загрязнителей.

Среди большого разнообразия твердых углеродосодержащих отходов наибольший интерес представляют отходы обогащения каменного угля, деревоперерабатывающей и целлюлозно–бумажной промышленности, отходы растениеводства (прежде всего соломы различных сельхозкультур), отходы производства переработки пластмасс и некоторые другие.

Безусловно, самым крупнотоннажным углеродосодержащим отходом являются отходы углеобогатительных фабрик, где их доля может достигать 50 % от объема добываемого угля. Однако высокое содержание в них золы, составляющее практически 25 % масс., препятствует получению из них качественных АУ, а тем более использование таких углей в жидкофазных процессах.

Вторыми по объему являются крупнотоннажные лесосечные отходы. Показатели качества АУ, полученных из лесосечных отходов хвойных пород древесины методом парогазовой активации по своему качеству находятся на уровне широко применяемого промышленного угля БАУ–А [1].

На гидролизных заводах ежегодно образуется большое количество гидролизного лигнина, который вывозится в отвалы, причем в настоящее время на полигонах их уже хранится более 100 млн. тонн. АУ, полученные из гидролизного лигнина методом термохимической активации, существенно превосходят по своим адсорбционным характеристикам широко применяемые отечественные промышленные активные угли БАУ–А, ОУ–А, АГ–3 [2].

Другой тип крупнотоннажных углеродосодержащих отходов – это солома различных сельхозкультур, ежегодные объемы которой достигают 150 млн. тонн в год. АУ, получаемые парогазовым методом активации их этого вида сырья, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристика активных углей из соломы сельхозкультур.

Тип исходного сырья	Показатели				
	Насыпная плотность, г/дм ³	Размер частиц, мм	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Адсорбционная активность по йоду, %
1 Пшеница	66,5	< 0,1	3,61	0,20	64
2 Овес	72,5	< 0,1	3,97	0,16	50
3 Рапс	135,0	< 0,1	4,17	0,16	39
4 ОУ–А (пром.)	80,0	< 0,1	0,80	0,29	60
*Объем 150 млн. тонн в год					

Как видно из полученных результатов, АУ из соломы пшеницы, овса, рапса по своим адсорбционным свойствам находятся на уровне промышленного активного угля ОУ–А на основе древесины березы. Их отличительной особенностью является высокоразвитый суммарный объем пор, составляющий 3,6 – 4,2 см³/г, что дает уникальные адсорбционные эффекты в технологии детоксикации почв.

Широкий спектр АУ может быть получен из многих других типов твердых углеродосодержащих отходов, таких как автомобильные шины, отходы резинотехнического производства, осадки очистных сооружений, целлюлогнина, отработанных патронных фильтров, отходов производства и переработки пластмасс, скорлупы орехов и косточек плодов и многих–многих других [3]. Причем в ряде случаев получаемые АУ могут иметь уникальные прочностные и адсорбционные свойства, что позволяет не только с успехом заменять промышленные АУ, но и находить новые области применения их в адсорбционной технике.

Список используемых источников

1. Физико–химические характеристики и структура активных углей из лесосечных хвойных пород Сибири / В.Н. Рачинская // Автореферат диссертации кандидата химических наук. Л.: ЛТА, 1987. 22 с.
2. Термическая активация отходов переработки лигноцеллюлозных материалов с получением наноструктурированных углеродных адсорбентов / К.А. Хвиюзова // Автореферат диссертации кандидата технических наук. Архангельск.: С(А)ФУ, 2023. 20 с.
3. Активные угли России / В.М. Мухин, В.В. Тарасов // М.: Metallurgia. 2000. 352 с.

CARBON–CONTAINING WASTE AS A PERSPECTIVE RAW MATERIALS FOR PRODUCING ACTIVE COAL

ABSTRACT

Increasing the volume of active carbon production requires paying close attention to various large–tonnage carbonaceous wastes. The volumes of the most large–tonnage carbon–containing wastes have been established, which include wastes from coal preparation plants, logging wastes from wood and straw of various agricultural crops. The quality of activated carbons obtained on the basis of such carbonaceous wastes has been evaluated.

Keywords: carbonaceous wastes; activated carbons; adsorption activity.

ПРОЗРАЧНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Насибулин Альберт Галиевич*

*д.т.н., профессор,
Сколковский институт науки и технологии,
Россия, г. Москва*

Гольдт Анастасия Евгеньевна

*к.х.н., с.н.с.
Сколковский институт науки и технологии,
Россия, г. Москва*

Глухова Ольга Евгеньевна

*д.ф.–м.н., профессор
Саратовский национальный
исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского,
Россия, г. Москва*

Красников Дмитрий Викторович

*к.х.н., с.н.с.
Сколковский институт науки и технологии,
Россия, г. Москва*

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: a.nasibulin@skoltech.ru

Albert Nasibulin*

*DSc(Eng.), Professor,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia*

Anastasia Goldt

*PhD, Senior Researcher,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia*

Olga Gluhova

*DSc(Phys.–Math.), Full Professor,
Saratov National Research State University
named after N. G. Chernyshevsky,
Moscow, Russia*

Dmitrii Krasnikov

*PhD, Senior Researcher
Skolkovo Institute of Science
and Technology,
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: a.nasibulin@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

Тонкопленочные электропроводящие материалы, обладающие высокой прозрачностью, являются важнейшими компонентами оптоэлектронных устройств. Прогресс в области применения прозрачных проводников требует замены оксида индия–олова (ITO), одного из ключевых материалов в электронике. Несмотря на то, что ITO является наиболее часто используемым прозрачным проводящим материалом, он, как и другие оксиды металлов, обладает рядом недостатков, включая ограниченную механическую гибкость, высокий показатель преломления, ограниченную химическую стабильность и ограниченные запасы сырья. Однослойные углеродные нанотрубки являются одной из наиболее перспективных альтернативных материальных платформ, рассматриваемых для создания прозрачных проводящих пленок, благодаря их превосходным оптоэлектронным свойствам и уникальной механической гибкости и растяжимости. Здесь мы анализируем последние достижения в области оптоэлектронных характеристик прозрачных электродов на основе нанотрубок. Мы так-

же описываем дорожную карту для дальнейших исследований и разработок прозрачных проводников, использующих “рациональный дизайн”, который предсказывает возможность получения прозрачных проводников с характеристиками близкими к теоретическому пределу.

Ключевые слова: однослойные углеродные нанотрубки; синтез; оптоэлектроника; прозрачные электроды.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22–13–00436).

TRANSPARENT CONDUCTING FILMS BASED ON CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

Thin-film electrically conductive materials with high transparency are the most important components of optoelectronic devices. Advances in transparent conductors require a replacement for indium tin oxide (ITO), one of the key materials in electronics. Although ITO is the most commonly used transparent conductive material, it, like other metal oxides, has a number of disadvantages, including limited mechanical flexibility, high refractive index, limited chemical stability and limited raw material supplies. Single-walled carbon nanotubes are one of the most promising alternative material platforms being considered for the creation of transparent conductive films, due to their excellent optoelectronic properties and unique mechanical flexibility and stretchability. Here we review recent advances in the optoelectronic performance of transparent nanotube-based electrodes. We also describe a roadmap for further research and development of transparent conductors using “intelligent design,” which predicts the possibility of obtaining transparent conductors with performance close to the theoretical limit.

Keywords: single-walled carbon nanotubes; synthesis; optoelectronics; transparent electrodes.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ И СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ

Нескоромная Елена Анатольевна*

к.т.н., с.н.с.,
ГЕОХИ РАН,
ученый секретарь АО «Гиредмет»
Россия, г. Москва

Бабкин Александр Викторович

к.т.н., н.с.
МГУ имени М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва

Милютин Виталий Витальевич

д.х.н., заведующий лабораторией
ИФХЭ имени А.Н. Фрумкина РАН
Россия, г. Москва

Цыганков Павел Юрьевич

к.т.н., с.н.с.
РХТУ имени Д.И. Менделеева
Россия, г. Москва

Кислинская Алина Юрьевна

ассистент кафедры ХФИ
РХТУ имени Д.И. Менделеева
Россия, г. Москва

*Автор–корреспондент (участник):
E-mail: ElANeskoromnaya@rosatom.ru

Elena Neskoromnaya*

PhD, Senior Researcher,
Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical
Chemistry, RAS,
Scientific Secretary of JSC «Giredmet»

Moscow, Russia

Alexander Babkin

PhD, Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Vitaly Milyutin

DSc(Chem.), Head of laboratory,
The Institute of Physical Chemistry and Electro-
chemistry RAS,

Moscow, Russia

Pavel Tsygankov

PhD, Senior Researcher,
Mendeleev University of Chemical Technology
Moscow, Russia

Alina Kislinskaya

Assistant of the Department of Chemical Phys-
ics,

Mendeleev University of Chemical Technology
Moscow, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Предложена технология получения сорбционного материала на основе оксида графена (GO) и карбоксиметилцеллюлозы (СМС), декорированного наночастицами оксидов железа. Методика синтеза заключается в использовании экологических чистых методов гидротермальной обработки смеси с последующей сверхкритической сушкой в среде CO₂. В качестве объекта сравнения был использован аналогичный по составу аэрогель, полученный сублимационной сушкой. Установлено, что аэрогели, высушенные в среде CO₂, обладают лучшей сорбционной емкостью при извлечении ионов тяжелых металлов (Pb, Zn) и радионуклидов (¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr) из воды.

Ключевые слова: оксид графена; карбоксиметилцеллюлоза; синтез; гидрогель; аэрогель; сорбция; радионуклиды; тяжелые металлы.

В последние десятилетия все острее ставятся вопросы качественной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, среди которых ионы Pb^{+2} считаются одними из самых токсичных. Высокие концентрации свинца в сточных водах могут привести к серьезным экологическим проблемам, в том числе угрожать здоровью живых организмов и человека [1].

Известно, что одним из наиболее эффективных способов очистки водных сред являются сорбционные процессы [2]. В связи с этим, авторами работы предложен эффективный сорбционный материал для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Технология синтеза материала заключается в предварительном получении гидрогеля на основе GO, модифицированного СМС. Более подробно технология описана авторами в работах [3, 4]. Методика основана на смешении водной дисперсии оксида графена с растворенной в воде СМС в заданных соотношениях с последующим внесением в реакционную смесь водного раствора хлорида железа. После чего полученный материал подвергали гидротермальной обработке.

Учитывая, что композиционный материал представляет собой гидрогель (т.е. состоит из воды более чем на 80 – 95 %), целесообразным было исследовать возможность его сушки с сохранением высокопористой структуры. Авторами работы ранее были получены партии аэрогелей, высушенные в сверхкритическом изопропанолe [4]. Учитывая, что метод не является экологически чистым и считается достаточно энергозатратным, была исследована возможность получить в качестве материала сравнения аэрогели, высушенные в сверхкритическом CO_2 .

Процесс сушки аэрогелей на основе гидрогеля GO/СМС/Fe включал этапы замены растворителя в порах гидрогеля на изопропиловый спирт и сверх-

критическую сушку в среде CO_2 . Полученный алкогель переносился в конверты из фильтровальной бумаги, которые помещались в автоклав (параметры процесса СК сушки: давление – 120 бар, температура – 40 °С, расход CO_2 – 0,4 кг/ч. Продолжительность процесса – 4 часа). Далее полученный материал будет обозначен как «аэрогель–СК».

В качестве материала сравнения был получен криогель – аэрогель, высушенный методом лиофилизации (сублимационной сушки), далее обозначаемый как «аэрогель–ЛФ».

Полученные аэрогели («аэрогель–СК» и «аэрогель ЛФ») были исследованы на возможность извлечения ионов тяжелых металлов (Pb^{+2} и Zn^{+2}) и радионуклидов (^{137}Cs и ^{90}Sr) из воды.

На основании экспериментальных данных было установлено, что равновесие в системе «адсорбат–адсорбтив» для материала «аэрогель–СК» достигается через 20 минут. Максимальная сорбционная емкость аэрогеля при извлечении Рb составила 297 мг/г (при удалении Zn – 114 мг/г).

Аналогичные исследования были проведены для образца «аэрогель–ЛФ». Максимальная сорбционная емкость материала достигается в течение 30 минут, что на 10 минут дольше в сравнении с «аэрогелем–СК». Сорбционная емкость «аэрогель–ЛФ» составила 246 мг/г по Рb и 103 мг/г по Zn.

Сорбционные характеристики синтезированных образцов по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr определяли в соответствии со следующей методикой: навеску воздушно–сухого сорбента массой 0,1 г. перемешивали с 20 см³ раствора в течение 24 часов. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в фильтрате удельную активность ^{137}Cs или ^{90}Sr . По результатам анализов рассчитывали значения коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr .

При сорбции ^{137}Cs в качестве жидкой фазы использовали раствор нитрата натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³, рН=6,0. При сорбции ^{90}Sr в качестве жидкой фазы использовали раствор хлорида кальция с концентрацией 0,01

моль/дм³, рН=6,0. Перед началом экспериментов в растворы вносили метки ¹³⁷Cs или ⁹⁰Sr в количестве ~ 105 Бк/дм³.

Удельную активность ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС–50М («Грин стар технолоджиз», г. Москва).

Результаты экспериментов показали, что «аэрогель–СК» обладает лучшими показателями извлечения ¹³⁷Cs практически в три раза. Если для «аэрогель–ЛФ» значение K_d составило 34 см³/г, то для образца «аэрогель–СК» этот показатель составил 92 см³/г.

Полученные результаты показывают, что все испытанные образцы обладают сравнительно низкими сорбционными характеристиками по отношению к ¹³⁷Cs. Значения коэффициентов распределения ¹³⁷Cs на синтезированных образцах в среднем на 2 – 4 порядка ниже, чем у широко применяемых природных и синтетических сорбентов. Сорбции ⁹⁰Sr в присутствии макроколичеств ионов кальция на всех испытанных образцах практически не происходит, что говорит о их низкой селективности по отношению к стронцию.

Использование методов сушки хоть и позволяет в значительной степени (не полностью) сохранить удельную поверхность и пористость аэрогелей, однако этого оказывается недостаточно для обеспечения эффективной адсорбции следовых количеств радионуклидов. В данном случае, по-видимому, ключевым является концентрация и доступность функциональных групп на поверхности адсорбента, при этом очевидно, что он может обладать сравнительно низкими значениями удельной поверхности.

Таким образом, для увеличения сорбционной активности по отношению к ионам радионуклидов целесообразно рассмотреть вероятные реакции их взаимодействия с различными поверхностными функциональными группами, установить механизмы образования наиболее прочных связей и использовать это для целевой модификации углеродной поверхности синтезируемых материалов.

На основании полученных исследований сорбционных характеристик синтезированных материалов можно сделать вывод, что аэрогели, полученные методом сверхкритической сушки, обладают наилучшими функциональными характеристиками (в сравнении с лиофилизацией). Это также подтверждается литературными данными, и может быть интерпретировано как следствие возможности максимального сохранения пористой структуры гидрогеля в процессе лиофилизации, так как при этом происходит частичное разрушение структуры материала, что не наблюдается при сушке в сверхкритическом флюиде.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21–79–00152, <https://rscf.ru/project/21–79–00152/>

Список используемых источников

1. Effective adsorption of Pb(II) from wastewater using facile enclosed pyrolysis strategy for defect-rich lignite-based carbon-coated zero-valent iron / Lv Liang, Liu Hongwei, Li Qi, Wang Yongzhen, Zhang Yongfa, Liu Jun // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, Vol. 169, 105823.
2. High yield of nano zero-valent iron (nZVI) from carbothermal synthesis using lignin-derived substances from municipal biowaste / R. Nisticò, L. Carlos // J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2019, Vol. 140, pp. 239–244.
3. Magnetically active nanocomposite aerogels: preparation, characterization and application for water treatment / I. Ali, E.A. Neskromnaya, E.A. Melezhyk et al. // J. Porous Mater, 2022, Vol. 29, p. 545–557.
4. Synthesis and Evaluation of Adsorption Properties of Reduced Graphene Oxide Hydro- and Aerogels Modified by Iron Oxide Nanoparticles / E.A. Neskromnaya, , A.E. Burakov, , A.V. Melezhyk, et al. // Inorg. Mater. Appl. Res., 2020, Vol. 11, p. 467–475.

SORPTION PROPERTIES OF GRAPHENE OXIDE–BASED AEROGELS OBTAINED BY SUPERCRITICAL AND SUBLIMATION DRYING METHODS

ABSTRACT

A technology has been proposed for the production of sorption material based on graphene oxide (GO) and carboxymethylcellulose (CMC), decorated with iron oxide nanoparticles. The synthesis method consists of using environmentally friendly methods of hydrothermal treatment of the mixture followed by supercritical drying in a CO₂ environment. An aerogel with a similar composition, obtained by freeze drying, was used as an object of comparison. It has been established that aerogels dried in a CO₂ environment have better sorption capacity when extracting heavy metal ions (Pb, Zn) and radionuclides (¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr) from water.

Keywords: graphene oxide; carboxymethylcellulose; synthesis; hydrogel; aerogel; sorption; radionuclides; heavy metals.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ШИРОКПОЛОСНЫЕ РАДИОПОГОЛОЩАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ

Парфимович Иван Дмитриевич *

научный сотрудник,
НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ
Беларусь, г. Минск

Комаров Фадей Фадеевич

Академик НАН Беларуси, д.ф.–м.н.,
профессор, зав. лабораторией,
НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ
Беларусь, г. Минск

Кныш Валерий Петрович

к.т.н., зав. лабораторией,
НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ
Беларусь, г. Минск

Ткачев Алексей Григорьевич

д.т.н., профессор,
зав. кафедрой,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

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

Ivan Parfimovich*

Research Associate,
IAPP named after A.N. Sevchenko of BSU,
Minsk, Belarus

Fadey Komarov

Academician of the NAS of Belarus,
D.Sc.(Phys.–Math.),
Professor, Head of laboratory,
IAPP named after A.N. Sevchenko of BSU,
Minsk, Belarus

Valery Knysh

PhD, Head of laboratory
IAPP named after A.N. Sevchenko of BSU,
Minsk, Belarus

Alexey Tkachev

D.Sc.(Eng.), Professor,
Head of the Department of the TSTU,
Tambov State Technical University
Tambov, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Разработаны методы изготовления и сформированы структурированные многослойными углеродными нанотрубками «Таунит–МД» образцы широкополосных радиопоглощающих покрытий различной геометрической конфигурации для безэховых камер. При использовании поглотителя с конфигурацией в виде массива пирамид высотой 250 мм обеспечивается ослабление коэффициента отражения более чем на – 40 дБ в диапазоне частот от 1 ГГц, при использовании поглотителя с конфигурацией в виде массива пирамид высотой 100 мм, обеспечивается ослабление коэффициента отражения более чем на – 30 дБ в диапазоне частот от 10 ГГц.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; радиопоглощающий материал; электромагнитное излучение.

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 (РПМ) 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 ($< \lambda/4$), подобные РПМ по своим характеристикам ничем не отличаются от однослойных поглотителей [1].

Стандартная технология изготовления поглотителей БЭК подразумевает использование профилированных пенополиуретановых заготовок с высоким содержанием наполнителя (не менее 60 %), что негативно сказывается на механических и упругих свойствах изделия [2]. В данной работе, с целью повышения эксплуатационных характеристик и эффективности поглощения, рассматривается применение углеродных нанотрубок (УНТ).

Процесс изготовления пирамидального поглотителя на основе полимерных матриц с добавлением углеродных наноструктур состоял из этапов: 1) формирования пробных образцов композитов, для минимизации затрат при разработке радиопоглотителей, 2) исследовании их электрофизических характеристик методом линии передач в рабочем диапазоне частот, 3) подборе геометрической конфигурации поглотителя, 4) построении модели в программной среде на основе данных пунктов 2 и 3 для определения минимальных концентраций углеродных наноструктур, требуемых для обеспечения эффективного

ослабления отраженного электромагнитного сигнала, 5) синтезе натурального образца. В качестве модификаторов полимерных матриц выступали многослойные углеродные нанотрубки «Таунит–МД» (производство ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов, Российская Федерация). Для формирования пробных образцов композитов, дисперсный наполнитель распределялся в водном растворе анионных ПАВ и акриловой полимерной матрице с использованием ультразвукового гомогенизатора частотой 24 кГц в течение 30 минут с плавным повышением мощности до 80 Вт. Далее происходила процедура пропитки водно–акриловой суспензией МУНТ пенополиуретановой подложки. Определение электрофизических параметров пробных образцов осуществлялось при помощи векторного анализатора цепей (N5290A Keysight Technologies) методом линии передачи в коаксиальном волноводе. Дальнейшее исследование процесса взаимодействия электромагнитного излучения с образцами пирамидальных РПМ проводилось в диапазонах $1 \div 15$ ГГц и $14 \div 50$ ГГц методом свободного пространства при помощи рупорных антенн П6–223 и DRH–110 соответственно. Для поглощающих материалов рассеивающего типа были подобраны конфигурации, состоящие из массива пирамид высотой 75 мм, длиной основания 25 мм и толщиной подложки 25 мм, рабочие частоты от $10 \div 12$ ГГц, а также РПМ в виде массива пирамид высотой 190 мм, длиной основания 60 мм, толщиной подложки 60 мм с рабочими частотами от 1 ГГц.

В ходе проведения процесса моделирования поглощающих структур на основе модифицированных углеродными наноструктурами пенополиуретановых матриц было установлено, что для изготовления эффективного поглотителя пирамидального типа достаточно всего $1 \div 2$ масс.% МУНТ «Таунит–МД». На рис. 1 представлены результаты моделирования взаимодействия ЭМИ с образцами пирамидальных РПМ с 2 масс. % УНТ «Таунит–МД» с различной структурной конфигурацией в виде угловой зависимости коэффициентов отражения на рабочих частотах.

Исходя из полученных результатов, были сформированы натурные образцы поглотителей на основе пенополиуретанового и акрилового полимеров с размерами $500 \times 500 \times 100$ мм и $500 \times 500 \times 250$ мм, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками.

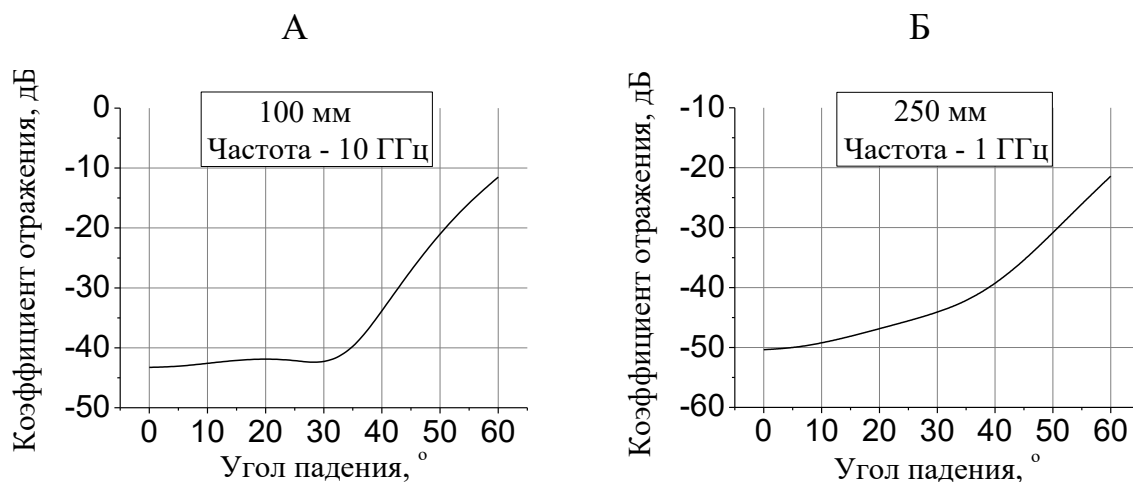


Рис. 1 Значения коэффициентов отражения ЭМИ для пирамидального РПИ высотой 100 мм (А) и 250 мм (Б) на минимальных рабочих частотах.

На рис. 2 представлены результаты исследования взаимодействия ЭМИ в частотном диапазоне $1 \div 15$ ГГц для образцов пирамидальных поглотителей с добавлением 2 масс. % МУНТ «Таунит–МД».

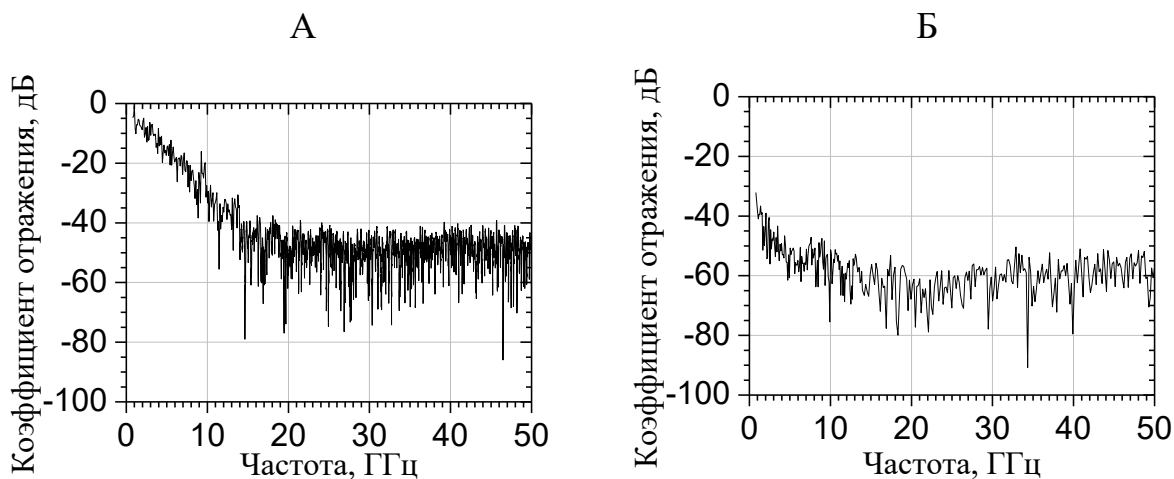


Рис. 2 Частотная зависимость ослабления коэффициента отражения образцами РПИ на металлической подложке: А) 100-мм РПИ с 2 масс. % УНТ «Таунит–МД», Б) 250-мм РПИ с 2 масс. % УНТ «Таунит–МД»

Как упоминалось ранее, пирамидальные РПМ способны эффективно ослаблять падающее электромагнитное излучение при длинах волн меньших размеров рассеивающих полостей, поэтому логично наблюдать существенное меньшие значения ослабления отраженного излучения для 100–мм образцов, вплоть до –10 дБ на частоте 1 ГГц, в то же время 250–мм образец демонстрирует показатели ослабления отраженного излучения на уровне $-40 \div -50$ дБ во всем диапазоне частот.

Анализ износостойкости образцов РПМ методом циклического осевого сжатия при давлении 10 кПа в цикле из 200 повторений продемонстрировал полное сохранение свойств по экранированию ЭМИ в исследуемом диапазоне. В то же время у промышленного образца сравнения, использующего 60 масс.% технического углерода в качестве наполнителя, наблюдается снижение эффективности ослабления прошедшего излучения на –20 дБ в исследуемом диапазоне частот.

Применение углеродных наноматериалов в качестве модификатора эластичного пенополиуретана является ключевой особенностью поглотителя. За счет создания развитой проводящей сети в структуре полимера [3], существенно снижается концентрация наполнителя для обеспечения эффективных поглощающих характеристик и, вместе с тем, обеспечивается отсутствие сыпучести наполнителя и сохранение эластичных механических свойств изделия.

Список используемых источников

1. Безэховые камеры СВЧ. /М. Ю. Мицмахер, В. А. Торгованов // М.: Радио и связь, 1982. 128 с.
2. Сверхширокополосные радиопоглощающие материалы и покрытия / Н. Н. Алешкевич, А.Г. Будаи, А. В. Громыко // Информационные технологии, электронные приборы и системы (ITEDS'2010): Материалы Международной научно–практической конференции, 6–7 апреля 2010 г., Беларусь, г. Минск. – 2010. – С. 161–164.

3. Effect of methods for fabrication of polymer composites with carbon nanotubes on conduction processes / F.F. Komarov, I.D. Parfimovich, A.G. Tkachev // Technical Physics, 2021, Vol. 66, pp. 461–469.

BROADBAND RADIO ABSORBING COATINGS NANOSTRUCTURED WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

A method for manufacturing broadband radio-absorbing coatings with various geometric configuration based on a polymer matrix modified with multi-walled carbon nanotubes “Taunit-MD” for radio-frequency anechoic chamber applications has been developed. Using a 250-mm high pyramid array absorber provides more than –40 dB of reflectance attenuation in the frequency range from 1 GHz, using a 100-mm high pyramid array absorber provides more than –30 dB of reflectance attenuation in the frequency range from 10 GHz.

Keywords: carbon nanotubes; radio absorbing material; electromagnetic radiation.

АНАЛИЗ ДИНАМИКИ ИЗОБРЕТАТЕЛЬСКОЙ АКТИВНОСТИ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

Пасько Татьяна Владимировна*

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

Пасько Александр Анатольевич

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

**Автор-корреспондент
(участник): tpasko@yandex.ru*

Tatiana Pasko*

*PhD, Associate Professor,
TSTU,
Tambov, Russia*

Alexander Pasko

*PhD, Associate Professor,
TSTU,
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:
tpasko@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ

В последнее время получение устойчивого конкурентного преимущества в области электрохимического обессоливания воды привлекает все большее внимание как исследователей, так и практиков.

Для оценки результатов научных исследований в международной практике используются различные библиометрические показатели. Патентная статистика является основным показателем инновационного потенциала и одним из ключевых показателей технологического развития стран и регионов.

Ключевые слова: динамика изобретательской активности; патент; электрохимическое обессоливание воды.

Патентный анализ – это надежный подход, который широко используется для выявления технологической конкуренции, разработки стратегии будущей структуры патентов в целевой технологической области и оказания помощи субъектам технологических инноваций в получении устойчивого конкурентного преимущества в условиях жесткой рыночной конкуренции. Анализ патентной статистики и анализ патентной библиометрии – два широко используемых подхода к патентному анализу.

Всемирная организация интеллектуальной собственности ежегодно публикует рейтинг стран мира по количеству патентов. Последняя версия рейтинга

стран по количеству полученных патентов вышла в 2022 году [1]. Россия входит в первую десятку стран (рис. 1).

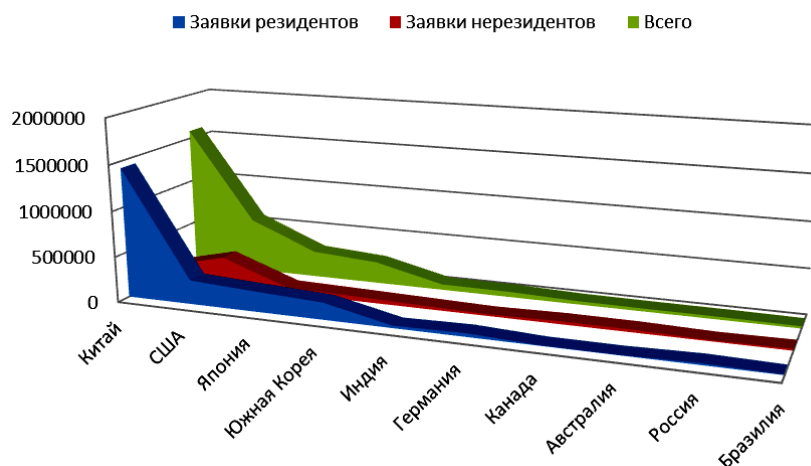


Рис. 1. Рейтинг стран по количеству патентов (первая десятка).

Для характеристики уровня изобретательской активности, интенсивности распространения национальных научно-технических достижений, степени технологической зависимости страны в статистике применяются следующие относительные показатели: коэффициент изобретательской активности; коэффициент самообеспеченности; коэффициент технологической зависимости (рис. 2).



Рис. 2. Динамика коэффициентов изобретательской активности, самообеспеченности, технологической зависимости в России за период 2000-2021 гг. [2].

Разный уровень развития стран и разная численность населения не позволяют корректно провести сравнение уровня инновационного развития по абсолютным показателям патентования. Более корректным представляется сравнение уровня изобретательской активности некоторых стран по относительному показателю – коэффициенту изобретательской активности.

Анализ изученной информации показал, что бесспорным лидером по патентованию в области электрохимического обессоливания воды является Китай. Также в пятерку наиболее активных патентователей входят США, Южная Корея, Япония и Тайвань (рис. 3).

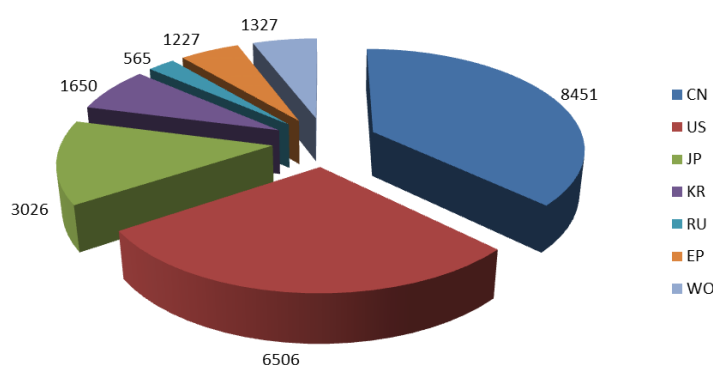


Рис. 3. Анализ патентной документации по странам (ключевые слова *electrochemical desalination of water*).

Для иллюстрации технологических характеристик во времени используют S-кривую, которая отражает четыре стадии жизненного цикла технологии. На зарождающейся стадии технология все еще является новой для рынка. Существуют новые технологии с небольшим числом патентных заявок. Характерной чертой этапа роста является развитие технологии с увеличением числа патентных заявок. На этапе зрелости некоторые темповые технологии превращаются в ключевые технологии. На этом этапе имеется большое количество патентных заявок. Как только технология теряет свою конкурентоспособность, она становится базовой технологией с низким числом патентов. Она вступает в стадию насыщения и может быть заменена новой технологией.

Основные принципы электрохимического обессоливания воды, были известны с начала XX века, однако не могли быть осуществлены из-за трудно-

стей, возникавших при изготовлении необходимых для этой цели ионообменных диафрагм в виде тонких и прочных пленок. Только с развитием производства пластических масс оказалось возможным создать на их основе катионитовые и анионитовые диафрагмы, отвечающие основным требованиям процесса электрохимического обессоливания воды.

Электрохимическое опреснение воды является основной областью исследований с 1960-х годов, когда был разработан метод емкостной деионизации, что подтверждается наличием единичных патентов. Началом активного патентования можно считать 90-е годы XX века.

Как показано на рисунке 4, жизненный цикл технологии электрохимического обессоливания воды можно разделить на (1) Стадию развития (с 1990 по 2000 год) – число патентов на способ электрохимического обессоливания воды линейно увеличивается на зарождающемся этапе, поскольку многие страны начали проводить научные исследования; (2) Стадию роста (с 2001 по 2023 год) – быстрый во всем мире рост активности по патентованию связан с появлением новых материалов для электродов, в частности, примерно с 2011 года началось патентование графена.

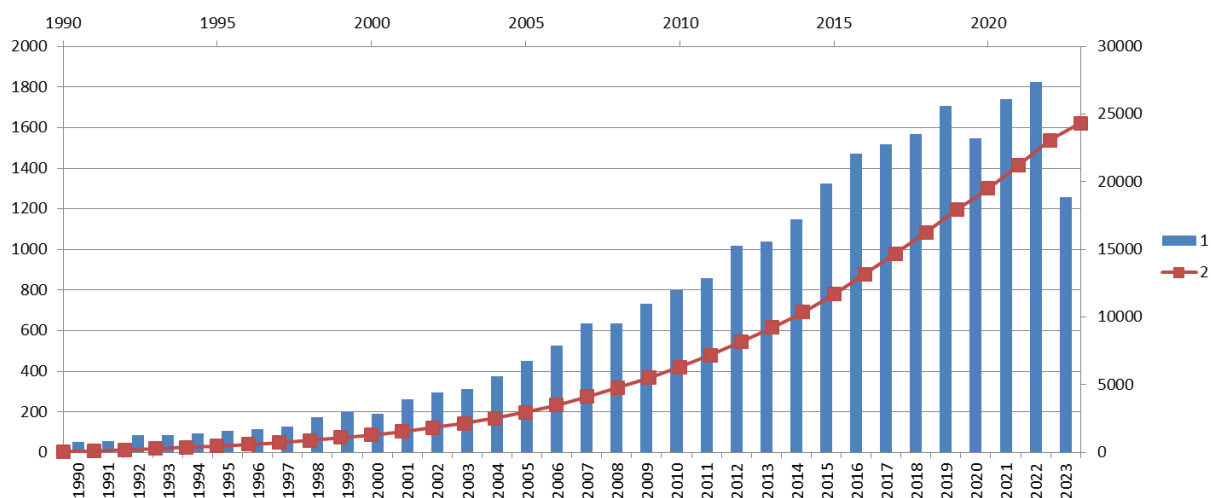


Рис. 4. Жизненный цикл технологии электрохимического обессоливания воды. Распределение патентной документации по годам представлено в виде гистограммы (■ 1), а динамика изобретательской активности в виде кривой (—■— 2).

Растущее число патентов за год указывает на то, что патенты, связанные с технологией электрохимического обессоливания воды, привлекают внимание, как исследователей, так и практиков.

Несмотря на то, что устойчивое конкурентное преимущество становится популярной областью исследований, комплексный патентный анализ для научного выявления устойчивого конкурентного преимущества не проводился.

Список используемых источников

1. World Intellectual Property Indicators 2022 [Электронный ресурс] // WIPO – World Intellectual Property Organization : [сайт]. URL: <https://www.wipo.int/publications/en/details.jsp?id=4632&plang=EN> (дата обращения 25.08.2023).

2. Технологический суверенитет и МПС [Электронный ресурс] // ФИПС: [сайт]. [2009]. URL: <https://fips.ru/upload/medialibrary/webinar-111022-ivanova.pdf> (дата обращения 25.08.2023).

ANALYSIS OF THE DYNAMICS OF INVENTIVE ACTIVITY IN THE FIELD OF ELECTROCHEMICAL DESALINATION OF WATER

ABSTRACT

Recently, obtaining a sustainable competitive advantage in the field of electrochemical water desalination has attracted increasing attention from both researchers and practitioners.

To assess the results of scientific research, various bibliometric indicators are used in international practice. Patent statistics are the main indicator of innovation potential and one of the key indicators of technological development of countries and regions.

Keywords: dynamics of inventive activity; patent; electrochemical water desal

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В ОТНОШЕНИИ ВЫСОКОТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Подложнюк Никита Денисович*

м.н.с.,

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,

Россия, г. Санкт–Петербург

Возняковский Алексей Александрович

к.х.н., н.с.,

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,

Россия, г. Санкт–Петербург

Возняковский Александр Петрович

д.х.н., заведующий сектором,

ФГБУ “НИИСК”,

Россия, г. Санкт–Петербург

Кидалов Сергей Викторович

д.ф.–м.н., в.н.с.,

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,

Россия, г. Санкт–Петербург

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: nikigod.1@gmail.com

Nikita Podlozhnyuk*

Junior Researcher,

Ioffe institute RAS,

St. Petersburg, Russia

Aleksei Vozniakovskii

PhD, Researcher,

Ioffe institute RAS,

St. Petersburg, Russia

Alexander Voznyakovskii

DSc(Chem.), Head of the sector,

FGBU NIISK,

St. Petersburg, Russia

Sergey Kidalov

DSc(Phys.–Math.), Leading Researcher,

Ioffe institute RAS,

St. Petersburg, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: nikigod.1@gmail.com

АННОТАЦИЯ

С каждым годом увеличивается число различного рода загрязнителей, появляющихся в результате деятельности и развития промышленных предприятий. Это в свою очередь побуждает искать и улучшать способы отчистки и материалы, использующиеся в них. В нашей работе мы использовали малослойный графен (МГ), полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для адсорбции органических красителей, долгоживущих радионуклидов и микотоксинов.

Ключевые слова: графен; малослойный графен; СВС; адсорбция; радионуклиды; красители; микотоксины.

Графен – это углеродный наноматериал, его структура представляет собой атомы углерода, образующие плоскость из шестичленных циклов с sp^2 -гибридизованными атомными орбиталями, негибридизованные электроны в

свою очередь образуют одну π -систему. Исследования уже доказали эффективность использования графена при сорбции газов [1, 2], ароматических растворителей [3], ионов металлов [4], а также красителей [5]. Однако способы синтеза графена, малослойного графена, графеновых нанопластин и т.д. до сих пор остаются дорогими и малопродуктивными для того, чтобы использовать эти материалы в промышленности [6].

В данной работе малослойный графен (не более 5 слоев) был использован для адсорбции органических красителей – родамин 6Ж и метиленовый синий, долгоживущих радионуклидов – U^{238} и Th^{232} , а также микотоксина 4,15-диацетокси-8-(3-метилбутирилокси)-12,13-эпокситрихотецена-3-ола (микотоксин Т-2). Малослойный графен получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из углеводов – целлюлоза, лигнин, крахмал [7].

При исследовании адсорбции органических красителей варьировали температуру, рН и исходную концентрацию водных растворов красителей. Наилучшие результаты достигаются при повышении температуры раствора и низких значениях рН. Полученный малослойный графен имеет значительно большую сорбционную емкость по отношению к органическим красителям в сравнении с другими углеродными материалами (рис. 1).

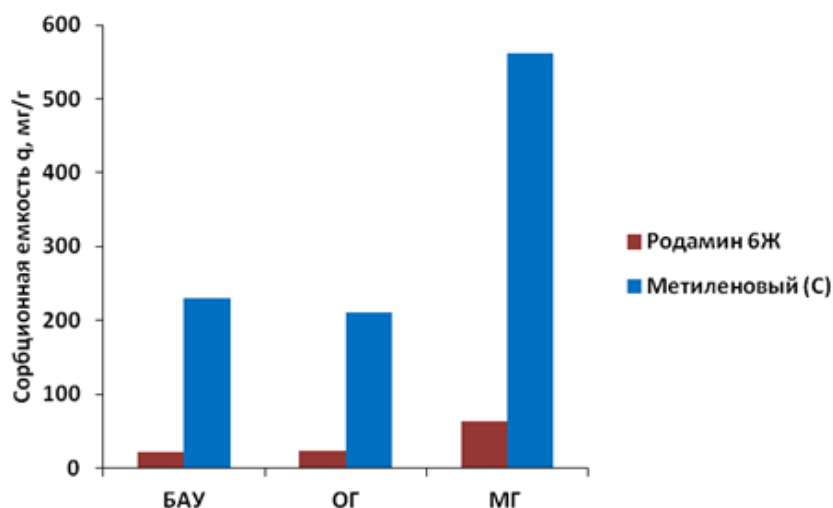


Рис. 1. Гистограмма сорбционной емкости БАУ (березовый активированный уголь), ОГ (оксид графена), МГ (малослойный графен) по отношению к органическим красителям.

Адсорбция радионуклидов U^{238} и Th^{232} проводилась на образцах малослойного графена, синтезированных из лигнина, крахмала и коры. Исследованные образцы отличаются по сорбционным свойствам, что обусловлено различным химическим составом и пористостью поверхности. Все образцы имеют достаточно высокую адсорбционную способность по отношению к U^{238} , при этом малослойный графен полученный из коры также имеет высокую сорбционную емкость по отношению к Th^{232} (рис. 2). Стоит отметить, что адсорбция радионуклидов на полученных образцах имеет необратимый характер.

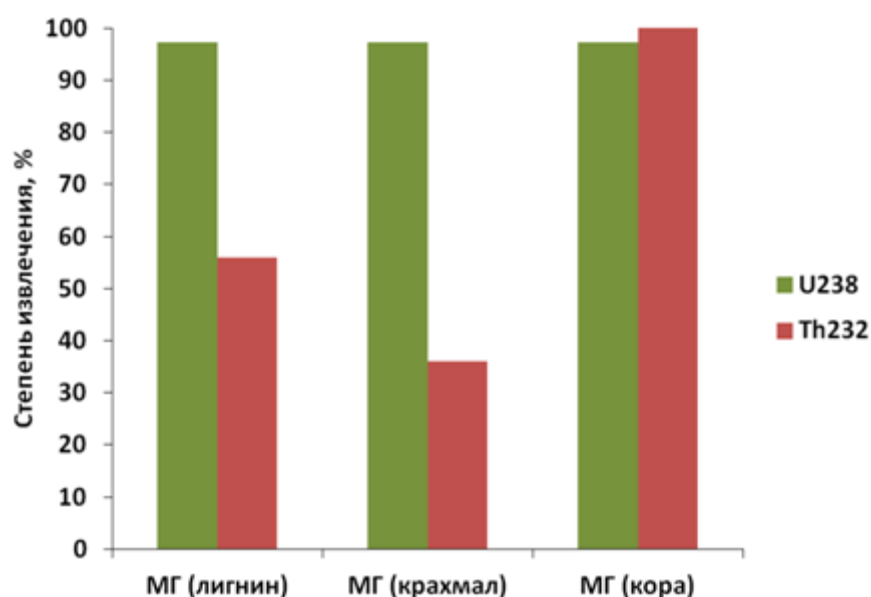


Рис. 2. Гистограмма сорбционной емкости малослойного графена (МГ), полученного из лигнина, крахмала и коры по отношению к U^{238} и Th^{232} (исходная концентрация U^{238} 0,61 мкг/мл, Th^{232} 0,33 мкг/мл).

Также исследована способность малослойного графена к адсорбции микотоксина «Т–2» с исходной концентрацией раствора 50 мкг/мл в условиях, моделирующих среду в желудочно–кишечном тракте млекопитающих. Было обнаружено, что наибольшей степенью извлечения (более 99 %) обладает образец, полученный из целлюлозы, при этом десорбция составляет не более 0,1 – 0,2 %.

МГ, синтезированный в условиях СВС процесса, показал высокую эффективность при очистке воды от различных высокотоксичных загрязнителей.

Учитывая возможность синтеза больших объемов МГ (на данный момент развернуто производство до 10 кг/месяц) и низкую себестоимость, МГ, синтезированный данной методикой, может найти применение в промышленности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № FFUG–2022–0012.

Список используемых источников

1. Molecular adsorption on graphene / L. Kong, A. Enders, T.S. Rahman, P.A. Dowben // *J. Phys. Condens. Matter*, 2014, Vol. 26, pp. 443001.
2. Перспективы применения графеновых наноматериалов: Сорбенты, мембраны, газовые сенсоры (обзор) / И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин // *Журнал прикладной химии*. – 2021. – Т. 94. – № 9. – С. 1090–1103.
3. Graphene in the aquatic environment: adsorption, dispersion, toxicity and transformation environ / J. Zhao, Z. Wang, J.C. White, B. Xing // *Sci. Technol*, 2014, Vol. 48, no. 17, pp. 9995–10009.
4. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism / J. Xu, Z. Cao, Y. Zhang, Z. Yuan, Z. Lou, X. Xu, X. Wang // *Chemosphere*, 2018, Vol. 195, pp. 351–364.
5. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene / T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Xia Y., W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, Vol. 90, pp. 197–203.
6. Graphene synthesis / K.E. Whitener, E. Sheehan // *Diamond and Related Materials*, 2014, Vol. 46, pp. 25–34.
7. New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self-propagating high-temperature synthesis method from biopolymers / A. Voznyakovskii, A. Vozniakovskii, S. Kidalov // *Nanomaterials*, 2022, Vol. 12, no. 4, pp. 657.

ADSORPTION OF HIGHLY TOXIC ORGANIC AND INORGANIC MATERIALS BY FEW-LAYER GRAPHENE

ABSTRACT

Every year, the number of pollutants is increasing as a result of the activities and development of industries. This problem encourages us to look for a new materials used for it. In our work, we used few-layer graphene (FLG) synthesized by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) for the adsorption of organic dyes, long-lived radionuclides, and mycotoxins.

Keywords: graphene; few-layer graphene; SHS; adsorption; radionuclides; dyes; mycotoxins.

НАСТРОЙКА МАКРОСТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОУНТ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Раков Игнат Игоревич*

к.ф.-м.н., старший инженер–исследователь,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Красников Дмитрий Викторович

к.х.н., старший преподаватель,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Рагинов Никита Иванович

аспирант
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Насибулин Альберт Галиевич

д.х.н., профессор,
научный руководитель,
ООО «ААББ»,
Россия, г. Москва

*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: i.rakov@skoltech.ru

Ignat Rakov*

PhD, Senior Research Engineer,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Dmitry Krasnikov

PhD, Senior Lecturer,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Nikita Raginov

PhD student
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Albert Nasibulin

DSc(Eng.), Full Professor,
Head of the Laboratory of Nanomaterials,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E–mail: i.rakov@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика создания шаблонов из тонких пленок однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с заранее заданной геометрией для создания прозрачных электродов и оптоэлектронных компонентов. Суть методики заключается в том, что ОУНТ, полученные методом аэрозольного CVD, наносятся непосредственно из аэрозольной среды на фильтр с заранее заданной маской с последующим переносом на требуемый носитель. Узор на фильтре, в свою очередь, создается путем локального закупоривания пор ввиду действия металлического трафарета, изготовленного с использованием техники импульсной лазерной абляции.

Ключевые слова: однослойные углеродные нанотрубки; лазерная абляция; тонкие пленки.

Уникальность и вариативность свойств пленок из однослойных углеродных нанотрубок обуславливают более широкое их применение в энергетике,

фотонике, электронике, медицине и т. д. Известны работы, в которых продемонстрирована возможность переноса требуемого паттерна непосредственно на сам фильтр для сбора пленок из ОУНТ, однако эти методики либо имеют ограниченную точность (разрешение) [1], либо требуют наличия сложного оборудования. В частности, авторы [2] использовали литограф для создания трафарета с необходимым паттерном; в третьей работе [3] авторы использовали лишь малую долю изготовленных изначально нанотрубок.

В настоящей работе представлен новый метод создания тонких пленок ОУНТ с заданной геометрией посредством переноса необходимого паттерна непосредственно на фильтр. Суть метода заключается в следующем: для создания пленки из нанотрубок по определенному шаблону, необходимо снизить пропускную способность фильтра в области расположения паттерна, то есть локально его уплотнить (закупорить поры). С этой целью в фильтр впрессовывается металлический трафарет, на который методом импульсной лазерной абляции нанесен требуемый паттерн. Схематично этот процесс представлен на рис. 1. Особенностью такой методики является высокое разрешение, а также простота и скорость изготовления трафарета.

Основным результатом работы является возможность настройки макроструктуры тонких пленок ОУНТ для их применения в оптике и электронике. Методика не требует сложных и затратных манипуляций со сборочными фильтрами, полученные металлические трафареты возможно использовать многократно.

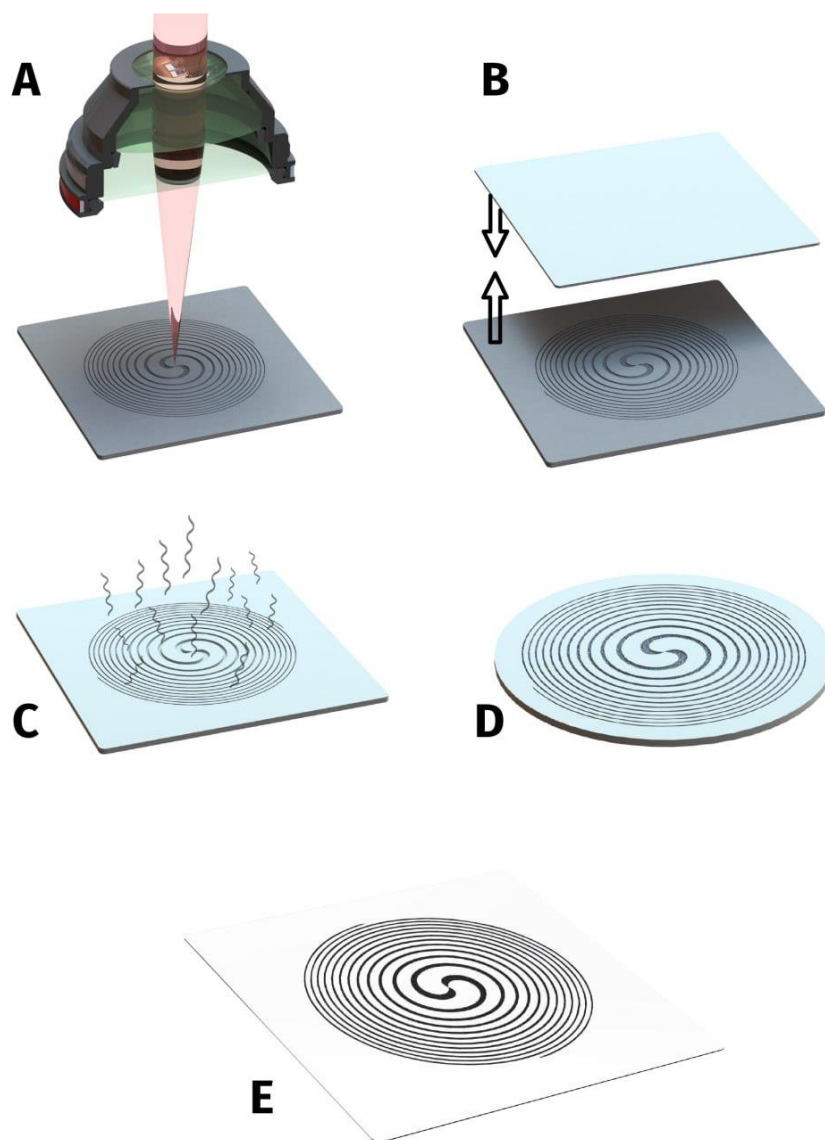


Рис. 1. Схема получения тонкой пленки из ОУНТ с заданной макроструктурой.

Авторы благодарят совет Президента РФ по грантам (проект НШ–1330.2022.1.3).

Список используемых источников

1. Floating catalyst chemical vapor deposition patterning nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes for shape tailorable and flexible micro supercapacitors / H. Dong, L. Zhang, Y. Liao, K. Huang, C. Lian, X. Zhou, Z. Zhang, E.I. Kauppinen, Z.-S. Wu // *Advanced Functional Materials*, 2023, Vol. 33, Issue 29.

2. Global alignment of carbon nanotubes via high precision microfluidic dead–end filtration / C. Rust, H. Li, G. Gordeev, M. Spari, M. Guttman, Q. Jin, S. Reich, B. S. Flavel // *Advanced Functional Materials*, 2021, Vol. 32, Issue 10.

3. Optimization of optoelectronic properties of patterned single–walled carbon nanotube films / D. Mitin, Y. Berdnikov, A. Vorobyev, A. Mozharov, S. Raudik, O. Koval, V. Neplokh, E. Moiseev, D. Ilatovskii, A.G. Nasibulin, I. Mukhin // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, Vol. 12, pp. 55141–55147.

TUNING THE MACROSTRUCTURE OF THIN SWCNT FILMS FOR SPECIAL APPLICATIONS

ABSTRACT

New technique for creating templates from thin films of single–walled carbon nanotubes (SWCNTs) with a predetermined geometry for creating transparent electrodes and optoelectronic components has been developed. The essence of the method is that SWCNTs obtained by the aerosol CVD method are deposited directly from the aerosol medium onto a filter with a predetermined mask, followed by transfer to the required carrier. The pattern on the filter, in turn, is created by local clogging of pores due to the action of a metal stencil made using the technique of pulsed laser ablation.

Keywords: single–walled carbon nanotubes; laser ablation; thin films.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИТНЫХ ПОРОХОВ

Сизов Владимир Александрович*
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»,
Россия, г. Москва

Сидорова Полина Геннадьевна
аспирант,
ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»,
Россия, г. Москва

*E-mail: sizov.v.a@muctr.ru

Vladimir Sizov*
PhD, Associate Professor,
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia

Polina Sidorova
PhD Student
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia

* E-mail: sizov.v.a@muctr.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрено действие модифицированных углеродных наноматериалов на скорость горения баллиститных (двухосновных) порохов различной калорийности в интервале давления от атмосферного до 12 МПа. Углеродные наноматериалы модифицированы оксидами переходных металлов – марганца, железа, никеля, меди. Наибольшей эффективностью на скорость горения высококалорийного пороха обладают УНТ/Mn, а на скорость горения низкокалорийного пороха наибольшее влияние оказывает модифицированный оксидами железа графен.

Ключевые слова: графен; углеродные нанотрубки; модифицирование оксидами металлов; скорость горения; баллиститный порох.

Баллиститные (двухосновные) пороха на основе нитроцеллюлозы и активного нитроэфирного пластификатора являются источником значительного количества энергии, которая может быть реализована для создания высокоэффективных систем различного назначения (ракетные двигатели, ствольные системы, газогенераторы и др.). Для использования баллиститных порохов (БП) в различных областях в их составе должны присутствовать специальные добавки, называемые катализаторами (или модификаторами) горения, с помощью кото-

рых возможно регулировать скорость горения, а также её зависимости от давления и начальной температуры заряда, обеспечить полноту горения в различном интервале давления. Для БП наиболее эффективно использование комбинированных катализаторов, в состав которых входят соли переходных металлов в сочетании с углеродными материалами, такими как сажа [1] или углеродные нанотрубки [2]. Углеродные нанотрубки (УНТ) в большинстве случаев являются более эффективным компонентом комбинированного катализатора БП, чем сажа, при действии на пороха различной калорийности [2, 3]. Это связано с развитой структурой и исключительно высокой теплопроводностью, в тысячи раз превышающую теплопроводность сажи [4]. В [2] было показано, что УНТ оказывают большее влияние на эффективность действия катализаторов низкокалорийного пороха, чем сажа. Кроме того, они также оказывают влияние в индивидуальном виде и на низкокалорийное баллистическое топливо для газогенераторов, и на топливо для аэрозольного пожаротушения.

Структура углеродных нанотрубок позволяет модифицировать их поверхность оксидами металлов путем их осаждения. Сотрудниками ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов) были изготовлены образцы УНТ (за основу взяты УНТ «Таунит–МД»), модифицированных оксидами марганца (УНТ/Mn), железа (УНТ/Fe), смесью оксидов марганца и меди (УНТ/MnCu) и смесью оксидов марганца и никеля (УНТ/MnNi). Таким образом, целью данной работы явилось изучение влияния модифицированных оксидами переходных металлов УНТ на скорость горения двухосновных порохов различной калорийности.

Для сравнения было изучено влияние модифицированного графена смесью оксидов железа (Графен/Fe₃O₄). Калорийность ($Q_{ж}$) изменялась за счет уменьшения количества нитроглицерина (НГЦ) и введения дополнительных пластификаторов (табл. 1). В составе порохов содержатся также стабилизатор химической стойкости (с.х.с) и технологическая добавка – индустриальное масло. Эффективность действия добавок выражается величиной Z – отношение скорости горения пороха с добавками к скорости горения исходного пороха.

Модифицированные материалы вводились в количестве 3 % за счет пропорционального уменьшения всех компонентов.

Таблица 1. Калорийность порохов.

Порох	Содержание компонентов, %					Q _ж , кДж/кг
	НЦ	НГЦ	Доп.пластификаторы	С.х.с	Инд. масло	
1	49	49	–	1	1	5250
2	57	18	22	2	1	2520

В первой серии опытов изучено действие модифицированных материалов на скорость горения высококалорийного пороха №1 (рис. 1). Наибольшее влияние на скорость горения оказали УНТ, модифицированные оксидом марганца (УНТ/Mn), увеличивая скорость горения в 2,3 раза при атмосферном давлении, в 1,4 раза при давлении 4 МПа. С ростом давления эффективность действия добавки снижается, что приводит к снижению зависимости скорости горения (U) от давления (p) – величина ν в законе горения $U = Bp^\nu$ – от 0,68 до 0,56.

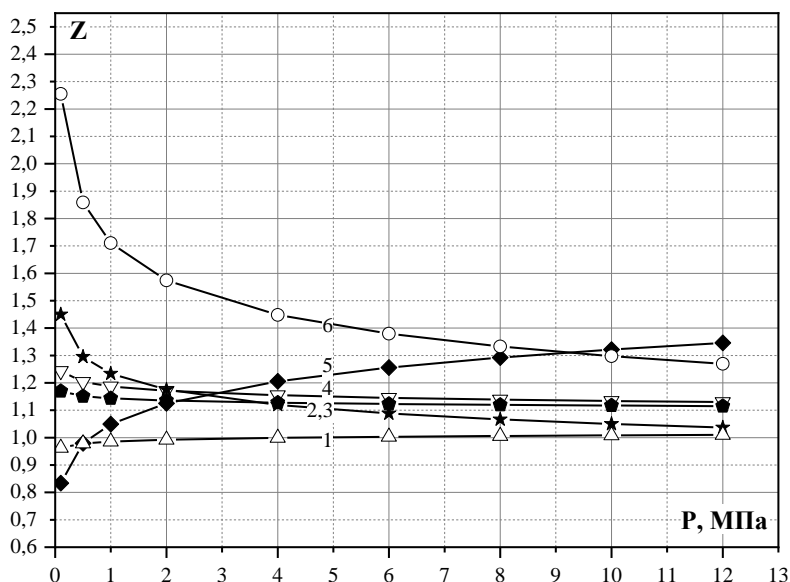


Рис. 1. Эффективность действия 3 % модифицированных углеродных материалов на скорость горения пороха № 1 от давления: 1 – УНТ/Fe; 2 – УНТ/MnCu; 3 – кУНТ; 4 – УНТ/MnNi; 5 – Графен/Fe₃O₄; 6 – УНТ/Mn.

Характер влияния модифицированного графена отличается от УНТ – с ростом давления эффективность его действия также увеличивается, что обычно характерно для теплопроводящих элементов. При атмосферном давлении скорость горения на 20 % ниже исходного пороха (недостаточно тепла для активации действия графена), при давлении 10 МПа величина $Z = 1,3$; т.е. скорость горения выше, чем у исходного пороха, и выше, чем у пороха с УНТ/Mn. С ростом давления уменьшается ширина высокотемпературной газовой зоны, максимальная температура ближе к поверхности, и графен, модифицированный смесью оксидов железа, показывает сопоставимую с УНТ/Mn эффективность. Действие остальных модифицированных материалов значительно ниже.

Во второй серии опытов изучено действие модифицированных добавок на скорость горения низкокалорийного пороха № 2 (рис. 2). В отличие от пороха № 1 наибольшую эффективность во всем изученном интервале давления показывает графен/ Fe_3O_4 . Скорость горения увеличивается в 3,8 раза при 0,5 МПа и в 2,3 раза при 10 МПа, показатель ν в законе горения уменьшается от 0,84 до 0,38 при давлении выше 5 МПа. Действие всех модифицированных добавок превышает эффективность действия исходных УНТ.

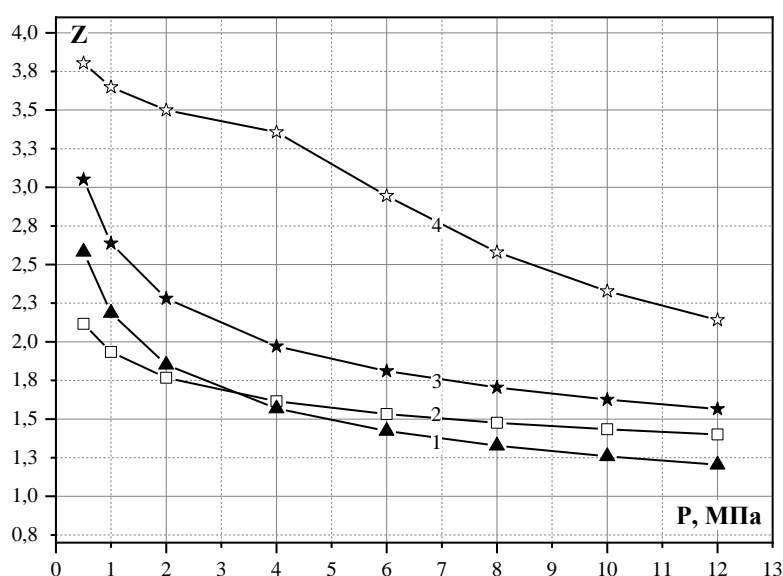


Рис. 2. Эффективность действия 1,5 % модифицированных углеродных материалов на скорость горения пороха № 2 от давления: 1 – УНТ; 2 – УНТ/MnCu; 3 – УНТ/Mn; 4 – Графен/ Fe_3O_4 .

Роль углеродных материалов заключается в формировании на поверхности горения углеродного каркаса, на котором происходит накопление частиц катализатора, которые ускоряют реакции, протекающие в газовой зоне. В отличие от пороха № 1 при горении пороха № 2 образуется более прочный каркас, за счет наличия в составе горючих дополнительных пластификаторов, поэтому разрушение каркаса с ростом давления происходит медленнее, чем в случае высококалорийного пороха, и эффективность действия добавок выше.

Список используемых источников

1. Особенности влияния некоторых катализаторов на горение баллистических порохов / А.П. Денисюк, Л.А. Демидова // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т.40. – №3. – С.69–76.
2. 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.
3. Various carbon materials action on the burning rate modifiers of low-calorie double-base propellant / V. A. Sizov, A. P. Denisyuk, L. A. Demidova // Combustion Science and Technology, 2023, Vol. 195, Issue 10, pp. 2327–2339.
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.

MODIFIED CARBON NANOMATERIALS ACTION ON THE COMBUSTION REGULARITIES OF DOUBLE-BASED PROPELLANTS

ABSTRACT

The effect of modified carbon nanomaterials on the burning rate of various calorie double-based propellants in the pressure range from atmospheric to 12 MPa is considered. Carbon nanomaterials are modified with oxides of transition metals – manganese, iron, nickel, copper. CNT/Mn have the highest efficiency on the burning rate of high-calorie propellant, and graphene modified with iron oxides has the greatest effect on the burning rate of low-calorie propellant.

Keywords: graphene; carbon nanotubes; metal oxides modification; burning rate; double-base propellant.

АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ДЕКОРИРОВАННЫМИ ТИТАНОМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

*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, Associate Professor,
South Ural State University,
Chelyabinsk, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E–mail: sozykinsa@susu.ru*

АННОТАЦИЯ

Проведено моделирование адсорбции молекулярного водорода на декорированных атомами титана бездефектных и дефектных углеродных нанотрубках с металлическим и полупроводниковым типом электрической проводимости. Показано, что энергия адсорбции водорода зависит от типа дефекта в нанотрубке (или его отсутствия) и характера электрической проводимости нанотрубки.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; титан; водород; теория функционала электронной плотности.

Спрос на портативные источники энергии растет одновременно со стремлением человечества снизить пагубное влияние на окружающую среду. В этой связи водород обращает на себя внимание как широко распространенный, пригодный для повторного использования, безвредный для окружающей среды и обладающий высокой плотностью энергии материал [1]. К сожалению, в настоящее время отсутствуют безопасные и эффективные хранилища водорода. Поиск перспективных материалов для таких хранилищ – актуальная задача современной науки.

Водород может прочно связываться с металлами, образуя гидриды, для которых характерна плохая обратимость процесса адсорбции водорода и деградация адсорбирующего материала [2]. При слабой физической адсорбции,

наблюдаемой на углеродных наноматериалах, структура оказывается стабильной только при очень низких температурах. Неоднократно показано, см. например [3], что углеродные наноструктуры, декорированные металлом, являются хорошими носителями водорода, поскольку молекулы водорода прочно связаны с атомом металла (но слабее, чем в случае объемного материала).

Титан хорошо адсорбирует водород, но имеет тенденцию к сплошному покрытию нанотрубок. Это снижает его потенциальную привлекательность для накопления водорода. Нужен способ адсорбировать титан малыми кластерами или даже поатомно. Этого можно добиться, вводя дефекты. Энергетический аспект адсорбции титана на дефектах разного сорта был изучен ранее. В этой работе приводятся результаты исследования адсорбции молекулярного водорода на таких структурах.

Данное исследование проводилось в рамках теории функционала электронной плотности, реализованной в пакете SIESTA [4]. Расчетная ячейка имела длину в направлении оси нанотрубки около 2 нм. На исследуемую систему накладывались периодические граничные условия. Пример получаемой равновесной атомной структуры приведен на рис. 1.

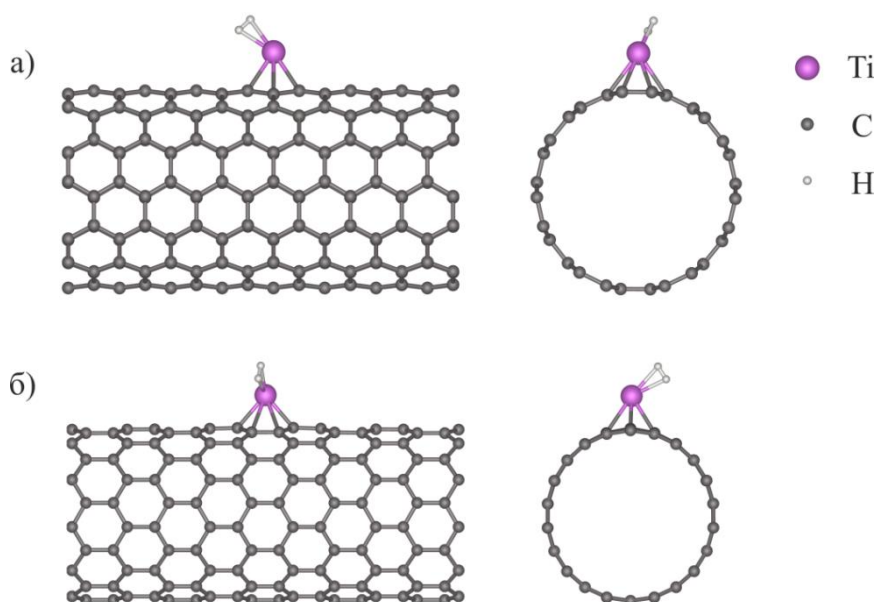


Рис. 1. Атомная структура декорированных титаном бездефектных углеродных нанотрубок с адсорбированной молекулой водорода а) УНТ (7, 7) и б) УНТ (11, 0).

Хорошо известно, что попытки описать нековалентные взаимодействия водорода в рамках традиционных приближений теории функционала плотности (LDA или GGA) не отличаются надежностью получаемых результатов. По этой причине часто используют приближение DFT–D3 (или DFT–D2), которое теоретически должно исправлять ситуацию, но на практике иногда приводит к нереалистичным предсказаниям. Необходимо использовать существенно более требовательные к вычислительным ресурсам специализированные (для учета дисперсионных взаимодействий) или гибридные обменно–корреляционные функционалы. В данном исследовании использовался обменно–корреляционный функционал BH [5] и DZP базисный набор.

Детали перераспределения электронов в процессе адсорбции водорода изучались по парциальным плотностям состояний. В декорированной титаном нанотрубке существенных по величине 4s состояний титана в валентной зоне нет ни до, ни после адсорбции водорода. Заметный вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми дают 3d электроны (см. рис. 2).

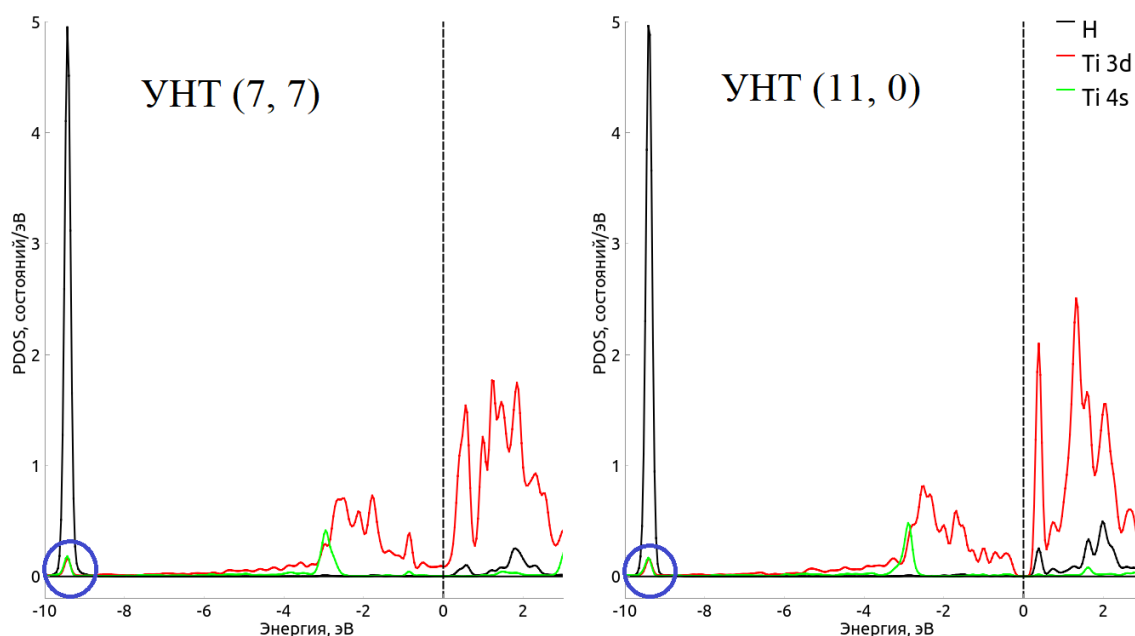


Рис. 2. Парциальная плотность электронных состояний декорированной титаном УНТ с вакансией в присутствии молекулы водорода.

Можно отметить совпадение положений пиков PDOS водорода и титана вблизи энергии $-9,5$ эВ (см. рис. 2). Похожая картина описывается для случая адсорбции молекул водорода на квантовых точках графена, декорированных хромом [6]. Наблюдается уменьшение величины плотности состояний электронов водорода по сравнению со случаем изолированной молекулы. Это свидетельствует о химическом связывании водорода с титаном (переносе заряда с молекулы водорода на декорированную нанотрубку).

В целом, для полупроводниковой нанотрубки (11, 0), декорированной титаном, энергия адсорбции водорода оказалась ниже, чем для УНТ (7, 7) с металлическим типом проводимости. Это согласуется с наблюдавшейся ранее тенденцией к более сильному связыванию водорода нанотрубками с металлическим типом проводимости [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (FENU–2023–0011 (2023011Г3)).

Список используемых источников

1. High–capacity reversible hydrogen storage in scandium decorated holey graphyne : Theoretical perspectives / V. Mahamiya, A. Shukla, N. Garg, B. Chakraborty // International Journal of Hydrogen Energy, 2022, Vol. 47, no. 12, pp. 7870–7883.
2. A study of hydrogen absorption and desorption by titanium / Y. Hirooka, M. Miyake, T. Sano // Journal of Nuclear Materials, 1981, Vol. 96, № 3, pp. 227–232.
3. Tuning hydrogen storage properties of carbon ene–yne nanosheets through selected foreign metal functionalization / E. Anikina, T. Hussain, V. Beskachko, H. Bae, H. Lee, R. Ahuja // Journal of Physical Chemistry C, 2020, Vol. 124, no. 31, pp. 16827–16837.

4. The SIESTA method for ab initio order– N materials / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garc, J. Junquera, P. Ordej, S. Daniel // Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, Vol. 14, no. 11, pp. 2745–2779.

5. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional / K. Berland, P. Hyldgaard // Physical Review B, 2014, Vol. 89, no. 3.

6. Enhanced hydrogen storage performance of graphene nanoflakes doped with Cr atoms: A DFT study / C. Xiang, A. Li, S. Yang, Z. Lan, W. Xie, Y. Tang, H. Xu, Z. Wang, G. Zhao, H. Gu // RSC Advances, 2019, Vol. 9, no. 44, pp. 25690–25696.

7. Study on the electronic structure and hydrogen adsorption by transition metal decorated single wall carbon nanotubes / P. Modak, B. Chakraborty, S. Banerjee // Journal of Physics Condensed Matter, 2012, Vol. 24, no. 18.

ADSORPTION OF MOLECULAR HYDROGEN BY TITANIUM DECORATED CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The simulation of molecular hydrogen adsorption on titanium–decorated defect–free and defective carbon nanotubes with metallic and semiconductor types of electrical conductivity was performed. It was shown that the hydrogen adsorption energy depends on the type of defect in the nanotube (or its absence) and the nature of the nanotube's electrical conductivity.

Keywords: carbon nanotubes; titanium; hydrogen; density functional theory.

МАЛОСЛОЙНЫЕ ГРАФИТОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ – НОСИТЕЛИ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ ЭНЕРГОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НА ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Суслова Евгения Викторовна*

к.х.н., с.н.с.,

*Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва*

Шашурин Денис Александрович

к.м.н., с.н.с.,

*ФФМ МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва*

Рожков Владислав Андреевич

м.н.с.,

*Объединенный институт
ядерных исследований,
Россия, г. Дубна*

Шелков Георгий Александрович

к.ф.-м.н., в.н.с.,

*Объединенный институт
ядерных исследований,
Россия, г. Дубна*

**Автор–корреспондент:*

E-mail: suslova@kge.msu.ru

Evgeniya Suslova*

PhD, Senior Researcher,

*Chemistry Department,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Denis Shashurin

PhD, Senior Researcher,

*Faculty of Medicine,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Vladislav Rozhkov

Junior Researcher,

*Joint Institute for Nuclear Research,
Dubna, Russia*

Georgy Chelkov

PhD, Leading Researcher

*Joint Institute for Nuclear Research,
Dubna, Russia*

**Corresponding author:*

E-mail: suslova@kge.msu.ru

АННОТАЦИЯ

Синтезированы контрастные агенты (КА) для энергочувствительной компьютерной томографии (ЭКТ), которые представляют собой наночастицы Gd_2O_3 , нанесенные на малослойные графитовые фрагменты (МГФ) Gd_2O_3 /МГФ. При зауглероживании поверхности этих частиц получены КА со структурой типа ядро–оболочка Gd_2O_3 /МГФ@C. Эти КА, дисперсия Gd_2O_3 в желатине и водный раствор $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ исследованы методом ЭКТ. Показано, что поглощение рентгеновского излучения зависит преимущественно от плотности КА. Углерод в составе КА не оказывает существенного влияния на их рентгенологические характеристики.

Ключевые слова: контрастные агенты; энергочувствительная компьютерная томография; малослойные графитовые фрагменты.

Энергочувствительная компьютерная томография (ЭКТ) – неинвазивный метод исследования сложных объектов, основанный на анализе их рентгеновской плотности в различных проекциях и последующей 3D–реконструкции их структуры. В основе ЭКТ лежит использование пиксельных детекторов типа TimePix, регистрирующих энергию каждого рентгеновского фотона [1]. Т.к. у каждого химического элемента есть своё собственное значение энергии К–края поглощения, то по увеличению поглощения рентгеновского излучения именно с этой энергией, можно судить о присутствии этого элемента в составе объекта. Наилучшим образом методом ЭКТ определяются элементы с порядковыми номерами $Z = 64 - 83$ и энергиями К–края 40 – 100 кэВ, поэтому они выбираются в качестве контрастных агентов (КА) [2].

В настоящей работе темплатным методом синтезированы малослойные графитовые фрагменты (МГФ), которые использованы в качестве носителя (подложки) для наночастиц Gd_2O_3 . Композиты $Gd_2O_3/МГФ$ получали пропиткой суспензии МГФ в спиртовом растворе нитратом гадолиния с последующим разложением нитрата в токе N_2 при 400 °С [3]. Инкапсулирование частиц $Gd_2O_3/МГФ$ в графитовые оболочки осуществляли при пиролизе метана при 400 °С в течение 10 – 15 мин.

Полученные композиты $Gd_2O_3/МГФ@$ и $Gd_2O_3/МГФ@C$, а также образцы сравнения – раствор $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и дисперсия Gd_2O_3 с размером частиц ~ 300 – 500 нм в желатине исследованы в фантомных экспериментах на микротомографе MARS Bioimaging (MARS Ltd., Новая Зеландия) с детекторами MediPix 3RX. Готовили серии КА с концентрацией гадолиния 0, 1.25, 2.5, 5 и 10 мг·мл⁻¹. При сканировании использовались энергетические пороги в 7, 40, 48, 56 и 64 кэВ. Диапазон смещения объекта – 10 мм. Шаг проекций составил 0.5°. Рекон-

струкция проводилась с размером стороны вокселя 0.06 мм. Во время сканирования поддерживался постоянный температурный режим не более 16 °С.

Для всех фантомов было показано, что Gd определяется по характерному максимуму поглощения в энергетическом окне 48 – 54 кэВ (энергия К–края гадолиния равна 50.229 кэВ) (рис. 1).

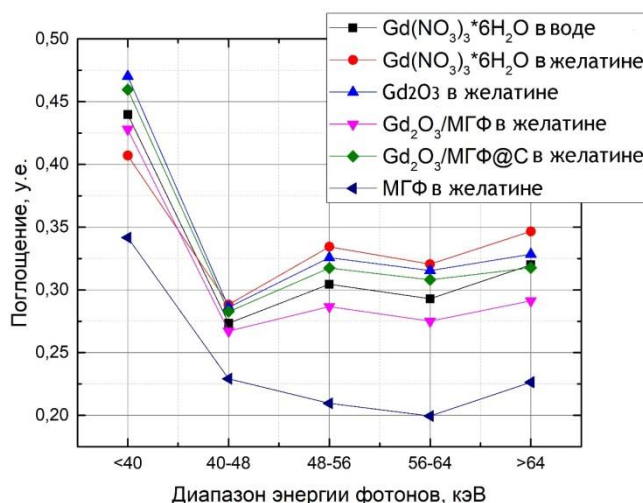


Рис. 1. Поглощение рентгеновского излучения фантомными образцами с концентрацией гадолиния 10 мг·мл⁻¹ в разных энергетических окнах.

У исследованных КА поглощение рентгеновского излучения уменьшалось с уменьшением плотности образцов при равных концентрациях гадолиния, согласно уравнениям:

$$I(E)/I_0(E) = \exp^{-\mu x} \quad (1)$$

$$\mu = \rho \mu_m \sim \rho \lambda^3 \cdot Z^3 \quad (2)$$

где $I(E)/I_0(E)$ – доля излучения, регистрируемого детектором после прохождения через образец, x – толщина образца, μ и μ_m – линейный и массовые коэффициенты ослабления соответственно, λ – длина волны излучения, Z – порядковый номер элемента.

Состав образцов сильно влиял на плотность: с увеличением концентрации Gd в образцах Gd₂O₃/МГФ и Gd₂O₃/МГФ@С увеличивалось и содержание графита, что приводило к уменьшению плотностей. Плотность раствора

$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ увеличивалась с увеличением содержания Gd, а для дисперсии Gd_2O_3 начиная с концентрации Gd $2.5 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$, плотность практически не зависела от концентрации Gd. При увеличении содержания углерода в составе КА плотность их уменьшалась и практически не зависела при низких концентрациях Gd ($< 2.5 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$).

В результате полученных данных можно утверждать, что даже малые концентрации Gd в составе КА на основе Gd–нанесенных на МГФ частиц могут использоваться в ЭКТ–исследованиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 22–15–0072).

Список используемых источников

1. High-resolution X-ray imaging applications of hybrid-pixel photon counting detectors Timepix / J. Dudak // Radiation Measurements, 2020, Vol. 137, pp. 106409.
2. Assessment of candidate elements for development of spectral photon-counting CT specific contrast agents / J. Kim, D. Bar-Ness, S. Si-Mohamed, P. Coulon, I. Bleviss, P. Douek, D.P. Cormode // Scientific Reports, 2018. Vol. 8, pp. 12119.
3. New Composite Contrast Agents Based on Ln and Graphene Matrix for Multi-Energy Computed Tomography / E.V. Suslova, A.P. Kozlov, D.A. Shashurin, V.A. Rozhkov, R.V. Sotenskii, S.V. Maximov, S.V. Savilov, O.S. Medvedev, G.A. Chelkov // Nanomaterials, 2022, Vol. 12, pp. 4110.

**GRAPHITE NANOFLLAKES AS A SUPPORT FOR THE CONTRAST
AGENTS FOR PHOTON–COUNTING COMPUTED TOMOGRAPHY:
EFFECT OF COMPOSITION AND STRUCTURE ON X–RAY
ATTENUATION**

ABSTRACT

New type of the contrast agents (CAs) for photon–counting computer tomography (PCCT) has been synthesized. Gd_2O_3 Nanoparticles were deposited on graphite nanoflakes (GNFs) Gd_2O_3 /GNFs. Particles with core–shell structure Gd_2O_3 /GNFs@C were synthesized *via* encapsulation of Gd_2O_3 /GNFs in the graphite shells. These CAs, Gd_2O_3 dispersion in gelatin and $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ aqueous solution were investigated in phantom PCCT studies. Confirmed that X–ray attenuation of the CAs was predominantly defined by their densities rather than chemical structure. Carbon components of the CAs had no significant influence on their roentgenological properties.

Keywords: contrast agents; photon–counting computer tomography; graphite nanoflakes.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОУГЛЕРОДНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ КОМПОЗИТОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Толчков Юрий Николаевич*

главный инженер,
ООО "Тамбовский Логистический Центр
"Доставка",
Россия, г. Тамбов

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

Yuri Tolschkow*

Chief engineer,
LLC "Tambovskij Logisticheskij Centr
"Dostavka"
Tambov, Russia

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

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследований наномодифицирующих добавок как систем, дополнительное внесение которых оказывает существенное качественное влияние на формирование структуры и свойств композитов специального назначения. На основании экспериментальных данных показана эффективность и полифункциональность модификаторов на различных матрицах строительных материалов, в том числе специального применения. Предложенные методы наномодифицирования обеспечивают стабильные показатели равномерного распределения наночастиц и способствуют развитию реакционного взаимодействия отдельных компонентов, что способствует комплексному формированию структуры материала.

Ключевые слова: композит; модификатор; наноуглерод; строительные материалы; физико–механические характеристики.

Строительные композиты существенно распространены и находят своё применение в различных отраслях. Наряду с рядовыми материалами (общего применения) существенно возрастает необходимость в специализированных бетонах с повышенными качественными показателями и требуемыми характеристиками в заданных условиях. Регулирование свойств композита выполняется за счет введения в предварительную смесь дополнительных компонентов модификаторов, что позволяет создавать бетоны различного функционального

назначения. Перспективным направлением в модификации композитов строительного назначения становятся объекты наноразмерного порядка [1, 2]. Передовые достижения научной мысли в области методов нанотехнологий открывают значительные возможности получения специализированных бетонов. Созданный по таким принципам материал будет представлять собой набор параметров, формируемых на наноразмерном уровне.

Подходы наномодифицирования композитов осуществляются по двум основным направлениям: 1) введение первичных наноматериалов (заранее синтезированных); 2) синтез наноструктур на компонентах матричных материалов или в объеме материала в процессе его изготовления. Эффективность применения наномодификатора зависит не только от их однородного распределения в структуре всего композита, но и от общей устойчивости продукта как на стадии подготовки, так и на стадии непосредственного применения. Для обеспечения требуемой однородности были предложены варианты наномодифицирующих добавок, отличающиеся подходами получения и исключающие возможность их самопроизвольной агломерации:

– наномодификаторы на основе первичных наноматериалов были получены:

1) с помощью ультразвуковой обработки (коллоидные растворы);

2) механического диспергирования (бисерная мельница, ударно–сдвиговые усилия (сухие смеси компонентов и гелеобразные дисперсии).

– синтез наноструктур на компонентах матричных материалов вяжущего или цеолита выполнен за счет каталитического пиролиза (CVD). Обобщенные данные приведены в табл. 1. При таких подходах модифицирования в строительном композите формируется структура с заданными параметрами. Наномодификатор, попадая в структуру бетона, будет выполнять роль не только добавки, но и материала–носителя свойств углеродных наноматериалов.

Среди принципиальных отличий способов наномодифицирования можно выделить, что в случае использования предварительно синтезированных нано-

структур их необходимо дополнительно подготовить для введения в структуру композита. При использовании синтезированных наночастиц на матрице исходного материала дополнительная обработка не требуется.

Таблица 1. Методики синтеза, составы, технологические формы наномодификаторов.

П/п	Наименование	Состав наномодификатора	Способы получения
1.	Коллоидный раствор (SM24)	УНМ «Таунит» – 0,0001 – 1 %, ПАВ (Поливинилпирролидон, Тритон X–100, Суперпластификатор С–3, Поликарбоксилатные эфиры) – 0,0002 – 2 %, Вода – остальное.	Ультразвуковая обработка. Время воздействия – 20–30 мин. Частота, 22 ± 10 % кГц.
2.	2.1 Наномодификатор, синтезированный на матрице вяжущего (SMS1)	Цемент или другие вяжущие строительного назначения – 80 %, Металлоксидный катализатор для синтеза углеродных наноматериалов (NiO/MgO) – 20 %.	Синтез углеродных наноматериалов на матрице вяжущего
	2.2 Наномодификатор, синтезированный на матрице цеолита (SMS2)	Синтетические (или природные) цеолиты – 90 %, Раствор металлоксидного катализатора синтеза углеродных наноматериалов (NiO/MgO) – 10 %	Синтеза углеродных наноматериалов на матрице цеолита
3.	Гелеобразная дисперсия на основе УНМ «Таунит» (SMSG)	УНМ «Таунит» – 5 %, Аэросил А–300 – 10 %, Суперпластификатор С–3–5 %, Вода – 80%.	Механическое диспергирование (бисерная мельница, ударно-сдвиговые усилия)
4.	Сухая смесь компонентов (УНМ+ПАВ), (SMSH)	УНМ «Таунит» – 1– 5 %, Суперпластификатор С–3 – 5 – 10 %, Портландцемент – 85 – 94 %, Вода – остальное.	

Обобщенные данные исследований (рис. 1) показывают, что структура и механические характеристики строительных композитов, модифицированных

углеродными нанодобавками, позволяют существенно увеличить значения физико–механических показателей. Рост технико–эксплуатационных значений формируется благодаря образованию в наномодифицированных образцах менее пористой структуры и возрастающим количеством образующихся дополнительных гидросиликатов кальция по сравнению с немодифицированными образцами.

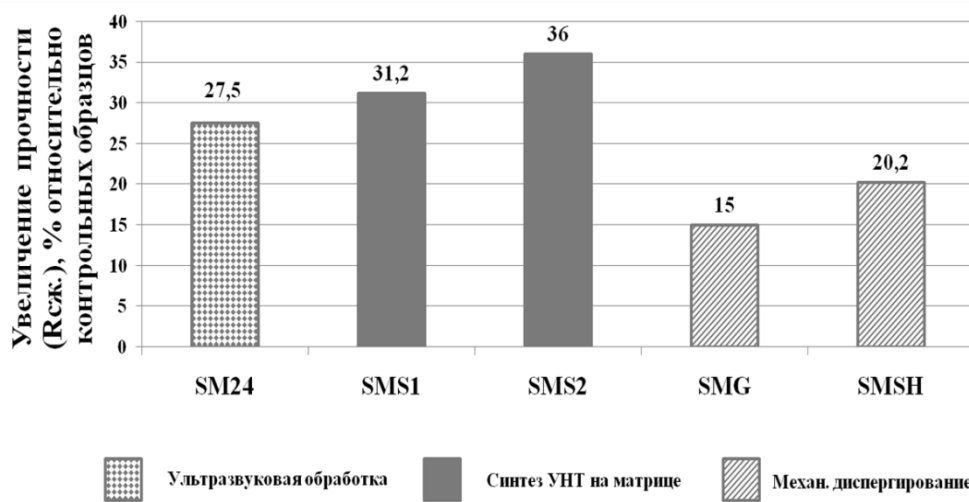


Рис. 1. Эффективность наномодификаторов на основе углеродных наноструктур.

Исследования по определению возможности применения предложенных наномодификаторов в условиях промышленного производства композитов специального назначения были выполнены на трубопроводных покрытиях (бетонные смеси «Утяжеляющая», «Защитная») и бетонных опорах освещения [3]. Применение наномодификатора на основе углеродных нанотрубок способствует существенному улучшению физико–технических свойств строительного композита. Зафиксирован рост показателей прочности (7 – 15%), повышение марки морозостойкости с F200 до F300 и водонепроницаемости с W8 до W12. Собственные исследования и результаты сторонних испытательных лабораторий подтвердили практическую возможность применения такого вида добавок в различных отраслях как общего, так и специального назначения.

Список используемых источников

1. Строительные наноматериалы: тенденции развития и перспективы / О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина // Научный Вестник Воронежского гос. архитектурно–строительного ун–та. – 2013. – №1. – С. 13–23.
2. Модифицирование композитов строительного назначения углеродными наноструктурами / Ю.Н. Толчков, З.А. Михалева, А.Г. Ткачев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2019. – Т. 25. – № 1. – С. 161–172.
3. Наномодификаторы на основе углеродных наноматериалов для балластных покрытий трубопроводов / Ю.Н. Толчков, З.А. Михалева // Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение: Материалы II Международной научно–практической конференции, Тамбов, 15–17 ноября 2017 года. – Тамбов: Издательство ИП Чеснокова А.В., 2017. – С. 361–363.

MULTIFUNCTIONAL NANOCARBON MODIFIERS FOR SPECIAL PURPOSE COMPOSITES

ABSTRACT

The paper presents the results of studies of nanomodifying additives as systems, the additional introduction of which has a significant qualitative effect on the formation of the structure and properties of special–purpose composites. Based on experimental data, the effectiveness and multifunctionality of modifiers on various matrices of building materials, including special applications, is shown. The proposed nanomodification methods provide stable indicators of uniform distribution of nanoparticles and contribute to the development of the reaction interaction of individual components, which contributes to the complex formation of the material structure.

Keywords: composite; modifier; nanocarbon; building materials; physical and mechanical characteristics.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО КОМПОЗИТА ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДА ГРАФЕНА

Торкунов Михаил Константинович*

аспирант, м.н.с.,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Шиянова Ксения Алексеевна

к.х.н., научный сотрудник,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Гудков Максим Владимирович

к.х.н., научный сотрудник,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Гулин Александр Андреевич

к.х.н., с.н.с.,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Рывкина Наталья Геннадьевна

к.х.н., с.н.с.,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Мельников Валерий Павлович

к.х.н., в.н.с.,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

*Автор–корреспондент (участник):
E-mail: tmk19981207@yandex.ru

Mikhail Torkunov *

PhD Student, Junior Researcher,
FRCCP RAS,
Russia, Moscow

Kseniya Shiyanova

PhD, Researcher,
FRCCP RAS,
Russia, Moscow

Maksim Gudkov

PhD, Researcher,
FRCCP RAS,
Russia, Moscow

Alexander Gulin

PhD, Senior Researcher,
FRCCP RAS,
Russia, Moscow

Natalia Ryvkina

PhD, Senior Researcher,
FRCCP RAS,
Russia, Moscow

Valery Melnikov

PhD, Leading Researcher,
FRCCP RAS,
Russia, Moscow

*Corresponding author (participant):
E-mail: tmk19981207@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В работе продемонстрирован метод получения электропроводящего полимерного композита путем полимеризации бутилметакрилата в присутствии оксида графена в качестве стабилизатора эмульсии за счет своих амфифильных свойств. Оксид графена, в последствии, был подвергнут химическому восстановлению до электропроводящей графеноподобной формы. При помощи СЭМ была исследована морфология поверхности полученных композитов. Также были получены молекулярно–массовые распределения и зависимости электропроводность полученных композитов.

Ключевые слова: электропроводящий полимерный композит; оксид графена; эмульсия Пикеринга; радикальная полимеризация.

Электропроводящие полимерные материалы обладают ценными свойствами, такими как высокая электропроводность, прочность и устойчивость к коррозии, что делает их перспективными в современном материаловедении и позволяет использовать для производств таких устройств, как, например, антистатические изделия, сенсоры или экраны, поглощающие ЭМИ. Таким образом, в области применения электропроводящих полимерных композитов входит множество отраслей промышленности.

Для того чтобы диэлектрические полимеры приобрели электропроводящие свойства, требуется наличие в них определенного количества электропроводящего наполнителя, которое должно быть выше порога перколяции. Порог перколяции – это минимальное содержание наполнителя, при котором материал становится электропроводящим, то есть при содержаниях наполнителя выше порога перколяции в полимерной матрице присутствует достаточное количество наполнителя для формирования электропроводящей сети. При статистическом распределении наполнителя в полимерной матрице требуется высокая концентрация наполнителя, что может негативно сказываться на физико-механических свойствах и стоимости композитов. В связи с этим, исследователями активно разрабатываются методы эффективного распределения небольшого количества наполнителя в полимерной матрице с целью достижения требуемых электропроводящих свойств при сохранении или улучшении других свойств материала.

Один из методов, позволяющих эффективно распределить проводящий наполнитель, является полимеризация смеси мономера с наполнителем. Наиболее простым и распространенным методом полимеризации с высокой конверсией мономера является радикальная полимеризация в системах типа эмульсия, суспензия или миниэмульсия.

Известно, что существуют эмульсии, где ПАВ являются твердые частицы различных веществ, так называемые эмульсии Пикеринга, и одним из перспективных материалов, обладающих потенциалом в области стабилизации систем масло/вода, за счет своих амфифильных свойств, является оксид графена (ОГ). ОГ содержит на поверхности полярные функциональные кислородсодержащие группы и неполярные участки, что и наделяет его амфифильными свойствами. Многочисленные исследования показали, что использование ОГ в качестве стабилизатора в эмульсиях может влиять на их стабильность и размер капель.

Таким образом, в данном исследовании для получения композита был выбран метод радикальной эмульсионной полимеризации в присутствии ОГ с его последующим восстановлением. В рамках данной работы для полимеризационной системы рассмотрено влияние соотношения мономера к воде при добавлении 1 масс. % ОГ. Для полученных композитов также была произведена оценка влияния метода приготовления образца на морфологию и электропроводящие свойства.

OBTAINING AN ELECTRICALLY CONDUCTIVE COMPOSITE BY POLYMERIZATION OF BUTYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF GRAPHENE OXIDE

ABSTRACT

The investigation demonstrates a method for obtaining an electrically conductive polymer composite by polymerization of butyl methacryl in the presence of graphene oxide, as an emulsion stabilizer, due to its amphiphilic properties. Graphene oxide was subsequently subjected to chemical reduction to an electrically conductive, graphene-like form. Using SEM, the morphology of the resulting composites was studied. The electrical conductivity of materials and the molecular weight distribution of the synthesized poly (butyl methacrylate) were also studied.

Keywords: electrically conductive polymer composite; graphene oxide; Pickering emulsion; radical polymerization.

ВЛИЯНИЕ СИЛАНИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ИХ МОДИФИЦИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ В ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТАХ

Хробак Анастасия Витальевна*

аспирант,

Дьячкова Татьяна Петровна

д.х.н., профессор,

Полохов Сергей Дмитриевич

студент,

Рыбакова Софья Олеговна

студент,

Сергеев Максим Максимович

студент,

Титов Георгий Анатольевич

студент,

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail

nastiarx@yandex.ru

Anastasia Khrobak*

PhD student,

Tatyana Dyachkova

DSc(Chem.), Full Professor,

Sergey Polokhov

student,

Sofia Rybakova

student,

Maxim Sergeyev

student,

Georgy Titov

student,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail

nastiarx@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние УНТ с различной степенью дефектности, модифицированных 3–аминопропилтриэтоксисиланом, на механические и электрофизические характеристики эпоксидных композитов на основе смолы «ЭД–20». Функционализации подвергались исходные и предварительно окисленные азотной кислотой углеродные нанотрубки. Концентрация модификатора составляла 0,2 масс. %. Показано положительное влияние силанизации УНМ на прочность композитов.

Ключевые слова: наноматериалы; углеродные нанотрубки; нанокompозиты; полимеры; эпоксидная смола; функционализация.

Силанизация является одним из способов адаптации углеродных наноматериалов (УНМ) к полимерным матрицам. В частности, аminosиланы, в некоторых случаях используемые в качестве отвердителей эпоксидных смол, могут быть использованы для приготовления функционализированных форм УНМ,

которые в дальнейшем будут применяться в качестве добавок к эпоксикомпозитам. При этом важно установить влияние морфологического типа УНМ, а также условий их химической обработки, наиболее благоприятствующие эффективности положительного изменения свойств полимерного материала.

В связи с этим в данной работе были использованы углеродные нанотрубки (УНТ) типа «Таунит–М» производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов), синтезированные на Co/Mo/Mg/Al –катализаторе, двух партий. Из–за различий в продолжительности и температурных условий CVD–процесса УНТ–1 и УНТ–2 различались по насыпной плотности (УНТ–2 – более легкие). Согласно данным спектроскопии КР (рис. 1) соотношение I_D/I_G для УНТ–1 и УНТ–2 составляет 1,43 и 0,93 соответственно.

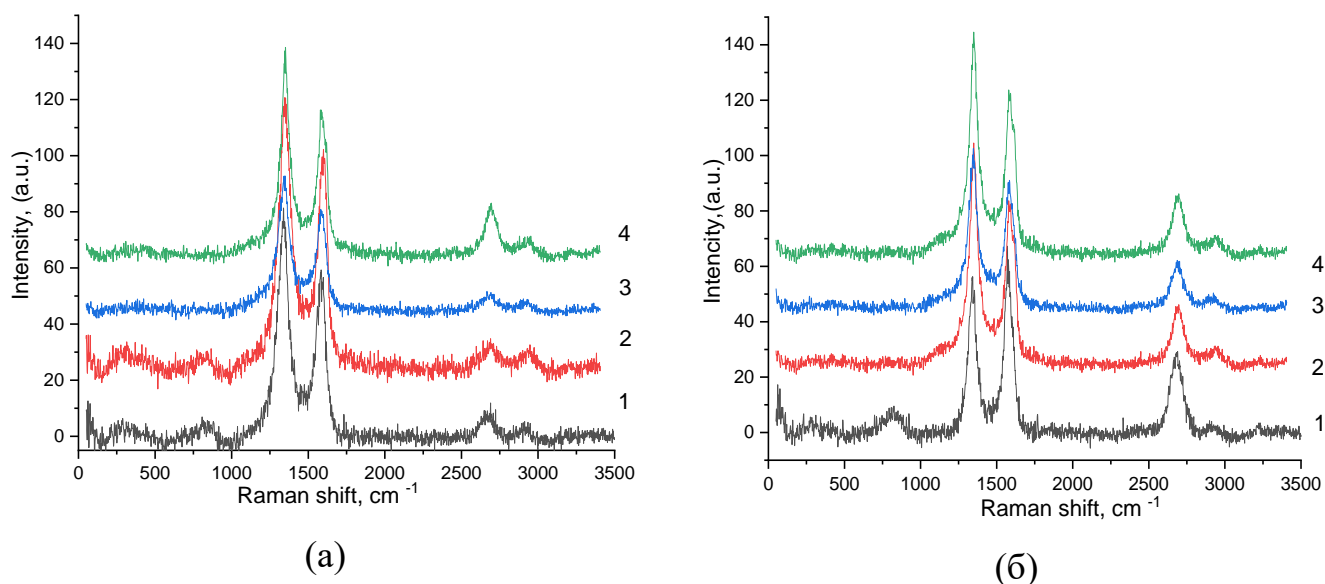


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния исходных УНТ–1(а) и УНТ–2(б): 1 – исходных; 2 – окисленных; 3 – силанизированных без предварительного окисления; 4 – силанизированных после предварительного окисления.

Для силанизации использовались исходные и предварительно окисленные УНТ. Окисление нанотрубок проводили посредством их обработки концентрированной азотной кислотой в течение 5 часов при 110 °С, после чего материал отмывали от избытка HNO_3 дистиллированной водой. Полученную пасту сушили в лиофилизаторе Scientz–10N. Суммарное содержание групп кислотного

характера (фенольные, карбоксильные и лактонные) в окисленных УНТ–1 и УНТ–2 составляло 2,0 и 0,8 ммоль/г соответственно.

При силанизации исходные или окисленные УНТ распределялись в растворе разбавленной уксусной кислоты ($\text{pH} = 5,2$) в течение 10 мин с использованием ультразвукового гомогенизатора. В полученную суспензию добавляли 3–аминопролилтриэтоксисилан, и выдерживали в колбе с обратным холодильником при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов при постоянном перемешивании со скоростью 100 об/мин. По окончании процесса УНТ промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, а затем высушивали в термошкафу при $80\text{ }^\circ\text{C}$. Экспериментальные образцы УНТ исследованы методами ИК (рис. 2) и КР–спектроскопии (рис. 1), ТГ/ДСК–анализа, рентгеновской дифрактометрии.

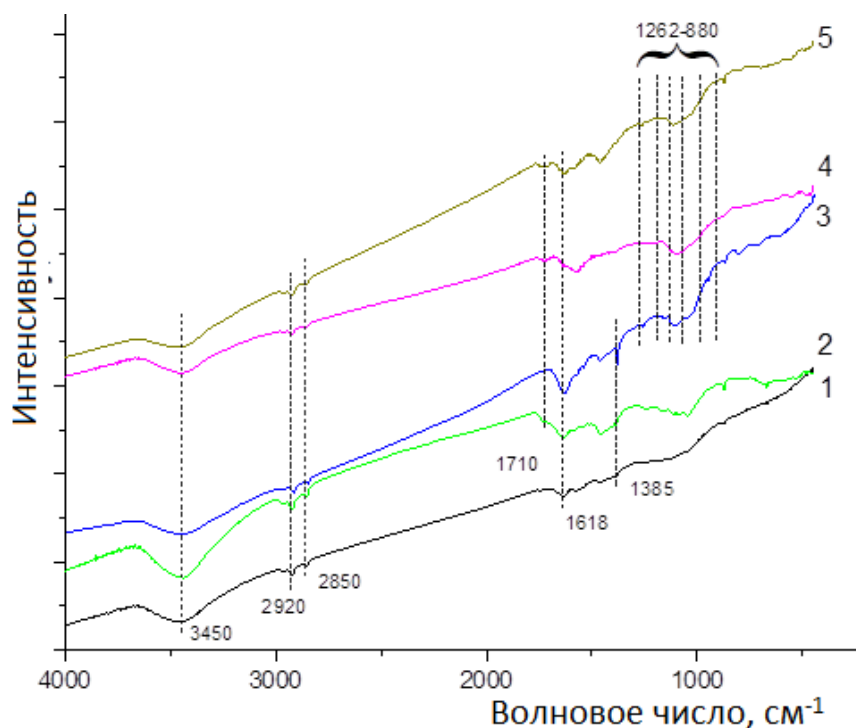


Рис. 2. ИК–спектры исходных (1), окисленных азотной кислотой в течение 2 часов (2), силанизированных без предварительного окисления (3) и после предварительного окисления в течение 2 (4) и 10 (5) часов УНТ–1.

Введение различных вариантов углеродных нанотрубок в эпоксидную матрицу осуществлялось на трехвалковой мельнице «ЕХАКТ 80Е». Связующее смешивалось с отвердителем, вакуумировалось, формовалось в готовые формы,

вновь вакуумировалось и подвергалось отверждению в сушильном шкафу в течение 3,5 часов. Испытания образцов на прочность на разрыв и на изгиб проводились на универсальной испытательной машине Testometric M350–5AT при скорости испытания при разрыве 50 мм/мин., при изгибе 20 мм/мин.

Показано более эффективное протекание силанизации при использовании предварительно окисленных УНТ, при этом возможно образование ковалентных связей между 3–аминопролилтриэтоксисилан и кислородсодержащими группами УНТ.

При введении исходных и силанизированных УНТ в эпоксидные смолы наблюдается различная степень агрегирования модификатора (рис. 3).

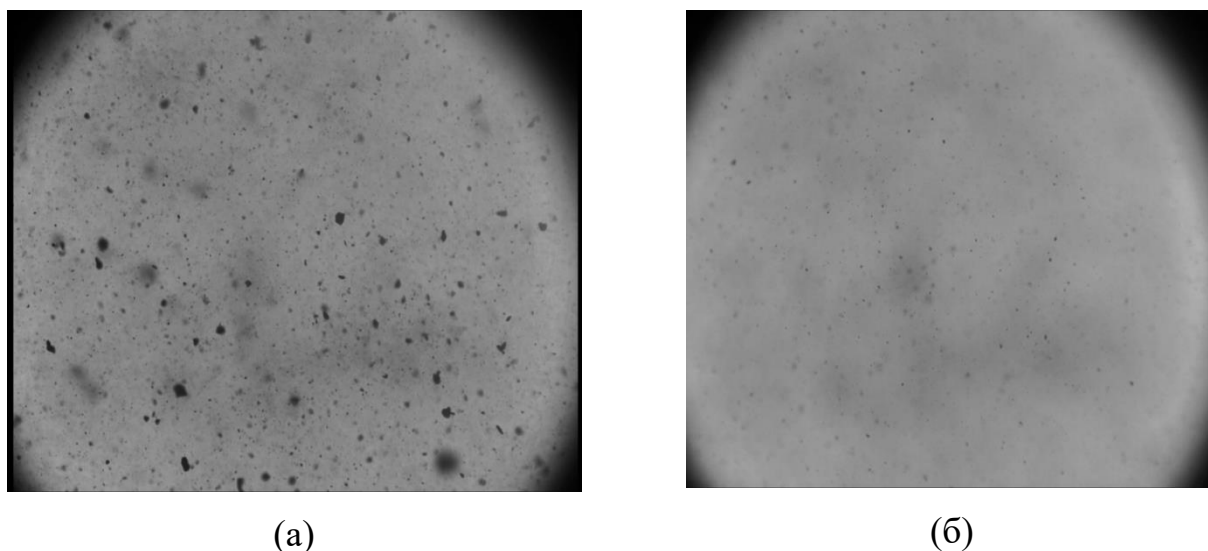


Рис. 3. Микрофотографии эпоксидных дисперсий, содержащие 0,2 масс. % УНТ–1: исходных (а) и функционализированных (б).

Отвержденные композиции испытаны по ГОСТ на изгиб и разрыв. Определены электропроводность и термическая стабильность полученных композиций. В докладе представлены подробные результаты проведенных исследований и показано положительное влияние силанизации на их модифицирующий эффект при введении в эпоксидный композит.

EFFECT OF SILANIZATION OF CARBON NANOMATERIALS ON THEIR MODIFYING EFFECT IN EPOXY COMPOSITES

ABSTRACT

The influence of CNTs with varying degrees of defects, modified with 3-aminopropyltriethoxysilane, on the mechanical and electrical characteristics of epoxy composites based on “ED-20” resin was studied. The functionalized carbon nanotubes were treated with the original and pre-oxidized with nitric acid. The modifier concentration is 0.2 wt. %. The positive effect of silanization of CNM on the strength of composites has been shown.

Keywords: nanomaterials; carbon nanotubes; nanocomposites; polymers; epoxy resin; functionalization.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА, СОДЕРЖАЩЕГО ЙОДИРОВАННЫЙ МЕЗОПОРИСТЫЙ УГЛЕРОД

Чапаксов Николай Андреевич*

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

Дьячкова Татьяна Петровна

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

Столяров Роман Александрович

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

Ягубов Виктор Сахибович

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

Агапов Владислав Павлович

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

**Автор–корреспондент (участник):
E–mail: tchapaxov.nikolaj@yandex.ru*

Nikolay Chapaksov*

*Junior Researcher,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Tatyana Dyachkova

*DSc(Chem.), Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Roman Stolyarov

*PhD, Associate Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Viktor Yagubov

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

Vladislav Agapov

*master's student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E–mail: tchapaxov.nikolaj@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ

На основе хлоропренового каучука были получены нанокomпозиционные материалы, модифицированные нативным и йодированным мезопористым углеродом. Проведено исследование влияния йодирования мезопористого углерода на электрическую проводимость хлоропренового каучука в зависимости от концентрации модификатора. Установлено, что дополнительная обработка наноматериала йодом приводит к увеличению электропроводности композита на 2 порядка по сравнению с исходным материалом.

Ключевые слова: хлоропреновый каучук; йодирование, нанокomпозиты; электропроводность.

Ввиду высокой электропроводности углеродные наноструктуры являются весьма перспективными наполнителями полимерных матриц для придания им

электропроводящих свойств. Одним из привлекательных материалов в данном направлении является мезопористый углерод (МПУ) ввиду его хорошей диспергируемости в различных матрицах. Однако собственная проводимость наноматериала и туннельное магнитное сопротивление между отдельными частицами ограничивает проводимость наномодифицированного композита [1]. Для решения данной проблемы применяются различные методы дополнительной обработки наноматериалов, в частности йодирование [2].

Для получения образцов полимерных композитов использовали хлоропреновый каучук (ХПК) *Caupren 611* (ARLANXEO, Германия). В качестве электропроводящего наполнителя использован мезопористый углерод производства ООО "НаноТехЦентр" г. Тамбов. Для модифицирования мезопористого углерода использован кристаллический йод (ООО «Компонент–Реактив», Россия).

Получение модифицированных композитов проводилось следующим образом: в ступку помещали ХПК и МПУ в необходимой пропорции, после чего пестиком перетирали до однородного состояния. Полученную смесь наносили на фторопластовую подложку и выравнивали для получения гладкой поверхности. Композиты с йодированным МПУ получали аналогично.

Йодирование проводили путем смешивания порошка МПУ с кристаллическим йодом в концентрации 20 масс. %. Затем смесь помещали в герметичный стеклянный контейнер и выдерживали в термошкафу в течение 2 часов при температуре 120 °С.

По описанной методике были получены 2 серии образцов, содержащих от 1 до 15 масс. % МПУ, где серия 1 ХПК модифицированный нативным МПУ, серия 2 йодированным МПУ.

Измерение электропроводности проводилось на тераомметре «Е6–13А» (ПунаанЭРэт, Эстония) с верхним пределом измерений 10^{14} Ом.

Электрическую проводимость рассчитывали согласно формуле (1) [3]:

$$\sigma = \frac{4h}{\pi d^2 R}, \quad (1)$$

где h – высота исследуемого образца (см), d – диаметр исследуемого образца (см), R – электрическое сопротивление (Ом).

На рис. 1 представлены зависимости электропроводности ХПК от концентрации модификатора.

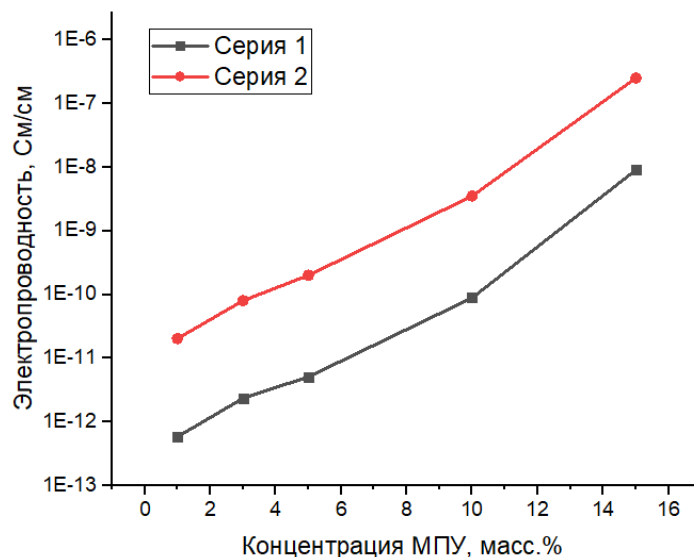


Рис. 1. Электропроводность нативного (серия 1) и йодированного (серия 2) МПУ.

Как видно, модифицирование исходным наноматериалом приводит к увеличению проводимости с $5,85 \cdot 10^{-13}$ до $9,06 \cdot 10^{-9}$ См/см, при этом дополнительная обработка модификатора йодом позволяет дополнительно повысить проводимость на 2 порядка во всем диапазоне концентраций.

По результатам работы можно сделать вывод об эффективности йодирования мезопористого углерода для повышения электропроводности модифицированных полимеров.

Список используемых источников

1. Электропроводящие наноконпозиционные битумные вяжущие, содержащие углеродные нанотрубки и многослойный графен / Д.В. Таров, Д.А. Евлахин, А.Д. Зеленин, Р.А. Столяров, В.С. Ягубов, Н.Р. Меметов, А.Е. Меме-

това, Н.А. Чапаксов, А.В. Герасимова // *Frontier Materials & Technologies*. – 2023. – № 2. – С. 131–139.

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, pp. 108972.

3. Electrical conductivity of composites based on ultra–high molecular weight polyethylene modified with a mixture of graphene nanoplates and iodized carbon nanotubes / N.A. Chapaksov, T.P. Dyachkova, R.A. Stolyarov, V.S. Yagubov, A.G. Tkachev, A.E. Memetova, N.R. Memetov, T.V. Pasko, I.N. Burmistrov // *Journal of advanced materials and technologies*, 2022, Vol. 7, pp. 246–255.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CHLOROPRENE RUBBER CONTAINING IODINED MESOPOROUS CARBON

ABSTRACT

Based on chloroprene rubber, nanocomposite materials modified with native and iodinated mesoporous carbon were obtained. A study was made of the effect of iodination of mesoporous carbon on the electrical conductivity of chloroprene rubber depending on the concentration. It has been established that the use of additional treatment of the nanomaterial with iodine leads to an increase in the electrical conductivity of the composite by 2 orders of magnitude.

Keywords: chloroprene rubber; mesoporous carbon; iodination; nanocomposite; electrical conductivity.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С СЕГРЕГИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ, НАПОЛНЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Шиянова Ксения Алексеевна*

к.х.н., научный сотрудник,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Гудков Максим Владимирович

к.х.н., научный сотрудник,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Торкунов Михаил Константинович

аспирант, м.н.с.,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Рывкина Наталья Геннадьевна

к.х.н. с.н.с.,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Гулин Александр Андреевич

к.х.н., с.н.с.,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Баженов Сергей Леонидович

д.х.н., профессор, в.н.с.,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Мельников Валерий Павлович

к.х.н., в.н.с.,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

*Автор–корреспондент (участник):

E-mail: shiyanovakseniya@mail.ru

Kseniya Shiyanova *

PhD, Researcher,
FRCCP RAS,
Russia, Moscow

Maksim Gudkov

PhD, Researcher,
FRCCP RAS,
Russia, Moscow

Mikhail Torkunov

PhD Student, Junior Researcher,
FRCCP RAS,
Russia, Moscow

Natalia Ryvkina

PhD, Senior Researcher,
FRCCP RAS,
Russia, Moscow

Aleksander Gulin

PhD, Senior Researcher,
FRCCP RAS,
Russia, Moscow

Sergey Bazhenov

D.Sc.(Chem.), Professor,
Leading Researcher,
FRCCP RAS,

Russia, Moscow

Valery Melnikov

PhD, Leading Researcher,
FRCCP RAS,
Russia, Moscow

*Corresponding (participant) author:

E-mail: shiyanovakseniya@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработка электропроводящих полимерных композитов (ЭПК) с формированием сегрегированной структуры в настоящее время является одним из наиболее перспективных направлений исследований в области получения композитов с высокой электропроводностью. В данной работе рассмотрены ЭПК с сегрегированной структурой на основе различных полимерных матриц, наполненных восстановленным оксидом графена (ВОГ), многостенными (МУНТ) и

одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ). В результате были изучены электрофизические и физико–механические характеристики полученных композитов.

Ключевые слова: электропроводящие полимерные композиты; углеродные нанотрубки; восстановленный оксид графена.

ЭПК имеют высокий потенциал применения для производства различных безметаллических микроэлектронных устройств, таких как суперконденсаторы, литий ионные и литий полимерные батареи, газовые и биологические сенсоры, а также для экранов, отражающих электромагнитные помехи, для снятия электростатического электричества и в качестве конструкционных частей низкотемпературных топливных элементов.

Несмотря на большое количество публикаций по разработке и изучению ЭПК, оптимальное распределение электропроводящих наноразмерных наполнителей в полимерной матрице до сих пор остается одной из нерешенных проблем, препятствующих широкому использованию таких материалов в промышленности. Для достижения высокой электропроводности требуется большая концентрация электропроводящего наполнителя, что приводит не только к принципиальному изменению свойств материала, но и к удорожанию конечного композита. Снижение количества наполнителя, необходимого для достижения требуемого уровня электропроводности материала, может быть осуществлено за счет формирования сегрегированной структуры, в которой проводящая фаза заведомо неравномерно распределена и локализована на границе между полимерными частицами.

В данной работе были разработаны электропроводящие композиты с сегрегированной структурой на основе фторопласта–42, поливинилхлорида, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиамида–12, наполненные ВОГ. Формирование композитов с сегрегированной структурой, наполненных 0.25 об. %. ВОГ, обеспечивает увеличение электропроводности не менее, чем на 8 порядков по сравнению с электропроводностью чистого полимера независимо от полимерной матрицы. Также впервые получены ЭПК с сегрегированной

структурой, наполненные смесью ВОГ и МУНТ в различных соотношениях. Исследован синергетический эффект использования ВОГ и МУНТ в электропроводности и механических характеристиках ЭПК.

Разработаны и исследованы ЭПК с сегрегированной структурой, наполненные ВОГ, ОУНТ и их смесями на основе фторопласта–42. В рамках работы установлено, что около 70 % энергии электромагнитной волны отражается от передней границы образца композитного материала, наполненного 0.5 масс. % ОУНТ и 0.5 масс. % ВОГ, около 60 и 35 % энергии отражается в случае композита с 1 масс. % ОУНТ и 1 масс. % ВОГ соответственно. Наименьший коэффициент прохождения СВЧ–волн наблюдается для образца со смесью 0.5 масс. % ВОГ и 0.5 масс. % ОУНТ. Для образца толщиной 2 мм он составляет менее 1%, что свидетельствует о синергетическом эффекте смеси ВОГ/ОУНТ в композитах с сегрегированной структурой, что показано впервые. Полученные данные свидетельствуют о перспективности полученных материалов для использования в качестве экранов, защищающих от электромагнитных помех в СВЧ–диапазоне.

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITES WITH SEGREGATED STRUCTURE FILLED WITH CARBON NANOMATERIALS

ABSTRACT

The development of electrically conductive polymer composites (EPCs) with the formation of a segregated structure is currently one of the most promising areas of research in the field of obtaining composites with high electrical conductivity. In this work, EPCs with a segregated structure based on various polymer matrices filled with reduced graphene oxide, multi-walled and single-walled carbon nanotubes are considered. As a result, the electrophysical and mechanical characteristics of the obtained composites were studied.

Keywords: electrically conductive polymer composites; carbon nanotubes; reduced graphene oxide.

ИССЛЕДОВАНИЯ АДсорбЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРСПЕКТИВНОГО сорбЕНТА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

Шубин Игорь Николаевич*

к.т.н., доцент

Тамбовский государственный
технический университет
Россия, г. Тамбов

Ананьева Оксана Альбертовна
аспирант

Тамбовский государственный
технический университет
Россия, г. Тамбов

Михайлов Роман Васильевич
магистрант

Тамбовский государственный
технический университет
Россия, г. Тамбов

Коробов Никита Николаевич
магистрант

Тамбовский государственный
технический университет
Россия, г. Тамбов

*Автор–корреспондент (участник):

E-mail: i.shubin77@yandex.ru

Igor Shubin*

PhD, Associate Professor,

Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Oksana Ananyeva
PhD student,

Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Roman Mihaylov
master's student,

Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Nikita Korobov
master's student,

Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: i.shubin77@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Проведены исследования адсорбционной активности разработанного высокопористого углеродного материала по отношению к типовым загрязнителям водных сред – органическим красителям. Установлена возможность применения сорбента в качестве высоко эффективного поглотителя органических загрязнителей из водных растворов.

Ключевые слова: высокопористый углеродный материал; сорбент; экология.

В настоящее время во многих регионах России, особенно промышленно развитых, остро стоит вопрос загрязнения окружающей среды, и в первую очередь, водных объектов. Развитие промышленного комплекса, технологий и ма-

териалов напрямую связаны с появлением новых химических производств, имеющих, как правило, большие объемы сточных вод, которые нуждаются в правильной и качественной утилизации или очистке. Несоблюдение требований по утилизации влечет за собой тяжелые последствия для окружающей среды и экологической обстановки в целом. Наиболее типичными представителями токсичных загрязнителей водных ресурсов являются различные органические красители (например, метиленовый синий (МС), солнечный закат (СЗ) и т.д.). Они широко используются в самых разных производствах и, присутствуя в сточных водах, пагубно влияют на флору и фауну, в том числе и на человека, что приводит к необходимости очистки вод от данных загрязнений и соответственно актуальности исследований в данном направлении [1].

К одним из наиболее востребованных методов очистки водных объектов можно отнести сорбционные методы, технологически отработанные и экономически обоснованные и, как правило, наиболее результативные во многих случаях. Наиболее распространенными представителями адсорбционных материалов являются активированные угли, силикагели и цеолиты, составляющие основу промышленных сорбирующих материалов, которые, однако, не всегда в полной мере удовлетворяют постоянно ужесточающимся требованиям к их эффективности [1, 2].

Решение данной задачи – создание высокоэффективного сорбента – видится в разработке и исследовании перспективных высокопористых углеродных материалов (ВУМ), сочетающих большую удельную поверхность и значительную пористость с преобладанием микро– и мезопор, наличие достаточно крупных транспортных пор, обеспечивающих быструю диффузию сорбируемых веществ, отличающихся химической инертностью и стабильностью в реальных условиях применения.

Для получения высокопористых углеродных материалов проводят активацию различного предварительно карбонизированного исходного углеродного сырья, например фенолформальдегидной смолы, гидрохинона, карбоксиме-

тилциллозы, природных углей, фурфурола, декстрина, уротропина, углеродных нанотрубок, графена или их комбинаций разнообразными газофазными или жидкофазными реагентами: различными кислотами или щелочами, водяным паром и т.д. [3]. На практике получаемые высокопористые углеродные материалы могут быть использованы в виде порошка, гранул или волокон, что часто дополнительно предъявляет высокие требования по возможности их формования для удобства дальнейшего использования в готовых изделиях и улучшения сорбционных характеристик [4].

Авторы работы разработали высокопористый углеродный материал и провели исследования сорбционной активности по органическим красителям – метиленовому синему (МС) и солнечному закату (СЗ) – исходного карбонизата, активированных по двум вариантам ВУМ (высокотемпературной щелочной активации (АУ–1) и активации с дополнительной обработкой материала паром (АУ–2)) и компактированного ВУМ с использованием различных связующих: поливинилового спирта (ПВС), поливинилацетата (ПВА) и базальтового волокна (БВ). Равновесную концентрацию C_e молекул МС и СЗ определяли по величине оптической плотности, измеренной на спектрофотометре ПЭ–5400ВИ при длине волны $\lambda = 815$ нм и $\lambda = 511$ нм, соответственно. Результаты кинетических исследований в статическом режиме представлены на рис. 1, 2.

Было установлено (рис. 1), что карбонизат, используемый для активации материалов АУ–1 и АУ–2 проявляет наименьшую поглотительную способность при удалении молекул МС и СЗ красителей – 1075 мг/г и 66 мг/г, соответственно. В свою очередь сорбционный материал АУ–2 проявляет большую поглотительную способность как при удалении молекул МС красителя (2010 мг/г), так и при удалении молекул СЗ (972 мг/г). Активированный сорбционный материал АУ–1 проявил меньшую поглотительную способность молекул МС и СЗ относительно АУ–2, но большую, чем исходный карбонизат – 1865 мг/г и 934 мг/г, соответственно.

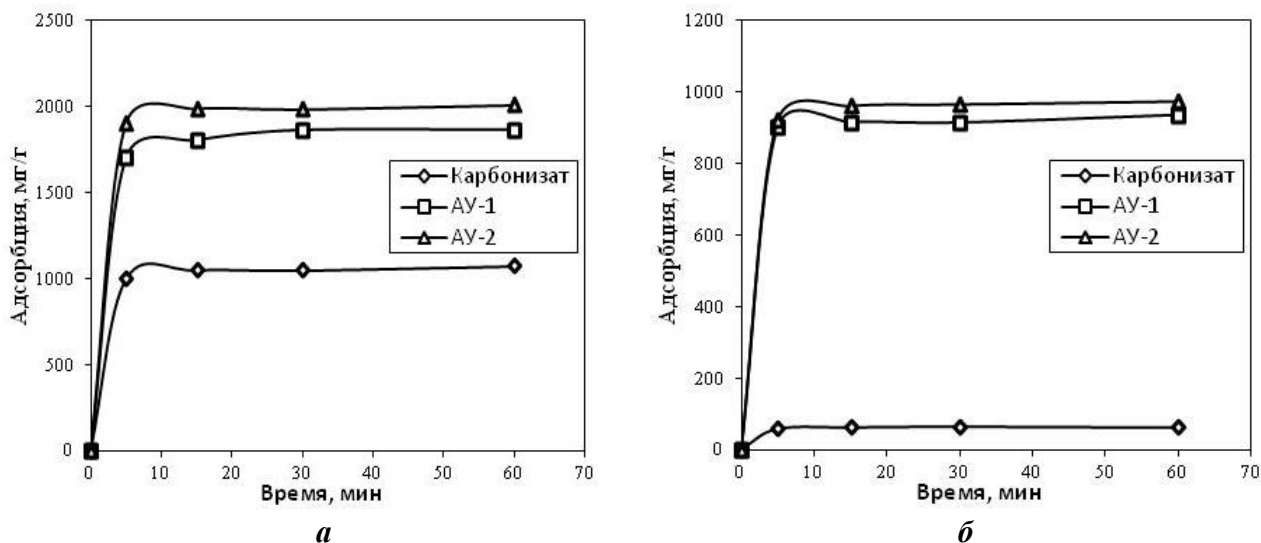


Рис. 1. Кинетические зависимости адсорбции красителей МС(а) и СЗ (б) на карбонизате и активированных материалах АУ-1, АУ-2.

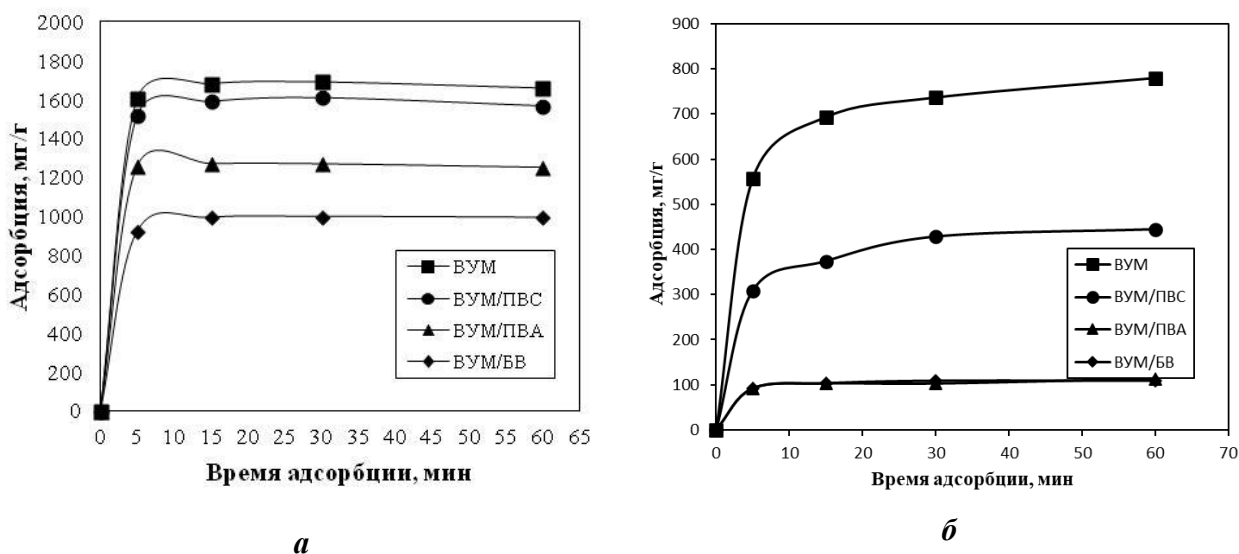


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции красителей МС(а) и СЗ (б) на компактированных углеродных сорбентах ВУМ, ВУМ/ПВС, ВУМ/ПВА, ВУМ/БВ.

При анализе кинетических исследований компактированных материалов (рис. 2) установлено, что исходный ВУМ имеет поглотительную способность при удалении молекул МС красителя равную 1691 мг/г. При добавлении связующего агента наибольшую поглотительную способность проявляет компакти-

рованный углеродный сорбент ВУМ/ПВС – 1611 мг/г. В свою очередь, при использовании базальтового волокна (ВУМ–БВ) и поливинилацетата (ВУМ/ПВА) адсорбционная емкость составляла 1000 мг/г и 1270 мг/г. Показатели по СЗ красителю составляли для материалов ВУМ, ВУМ/ПВС, ВУМ/ПВА и ВУМ/БВ 780 мг/г, 444 мг/г, 114 мг/г и 108 мг/г соответственно.

Таким образом, разработанный авторами высокопористый углеродный материал может являться высокоэффективным поглотителем поллютантов из водных растворов, что демонстрирует возможность и перспективность его использования для решения целого ряда экологических задач в различных отраслях современной промышленности

Список используемых источников

1. Актуальные физико–химические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов: всероссийский симпозиум с международным участием, посвященный памяти чл.–корр. РАН В.А. Авраменко. Сборник трудов симпозиума. – М.: ИФХЭ РАН, 2022. – 274 с.
2. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов // Н.: Институт катализа СО РАН, 1995. 518 с.
3. Features of implementation options for the process of high–temperature activation of carbon material / I.N. Shubin, A.A. Popova // Journal of Advanced Materials and Technologies, 2023, Vol. 8, no. 1, pp. 041–048.
4. Sorption kinetics of organic dyes methylene blue and malachite green on highly porous carbon material / A.H.K. Kadum, I.V. Burakova, E.S. Mkrtchyan, O.A. Ananyeva, V.O. Yarkin, A.E. Burakov, A.G. Tkachev // Journal of Advanced Materials and Technologies, 2023, Vol. 8, pp. 130–140.

**STUDIES OF THE ADSORPTION CHARACTERISTICS OF
A PROMI–SING SORBENT BASED ON
A HIGHLY POROUS CARBON MATERIAL**

ABSTRACT

Studies of the adsorption activity of the developed high–porosity carbon material in relation to typical pollutants of aqueous media – organic dyes were carried out. The possibility of using the sorbent as a highly effective absorber of organic pollutants from aqueous solutions has been established.

Keywords: highly porous carbon material; sorbent; ecology.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА БИОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХДОМЕННЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ЛАККАЗ

Якимович София Владимировна*

м.н.с.,

*Лаборатория Экологической и Медицинской
биотехнологии,
БиоХимТехЦентр,*

*Тульский государственный университет,
Россия, г. Тула*

Иванова Ангелина Владимировна

студент,

*Тульский государственный университет,
Россия, г. Тула*

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: sonya.yakimovich@mail.ru

Sofia Yakimovich *

Junior Researcher,

*Laboratory of Environmental and Medical bio-
technology,*

*BioChemTechCenter,
Tula State University,*

Tula, Russia

Angelina Ivanova

Student,

*Tula State University
Tula, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: sonya.yakimovich@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние двух типов модифицированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ_{ок} и МУНТ_{нафтил}) на биоэлектродокаталитические свойства бактериальной лакказы *Streptomyces carpinensis* ВКМ Ас–1300 методом хроноамперометрии. Наиболее эффективной оказалась система грифель–МУНТ_{нафтил}–ScaSL (средняя эффективность прямого переноса электронов составила 96 %).

Ключевые слова: углеродные нанотрубки.

Для эффективной работы биоэлектродокаталитических систем с переносом заряда проводят иммобилизацию ферментов на различные углеродные наноматериалы. Среди них широко используют углеродные нанотрубки, присутствие которых усиливает электрическую связь между ферментом и электродом [1]. Помимо непосредственного использования нанотрубок возможна их модификация. Так, существует ряд работ, в которых для более правильной ориентации лакказы используют гидрофобные или гидрофильные ароматические линкеры на углеродных нанотрубках [2, 3].

В данной работе в качестве объекта исследования использовали бактериальную двухдоменную лакказу из актинобактерии *Streptomyces carpinensis* ВКМ Ас–1300 (ScaSL) [4]. Лакказы, также известные как полифенолоксидазы (бензодиол: кислородные оксидоредуктазы; ЕС 1.10.3.2) – это медьсодержащие оксидазы, главной особенностью которых является восстановление четырьмя электронами молекулы кислорода до двух молекул воды [5].

В работе углеродными наноматериалами являлись модифицированные многостенные углеродные нанотрубки двух типов: окисленные (МУНТ_{ок}) и модифицированные α -нафтиламином (МУНТ_{нафтил}). МУНТ и МУНТ_{ок} были предоставлены для исследований д.х.н., проф., зав. ЦКП «Получение и применение полифункциональных наноматериалов» (Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов) Дьячковой Т.П. Нафтилированные МУНТ были предоставлены м.н.с. Оськиным П.В. (ТулГУ, Лаборатория экологической и медицинской биотехнологии). Синтез модифицированных α -нафтиламином МУНТ осуществляли по методике [6], согласно которой при температуре 140–150 °С к смеси МУНТ и мочевины добавляли α -нафтиламин и NaNO₂ (рис. 1).

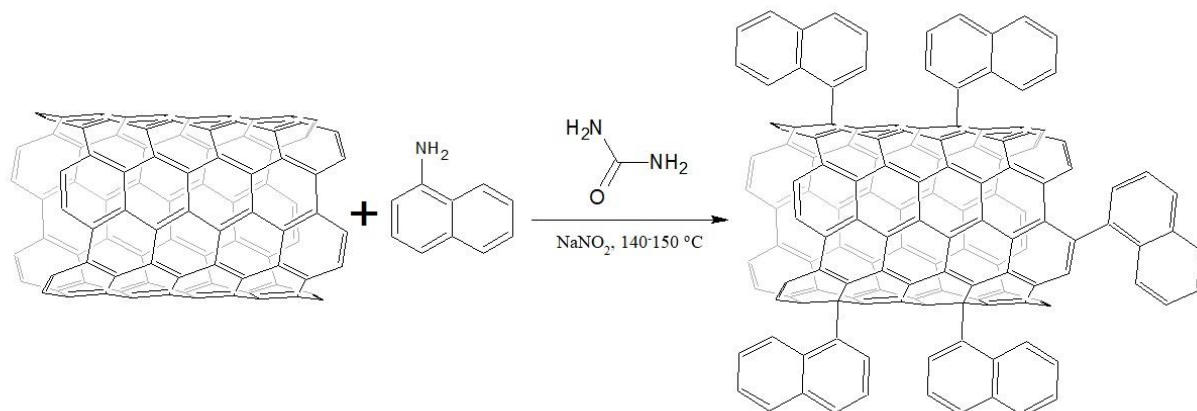


Рис. 1. Схема взаимодействия МУНТ с α -нафтиламином.

Полученные МУНТ_{ок} и МУНТ_{нафтил} диспергировали на ультразвуке в деионизованной воде (10 мг/5 мл). Приготовленные нанотрубки наносили на карандашные грифели (Bruno Visconti Graphix, Россия) путем погружения в полу-

ченный раствор и помещали модифицированные электроды в печь при 100 °С на 1,5 ч (процедуру повторяли 4 раза).

В результате иммобилизации лакказы с использованием данных типов нанотрубок, адсорбированных на поверхности грифелей, получали рабочие электроды для проведения электрохимических измерений (хроноамперометрия), чтобы оценить эффективность прямого переноса электронов между ферментом и поверхностью электрода. Измерения осуществляли для серий из трех электродов при потенциале 0 мВ (относительно Ag/AgCl) в среде с пониженным содержанием кислорода и в среде кислорода, в системе без медиатора и в его присутствии. Медиатором выступала 2,2'-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоная кислота) – АБТС. В качестве ответа системы регистрировали разницу начального (в момент включения мешалки) и конечного тока (при достижении стационарного состояния) восстановления кислорода в мкА.

На основе полученных результатов была произведена оценка эффективности прямого переноса электронов по формуле (1), а в таблице 1 представлены значения эффективности для отдельных электродов.

$$\omega(\text{ППЭ}) = \frac{I_{\text{ППЭ}}}{I_{\text{ППЭ}} + I_{\text{МПЭ}}} \cdot 100\% \quad (1),$$

где $I_{\text{ППЭ}}$ – ток прямого переноса электронов, мкА; $I_{\text{МПЭ}}$ – ток медиаторного переноса электронов, мкА.

Таблица 1. Эффективность прямого переноса электронов.

Система	ω (ППЭ), %
грифель–МУНТ _{ок} –ScaSL	37
	65
	71
грифель– МУНТ _{нафтил} –ScaSL	95
	98
	95

Как можно видеть, наиболее эффективной является система грифель–МУНТ_{нафтил}–ScaSL, в то время как результаты для грифелей, модифицированных МУНТ_{ок}, не являются воспроизводимыми. Для системы грифель–МУНТ_{нафтил}–ScaSL эффективность прямого переноса электронов составляет в среднем 96 %, что обусловлено влиянием гидрофобности поверхности модифицированных нанотрубок. Кроме того, высокие значения эффективности прямого переноса электронов свидетельствуют о максимальном количестве правильно ориентированной активной группы к поверхности электрода за счет использования остатка α -нафтиламина в качестве аналога субстрата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG–2021–0013 (Биокаталитические платформы на основе клеток микроорганизмов, субклеточных структур и ферментов в сочетании с наноматериалами).

Список используемых источников

1. Investigation of direct and mediated electron transfer of laccase–based biocathode / Z. Jamshidinia, F. Mashayekhimazar, M. Ahmadi, A. Molaieirad, M. Alijanzadeh, S. Janfaza // Journal of Electrochemical Science and Technology, 2017, Vol. 8, no. 2, pp. 87–95.
2. Robust bifunctional buckypapers from carbon nanotubes and polynorbornene copolymers for flexible engineering of enzymatic bioelectrodes / A.J. Gross, M.P. Robin, Y. Nedellec, R.K. O'Reilly, D. Shan, S. Cosnier // Carbon, 2016, Vol. 107, pp. 542–547.
3. Improved stability of multicopper oxidase–carbon nanotube conjugates using a thermophilic laccase / Atalah J., Y. Zhou, G. Espina, J.M. Blamey, R.P. Ramasamy // Catalysis Science & Technology, 2018, Vol. 8, no. 5, pp. 1272–1276.
4. Сайт–направленный мутагенез двухдоменной бактериальной лакказы из *Streptomyces carpinensis* / Трубицина Л.И., Абдуллатыпов А.В., Трубицин

И.В. [и др.]. // Сборников тезисов VII Пущинской конференции «Биохимия, физиология и биосферная роль микроорганизмов». Школа–конференция для молодых ученых, аспирантов и студентов «Генетические технологии в микробиологии и микробное разнообразие». Пущино: Издательство «ГЕОС», 2021. – С. 193–194.

5. Voltammetric monitoring of laccase–catalysed mediated reactions / C. Fernández–Sánchez, T. Tzanov, G.M Gübitz, A. Cavaco–Paulo // *Bioelectrochemistry*, 2002, Vol. 58, no. 2, pp. 149–156.

6. Covalent functionalization of single–walled carbon nanotubes with anthracene by green chemical approach and their temperature dependent magnetic and electrical conductivity studies / A. Hariharasubramanian, Y.D. Ravichandran, R. Rajesh, K.R. Kumar, M. Kanagaraj, S. Arumugam // *Materials Chemistry and Physics*, 2014, Vol. 143, no. 2, pp. 838–844.

EFFECT OF MODIFIED MULTI–WALLED CARBON NANOTUBES ON BIOELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF TWO–DOMAIN BACTERIAL LACCASES

ABSTRACT

The effect of two types of modified multi–walled carbon nanotubes (MWCNT_{ox} and MWCNT– α –naphthylamine) on the bioelectrocatalytic properties of bacterial laccase from *Streptomyces carpinensis* VKM Ac–1300 by chronoamperometry was investigated. The most effective system was the lead–MWCNT– α –naphthylamine–ScaSL system (the average efficiency of direct electron transfer was 96 %).

Keywords: carbon nanotubes.

ВЛИЯНИЕ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА НАТИВНОГО И ЙОДИРОВАННОГО НА СТЕПЕНЬ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Ящишин 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

Лишних Михаил Алексеевич

аспирант
ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Россия, г. Тамбов

Блохин Александр Николаевич

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

Воронин Александр Вячеславович

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

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

Nikolay Yashchishin*

PhD student,
TSTU,
Tambov, Russia

Igor Zaytsev

PhD student,
TSTU,
Tambov, Russia

Andrey Popov

PhD, Associate Professor,
TSTU,
Tambov, Russia

Michael Lishnih

PhD student,
TSTU,
Tambov, Russia

Alexander Blokhin

PhD, Associate Professor
TSTU,
Tambov, Russia

Alexander Voronin

master's student
TSTU,
Tambov, Russia

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

АННОТАЦИЯ

В ходе работы были изготовлены образцы композита на основе эпоксидной смолы ВFE–170, малослойного графена (исходного и йодированного) и отвердителя УП606/2. Получены экспериментальные результаты влияния графена серии «Таунит–ГМ» и его йодированных форм на степень отверждения композита.

Ключевые слова: малослойный графен; степень отверждения; композит; эпоксидная смола; йод.

Исследовано влияние исходного графена серии «Таунит–ГМ» и его йодированных модификаций на степень отверждения эпоксидно–диановой смолы «BFE–170» в реакции с отвердителем «УП606/2». Все образцы были получены одинаковыми методами с последующим изучением каждого отдельно.

Степень отверждения определяли с помощью растворения слабых молекулярных соединений, относительно общей массы образца. После получения данных можно судить о том, как прошел процесс отверждения, и о влиянии йодирования на него.

Для исследования в эксперименте использовали композиты на основе эпоксидной смолы и графена:

- 1) BFE–170+УП606/2+Таунит–ГМ (рис. 1);
- 2) BFE–170+УП606/2+Таунит–ГМ–1,5%I (рис. 2);
- 3) BFE–170+УП606/2+Таунит–ГМ–3%I (рис. 3).

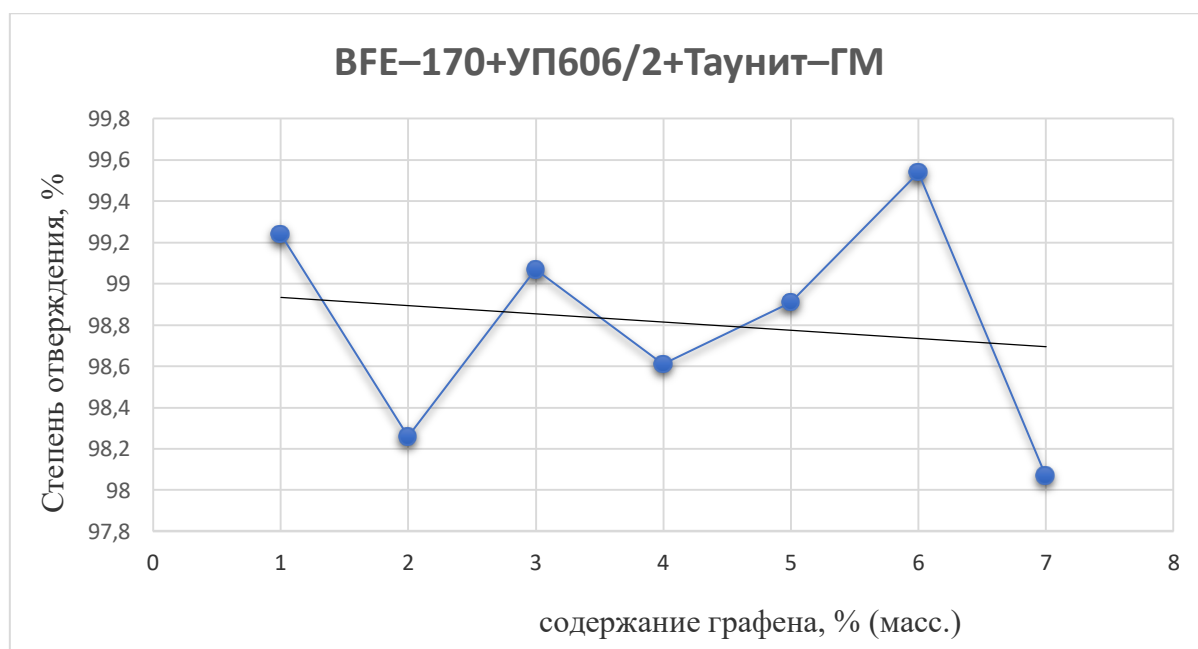


Рис. 1. Влияние «Таунит–ГМ», не обработанного йодом, на степень отверждения эпоксидной смолы.

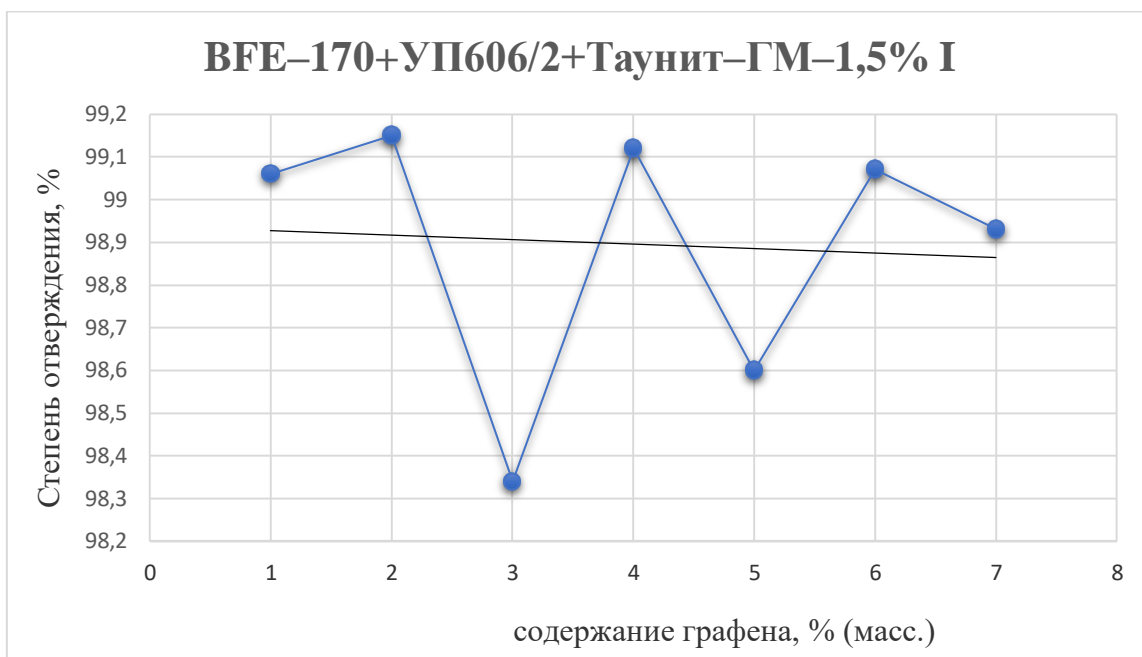


Рис. 2. Влияние «Таунит-ГМ», обработанного йодом (1,5 %), на степень отверждения эпоксидной смолы.

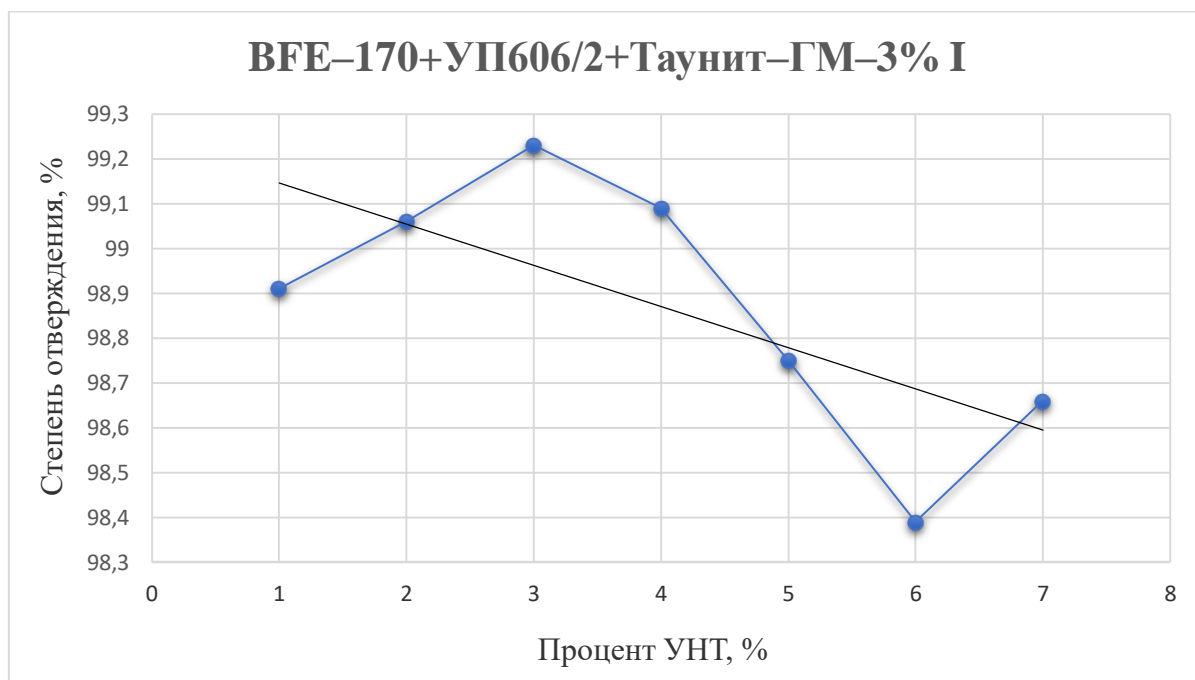


Рис. 3. Влияние «Таунит-ГМ», обработанного йодом (3%), на степень отверждения эпоксидной смолы.

Анализ диаграмм, представленных на рис. 1, 2, 3 показал, что йодирование не всегда положительно влияет на степень отверждения композитов с ис-

пользованием графена серии «Таунит–ГМ». Исходный графен, как и йодированный в 1,5 % растворе йода, практически не повлиял на степень отверждения. С увеличением процента графена, йодированого в 3 % растворе йода, степень отверждения растет до 3 масс. % внесения графена, а потом падает. Но степень полимеризации изменяется в небольших пределах, и влияние этого изменения на прочность можно оценить только при дальнейших испытаниях полученных составов на прочность.

DETERMINATION OF THE DEGREE OF CURING OF THE EPOXY MATRIX OF IODINED CNT COMPARISON WITH THE ORIGINAL CNT

ABSTRACT

In the course of the work, samples of a composite were made based on epoxy resin BFE–170, CNTs (original and iodized) and hardener UP606/2. Experimental results of the influence of graphene of the «Таунит–ГМ» series and its iodized forms on the degree of curing of the composite were obtained.

Keywords: «Таунит–ГМ»; degree of curing; composite; hardener; sample, CNT.

**ВОСПРИИМЧИВЫЕ К МИКРОВОЛНОВОМУ
ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ
БИТУМНЫЕ ВЯЖУЩИЕ, СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ
НАНОТРУБКИ И МНОГОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН**

Ягубов Виктор Сахибович*

*к.т.н., с.н.с.,
УФУПИИ ФГБОУ ВО "ТГТУ"
Россия, г. Тамбов*

Таров Дмитрий Владимирович

*к.т.н., в.н.с.,
УФУПИИ ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов*

Евлахин Даниил Андреевич

*бакалавр,
ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов*

Зеленин Андрей Дмитриевич

*м.н.с.,
УФУПИИ ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов*

Столяров Роман Александрович

*к.т.н., с.н.с.,
УФУПИИ ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов*

Чапаксов Николай Андреевич

*м.н.с.,
УФУПИИ ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов*

Меметов Нариман Рустемович

*к.т.н., в.н.с.,
УФУПИИ ФГБОУ ВО "ТГТУ",
Россия, г. Тамбов*

Меметова Анастасия Евгеньевна

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

Агапов Владислав Павлович

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

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: vitya–y@mail.ru

Viktor Yagubov *

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

Dmitry Tarov

*PhD, Leading Researcher,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Daniel Evlakhin

*student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Andrey Zelenin

*Junior Researcher,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Roman Stolyarov

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

Nikolay Chapaksov

*Junior Researcher,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Nariman Memetov

*PhD, Leading Researcher,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Anastasia Memetova

*PhD, Assistant Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

Vladislav Agapov

*master's student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: vitya–y@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана оригинальная методика получения битумных вяжущих, модифицированных углеродными нанотрубками и многослойным графеном. Проведено исследование зависимости температуры образцов нанокпозиционных битумных вяжущих от времени облучения. Увеличение концентрации гибридного наполнителя приводит к ускорению нагрева битумных нанокпозиций.

Ключевые слова: битум; микроволновое электромагнитное излучение; электропроводность; композит; углеродные нанотрубки; графеновые нанопластики.

Современные битумные вяжущие представляют собой многокомпонентные системы, содержащие широкий спектр модификаторов, например, полимеры, каучуки, синтетические или природные смолы, неорганические соли. В результате применения модифицирующих добавок в битум получается композит с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Особый класс модификаторов составляют микро– и наноразмерные электропроводящие волокна и частицы (стальная вата, углеродные волокна, технический углерод, углеродные нанотрубки (УНТ), ГНП), применение которых позволяет обеспечивать восприимчивость битумных вяжущих к сверхвысокочастотному (СВЧ) микроволновому излучению и реализацию процесса залечивания трещин в асфальтовом покрытии с его последующей регенерацией. Однако, металлическая фибра имеет довольно высокую стоимость, существенно осложняет подбор и изготовление модифицированных составов битума в силу формы частиц наполнителя и сниженной адгезии битума к нержавеющей стали.

Применение МУНТ и других СВЧ–восприимчивых углеродных наноструктур в качестве модификаторов, обеспечивает повышение эксплуатационных свойств битумных вяжущих при значительно меньших концентрациях по сравнению с металлической фиброй, СВЧ–восприимчивые углеродные наноструктуры позволяют получать битумные вяжущие, которые обладают эффек-

том самозалечивания микротрещин асфальтового покрытия при «разогреве» под действием СВЧ облучения.

Поэтому, исследование процессов, протекающих под действием СВЧ облучения в нанокпозиционных битумных системах, содержащих углеродные наноструктуры, является актуальной научно–практической задачей.

В качестве основы композитов применяли дорожный битум марки «БНД 60/90» (ООО «Уральский битумный завод», Екатеринбург, Россия). В качестве электропроводящего модификатора применяли УНТ «Таунит–М», а также ГНП «Таунит ГМ» в виде водной пасты (7,2 масс. % сухого остатка), производства ООО "НаноТехЦентр" г. Тамбов.

Для получения модифицированных образцов битума с гибридным наполнителем, содержащим МУНТ и ГНП использовалась методика, подробно описанная в [1]. Изначально гибридный модификатор смешивался с бензином «Нефрас С2–80/120» (НК "Роснефть", Россия) с помощью вертикальной роторной мешалки НТ–120DX (Daihan, Корея) и обрабатывался ультразвуковым генератором «И–10» (Ультразвуковая техника – ИНЛАБ, Россия) в течении 30 мин. В отдельную металлическую емкость помещали разогретый до 110 °С бензин и кусковой битум. В полученный расплав вводилась приготовленная ранее дисперсия модификатора в бензине. При получении серий образцов нанокпозитивов к 5 г битума добавляли гибридный наполнитель, содержащий ГНП и МУНТ в концентрациях, 1, 2, 4, 6 и 8 масс. %. Отношение наполнителей УНТ:МГ составляло 1:1.

Для исследования восприимчивости к электромагнитному излучению применяли микроволновую печь мощностью 700 Вт. Частота микроволнового излучения печи составляла 2450 ± 49 МГц. Время экспозиции составляло 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 100, 200, 250 и 300 с. Температуру облученных образцов измеряли с помощью инфракрасного термометра «Fluke 576 CF» (Fluke Corporation, США).

На рис. 1 показана зависимость температуры образцов нанокomпозиционных битумных вяжущих, содержащих углеродные нанотрубки и многослойный графен (БУНТМГ), от времени облучения.

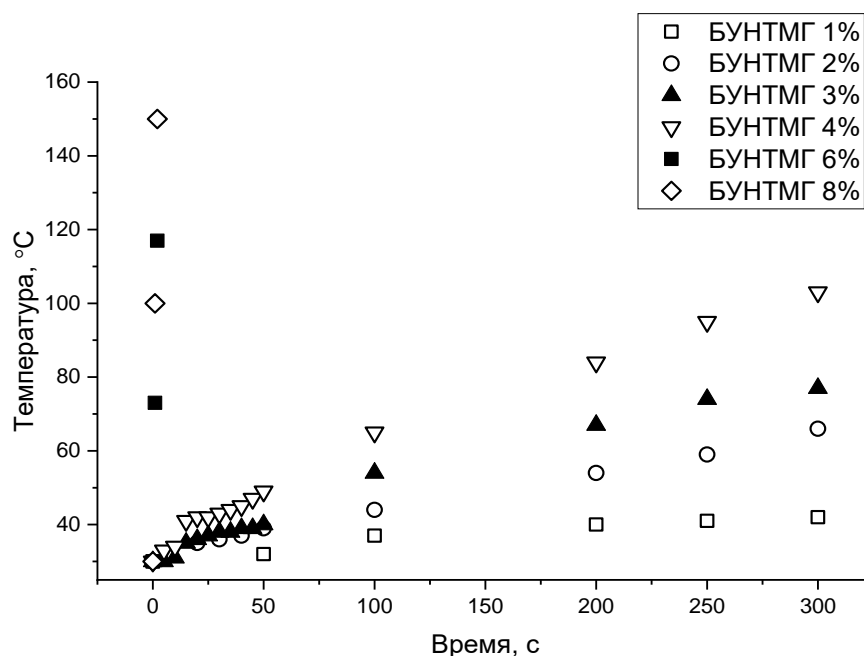


Рис. 1. Зависимость температуры образцов нанокomпозиционных битумных вяжущих от времени облучения.

Увеличение концентрации гибридного наполнителя приводит к ускорению нагрева битумных нанокomпозиций. Причем, значительное сокращение времени нагрева наблюдается у образцов, имеющих концентрацию наполнителя выше 6 масс. %.

Полученные новые знания о восприимчивости к СВЧ–излучению битумных нанокomпозиций, содержащих гибридный наполнитель, создают предпосылки для проектирования и производства инновационных асфальтовых покрытий, в которых будет реализован процесс залечивания трещин в асфальтовом покрытии с его последующей регенерацией. Совокупный социально–экономический эффект от применения битумных вяжущих, модифицированных гибридным наполнителем, будет на порядки превышать возможное удорожание стоимости данных материалов по сравнению с «традиционными».

Исследование выполнено при финансовой поддержке Управления образования и науки Тамбовской области и координационного совета по вопросам высшего образования и науки в рамках научного проекта № МУ2022–02/18 «Грант для поддержки прикладных исследований молодых ученых 2022 года»

**MICROWAVE ELECTROMAGNETIC RADIATION SUSCEPTIBLE
NANOCOMPOSITE BITUMINOUS BINDERS CONTAINING CARBON
NANOTUBES AND MULTILAYER GRAPHENE**

ABSTRACT

An original method for obtaining bituminous binders modified with carbon nanotubes and multilayer graphene has been developed. A study was made of the dependence of the temperature of samples of nanocomposite bituminous binders on the time of irradiation. An increase in the concentration of the hybrid filler leads to an acceleration of the heating of bituminous nano-compositions.

Keywords: bitumen; microwave electromagnetic radiation; electrical conductivity; composite; percolation; carbon nanotubes; graphene nanoplates.

СЕКЦИЯ 3
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

*Шешин Евгений Павлович**

*д.ф.–м.н., профессор,
МФТИ (НИУ),
Россия, г. Москва*

**Автор–корреспондент (участник):
E–mail: sheshin.ep@mipt.ru*

*Evgeny Sheshin**

*DSc(Phys.–Math.), Full Professor
MIPT (NRU)
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E–mail: sheshin.ep@mipt.ru*

АННОТАЦИЯ

В докладе рассмотрены принципы автоэлектронной эмиссии, ее потенциальные преимущества и недостатки. Показаны потенциальные преимущества углеродных материалов. Рассмотрены основные направления использования автокатодов в современных электронных приборах.

Ключевые слова: автоэлектронная эмиссия; углеродные материалы; электронные приборы с автокатадами.

Автоэлектронная эмиссия является наиболее экономичным видом эмиссии свободных электронов, что дает возможность создания новых поколений эффективных электронных приборов с новыми потребительскими свойствами.

Преимущества автоэлектронных катодов по сравнению с другими видами источников свободных электронов хорошо известны. К их числу относятся: отсутствие накала; высокая плотность тока автоэмиссии; устойчивость к колебаниям температуры; малая чувствительность к внешней радиации; безынерционность; экспоненциально высокая крутизна вольт–амперных характеристик.

Автоэлектронная эмиссия состоит в испускании электронов при создании у границы эмиттера сильного внешнего электрического поля, ускоряющего электроны от поверхности. Потенциальная стенка на границе твердое тело – внешняя среда превращается в барьер, толщина которого зависит от приложенного поля (чем сильнее поле, тем тоньше барьер). При этом невозбужденные электроны могут туннелировать этот барьер, создавая ток, плотность которого

является характеристикой данного процесса. Понятно, что плотность автоэмиссионного тока сильно зависит от напряженности поля у поверхности.

В реальных условиях высокую напряженность электрического поля у поверхности автокатода при разумных напряжениях можно создать за счет уменьшения радиуса кривизны кончика эмиттера. Поэтому все начальные конструкции автокатодов были острийными. Однако острийные катоды обладают недостатками, основные из которых следующие: малые значения общего тока при относительно высоких анодных напряжениях и нестабильность тока автоэмиссии в высоком «техническом» вакууме ($10^{-6} - 10^{-7}$ мм.рт.ст.) Срок службы острийных автокатодов составляет в таком вакууме около одного часа при отборе тока АЭЭ в несколько микроампер, что явно недостаточно для практического применения.

Проблема долговечности автокатодов решается применением углеродных материалов, основные классы которых, перспективных для изготовления автокатодов, представлены в докладе. Это полиакрилонитрильные углеродные волокна, углеродные нанотрубки, графен и другие [1].

Следует отметить, что все углеродные материалы, используемые в качестве автоэлектронных катодов, относятся к наноструктурированным материалам. Автоэлектронная эмиссия таких материалов происходит с микровыступов, имеющих характерные размеры от 0,1 до 100 нм.

Для улучшения эксплуатационных свойств автокатодов из углеродных материалов применяются специальные методы, такие как тренировка, предварительная обработка (плазменная и ультразвуковая, а также интеркалирование).

В настоящее время существует несколько основных направлений электронных приборов, для которых разрабатываются автокатоды на основе углеродных материалов.

1. Источники света.

Принцип действия катодолюминесцентного источника света с автокатодом – это возбуждение свечения люминофора под действием электронной бом-

бардировки. Как правило, для эффективной работы катодлюминофора требуется энергия электронов 10 – 15 кВ, а яркость может достигать 100000 кд/м² и более. Конструкция таких источников света может быть практически любой от цилиндрической до сферической. Спектр свечения (излучения) определяется химическим составом катодлюминофора. Перспективным направлением применения таких источников света являются теплицы, т.к. возможно создание источников освещения с регулируемым спектром излучения, что очень важно для вегетативного роста растений. Еще одно важнейшее направление – это создание безртутных ламп ультрафиолетового диапазона, которые необходимы в разных отраслях медицины и техники. Это показала недавняя эпидемия коронавируса, которая всколыхнула разработку огромного числа рециркуляторов, предназначенных для очистки воздуха в разных помещениях и на транспортных средствах, например, [2].

2. Рентгеновские трубки

Рентгеновские трубки, требующие для своей работы высокое напряжение, являются удобными объектами для использования автокатодов. В качестве автокатодов обычно используются углеродные волокна и нанотрубки. Особенно перспективны миниатюрные рентгеновские трубки с прострельным анодом [3].

3. СВЧ–приборы

Применение автокатодов в СВЧ–приборах является чрезвычайно актуальным, т.к. дает возможность практически мгновенного их запуска, а это в современных условиях может дать в определенных условиях стратегическое преимущество. Такие работы ведутся во всех развитых странах. Однако пока практических успехов добились только у нас в стране, где созданы и серийно выпускаются магнетроны с автокатодным запуском [4].

Рассмотрены также и другие направления разработки приборов с автокатадами.

Список используемых источников

1. Автоэлектронная эмиссия (принципы и приборы) / Н.В. Егоров, Е.П. Шегин // из-во «Интеллект». – 2011.
2. Устройство очистки воздуха / В.И. Глазунов, Г.В. Глазунов, В.И. Фролов, Н.А. Цурков, Е.П. Шешин, // Пат РФ № 2751199, кл. В21Д53/86,2021.
3. Маломощные рентгеновские трубки (современное состояние) / А.С. Бугаев, П.А. Ерошкин, В.А. Романько, Е.П. Шешин // Успехи физических наук. – 2013. – Т. 183. – № 7. – С.727–740.
4. Магнетрон с безнакальным катодом / И.П. Ли, Б.И. Дюбуа, Н.В. Каширина, С.В. Комиссарчик, Н.Д. Лифанов, М.Н. Зыбин // Пат РФ №2380874, кл.НОИJ 25/00,2010.

FIELD EMISSION OF CARBON MATERIALS AND ITS USING IN MODERN ELECTRONICS

ABSTRACT

In report review principles of field emission, its potential and defects. Potential advantages of carbon materials is indicate. Basic directions using field emission cathodes in modern electron devices is indicate.

Keywords: field emission; carbon materials; electron devices with field emission cathode.

ПРОЗРАЧНЫЕ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Крюков Александр Юрьевич* к.х.н., доцент, РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва ООО «Глобал СО», Россия, г. Химки	Alexander Kryukov* PhD, Associate Professor, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia LLC «Global SO», Khimki, Russia
Трешкина Юлия Игоревна Аспирант, РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва	Yulia Treshkina PhD student, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
Десятов Андрей Викторович д.т.н., профессор, ООО «Глобал СО», Россия, г. Химки РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва	Andrey Desyatov DSc(Eng.), Professor, LLC «Global SO», Khimki, Russia Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
Павлицева Татьяна Александровна Аспирант РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва	Tatyana Pavlischeva PhD student, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
Коваль Кирилл Андреевич аспирант, РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва	Kirill Koval PhD student, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
Морозов Александр Николаевич к.т.н., доцент РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва	Alexander Morozov PhD, Associate Professor Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
Асеев Антон Владимирович Заместитель генерального директора ООО «Глобал СО», Россия, г. Химки *Автор-корреспондент (участник): E-mail: kriukov.a.i@muctr.ru	Anton Aseev Deputy General Director LLC «Global SO», Khimki, Russia *Corresponding (participant) author: E-mail: kriukov.a.i@muctr.ru

АННОТАЦИЯ

В работе получены прозрачные электропроводящие покрытия на основе углеродных нанотрубок с поверхностным сопротивлением 400 Ом/кв и светопропусканием 80%. Покрытия были испытаны в нагревательных элементах, работающих при напряжении 220В. До 200°C элемент нагревается менее, чем за 10 минут.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, прозрачные электропроводящие покрытия, нагревательные элементы

Прозрачные электропроводящие покрытия широко применяются в различных областях электроники, в частности для производства жидкокристаллических дисплеев, сенсорных панелей, нагревательных элементов и др. [1]. В зависимости от области применения данные покрытия должны обладать поверхностным сопротивлением от 20 до 1000 Ом/кв при светопропускании 80-90%. Наибольшее распространение для данных направлений получили покрытия из оксида индия, допированного оловом (ИТО) [2]. Однако, несмотря на очевидные преимущества, данные покрытия имеют ряд недостатков и ограничений, в том числе стоимость, значительные энергозатраты на нанесение покрытий, их хрупкость, ограничения по площади нанесения и выбора подложки [3], которые заставляют ученых всего мира искать альтернативные материалы. К таким материалам относятся углеродные нанотрубки (УНТ) [4], причем наибольший практический интерес представляют более дешевые многостенные УНТ.

В представленной работе для диспергирования агломератов синтезированных нанотрубки были подвергнуты окислительной функционализации и использованы для нанесения электропроводящих покрытий для прозрачных нагревательных элементов.

Углеродные нанотрубки были синтезированы компанией ООО «Глобал СО» методом CVD на гетерогенном CoMo/MgO катализаторе [5]. В табл. 1 представлены основные характеристики УНТ.

Функционализацию поверхности УНТ осуществляли методом жидкофазного окисления в смеси концентрированных (65%-ной) азотной и (98%-ной) серной кислот (соотношение HNO_3 и $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3$) при температуре 120 °С при постоянном перемешивании в течение 1 часа. В результате получали влажную пасту, содержащую 3-10 мас.% ф-УНТ. Для нанесения покрытий готовили вод-

но-спиртовую дисперсию УНТ, используя УЗ рожковый диспергатор, обработку проводили в течение 20 минут.

Таблица 1. Основные свойства углеродных нанотрубок (ООО «Глобал СО»).

Параметр	Значение
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	730
Истинная плотность, г/см ³	2,01
Насыпной вес, г/см ³	0,21
Средняя длина, мкм	5-20
Средний диаметр, нм	5-15
Содержание углерода, мас.%	более 97
Остаточная зольность, мас.%	менее 1

Электропроводящие покрытия наносили на термостойкие стекла размером 150x75 мм методом напыления с помощью аэрографа Paasche P SI-SET. Поверхностное сопротивление пленок определяли четырехточечным методом на установке Jandel RM3000 («Jandel», Великобритания). Светопропускание пленок измеряли на спектрофотометре SPEK SSSP-715 («Спектроскопические системы», Россия) при длине волны 550 нм. Исследования морфологии полученных образцов проводили с помощью электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6510 LV («JEOL», Япония) в центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Нагревательные элементы представляли собой «сэндвич» систему из двух одинаковых стекол, на одно из которых было нанесено электропроводящее покрытие, с размещенными между ними токоподводящими электродами из медной фольги шириной 1,5 см. Два стекла относительно друг друга фиксировались с помощью зажимов, которые также обеспечивали прижимание электродов к поверхности электропроводящего покрытия. Конечное сопротивление собранного нагревательного элемента измерялось с помощью мультиметра

FLUKE 289. Напряжение на контакты нагревательного элемента (10-220 В) подавали через ЛАТР, температуру регистрировали с помощью термодатчика АКТАКОМ АТЕ-9380. Также контролировали величину тока, протекающего через нагревательный элемент. Её определяли по падению напряжения на резисторе с сопротивлением 0,51 Ом, подключенном последовательно в цепь.

На рисунке 1 представлены микрофотографии СЭМ покрытий из углеродных нанотрубок и фото собранного нагревательного элемента.

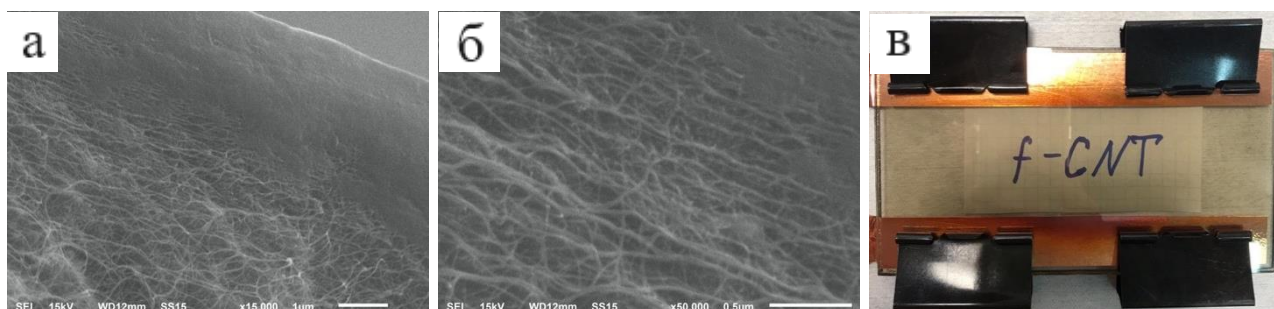


Рис.1. Микрофотографии СЭМ покрытий из ф-УНТ (а,б) и собранного нагревательного элемента (в).

Поверхностное сопротивление нанесенного электропроводящего покрытия составило 400 Ом/кв при светопропускании 80% (с учетом стекла), что достаточно для применения в нагревательных элементах. После сборки сопротивление нагревательного элемента составило 420 Ом (при 25 °С).

Нагревательный элемент испытывали при напряжении 220 В 3 раза в течение 20 минут. После охлаждения видимых повреждений покрытия обнаружено не было, сопротивление нагревательного элемента после первого испытания при температуре 25°С – 675 Ом, сопротивление нагревательного элемента после второго и третьего испытания при температуре 25°С – 670 и 675 Ом, соответственно. На рис. 2 представлено сравнение скорости повышения температуры нагревательного элемента для 3 проведенных опытов.

Как видно из представленных данных, в начальный момент первого опыта скорость нагревания элемента была выше, чем в последующих испытаниях. Однако затем сопротивление покрытия выросло (примерно в полтора раза) и

темп нагревания существенно снизился. При этом необходимо отметить, что повышение сопротивления произошло однократно, и во время второго и третьего испытания нагревательного элемента сопротивление далее не повышалось. Вероятно, это объясняется тем, что при первом запуске при нагревании происходит выгорание загрязнений и кислорода, адсорбированного на электропроводящем покрытии. При этом происходит незначительное окисление проводящего покрытия, что приводит к увеличению сопротивления.

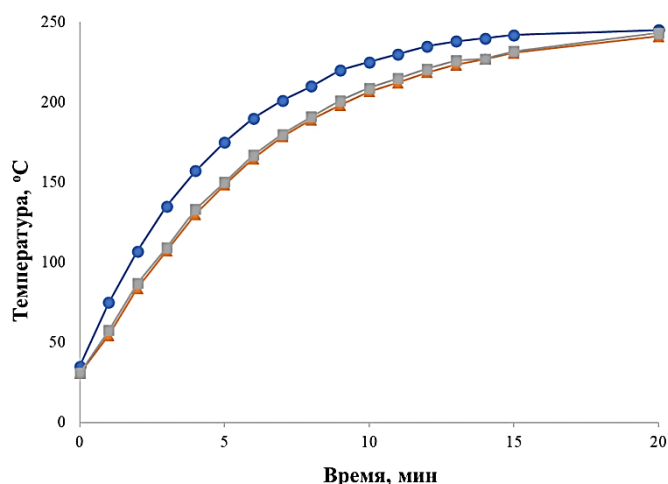


Рис. 2. Иллюстрация скорости нагревания при напряжении 220В нагревательного элемента для 3 опытов: ● – 1 опыт, ▲ – 2 опыт, ■ – 3 опыт.

Список используемых источников

1. A review of conductive metal nanomaterials as conductive, transparent, and flexible coatings, thin films, and conductive fillers: different deposition methods and applications / S. Naghdi et. Al. // Coatings, 2018, Vol. 8, P. 278.
2. Electrical and optical properties of indium-tin oxide (ITO) films by ion-assisted deposition (IAD) at room temperature / M. S. Farhan, E. Zalnezhad, A. R. Bushroa, A. A. D. Sarhan // Int. J. Precis. Eng. Manuf., 2013, Vol. 14, P. 1465.
3. Transparent conductors composed of nanomaterials / M. Layani, A. Kamyshny, S. Magdassi // Nanoscale, 2014, Vol. 6, P. 5581.

4. Transparent, conductive carbon nanotube films / Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner, A.F. Hebard, A.G. Rinzler // *Science*, 2004, Vol. 305, P. 1273.

5. Preparation of carbon nanomaterials through CH₄ pyrolysis on (Co + Mo)/MgO catalysts with different metal contents / S. Yu. Davydov, A. Yu. Kryukov, I. M. Izvolskii, E. G. Rakov // *Inorganic Materials*, 2013, Vol. 49, P. 252-256.

PUPILE HEATING ELEMENTS BASED ON CARBON NANOMATERIALS

ABSTRACT

Transparent electrically conductive coatings based on carbon nanotubes with a surface resistance of 400 ohms/kV and light transmission of 80% were obtained. The coatings were tested in heating elements operating at a voltage of 220V. Up to 200°C, the element heats up in less than 10 minutes.

Keywords: carbon nanotubes, transparent conductive coatings, heating elements

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ–СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Карасева Елена Владимировна*

к.х.н., доцент, заведующая лабораторией
электрохимии,
Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
Россия, г. Уфа

Ионина Алена Михайловна,

инженер лаборатории электрохимии,
Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
Россия, г. Уфа

Кузьмина Елена Владимировна

к.х.н., заведующая лабораторией новых ма-
териалов для электрохимической энергетики,
Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
Россия, г. Уфа

Чжан Цян

профессор, доктор философии
(кандидат наук),
Университет Цинхуа,
КНР, г. Пекин

Колосницын Владимир Сергеевич

д.х.н., профессор,
заведующий отделом электрохимической
энергетики,
Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
Россия, г. Уфа

*Автор–корреспондент (участник):
E-mail: karaseva@anrb.ru

Elena Karaseva*

PhD, Assistant Professor,
Head of the Laboratory of Electrochemistry,
Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS,
Ufa, Russia

Alena Ionina

Researcher of the Laboratory of Electrochemis-
try,
Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS,
Ufa, Russia

Elena Kuzmina

PhD, Head of the Laboratory of Materials for
Electrochemical Energy,
Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS,
Ufa, Russia

Qiang Zhang

Professor, PhD,
Tsinghua University,
Beijing, People Republic of China

Vladimir Kolosnitsyn

DSc(Chem.), Full Professor, Head of the De-
partment of Electrochemical Energy,
Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS,
Ufa, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Изучено влияние свойств углеродных материалов на глубину электрохи-
мического восстановления серы и полисульфидов лития в литий–серных ячей-
ках. Установлено, что для обеспечения глубокого электрохимического восста-
новления серы удельная поверхность углеродных материалов должна быть не
менее $100 - 150 \text{ м}^2/\text{г}$ и соотношение интенсивности D и G полос в спектрах
комбинационного рассеяния должно быть $> 0,5$.

Ключевые слова: углеродные сажи; углеродные нанотрубки; углеродные
волокна; графен; литий–серные аккумуляторы.

Литий–серные аккумуляторы (ЛСА) являются новым типом энергоемких электрохимических накопителей энергии. Предполагается, что удельная энергия ЛСА будет в 2 – 3 раза выше удельной энергии литий–ионных аккумуляторов, а стоимость – существенно ниже.

Литий–серные аккумуляторы являются аккумуляторами с жидкими катодами, поскольку активные материалы положительного электрода – сера и полисульфиды лития – растворены в электролите. Электрохимические превращения серы и полисульфидов лития осуществляются на поверхности углеродных материалов, входящих в состав положительных электродов литий–серных аккумуляторов, поэтому свойства углеродных материалов в существенной мере определяют энергетические характеристики ЛСА.

Для обеспечения эффективной работы серных электродов углеродные материалы должны обладать:

- высокой электронной проводимостью для обеспечения переноса электронов между активными материалами (серой и полисульфидами лития) и токовым коллектором;
- высокой удельной поверхностью для обеспечения высоких габаритных скоростей электрохимических реакций;
- высокой пористостью;
- оптимальным соотношением поверхностных углеродных атомов с sp^2 и sp^3 гибридизацией;
- хорошей смачиваемостью электролитами литий–серных аккумуляторов;
- хорошими сорбционными свойствами по отношению к сере и полисульфидам лития;
- резистивностью к пассивации поверхности углеродных частиц твердыми продуктами электрохимических реакций (серой и сульфидом лития);
- структурной стабильностью;
- быть промышленно–доступными и иметь низкую стоимость.

В качестве углеродных материалов в положительных электродах ЛСА предложено использовать углеродные сажи, углеродные волокна, углеродные

нанотрубки, графены и их химические модификации. Особый интерес в качестве компонентов положительных электродов ЛСА представляют углеродные нанотрубки, поскольку они в наибольшей мере сочетают в себе комплекс необходимых структурных, электрофизических и электрохимических свойств.

В настоящем докладе суммированы результаты исследований свойств литий–серных ячеек с положительными электродами на основе углеродных саж и углеродных нанотрубок различных производителей.

В качестве объектов исследования были изучены углеродные сажи Ketjenblack[®] EC–600JD (1306 м²/г, Akzo Nobel Polymer Chemicals LLC) и PRINTEX[®] XE2 (920 м²/г, Degussa AG), многослойные углеродные нанотрубки MWCNT BAYTUBES[®] C70P (136 м²/г, Bayer AG) и MWCNT LUCAN[™] CP1001M (265 м²/г, LG Chem.), углеродный наноструктурный материал «ТАУНИТ–МД» (≥ 270 м²/г, АО «ЗАВКОМ») и многослойный графен GLNP–0350 (200 м²/г, GraphenLab).

КР–спектры углеродных материалов, кроме углеродного наноструктурного материала «ТАУНИТ–МД», были получены с помощью конфокального рамановского микроспектрометра HoribaJobinYvonXploraPlus (HORIBA) в диапазоне волновых чисел 500 – 3500 см^{–1}, длина волны лазерного излучения составляла 532 нм. КР–спектры углеродного наноструктурного материала «ТАУНИТ–МД» были получены на КР–спектрометре EnSpectr R532.

Серные электроды, использованные в работе, имели следующий состав: S (99,5 %, Acros) – 70 % вес., углеродный материал – 10 % вес. и полиэтиленоксид (MW 4×10⁶, Aldrich) – 20 % вес. Поверхностная емкость серных электродов составляла около 2 мАч/см², что эквивалентно содержанию серы 1,194 мг/см².

Все электрохимические исследования проводили в герметичных двух–электродных дисковых ячейках типа Swagelok[®] cell, изготовленных из нержавеющей стали. Вспомогательные электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99,9 %, China Energy Cell, PRC), сепаратором служил один слой сепарационного материала Celgard[®] 3501. В качестве электролита использовали 1М раствор LiSO₃CF₃ в сульфолане в количестве 4 мкл/мАч

(S), который вводили в поровое пространство серного электрода и сепаратора с помощью микрошприца объемом 50 мкл. Все операции по приготовлению электролитных растворов и сборке литий–серных ячеек были проведены в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (точка росы – 45 °С).

Циклирование литий–серных ячеек осуществляли при температуре + 30 °С в гальваностатическом режиме в диапазоне потенциалов 1,5 – 2,8 В с помощью батарейного тестера BioLogic VCS–810. Плотность тока заряда составляла 0,1 мА/см², а разряда – 0,2 мА/см².

Удобным методом исследования свойств поверхности углеродных материалов является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР спектроскопия). Методом КР спектроскопии можно оценить тип гибридизации поверхностных атомов углерода и соотношение атомов углерода с различным типом гибридизации. Обычно об этом соотношении судят по соотношению интенсивностей *D* (sp³ гибридизованные атомы углерода) и *G* (sp² гибридизованные атомы углерода) полос в КР–спектрах. Кроме того, по ширине полос можно судить о степени разупорядоченности углеродных поверхностей.

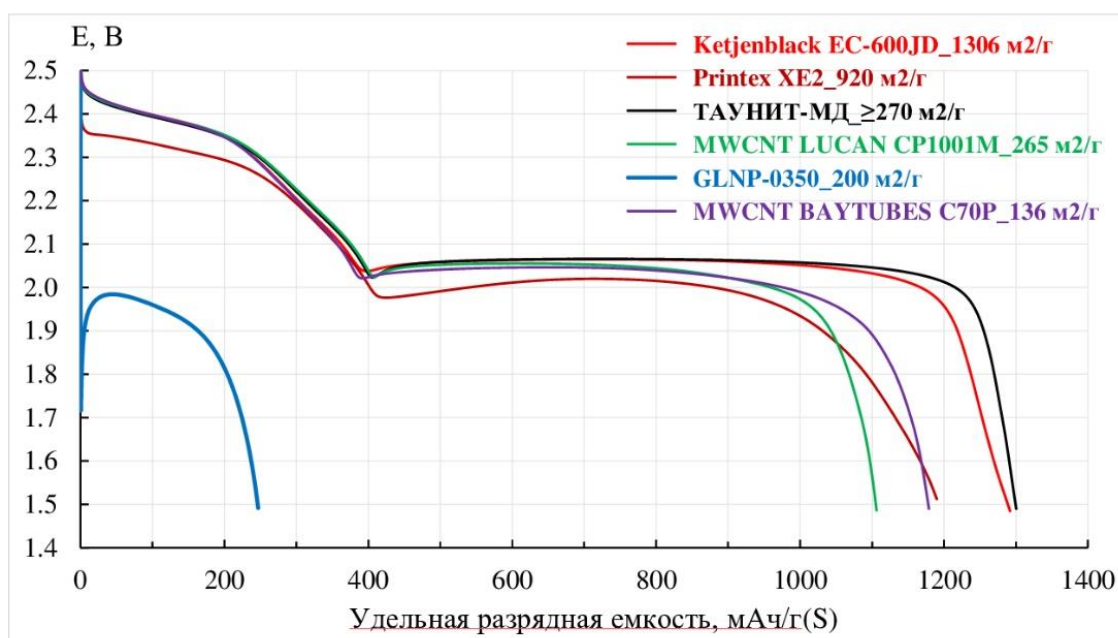


Рис. 1. Влияние структуры и удельной поверхности углеродных материалов на форму разрядных кривых и глубину электрохимического восстановления серы в литий–серных ячейках (1 цикл). Величина удельной поверхности углеродных материалов (м²/г) указана в легенде

Разрядные характеристики литий–серных ячеек с положительными электродами на основе различных углеродов представлены на рис. 1. Как следует из полученных результатов, наиболее глубокое электрохимическое восстановление серы достигается в литий–серных ячейках с электродами на основе углеродного наноструктурного материала «ТАУНИТ–МД», а наихудшее – на основе многослойного графена GLNP–0350. Из полученных данных следует, что, хотя величина площади удельной поверхности и оказывает влияние на разрядную емкость литий–серных ячеек, этот параметр не является единственным параметром, определяющим глубину электрохимического восстановления серы.

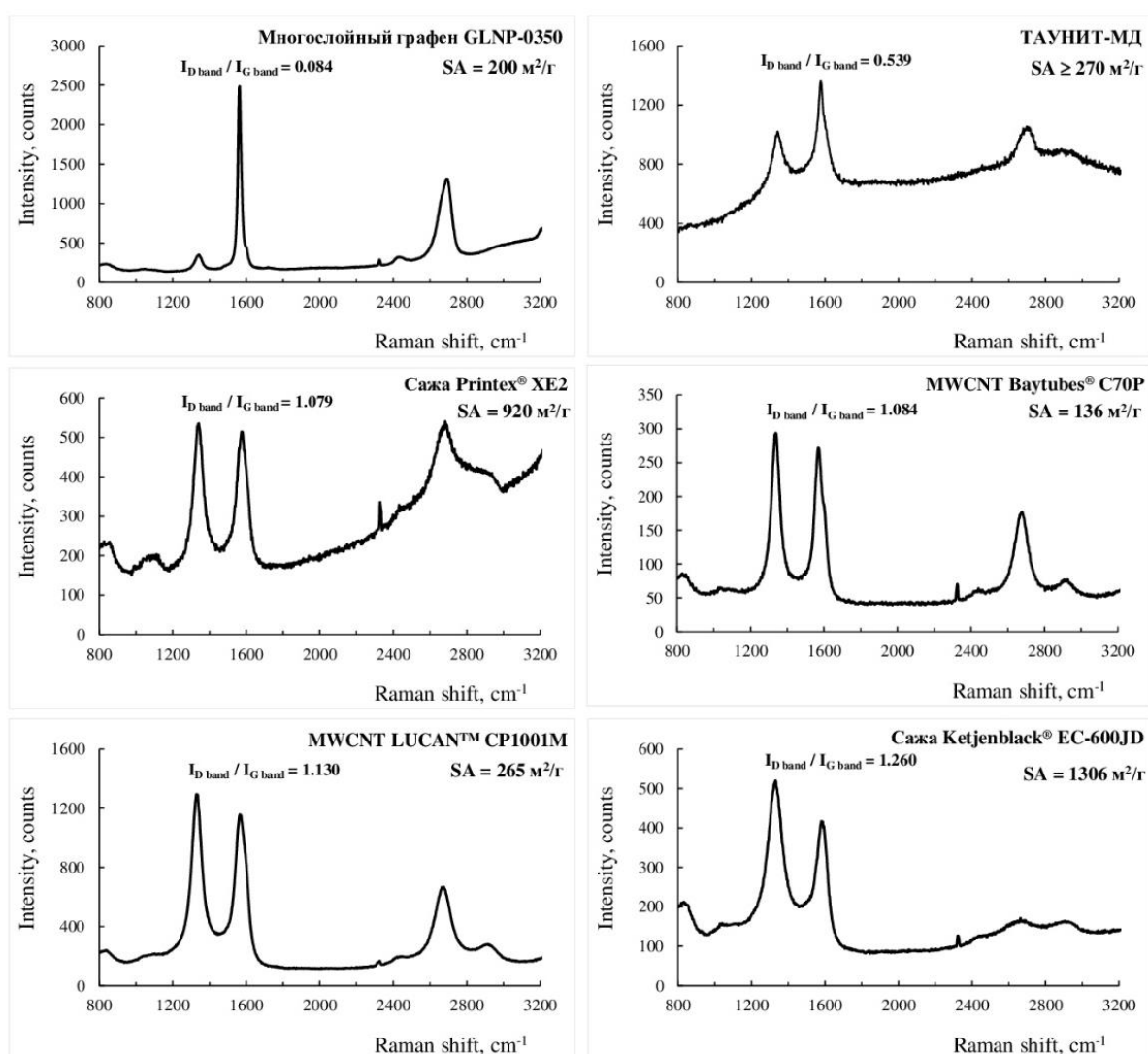


Рис. 2. КР–спектры изученных углеродных материалов.

Сопоставление результатов электрохимических исследований с результатами спектральных исследований (рис. 2) показывает, что наибольшая эффективность восстановления серы наблюдается при использовании в серных электродах углеродных материалов, обладающих оптимальным сочетанием величины удельной поверхности (SA) и степени её дефектности, о которой судили по соотношению интенсивности D (sp^3) и G (sp^2) полос в рамановских спектрах.

CARBON MATERIALS FOR POSITIVE ELECTRODES OF LITHIUM–SULFUR BATTERIES

ABSTRACT

The effect the properties of carbon materials on the depth of electrochemical reduction of sulfur and lithium polysulfides in lithium–sulfur cells has been studied. It has been shown that to ensure deep electrochemical reduction of sulfur, the specific surface area of carbon materials must be at least 100 – 150 m²/g and the ratio of the intensity of the D and G bands in the Raman spectra must be $> 0,5$.

Keywords: carbon blacks; carbon nanotubes; carbon fibers; graphene; lithium–sulfur batteries.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НА ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МАССИВОВ МУНТ

Киселев Николай Витальевич* аспирант, Российский Экономический Университет им. Г.В. Плеханова Россия, г. Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Россия, г. Москва,	Nikolay Kiselev* PhD student, Plekhanov Russian University of Economics Moscow, Russia, National University of Science and Technology "MISIS" Moscow, Russia,
Бойченко Елена Андреевна аспирант, Российский Экономический Университет им. Г.В. Плеханова Россия, г. Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Россия, г. Москва,	Elena Bouchenko PhD student, Plekhanov Russian University of Economics Moscow, Russia, National University of Science and Technology "MISIS" Moscow, Russia,
Петрунин Александр Сергеевич студент, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Россия, г. Москва,	Alexander Petrunin student, National University of Science and Technology "MISIS" Moscow, Russia
Бурмистров Игорь Николаевич д.т.н., директор инжинирингового центра Российский Экономический Университет им. Г.В. Плеханова Россия, г. Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Россия, г. Москва E-mail: nikokisely12345@gmail.com	Igor Burmistrov DSc(Eng.), director of engineering center Plekhanov Russian University of Economics Moscow, Russia, National University of Science and Technology "MISIS" Moscow, Russia *Corresponding (participant) author E-mail: nikokisely12345@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние введения изопропилового спирта в электролит термоэлектрохимических ячеек с электродами на основе ориентированных массивов МУНТ. Показано, что введение 2 % добавки повышает обменные токи и

мощность ячейки, что может быть связано со снижением сопротивления переносу зарядов на границе электрод/электролит.

Ключевые слова: МУНТ; термоэлектрохимические ячейки; изопропанол.

Углеродные нанотрубки характеризуются большими перспективами практического применения в качестве электродных материалов для суперконденсаторов и аккумуляторов [1]. Отдельного внимания заслуживает применение углеродных нанотрубок в качестве электродного материала в термоэлектрохимических ячейках, так как они могут значительно повышать их характеристики в связи с высокой удельной поверхностью и низким удельным сопротивлением.

Конструкция термоэлектрохимической (рис. 1) ячейки включает в себя два симметричных электрода, которые находятся в контакте с электролитом системы, содержащим окислительно–восстановительную пару $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ [2]. В качестве электродов выступали никелированные стеклянные палочки с намотанным покрытием из ориентированных массивов МУНТ (рис. 2), полученных методом CVD на кремниевой подложке [3].

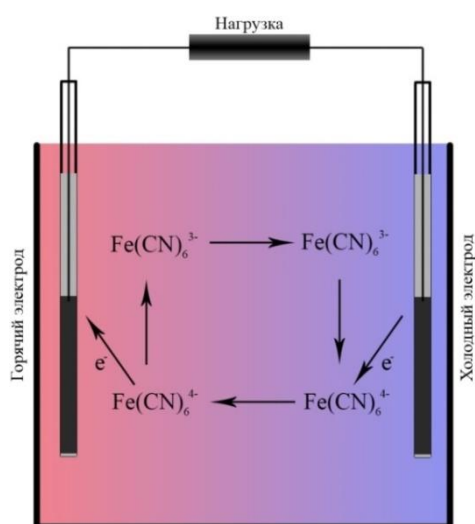


Рис. 1. Схема термоэлектрохимической ячейки

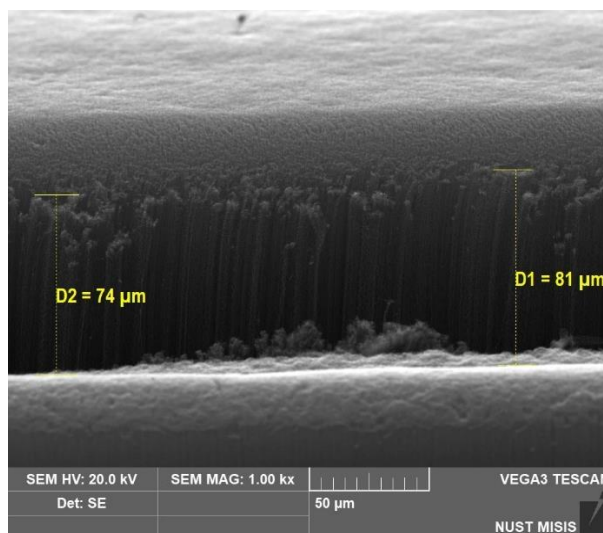


Рис. 2. СЭМ снимок массива ориентированных МУНТ на кремниевой подложке

Основные результаты были получены методами линейной вольтамперометрии и импедансной спектроскопии [4].

Полученные результаты показали, что введение добавки изопропанола в количестве 2 % приводит к увеличению обменных токов в ячейке. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к снижению значений обменных токов и мощности (рис. 3). Такое поведение может быть связано как с улучшением смачиваемости МУНТ электролитом (менее 2 % изопропанола), так и со снижением общей проводимости электролита (более 2 % изопропанола).

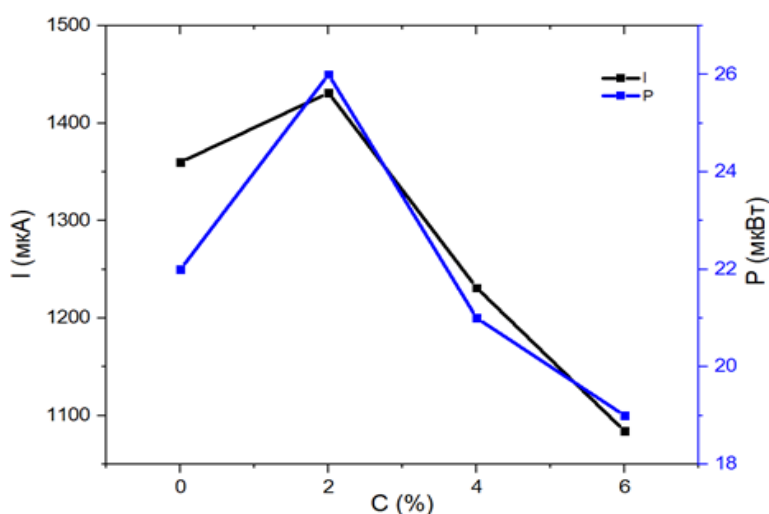


Рис. 3. Зависимость обменного тока и мощности от концентрации изопропанола при разности температур 40 К.

Таблица 1. Сопротивление переноса заряда в разных условиях.

Разность	Система	
	Электроды с МУНТ	Электроды с МУНТ + 2 % ИПС
0	0,55 Ом	0,36 Ом
40	0,2 Ом	0,17 Ом

Результаты импедансной спектроскопии (табл. 1) показали снижение сопротивления переноса зарядов на границе электрод/электролит на всем температурном диапазоне. Данное изменение сопротивления может быть связано с лучшей смачиваемостью МУНТ электролитом с добавкой изопропанола.

Список используемых источников

1. Electrochemical property of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes / K.H. An // *Advanced functional material*, 2001, Vol. 11, no. 5, pp. 387–392.
2. Thermo–electrochemical cells for waste heat harvesting–progress and perspectives / M.F. Dupont, D.R. MacFarlane, J.M. Pringle // *Chemical communications*, 2017, Vol. 53, no. 47, pp. 6288–6302.
3. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets / M. Zhang, S. Fang, A.A. Zakhidov, S.B. Lee, A.E. Aliev, C.D. Williams, K.R. Atkinson, R.H. Baughman // *Science*, 2005, Vol. 309, no. 5738, pp. 1215–1219.
4. Бурмистров И.Н. и др. Импеданс углеродного материала "Бусофит" с покрытиями Ti/Ag в составе термоэлектрохимических ячеек / И.Н. Бурмистров, Н.В. Киселев, О.В. Ганжа, А. Глубокая // *Химия и Химическая Технология: Достижения и Перспективы*. – 2018. – С. 111.1–111.5.

INFLUENCE OF ISOPROPYL ALCOHOL ADDITION ON PARAMETERS OF THERMOELECTROCHEMICAL CONVERTERS BASED ON MWCNTS ORIENTED ARRAYS

ABSTRACT

The influence of the addition of isopropyl alcohol to the electrolyte of thermoelectrochemical cells with electrodes based on oriented arrays of MWCNTs has been studied. It is shown that the introduction of 2 % additive increases exchange currents and cell power, which may be associated with a decrease in the resistance to charge transfer at the electrode/electrolyte interface.

Keywords: MWCNT; thermoelectrochemical cells; isopropanol.

НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЛИГНИНА КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ МЕТАЛЛ–ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Мотовило Татьяна Андреевна *

бакалавр,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Лакиенко Григорий Павлович

аспирант,

Сколковский институт науки и технологии,

Россия, г. Москва

Бобылёва Зоя Владимировна

к.х.н., н.с.,

научный руководитель

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Дрожжин Олег Андреевич

к.х.н., в.н.с.,

заведующий лабораторией,

МГУ им. М.В. Ломоносова

Россия, г. Москва,

Антипов Евгений Викторович

д.х.н., профессор, чл.–корр. РАН,

научный руководитель,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Сколковский институт науки и технологий,

Россия, г. Москва

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail: tmotovilo@inbox.ru

Tatyana Motovilo*

student,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Grigorii Lakienko

PhD student,

Skolkovo Institute of Science and Technology,

Moscow, Russia

Zoya Bobyleva

PhD, Research Associate,

Research Supervisor,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Oleg Drozhzhin

PhD, Leading Researcher,

Head of the laboratory

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Evgeniy Antipov

DSc(Chem.), Full Professor, Corresponding

Member of the Russian Academy of Sciences,

Research Supervisor,

Lomonosov Moscow State University,

Skolkovo Institute of Science and Technology,

Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: tmotovilo@inbox.ru

АННОТАЦИЯ

Синтезирован неграфитизируемый углерод на основе лигносульфоната натрия, демонстрирующий на первом цикле кулоновскую эффективность 74 % и разрядную ёмкость 220 мАч/г в литий–ионной полуячейке, в то время как в натрий–ионной полуячейке разрядная ёмкость достигла 250 мАч/г, а кулоновская эффективность 85 %. Полученный материал обладает хорошими электрохимическими характеристиками и потенциально может применяться в реальных аккумуляторах.

Ключевые слова: неграфитизируемый углерод; твёрдый углерод; натрий–ионные аккумуляторы; литий–ионные аккумуляторы; целлюлоза.

Потребность в создании дешёвых и экологичных способов хранения энергии растёт с каждым годом, в роли таких систем уже используются литий–ионные аккумуляторы (ЛИА), и также могут применяться натрий–ионные аккумуляторы (НИА), которые являются перспективной альтернативой ЛИА. Среди различных анодных материалов для металл–ионных аккумуляторов неграфитизируемый углерод, в структуре которого присутствуют разупорядоченные графеноподобные слои, в последнее время привлекает большое внимание [1] из–за возможности его получения из дешёвых возобновляемых источников, например, различной биомассы, которая образуется, как побочный продукт при производстве. Одним из таких источников может служить лигнин, который является основным компонентом древесины наряду с целлюлозой и гемицеллюлозой [2]. Это относительно недорогой прекурсор с высоким содержанием углерода (около 60 %). Данная работа посвящена фундаментальному изучению свойств неграфитизируемого углерода на основе лигнина, его электрохимических характеристик, а также поиску оптимальных условий синтеза для улучшения работы в литий и натрий–ионных аккумуляторах.

В качестве исходного вещества использовался коммерческий лигносульфонат натрия, который образуется в больших количествах как отход в целлюлозно–бумажной промышленности. Неграфитизируемый углерод был получен несколькими способами. Первый синтез включал в себя следующие стадии: замена ионов натрия на протоны с помощью катионообменной смолы с последующим высокотемпературным отжигом полученного продукта в инертной атмосфере при 1300 °С. Для другой серии образцов осуществлялись те же действия, но с дополнительной обработкой на воздухе при 200 °С. Также проводился прямой отжиг исходного лигносульфоната натрия. Полученные материалы отличаются низкой удельной площадью поверхности в диапазоне 1 – 10 м²/г.

Неграфитизируемый углерод на основе лигносульфоната натрия продемонстрировал на первом цикле кулоновскую эффективность 74 % и разрядную ёмкость ~220 мАч/г при плотности тока $C/10$ (25 мА/г) в литий-ионной полуячейке, в то время как в натрий-ионной полуячейке разрядная ёмкость достигла 250 мАч/г, а кулоновская эффективность – 85 %. Также проводились исследования по заряду ячейки ниже 0 В отн. Li^+/Li , после чего обратимая ёмкость составила 450 мАч/г с кулоновской эффективностью 95 %. Неграфитизируемый углерод демонстрирует высокую ёмкость при разряде на высоких плотностях тока $1C$ (250 мА/г) – 290 мАч/г, $5C$ – 275 мАч/г, $10C$ – 255 мАч/г в натрий-ионной полуячейке. Предобработка лигносульфоната натрия позволяет получить неграфитизируемый углерод с низкой удельной площадью поверхности, что положительно сказывается на электрохимических характеристиках материала. Полученный материал обладает хорошими электрохимическими характеристиками и потенциально может применяться в реальных аккумуляторах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №17-73-30006-Р).

Список используемых источников

1. Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries / J. Jin, B. Yu, Z. Shi, C. Wang, C. Chong // Journal of Power Sources, 2014, Vol. 272, pp. 800–807.
2. Preparation of bulk ^{13}C -enriched graphene materials / L. Wu, D. Buchholz, C. Vaalma, G. A. Giffin, S. Passerini // ChemElectroChem, 2016, Vol. 3, no. 2, pp. 292–298

LIGNIN-BASED HARD CARBON AS ANODE MATERIAL FOR METAL-ION BATTERIES

ABSTRACT

Hard carbon based on sodium lignosulfonate demonstrated an initial Coulombic efficiency of 74 % and a discharge capacity of ~220 mAh/g at a current density of C/10 (25 mA/g) in a lithium-ion half-cell, while in a sodium-ion half-cell the discharge capacity reached 250 mAh/g, and the initial Coulombic efficiency 85 %. Pretreatment of sodium lignosulfonate reduced specific surface area of hard carbon, which has a positive effect on the electrochemical characteristics of the material.

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

НОВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ 3D ЯЧЕЙСТЫХ ПОДЛОЖЕК И ГОЛЛАНДИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гоффман Владимир Георгиевич*

д.х.н., доцент,
СГТУ им. Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов

Рзаев Валерий Али Рза оглы
аспирант,

СГТУ им. Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов

Гороховский Александр Владиленович

д.х.н., профессор
СГТУ им. Гагарина Ю.А.
Россия, г. Саратов

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

Vladimir Goffman*

DSc(Chem.), Associate Professor,
Saratov State Technical University of Gagarin
Y.A.,
Saratov, Russia

Valery Rzaev

PhD student,
Saratov State Technical University of Gagarin
Y.A.,
Saratov, Russia

Alexander Gorohovski

DSc(Chem.), Professor
Saratov State Technical University n.a. Gagarin
Y.A.,
Saratov, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Разработаны методики формирования на мультисканальных токопроводящих подложках различного типа электродных покрытий, состоящих из наноразмерных частиц голландитоподобных твердых растворов, для перспективного применения в суперконденсаторах.

Ключевые слова: наноматериалы; 3D ячейстые подложки; голландитоподобные твердые растворы.

Миниатюризация электронных устройств требует интенсивного проведения исследований и разработок, направленных на создание новых материалов, обладающих высокими функциональными свойствами.

Таблица 1. Сводные данные по результатам тестирования рабочих характеристик изготовленных и испытанных многоканальных электродов.

№	Наименование образца	Удельная запасаемая энергия на грамм активного вещества - не менее 20 Вт час/кг	Удельная запасаемая энергия на грамм активного вещества - не менее 20 Вт час/кг	Потенциал редокс реакции в 1М растворе КОН относительно хлорсеребряного электрода при развертке потенциала 10 мВ/с – не ниже 400 мВ	Адгезионная прочность к никелевой подложке – не менее 50 PSI	Термическая стабильность – не ниже 100 град.С	Удельная электропроводность поверхности электродных материалов – не выше 1000 Ом см	Контактное сопротивление в зараженном состоянии – не выше 100 Ом/см
1	Лабораторный образец электродного материала на основе стеклянных капилляров с активным веществом голландитоподобных твердых растворов состава $K_2O-MxOy-TiO_2$ ($M = Mn, Al$ соотношение 2:1)	128	761	420	-	да	10	8
2	Лабораторный образец электродного материала на основе стеклянных капилляров с активным веществом голландитоподобных твердых растворов состава $K_2O-MxOy-TiO_2$ ($M = Mn, Cr$ соотношение 2:1)	196	1168	460	-	да	13	5
3	Лабораторный образец электродного материала на титановых подложках с активным веществом голландитоподобных твердых растворов состава $K_2O-MxOy-TiO_2$ ($M = Mn, Al$ соотношение 2:1)	8	40	250	-	Нет	960	90
4	Лабораторный образец электродного материала на основе титановых подложек с активным веществом голландитоподобных твердых растворов состава $K_2O-MxOy-TiO_2$ ($M = Mn, Cr$ соотношение 2:1)	10	55	260	-	Да	930	110
5	Лабораторный образец электродного материала на никелевых сетках с активным веществом голландитоподобных твердых растворов состава $K_2O-MxOy-TiO_2$ ($M = Mn, Al$ соотношение 2:1)	22	65	510	85	Да	65	25
6	Лабораторный образец электродного материала на никелевых сетках с активным веществом голландитоподобных твердых растворов состава $K_2O-MxOy-TiO_2$ ($M = Mn, Cr$ соотношение 2:1)	31	93	505	88	Да	51	15

Наноматериалами нового класса являются сложные твердые растворы состава $K_xTi_{18-y}M_yO_{16}$, имеющие структуру голландита, отличающиеся типом и содержанием (y) переходного металла М или комбинацией нескольких различных переходных металлов, а также – содержанием калия (x). Такие растворы имеют аномально высокую диэлектрическую проницаемость в сочетании с высокой ионообменной емкостью по ионам щелочных металлов.

В данной работе были применены 3D–ячеистые подложки, полученные: 1) при травлении титановых фольг [1, 2]; 2) при формировании токопроводящих серебряных покрытий на подложках в виде мультиканальных стеклянных капилляров [3]; 3) при использовании никелевых сеток.

На поверхности полученных подложек формировали покрытия из голландитоподобных твердых растворов систем ПТК–Mn,Al, ПТК–Mn,Cr, а также исследованы структура и состав образцов электродных материалов.

Согласно проведенным испытаниям, основные технические параметры, определяющие количественные, качественные и функциональные характеристики разработанного продукта, соответствуют требованиям технического задания. Сводные данные результатов тестирования приведены в табл. 1.

Список используемых источников

1. Preparation of bioactive microporous titanium surface by a new two–step chemical treatment / H.B. Wen, Q. Liu, J.R. De Wijn, K. De Groot, F.Z. Cui // Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1998, Vol. 9, no. 3, pp. 121–128.
2. Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium / L. Jonášová, F.A. Müller, A. Helebrant, J. Strnad, P. Greil // Biomaterials, 2004, Vol. 25, no. 7–8, pp. 1187–1194.
3. Пат. 2646531 Российская Федерация, МПК H01L 29/92, H01G 9/042. Суперконденсаторная ячейка / А.В. Гороховский, В.Г. Гоффман, Н.Д. Жуков, В.В. Митрохин, Ю.С. Скибина; заявитель и патентообладатель Общество с

ограниченной ответственностью «Фотоника РВ». – № 2016138067; заявл. 23.09.16; опубл. 05.03.18, Бюл. № 7.

**NOVEL NANOMATERIALS BASED ON 3D CELLULAR
SUBSTRATES AND DUTCH–LIKE SOLID SOLUTIONS
OF TRANSITION METALS DOPED WITH IONS**

ABSTRACT

Methods have been developed for forming various types of electrode coatings consisting of nanoscale particles of Dutch–like solid solutions on multi–channel conductive substrates for promising use in supercapacitors.

Keywords: nanomaterials; 3D mesh substrates; Dutch–like solid solutions.

ВЛИЯНИЕ КОНТАКТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МЕЖДУ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ЛЕНТ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Писарева Татьяна Александровна*

*к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «УдГУ»
Россия, г. Ижевск*

Харанжевский Евгений Викторович

*д.т.н., профессор, заведующий лабораторией
ФГБОУ ВО «УдГУ»
Россия, г. Ижевск*

Степанов Александр Викторович

*Главный инженер
АО «Элеконд»
Россия, г. Сарапул*

Рыбин Сергей Васильевич

*заместитель главного инженера по науке
АО «Элеконд»
Россия, г. Сарапул*

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: tatianaapisareva@gmail.com

Tatyana Pisareva*

*PhD, Assistant Professor,
FGBEI HE «UdGU»
Izhevsk, Russia*

Evgeniy Haranzhevskiy

*DSc(Eng.), Professor, Head of the Laboratory,
FGBEI HE «UdGU»
Izhevsk, Russia*

Alexander Stepanov

*Chief Engineer
JSC «Elekond»
Sarapul, Russia*

Sergey Rybin

*Deputy Chief Engineer for Science
JSC «Elekond»,
Sarapul, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: tatianaapisareva@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработана расширенная модель эквивалентной электрической цепи электродов суперконденсаторов на основе наноструктурных материалов, которая учитывает изменение характеристик транспорта заряда в системе электролит–электродный материал для разных частот в зависимости от толщины электродного материала. При помощи разработанной модели возможно прогнозирование характеристик импеданса суперконденсаторов в зависимости от проводимости электролита, толщины наноструктурного материала электрода и характеристик пор. Результаты вычислений показали хорошую сходимость с экспериментальными данными. На основании результатов вычислений получено объяснение снижения удельной электроемкости суперконденсаторов с увеличением толщины материала электродов из–за существенного влияния относительно малых значений сопротивления электролита в пространстве между частицами порошка и контактного сопротивления между частицами электродного материала.

Ключевые слова: суперконденсатор; двойной электрический слой; эквивалентная электрическая схема; импеданс; эквивалентное последовательное сопротивление.

Суперконденсатор (СК) представляет собой пару электродов, пространство между которыми заполнено электролитом. Наиболее коммерчески распространенным типом устройств являются СК, где основной вклад в суммарную емкость вносит емкость двойного электрического слоя (ДЭС) [1]. В качестве материалов электродов для СК используют активированные угли, одностенные и многостенные нанотрубки, аэрогель, а также графен. В работе [2] авторы пришли к выводу, что результирующие параметры СК зависят от величины скорости заряда/разряда, конструкции устройства, выбора и концентрации электролита, размера пор, их формы и распределения пор по размерам, а также многих других параметров. Поскольку существует сложная взаимосвязь между эффективностью накопления энергии, заряда/разряда, плотности мощности и плотности энергии [3, 4] для различных материалов электродов и электролитов [5 – 7].

В данном исследовании для усовершенствования модели эквивалентной электрической цепи СК рассматривали упрощенную модель электродного материала, как систему частиц одинаковых размеров, расположенных слоями друг за другом. Несмотря на то, что сопротивление материала электронного проводника и сопротивление электролита в межчастичном пространстве намного меньше, чем сопротивление электролита в отдельно взятой поре, были введены данные параметры в эквивалентную электрохимическую схему для объяснения эффектов влияния толщины электродов на характеристики СК.

Плоскости слоев частиц, параллельных электроду, были представлены, как эквипотенциальные поверхности, в которых множество частиц в каждой плоскости соединены параллельно, что позволило заменить весь ряд частиц на одну эквивалентную частицу с одной эквивалентной порой. При подаче разности потенциалов к электродам СК движение электронов происходит через контактную точку между частицами с эквивалентным контактным сопротивлением R_c (рис. 1). Транспорт ионов в электролите к частице осуществляется через межчастичное пространство с эквивалентным сопротивлением электролита R_e . Межэлектродный

сепаратор в СК представлен как резистивный элемент с сопротивлением R_s . Контактное сопротивление между слоем частиц и токосъемником представлено как R_c , а импеданс Z_p соответствует импедансу поры в частице. Схема СК обычно симметрична относительно сопротивления сепаратора R_s , поэтому для упрощения расчета рассматривали эквивалентную схему для одного электрода. Таким образом, эквивалентная схема СК имеет вид, представленный на рис. 1. Как указано выше, ток от токосъемника протекает к слою 1 на рис. 1 через контактное сопротивление R_c , далее заряд поступает к последующим слоям частиц с номерами от 2 до m через контактное сопротивление между слоями R_c . Для обозначения сопротивления электролита в порах введен параметр R , а R_e соответствует сопротивлению электролита в пространстве между слоями частиц. Электроды СК на основе активированных углей имеют размер частиц порядка нескольких микрон и экстремально развитую внутреннюю поверхность, поэтому вкладом внешней поверхности частиц в результирующую емкость пренебрегли.

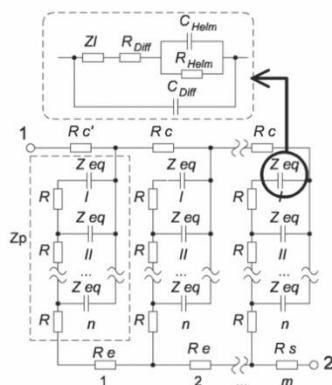


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема СК с ДЭС.

Сравнение результатов моделирования производили с экспериментальными данными, полученными для коммерческой электродной ленты компании Maxwell Technologies и порошка восстановленного оксида графена (RedGO), нанесенного на алюминиевую фольгу. Для получения порошка RedGO известно использование различных способов отслоения графеновых плоскостей от графита. Для реализации этих способов электродный материал наносили на токосъемник из алюминиевой фольги с использованием высокодисперсных частиц фторопласта с содержанием 10 масс. %. Толщина активного материала электродов составляла 50 мкм.

Измерение частотных характеристик импеданса проводили с помощью потенциостата Gamry.

Для проведения алгебраических вычислений использовали систему компьютерной алгебры MATLAB. Отклонение расчетных значений от экспериментальных значений составляло не более 14 %.

Основным результатом проведенной работы стала разработка модели, учитывающей явления массопереноса и описывающей всю систему электролит–электрод, что позволяет прогнозировать характеристики импеданса СК в зависимости от проводимости электролита, характеристик пор и толщины материала электрода. Результаты расчетов показали хорошую сходимость с экспериментальными данными для различных типов активных наноструктурных материалов электродов.

Список используемых источников

1. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology / A. Burke // *Journal of Power Sources*, 2000, Vol. 91, no. 1, pp. 37–50.
2. Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge / W.G. Pell, B.E. Conway // *Journal of Power Sources*, 2001, Vol. 96, no. 1, pp. 57–67.
3. Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices / B.E. Conway, W.G. Pell // *Journal of Power Sources*, 2002, Vol. 105, no. 2, pp. 169–181.
4. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review / Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, Vol. 34, no. 11, pp. 4889–4899.
5. Study on electrochemical performance of activated carbon in aqueous Li_2SO_4 , Na_2SO_4 and K_2SO_4 electrolytes / Q.T. Qu, B. Wang, L.C. Yang, Y. Shi, S. Tian, Y.P. Wu // *Electrochemistry Communications*, 2008, Vol. 10, no. 10, pp. 1652–1655.
6. Определение удельной поверхности углеродных электродных материалов для электродов суперконденсаторов методом адсорбции красителя метиленового синего / А.А. Мальцев, С.Б. Бибииков, В.Н. Калиниченко, М.В. Гудков, В.П.

Мельников, С.Д. Варфоломеев // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – № 4. – С. 645–650.

7. Principles and applications of electrochemical capacitors / R. Kötz, M. Carlen // *Electrochimica Acta*, 2000, Vol. 45, no. 15–16, pp. 2483–2498.

INFLUENCE OF CONTACT RESISTANCE BETWEEN CARBON PARTICLES OF ELECTRODE RIBBONS ON THE CHARACTERISTICS OF SUPERCAPACITORS

ABSTRACT

An extended model of the equivalent electrical circuit of supercapacitor electrodes based on nanostructured materials has been developed, which takes into account changes in the characteristics of charge transport in the electrolyte–electrode material system for different frequencies depending on the thickness of the electrode material. Using the developed model, it is possible to predict the impedance characteristics of supercapacitors depending on the conductivity of the electrolyte, the thickness of the nanostructured material of the electrode and the characteristics of the pores. The calculation results showed good agreement with the experimental data. Based on the results of calculations, an explanation was obtained for the decrease in the specific electrical capacity of supercapacitors with increasing thickness of the electrode material due to the significant influence of the relatively small values of the electrolyte resistance in the space between the powder particles and the contact resistance between the particles of the electrode material.

Keywords: supercapacitor; electrical double layer; equivalent electrical circuit; impedance; equivalent series resistance.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА УДЕЛЬНУЮ ЁМКОСТЬ ЛИТИЙ–ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОФОСФАТА ЛИТИЯ

Иванов Виктор Владимирович

д.ф.–м.н., профессор,
член–корреспондент РАН,
директор ИКТ МФТИ,
Россия, г. Долгопрудный

Серая Александра Валерьевна

инженер,
ЦИФМ МФТИ,

Россия, г. Долгопрудный

Лошкарёв Александр Александрович

н.с.,

ЦИФМ МФТИ,

Россия, г. Долгопрудный

Пилипенко Павел Николаевич

ведущий инженер,

ЦИФМ МФТИ

Россия, г. Долгопрудный

Токунов Юрий Матвеевич*

к.ф.–м.н., с.н.с.,

ЦИФМ МФТИ

Россия, г. Долгопрудный

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail: tokunov.iium@mipt.ru

Victor Ivanov

DSc(Phys.–Math.), Professor,
Corresponding member RAS,
Head of IQT MIPT,
Dolgoprudny, Russia

Alexandra Seraya

Engineer,

FMTC MIPT,

Dolgoprudny, Russia

Alexander Loshkarev

Researcher,

FMTC MIPT,

Dolgoprudny, Russia

Pavel Pilipenko

Leading Engineer,

FMTC MIPT,

Dolgoprudny, Russia

Yuri Tokunov

PhD, Senior Researcher,

FMTC MIPT,

Dolgoprudny, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: tokunov.iium@mipt.ru

АННОТАЦИЯ

Разработаны и изготовлены материалы положительных электродов литий–ионных аккумуляторов с добавлением углеродных нанотрубок. Проведены электрические испытания экспериментальных образцов. Показано влияние добавок углеродных нанотрубок на удельную ёмкость образцов литий–ионных аккумуляторов с катодным материалом на основе железофосфата лития.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; литий–ионный аккумулятор; катодный материал; железофосфат лития; удельная ёмкость; проводимость.

Литий–ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в портативной технике, электротранспорте и различных системах хранения электроэнергии. Важным параметром ЛИА является удельная ёмкость. Удельная ёмкость зави-

сит от ионной и электронной проводимости материалов катода и анода. Проводилось исследование экспериментальных образцов ЛИА с катодами на основе желез фосфата лития (LFP). Использовался LFP с частицами сферической формы с удельной поверхностью 7,2 м²/г. LFP выгодно отличается от других катодных материалов из-за экологической безопасности, большого ресурса и достаточно высокой теоретической удельной ёмкости (170 мА*ч/г) [1]. Однако LFP имеет низкую электронную и ионную проводимости. Электронная проводимость находится в пределах от 10⁽⁻¹⁰⁾ до 10⁽⁻⁹⁾ См/см. Для увеличения проводимости в катодный материал на основе LFP добавляли углеродные нанотрубки (УНТ): одностенные углеродные нанотрубки (TUBALL, производства OCSiAl) диаметром 1,8 нм [2]. Также добавлялась сажа С45 (удельная поверхность сажи – 59,9 м²/г).

Для изготовления экспериментальных образцов использовались следующие материалы: LFP (T2) – LiFePO₄ со сферической морфологией частиц (производитель – Gelon, КНР), полимерное связующее LA-133 (50 % раствор), сажа С45, одностенные углеродные нанотрубки TUBALL (производитель OCSiAl, Новосибирск, РФ, чистота 99 %), поверхностно активное вещество – SDBS (Sigma-Aldrich, США), вода деионизованная, алюминиевая фольга ($d = 15$ мкм), графит S360, сажа С65, SBR (50 % раствор), карбоксиметилцеллюлоза (СМС), медная фольга ($d = 10$ мкм), ламинированная фольга, токовыводы алюминиевые и никелевые, этиленкарбонат (ЭК), метилэтилкарбонат (МЭК), LiPF₆, аргон (для работы в перчаточном боксе), производитель – НИИ «КМ», чистота 99,9999 %. Для приготовления катодного материала с добавлением УНТ использовались два способа: функционализация УНТ частичным окислением пероксидом водорода или функционализация УНТ путём добавления поверхностно активного вещества – SDBS [3].

В первом способе диспергирование однослойных УНТ в водном растворе LA133 (без добавления ПАВ) проводили с помощью ультразвукового дисперга-

тора МЭФ93.Т (изготовитель ООО «МЭЛФИЗ–ультразвук») в опытном реакторе с механической мешалкой и рубашкой охлаждения в течение 60 минут.

На рис. 1 представлены частицы LFP и композитный материал, состоящий из LFP, сажи и УНТ.

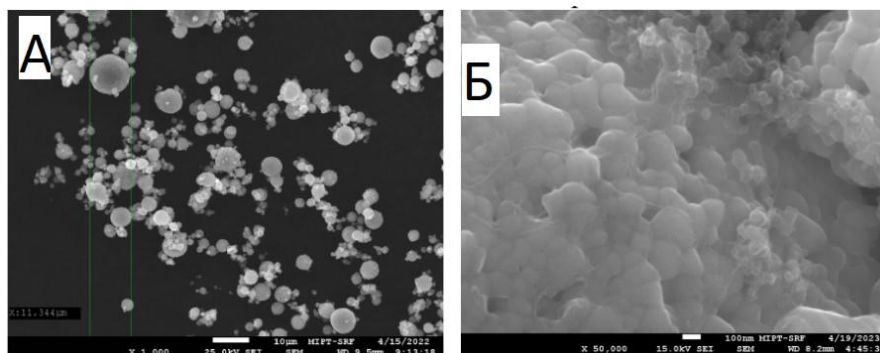


Рис. 1. а – РЭМ–изображение частиц LFP, шкала 10 мкм, б – РЭМ–изображение композитный материал, состоящий из LFP, сажи и УНТ.

УНТ предварительно частично окисляли (функционализировали) в том же устройстве раствором пероксида водорода при интенсивном перемешивании в ультразвуковом поле в течение 5 часов. После получения однородной суспензии УНТ в водном растворе LA133 в неё порционно вводили сажу и затем LFP–1 (T2) в течение 30 минут. После получения однородной катодной пасты её дегазировали в реакторе при перемешивании в вакууме.

Во втором способе УНТ разбавляли деионизованной водой с добавлением ПАВ – SDBS для стерической стабилизации УНТ. Для удаления крупных агломератов из коллоида проводили интенсивное диспергирование ультразвуком с акустической мощностью 100 Вт. Затем, также, как в первом способе, в коллоид добавляли связующее, железофосфат лития, сажу и полученную активную массу перемешивали с использованием вакуумного миксера MSK–SFM–16.

После перемешивания электродную массу наносили на алюминиевую фольгу с применением аппликатора. Zehntner ZAA2300. Толщина катодного слоя составляла около 50 мкм. Сушка катодного покрытия на алюминиевой фольге производилась в вакуумном шкафу Binder VD при температуре 60 °С без использования вакуума в течение 24 часов. Высушенные катодные и анодные

покрытия каландрировались на установке каландрирования MSK–H2300–E на скорости 1 мм/с при различных давлениях от 1 до 3 тонн, в зависимости от плотности исходного высушенного электрода. Анодным материалом являлся графит марки S360. Толщина анодного покрытия составляла 25 мкм. Анодное покрытие наносилось при помощи аппликатора Zehntner ZAA2300. Электроды (катоды и аноды) вырезались размером 30*30 мм, и далее проводилась сборка образцов прямоугольной формы в перчаточном боксе в инертной атмосфере аргона. При сборке использовали сепаратор 2325 (Celgard) и электролит со следующим составом: 1M LiPF₆, МЭК:ЭК = 1:3 + 1 % ВК. Электрические испытания проводили на зарядно–разрядном стенде NEWARE BTS4000.

Результаты испытаний представлены на рис. 2:

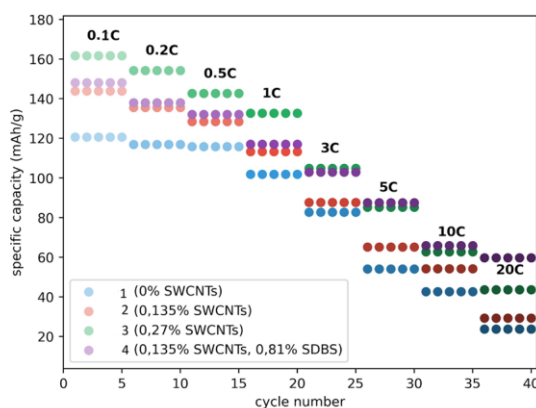


Рис. 2. Графики зависимости удельных емкостей образцов 1 (0 % SWCNTs, 4 % C), 2 (0,135 % SWCNTs, 3,865 % C), 3 (0,27 % SWCNTs, 3,73 % C), 4 (0,135 % SWCNTs, 3,865 % C, 0,81 % SDBS) от номера цикла.

Удельные ёмкости в мАч/г при различных разрядных токах представлены ниже в табл. 1.

Таблица 1. Удельные ёмкости электрохимических ячеек (1 – LFP – 93 %, LA–133 – 3 %, сажа – 4 %, SWCNTs – 0 %; 2– LFP – 93 %, LA–133 – 3 %, сажа – 3,865 %, SWCNTs – 0,135 %; 3 – LFP – 93 %, LA–133 – 3 %, сажа – 3,73 %, SWCNTs – 0,27 %; 4 – LFP – 92,19 %, LA–133 – 3 %, сажа – 3,865 %, SWCNTs – 0,135 %, SDBS – 0,81 %)

	0.1C	0.2C	0.5C	1C	3C	5C	10C	20C
1	120,60	116,90	115,80	101,80	82,70	54,10	42,70	23,80
2	143,80	135,60	128,40	113,30	87,60	65,10	54,20	29,30
3	161,70	154,20	142,60	132,60	104,90	85,20	62,70	43,60
4	148,00	138,00	132,00	117,00	102,90	87,50	65,90	59,70

Из сравнения образцов 1 и 3 видно значительный рост удельной ёмкости ячеек при увеличении массовой доли УНТ в составе катодного материала, что согласуется с [4]. Сравнение образцов 2 и 4 показывает значительное отличие удельной ёмкости при больших разрядных токах (20С).

Список используемых источников

1. Unsupported claims of ultrafast charging of LiFePO₄ Li-ion batteries / K. Zaghbi, J.B. Goodenough, A. Mauger, C. Julien // J. Power Sources, 2009, Vol. 194, pp. 1021–1023.
2. Carbon nanotube-modified LiFePO₄ for high rate lithium ion batteries / W.-B. Luo, L. Wen, H.Z. Luo, R.S. Song, Y.C. Zhai, C. Lu, F. Li // New Carbon Materials, 2014, Vol. 29, pp. 287–294.
3. Acoustic spectroscopy for evaluating dimensions of cylindrical carbon nano-objects in colloidal systems / V.V. Ivanov, A.A. Loshkarev, M.F. Vlasova, A.A. Lizunova, N.I. Sapronova, Y.M. Tokunov // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, Vol. 520, pp. 640–648.
4. Electrochemical performance investigation of LiFePO₄/C_{0.15-x} (x = 0.05, 0.1, 0.15 CNTs) electrodes at various calcination temperatures: Experimental and In-

telligent Modelling approach / W. Li, A. Garg, M.L.P. Le, C. Ruhatiya, L. Gao, V.M. Tran // *Electrochimica Acta*, 2020, Vol. 330, pp. 135314.

INFLUENCE OF CARBON NANOTUBES ON THE SPECIFIC CAPACITY OF A LITHIUM–ION BATTERY BASED ON LITHIUM IRON PHOSPHATE

ABSTRACT

There have been developed and manufactured materials for positive electrodes of lithium–ion batteries with the addition of carbon nanotubes. Conducted electrical tests of experimental samples. Shown the influence of additions of carbon nanotubes on the specific capacity of lithium–ion batteries with a cathode material based on lithium iron phosphate.

Keywords: carbon nanotubes; lithium–ion battery; cathode material; lithium iron phosphate; specific capacity; conductivity.

МЕТАЛЛ–ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

*Антипов Евгений Викторович**
Член–корреспондент РАН
д.х.н., профессор
заведующий кафедрой
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова,
Россия, Москва
*Автор–корреспондент (участник):
E–mail: evgeny.antipov@gmail.com

*Evgeny Antipov**
Corresponding Member of the RAS,
DSc(Chem.), Full Professor,
Head of Chair
Lomonosov Moscow State University
Moscow, Russia
*Corresponding (participant) author:
E–mail: evgeny.antipov@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрены основные проблемы и перспективы развития металл–ионных аккумуляторов. Представлены основные типы электродных материалов и электролитов, применяемых в современных устройствах накопления энергии. Особое внимание уделено вопросам влияния условий синтеза на структуру и электрохимические характеристики электродных материалов для аккумуляторов.

Ключевые слова: литий–ионный аккумулятор; натрий–ионный аккумулятор; катодные материалы; неграфитизируемый электрод; электрохимические характеристики.

Литий–ионные аккумуляторы, изначально разработанные для портативных переносных устройств, уже сейчас находят широкое применение в качестве стационарных накопителей энергии, в электромобилях и др. Быстрый прогресс в массовом применении металл–ионных аккумуляторов активизирует поиск новых электродных материалов для Na–ионных аккумуляторов в качестве возможной альтернативы уже развитой литий–ионной технологии. В отличие от литий–ионных в натрий–ионных аккумуляторах невозможно использование графита в качестве анодного материала, поэтому активно исследуется неграфит-

тизируемый углерод, в который возможно обратимо интеркалировать ионы натрия.

В докладе будут представлены: перспективы натрий–ионных аккумуляторов и результаты наших исследований новых электродных материалов для аккумуляторов с особым акцентом на взаимосвязи между химическим составом, условиями синтеза, кристаллической структурой и электрохимическими свойствами материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17–73–30006).

METAL–ION BATTERIES: PROBLEMS AND PROSPECTS

ABSTRACT

The paper discusses the main problems and prospects for the development of metal–ion batteries. The main types of electrode materials and electrolytes used in modern energy storage devices are presented. Particular attention is paid to the influence of synthesis conditions on the structure and electrochemical characteristics of electrode materials for batteries.

Keywords: lithium–ion battery; sodium–ion battery; cathode materials; non–graphitizable electrode; electrochemical characteristics.

**УГЛЕРОД–ПОЛИМЕРНЫЕ БИПОЛЯРНЫЕ ПЛАСТИНЫ,
ДОПИРОВАННЫЕ НАНОТРУБКАМИ,
ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОДОРОД–ВОЗДУШНЫХ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Чайка Михаил Юрьевич*,

к.х.н.,

Воронежский Государственный

Университет,

Россия, г. Воронеж

Денисенко Андрей Викторович,

к.х.н.,

Российский Химико–Технологический Уни-

верситет им. Д.И.Менделеева,

Россия, г. Москва

Кравченко Тамара Александровна,

д.х.н., профессор,

Воронежский Государственный

Университет,

Россия, г. Воронеж

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: mychaika@mail.ru

Mikhail Chayka*

PhD,

Voronezh State University,

Voronezh, Russia

Andrey Denisenko

PhD,

D. Mendeleev University of

Chemical Technology of Russia,

Moscow, Russia

Tamara Kravchenko

DSc(Chem.), Professor,

Voronezh State University,

Voronezh, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail mychaika@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Методом прессования получены биполярные пластины на основе графита с добавлением одностенных углеродных нанотрубок. Полученные образцы обладают механическими свойствами и низким значением сопротивления, подходящими для использования в конструкционных решениях топливных элементов.

Ключевые слова: биполярные пластины; топливный элемент; углеродные нанотрубки; водородная энергетика.

Потребление и производство энергии с каждым годом растет, но на сегодняшний день большую часть энергии, в том числе электроэнергии, получают из ископаемого топлива. Однако, политические, экономические и экологические тенденции подталкивают человечество к развитию альтернативных источников энергии. В частности, по всему миру идет ориентация на водородную

промышленность как потенциально экологически безопасную и экономически оправданную альтернативу [1]. Идет развитие как путей получения так называемого «зеленого» водорода, так и его потребления в различных областях народного хозяйства.

Одним из перспективных направлений в данной области является преобразование химической энергии топлива (водорода) в электрическую за счет электрохимического превращения последнего. Устройство, в котором протекает данный процесс – топливный элемент, его элементарная ячейка, представляет собой мембранно–электродный блок, на катоде которого протекает электрокаталитическая диссоциация водорода до протонов, которые мигрируют к анодному пространству и взаимодействуют с кислородом воздуха, образуя воду, как продукт, и выделяя электроэнергию во внешнюю цепь. Одним из ключевых элементов топливного элемента является биполярная пластина, которая несет в себе функциональную и конструктивную нагрузку. Задачей биполярных пластин является токосъем выделяющегося электричества, а также подвод и отвод газообразных веществ в зону реакции [2]. Тем самым, данный конструктивный элемент должен обладать определёнными характеристиками, такими, как высокая электронная и тепло–проводимость, низкая газовая проницаемость, коррозионная стойкость, механическая стойкость, а также способность подвергаться тонкой механической обработке. Одним из наиболее подходящих материалов с вышеописанными свойствами является графит [3]. Однако, графит обладает анизотропной проводимостью. Решением данной проблемы является добавление прочих углеродных проводящих структур в графитовые материалы, в частности углеродных нанотрубок.

В представленной работе методом термического прессования были получены биполярные пластины на основе графита с добавлением одностенных углеродных нанотрубок (Tuball Batt OCSiAl).

В табл. 1 представлены исследуемые параметры и свойства полученного образца.

Таблица 1. – Характеристики полученного образца биполярных пластин.

Параметр	Единицы измерения	Значение
Объемная плотность	г/см ³	1.90
Предел прочности при изгибе	МПа	40
Прочность на сжатие	МПа	50
Теплопроводность	Вт/м·К	55
Удельное электрическое сопротивление продольное	мкОм·м	90
Удельное электрическое сопротивление поперечное	мкОм·м	190

По представленным данным (табл. 1) можно сделать вывод, что полученный образец биполярной пластины обладает низким удельным сопротивлением. В результате работы был получен образец биполярной пластины для низкотемпературного топливного элемента, обладающий механическими свойствами и низким значением удельного сопротивления, подходящими для практического использования данного образца.

Список используемых источников

1. A green hydrogen economy for a renewable energy society / A.M. Oliveira, R.R. Beswick, Y. Yan // Current Opinion in Chemical Engineering, 2021, Vol. 33, pp. 100701.
2. Modeling, design, materials and fabrication of bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell: A review / K. Xiong, W. Wu, S. Wang, L. Zhang // Applied Energy, Vol. 301, pp. 117443, 2021.

3. Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell / Y. Song, C. Zhang, C.Y. Ling, M. Han, R.Y. Yong, D. Sun, J. Chen // International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 45, no. 54, pp. 29832–29847, 2020.

CARBON–POLYMER BIPOLAR PLATES DOPING BY NANOTUBES FOR HYDROGEN FUEL CELLS

ABSTRACT

Bipolar plates based on graphite with the addition of single-walled carbon nanotubes were obtained by pressing. The resulting samples have high mechanical properties and a low resistance value

Keywords: bipolar plates; fuel cell; carbon nanotubes; hydrogen energy.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ФЕРРОФОСФАТА ЛИТИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Бабкин Александр Викторович*

к.т.н., н.с.

*МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия, Москва*

Кубарьков Алексей Владимирович

к.х.н., н.с.

*МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия, Москва*

Сергеев Владимир Глебович

д.х.н., профессор,

заведующий кафедрой,

*МГУ имени М.В. Ломоносова,
Россия, Москва*

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: A.V.Babkin93@yandex.ru

Alexander Babkin*

PhD, Researcher,

*Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Aleksei Kubarkov

PhD, Researcher,

*Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Vladimir Sergeyev

DSc(Chem.), Full Professor,

Head of Department,

*Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: A.V.Babkin93@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения композиционного материала на основе аморфного фосфата железа и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Полученный материал использован для твердофазного синтеза феррофосфата лития. За счет инкапсулирования ОУНТ в структуру фосфата железа (в процессах соосаждения) удаётся значительно повысить удельную энергию катодного материала, особенно при высоких плотностях тока.

Ключевые слова: фосфат железа; одностенные углеродные нанотрубки; осаждение; феррофосфат лития; удельная энергия; емкость разряда

Феррофосфат лития – LiFePO_4 (LFP) является одним из наиболее перспективных материалов для катодов литий–ионных аккумуляторов [1]. Этот материал демонстрирует высокую теоретическую емкость разряда (170 мАч/г), а также стабильность при длительном циклировании. А используемое в составе LFP железо нетоксично, имеет довольно низкую стоимость (в сравнении с Ni или Co) и широкое распространение, что делает этот материал более доступным и безопасным, в том числе и с экологической точки зрения.

Основным недостатком LFP (наряду с низким коэффициентом диффузии ионов лития $\sim 10^{-15}$ см²/с), является и низкая электронная проводимость ($\sim 10^{-9}$ См/см).

Вопрос низкой электронной проводимости возможно эффективно решить, формируя углеродное покрытие на поверхности частиц LFP. Путём отжига в инертной атмосфере с углеродсодержащим сырьём (глюкозой, сахарозой и т.д.) удаётся сформировать слой аморфного углерода на поверхности частиц активного материала. В результате процесс отвода электронов с поверхности этих частиц значительно интенсифицируется, электропроводность таких систем резко возрастает, что закономерно способствует росту разрядной емкости, особенно при высоких плотностях тока (5 С и более).

При этом значительное уменьшение размеров (способствующее снижению диффузионного пути ионов лития в процессах интеркаляции/деинтеркаляции) приводит к существенному снижению насыпной плотности активного материала. В результате этого объёмная удельная энергия снижается. Для повышения насыпной плотности частиц LFP используют методы распылительной сушки, позволяющей получать сферические частицы в широком диапазоне размеров. В результате агрегации первичных частиц LFP удаётся сформировать пористые сферические частицы, обладающие бóльшей насыпной плотностью (и как следствие, объёмной энергией). Однако электронная проводимость таких частиц остаётся высокой только на поверхности, где сформировано углеродное покрытие. Именно поэтому в работе предложена эффективная методика осаждения фосфата железа (прекурсора для синтеза LFP) в дисперсии ОУНТ. В результате углеродные нанотрубки оказываются инкапсулированы в структуру аморфного фосфата железа. Реализация предлагаемого подхода позволяет на 20 – 25 % повысить разрядную емкость (при высоких плотностях тока – 5 С и более) катодного материала LFP/ОУНТ в сравнении с аналогичным, не содержащим нанотрубок в составе. С практической точки зрения это позволит

не только значительно сократить время полного заряда аккумуляторов на основе LFP, но и увеличить его разрядную емкость.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–73–00246, <https://rscf.ru/project/22–73–00246/>).

Список используемых источников

1. Engendering High Energy Density LiFePO₄ Electrodes with Morphological and Compositional Tuning / A. V. Kubarkov, A. V. Babkin, O. A. Drozhzhin, K. J. Stevenson, E. V. Antipov, V. G. Sergeyev // *Nanomaterials*, 2023, Vol. 13, pp. 1771.

2. Single-, Double-, and Multi-Walled Carbon Nanotubes as Electrically Conductive Additives to Lithium-Ion Battery Cathodes / A. V. Babkin, A. V. Kubarkov, O. A. Drozhzhin, S. A. Urvanov, I. S. Filimonenkov, A. G. Tkachev, V. Z. Mordkovich, V. G. Sergeyev, E. V. Antipov // *Doklady Chemistry*, 2023, Vol. 508, pp. 1–9.

SYNTHESIS OF COMPOSITE CATHODE MATERIAL BASED ON LITHIUM IRON PHOSPHATE AND CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

A laboratory technique has been developed for synthesizing a composite material based on amorphous iron phosphate and single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). The resulting material was used for solid-state synthesis of lithium iron phosphate. By encapsulating SWCNTs within the iron phosphate structure (through co-precipitation processes), the specific energy of the cathode material is significantly increased, particularly at high current densities

Keywords: iron phosphate; single-walled carbon nanotubes; precipitation; lithium iron-phosphate; specific energy; discharge capacity

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

Бобылёва Зоя Владимировна*

к.х.н., н.с.,

МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Дрожжин Олег Андреевич

к.х.н., в.н.с.,

Химический факультета МГУ им. М.В.
Ломоносова,
Россия, г. Москва

Алексеева Анастасия Михайловна

к.х.н., с.н.с.,

Химический факультет МГУ им. М.В.
Ломоносова,
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, Researcher

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

Oleg Drozhzhin

PhD, Leading Researcher,

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow
State University,
Moscow, Russia

Anastasia Alekseeva

PhD, Senior Researcher,

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow
State University,
Moscow, Russia

Evgeny Antipov

DSc(Chem.), 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

Данная работа посвящена разупорядоченной форме углерода (в англоязычной литературе *hard carbon*), основным отличием которой является неспособность к графитизации под воздействием высоких температур. Неграфитизируемый углерод является одним из наиболее перспективных анодных материалов для металл–ионных аккумуляторов. Рассмотрены методы синтеза, электрохимические свойства и основные тренды в изучении углеродных материалов в энергетике. Показано, как стратегия синтеза влияет на электрохимические характеристики материала. Была предложена оригинальная модель, по которой осуществляется механизм накопления энергии в неграфитизируемом углероде.

Ключевые слова: натрий–ионные аккумуляторы; неграфитизируемый углерод.

Непрерывный рост энергопотребления обуславливает развитие технологий запасаения и хранения энергии, наиболее эффективными из которых являются электрохимические источники тока – аккумуляторы. На рынке портативной электроники и электротранспорта на данный момент доминирует технология литий–ионных аккумуляторов. Однако применение литий–ионных аккумуляторов для многих крупногабаритных приложений (стационарное хранение энергии, буферные системы электростанций, пассажирский электротранспорт и т.д.) осложняется высокой стоимостью лития и его неравномерным географическим распределением. Замена лития на его ближайший аналог из группы щелочных металлов – натрия является перспективной благодаря широкой распространенности натрия в земной коре и его низкой стоимости по сравнению с литием.

Неграфитизируемый углерод является одним из самых перспективных анодных материалов для натрий–ионных аккумуляторов и уже на данный момент используется в промышленных прототипах натрий–ионных аккумуляторов [1]. Данный материал демонстрирует высокие удельные емкости (больше 250 мАч г^{-1}), слабо меняющиеся при проведении многочисленных циклов заряда–разряда (циклировании) [2].

Однако, существует ряд проблем как практического, так и фундаментального характера, требующих дальнейшего изучения этого типа материалов и улучшения способов его производства. Так, неграфитизируемый углерод, как правило, отличается низкой кулоновской эффективностью первого цикла, что затрудняет его использование в полных ячейках и прототипах натрий–ионных аккумуляторов. Кроме этого, представления о механизме электрохимического взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом достаточно противоречивы, а исследование структурных характеристик материала ослож-

няется его неупорядоченностью. Существует несколько моделей, которые по-разному интерпретируют процессы, происходящие в ходе зарядно–разрядного циклирования неграфитизируемого углерода [3]. Выявление особенностей взаимодействия неграфитизируемого углерода и катионов различных щелочных металлов остается актуальной научной задачей.

Данная работа посвящена установлению взаимосвязи между условиями синтеза, составом, морфологией, микроструктурой и электрохимическими свойствами неграфитизируемого углеродного материала. В ходе доклада будут рассмотрены методы синтеза неграфитизируемого углерода из различных источников, а также применение неграфитизируемого углерода, как анодного материала для литий– и натрий–ионных аккумуляторов. Продемонстрированы способы улучшения кулоновской эффективности на первом зарядно–разрядном цикле.

Предложена оригинальная обобщенная модель электрохимических процессов, происходящих в неграфитизируемом углероде, как анодном материале натрий–ионного аккумулятора. Так, дефекты в графеноподобных слоях, межслоевое пространство и закрытые микропоры являются основными «позициями» для взаимодействия с ионами щелочных металлов. Рассмотрены электрохимические свойства лабораторных прототипов натрий–ионных аккумуляторов на основе неграфитизируемого углерода. Показано влияние различных параметров.

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

Список используемых источников

1. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization / D. Saurel,

B. Orayech, B. Xiao, D. Carriazo, X. Li, T. Rojo // *Advanced Energy Materials*, 2018, Vol. 8, no. 17, pp. 1703268.

2. 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, A. Manivannan, K. Gotoh, M. Fukunishi, M. Dahbi, S. Komaba // *Chemistry of Materials*, 2020, Vol. 32, no. 7, pp. 2961–2977.

3. Correlating local structure and sodium storage in hard carbon anodes: insights from pair distribution function analysis and solid-state NMR / J.M. Stratford, A.K. Kleppe, D.S. Keeble, P.A. Chater, S.S. Meysami, C.J. Wright, J. Barker, M.M. Titirici, P.K. Allan, C.P. Grey // *Journal of the American Chemical Society*, 2021, Vol. 143, no. 35, pp. 14274–14286.

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. In this work, hard carbon materials were synthesized from different carbohydrates 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.

КОМПОЗИТЫ ПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕР–МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Головахин Валерий *
младший научный сотрудник,
Новосибирский государственный
технический университет
Россия, г. Новосибирск

Литвинова Виолетта Ильинична
студент,
Новосибирский государственный
технический университет
Россия, г. Новосибирск

Баннов Александр Георгиевич
д.х.н., профессор,
Новосибирский государственный
технический университет
Россия, г. Новосибирск

*Участник:
E-mail: golovakhin-valera@mail.ru

Valeriy Golovakhin*
Junior– Researcher,
Novosibirsk State Technical University,
Novosibirsk, Russia

Violetta Litvinova
student,
Novosibirsk State Technical University,
Novosibirsk, Russia

Alexander Bannov
D.Sc.(Chem.), Full Professor,
Novosibirsk State Technical University,
Novosibirsk, Russia

*Participant:
E-mail golovakhin-valera@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Данная работа посвящена исследованию композитов на базе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и различных полимеров. Влияние времени обработки МУНТ полимерами на изменение элементного состава, дефектности и химии поверхности МУНТ исследовалось с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), комбинационного рассеивания света (КР), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Наибольшая удельная емкость МУНТ после их обработки составила 117 Ф/г (при 2 мВ/с в серно-кислом электролите) по сравнению с 0,3 Ф/г для необработанного образца.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; МУНТ; химическая функционализация; углеродные наноматериалы; полимеры.

Многостенные углеродные нанотрубки являются коммерческим материалом (Shenjen Co.) с диаметром нанотрубок от 10–20 нм. Для серии экспериментов был выбран трёхстадийный синтез, включающий использование следую-

щих реагентов: HNO_3 , SOCl_2 , полианилин (ПАНИ), поли(*n*-фенилендиамин) (п-ПФДА), смесь п-ПФДА и полиамида в соотношении 1:2 и 2:1 [1].

Этапы химической обработки представляли собой следующие химические превращения: окисление МУНТ концентрированной азотной кислотой с целью получения карбоксильных групп, обработки в тионилхлориде в качестве промежуточной стадии (получение хлорангидридных групп), обработка в азот-содержащем полимере как конечная стадия обработки [2]

Исследование изменения элементного состава проводили с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), изменение структурных характеристик исследовали с помощью комбинационного рассеяния света (КР). Удельная емкость материалов в сернокислом электролите исследовалась циклической вольтамперометрией. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. – Сводная таблица результатов исследований: EDX, КР–спектроскопия, циклическая вольтамперометрия.

Время обработки в реагенте	Полимер	Концентрация элементов		С:О, ат. %	$I(D)/I(G)$	$C_{уд}$, Ф/г при 2 мВ/сек
		С, ат. %	О, ат. %			
Исходный	–	99,9	–	–	1,04	0,3
HNO_3 (конц.) (6 ч)	–	97	3	33	0,95	18
3 ч	п-ПФДА	95,1	4,1	23,2	0,77	69
6 ч		94,3	5,4	17,5	0,81	71
3 ч	ПАНИ	94,7	4,9	19,3	0,70	78
6 ч		91,4	6,9	13,2	0,74	90
3 ч	п-ПФДА:полиамид (1:2)	90,4	9,4	9,6	0,76	96
6 ч		85,4	14,2	6,0	0,78	117
3 ч	п-ПФДА:полиамид (2:1)	93,7	5,8	16,2	0,72	87
6 ч		93,3	6,2	15,0	0,75	111

Исходя из данных, представленных в табл. 1, можно сделать вывод, что в зависимости от времени, затрачиваемого на обработку образца на последней стадии, меняется и величина степени функционализации. А именно: образцы, обработанные в полимере в течение 6 ч, имеют более высокие значения содержания кислорода, чем образцы, обработанные в течение 3 ч. Наибольшее значение содержания кислорода имеют образцы, обработанные в смеси п-ПФДА:полиамид (1:2) в течение 6 ч (O, ат. % 14,2, C:O, ат. 6,0).

Исходя из исследований спектров КР исходных образцов МУНТ, их величина $I(D)/I(G)$ составляет 1,04. Таким образом, сравнивая полученные модифицированные материалы с исходными МУНТ, можно сделать вывод, что при конечной стадии обработки дефектность трубок сравнительно уменьшается. Конечные же результаты КР-спектроскопии возможно объяснить образованием «полимерной оболочки» на поверхности углеродного нано-материала. В связи с изменением структуры поверхности образцов снижается и значение дефектности (рис. 1).

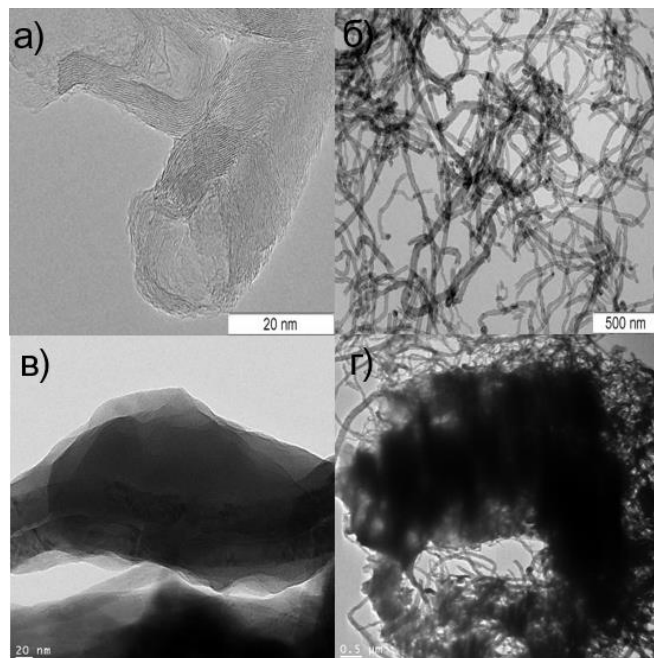


Рис. 1 – ПЭМ-снимки L-MWNT-1020: исходный образец (а, б) и образец, обработанный в п-ПФДА_6ч (в, г).

Использование трехстадийного синтеза приводит к улучшению уже имеющихся свойств углеродных наноматериалов. Наблюдается рост удельной емкости в несколько сотен раз, кроме того, структура материала благодаря полимерной оболочке становится менее дефектной, что также влияет на изменение свойств материала. В сравнении с [3] показано изменение удельной емкости при обработке в различных кислотах с различной концентрацией, но показатели емкости не превосходят полученных трехстадийным методом.

Список используемых источников

1. Синтез полианилина, полифенилендиамин, политолуидина и текстильных композиционных материалов на их основе / А.Р. Латыпова, М.В. Баранников // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2021. – Т. 64. – Вып. 10. – С. 105–112.
2. Органическая химия. Часть 2: учебное пособие / Т.А. Сарычева, Л.В. Тимощенко // Томск: Томский политехнический университет, 2004. – 116 с.
3. Chemically treated carbon nanofiber materials for supercapacitors / A. E. Brester, V. V. Golovakhin, O. N. Novgorodtseva, N. I. Lapekin, A. A. Shestakov, M. V. Popov, A. G. Bannov // Doklady Chemistry, 2021, Vol. 501, iss. 2, pp. 264–269.

CONDUCTIVE POLYMER – MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE COMPOSITES FOR FUNCTIONAL APPLICATIONS

ABSTRACT

This work investigates the treatment of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with different polymers. The effect of processing time on the change in elemental composition, defectivity and surface chemistry of MWCNTs was investigated using various analytical techniques such as energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Raman spectra and transmission electron microscopy (TEM). The highest specific capacitance of MWCNTs after treatment was 117 F g⁻¹ (at 2 mV/s) compared to 0.3 F/g for the untreated sample.

Keywords: carbon nanotubes; MWCNTs; functionalization; chemical functionalization; carbon nanomaterials; polymers.

НОВЫЕ ПОЛИМЕРМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ПММА И ГОЛЛАНДИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Байняшев Алексей Михайлович аспирант, СГТУ им. Гагарина Ю.А. Россия, г. Саратов	Alexei Bainashev postgraduate student, Saratov State Technical University n.a. Gagarin Y.A. Russia, Saratov
Горшков Николай Вячеславович к.т.н., доцент, СГТУ им. Гагарина Ю.А. Россия, г. Саратов	Nikolay Gorshkov PhD, Associate Professor, Saratov State Technical University n.a. Gagarin Y.A. Russia, Saratov
Гороховский Александр Владиленович д.х.н., профессор СГТУ им. Гагарина Ю.А. Россия, г. Саратов	Alexander Gorokhovsky D.Sc.(Chem.), Professor Professor, Saratov State Technical University n.a. Gagarin Y.A. Russia, Saratov
Гоффман Владимир Георгиевич д.х.н., доцент, СГТУ им. Гагарина Ю.А. Россия, г. Саратов E-mail: vgoff@rambler.ru	Vladimir Goffman D.Sc.(Chem.), Associate Professor, Saratov State Technical University n.a. Gagarin Y.A., Russia, Saratov E-mail: vgoff@rambler.ru

АННОТАЦИЯ

Получены и исследованы новые полимерматричные композиты на основе матрицы ПММА и голландитоподобных твердых растворов, допированных ионами переходных металлов для перспективного применения в качестве диэлектриков полимерпленочных конденсаторов.

Ключевые слова: ПММА; голландитоподобные твердые растворы; полимерматричные композиты.

Развитие микроэлектроники требует большое количество новых материалов, например, для пленочных конденсаторов, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью и низким тангенсом диэлектрических потерь. Пер-

спективным является применение полимерматричных композитов, сочетающих в себе хорошую технологичность, механическую прочность и гибкость с оптимальными электрофизическими параметрами.

Полиметилметакрилат (ПММА) – оптически прозрачный термопласт, обладающий низкой себестоимостью, хорошими изоляционными свойствами и хорошей адгезией к керамическим материалам, что облегчает создание композитов на его основе. Недостатком данного материала является низкая диэлектрическая проницаемость $\sim 3\text{--}5$ [1].

В данной работе был получен и исследован широкий спектр композитов на основе матрицы ПММА и различных голландитоподобных материалов, допированных переходными металлами с общей формулой $K_x(Ti,Me)_yO_{16}$, где Me – Co, Cr, Mn, Ni. Керамический наполнитель и сами композиты получались по методике, описанной в предыдущей работе [2].

Ниже представлены графики электрофизических свойств полученных КОМПОЗИТОВ.

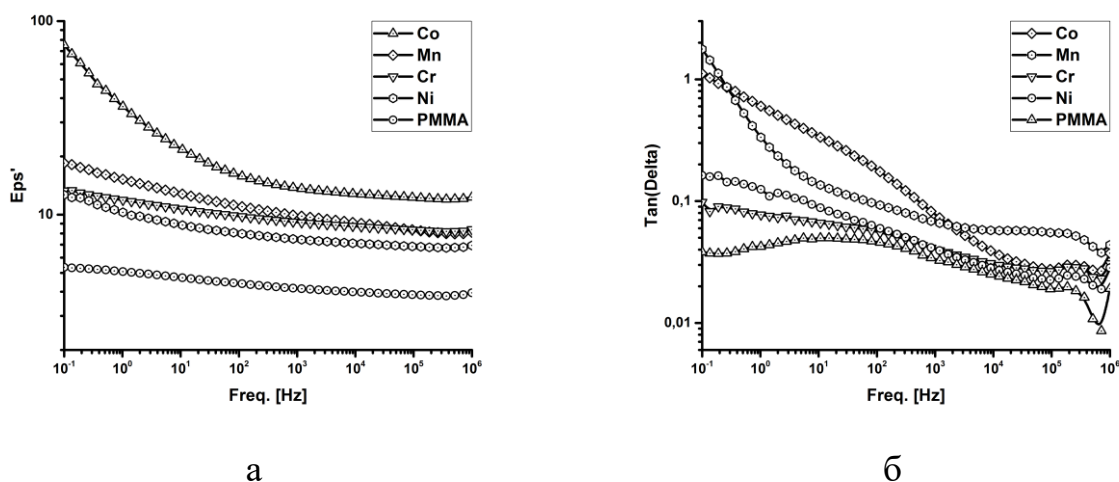


Рис. 1. Электрофизические свойства композитов ПММА/твердые растворы $K_x(Ti,Me)_yO_{16}$: а – диэлектрическая проницаемость; б – тангенс диэлектрических потерь. Композиты, полученные в работе, имеют значение диэлектрической проницаемости $\sim 10\text{--}30$ на частоте 1 кГц и тангенс диэлектрических потерь $0,03\text{--}0,07$.

Основным результатом проведенной работы являются композиты, имеющие диэлектрическую проницаемость больше, чем у подобных композитов на основе традиционного наполнителя – титаната бария ($\epsilon' \sim 10$, $\tan \delta \sim 0,06$) [3]. Кроме того при использовании голландитов, допированных марганцем и никелем, тангенс потерь сравним или даже меньше, чем у композитов на основе Ba-TiO₃. Подобные композиты могут быть перспективными материалами в качестве диэлектрика в пленочных конденсаторах.

Список используемых источников

1. Zinc oxide nanoparticle–polymeric thin films for dynamic strain sensing / K.J. Loh, D. Chang // *Journal of Materials Science*, 2011, Vol.46(1), pp. 228–237.
2. Dielectric properties of PMMA/KCTO (H) composites for electronics components / M. Vikulova, A. Tsyganov, A. Bainyashev, D. Artyukhov, A. Gorokhovskiy, D. Muratov, N. Gorshkov // *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, Vol. 138, no. 40, 51168.
3. Dielectric characteristics of polymer–ceramic–metal composites for the application of embedded passive devices / E.S. Lim, J.C. Lee, J.J. Kim, E.T. Park, Y.K. Chung, H.Y. Lee // *Integrated Ferroelectrics*, 2005, Vol. 74, pp. 53–60.

NEW POLYMER–MATRIX COMPOSITES BASED ON PMMA MATRIX AND HOLLANDITE–LIKE SOLID SOLUTIONS DOPED WITH TRANSITION METAL IONS.

ABSTRACT

New polymer–matrix composites based on PMMA matrix and Hollandite–like solid solutions doped with transition metal ions for promising applications as dielectrics in polymer–film capacitors have been prepared and investigated.

Keywords: PMMA; hollandite–like solid solutions; polymer matrix composites.

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ–ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Лакиенко Григорий Павлович*

Аспирант,

*Сколковский институт науки и технологий,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва*

Бобылёва Зоя Владимировна

*к.х.н., научный сотрудник,
научный руководитель*

*МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва*

Дрожжин Олег Андреевич

*к.х.н., ведущий научный сотрудник,
заведующий лабораторией,
МГУ им. М.В. Ломоносова,*

Антипов Евгений Викторович

*д.х.н., профессор, чл.–корр. РАН,
МГУ им. М.В. Ломоносова, Сколковский ин-
ститут науки и технологий
Россия, г. Москва*

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: grigorylakienko@gmail.com

Grigorii Lakienko*

PhD student,

*Skolkovo Institute of Science and Technology,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Zoya Bobyleva

*PhD, Researcher,
Research Supervisor,*

*Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Oleg Drozhzhin

*PhD, Leading Researcher,
Head of the laboratory*

*Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia*

Evgeniy Antipov

*DSc(Chem.), Full Professor, Corresponding
Member of the Russian Academy of Sciences
Research Supervisor,*

*Lomonosov Moscow State University, Skolkovo
Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: grigorylakienko@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения неграфитизируемого углерода из глюкозы с помощью гидротермальной карбонизации. Данный материал демонстрирует высокие характеристики как анодный материал для натрий–ионных аккумуляторов. Суть метода заключается в высокотемпературном отжиге с предварительной карбонизацией в автоклаве.

Ключевые слова: неграфитизируемый углерод; твёрдый углерод; натрий–ионные аккумуляторы; гидротермальный синтез; глюкоза.

Потребность в системах накопления энергии растёт с каждым годом, в роли таких систем могут использоваться натрий–ионные аккумуляторы (НИА),

которые являются перспективной альтернативой литий–ионным аккумуляторам (ЛИА). Ключевая проблема при коммерциализации технологии состоит в поиске электродных материалов с удовлетворительными электрохимическими характеристиками. Графит, применяющийся как анодный материал в литий–ионных аккумуляторах, не подходит для НИА. Ионы натрия практически не интеркалируются в межслоевое пространство графита. Для анодов НИА используют материалы на основе неграфитизируемого “твердого” углерода (hard carbon), в структуре которого присутствуют разупорядоченные графеноподобные слои [1].

Одним из способов получения неграфитизируемого углерода является гидротермальная карбонизация с последующим высокотемпературным отжигом. Она позволяет получать частицы размера ~ 1 мкм, а полученный материал отличается низкой удельной площадью поверхности (~ 1 м²), что должно положительно сказаться на электрохимических характеристиках материала. Также одной из особенностей является возможность варьирования параметров синтеза в широком диапазоне. Но как эти параметры гидротермального синтеза могут повлиять на электрохимические характеристики неграфитизируемого углерода, остается открытым вопросом. Целью данной работы является разработка синтетических подходов на основе гидротермальной карбонизации для получения неграфитизируемого углерода с улучшенными электрохимическими характеристиками.

В качестве источника углерода была выбрана глюкоза. Для достижения поставленной цели исследовали, как параметры гидротермальной карбонизации могут повлиять на свойства неграфитизируемого углерода. Для этого варьировали концентрацию раствора глюкозы, температуру и продолжительность гидротермальной карбонизации. Второй стадией синтеза был высокотемпературный отжиг в атмосфере аргона при 1300 °С. Полученные образцы анализировали с помощью различных методов: ИК спектроскопии, элементного CHNOS–

анализа, низкотемпературной адсорбции азота, растровой электронной спектроскопии и гальваностатического циклирования.

Показано, что наилучшего результата, а именно кулоновской эффективности на первом цикле больше 90 % и разрядной емкости в диапазоне 280 – 320 мАч/г удалось добиться при температуре > 200 °С, продолжительности > 3 часов и высокой концентрации глюкозы (2,6 М) во время гидротермальной карбонизации. Прототипы НИА на основе неграфитизируемого углерода и катодных материалов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ демонстрируют хорошие электрохимические характеристики: кулоновскую эффективность на первом цикле около 80 % и разрядную емкость около 100 мАч/г, а также стабильную циклируемость (сохранение емкости 90 % за 100 циклов).

Таким образом, наибольшее влияние на электрохимические свойства и морфологию неграфитизируемого углерода оказывает исходная концентрация раствора глюкозы. Более высокая концентрация позволяет уменьшить площадь поверхности материала, увеличить насыпную плотность и кулоновскую эффективность на первом цикле. Оптимальными условиями для синтеза неграфитизируемого углерода является поддержание температуры 200 °С в течение 3 часов. Полученные образцы неграфитизируемого углерода обладают подходящими характеристиками для успешного применения в натрий-ионных аккумуляторах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №17-73-30006-Р).

Список используемых источников

1. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization / D. Saurel, B. Orayech, B. Xiao, D. Carriazo, X. Li, T. Rojo // *Advanced Energy Materials*, 2018, Vol. 8, no. 17, pp. 1703268.

THE SYNTHESIS OF HARD CARBON ANODE MATERIAL FOR SODIUM-ION BATTERIES VIA HYDROTHERMAL CARBONIZATION

ABSTRACT

A technique for obtaining non-graphitizable carbon from glucose using hydrothermal carbonization has been developed. This material demonstrates high performance as an anode material for sodium-ion batteries. The essence of the method is high temperature annealing with preliminary carbonization in an autoclave.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОЭМИССИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТОДОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шешин Евгений Павлович*

*д.ф.–м.н., профессор,
МФТИ (НИУ),
Россия, г. Москва*

Таикин Андрей Юрьевич,

*аспирант,
МФТИ (НИУ),
Россия, г. Москва*

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: sheshin@mail.mipt.ru

Evgeny Sheshin*

*DSc(Phys.–Math.), Full Professor
MIPT (NRU)*

Moscow, Russia

Andrey Taikin

PhD student

MIPT (NRU)

Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: sheshin@mail.mipt.ru

АННОТАЦИЯ

Для волокон из углеродных нанотрубок, полиакрилонитрильных волокон, пиролитического графита и мелкозернистого плотного графита изучались эмиссионные характеристики. Была проведена тренировка катодов из углеродных материалов и сняты вольтамперные характеристики. Был сделан вывод о целесообразности использования каждого углеродного материала в качестве катода для миниатюрных источников ламп.

Ключевые слова: автоэмиссионные характеристики; углеродные материалы; автоэмиссионный катод.

С каждым годом растет потребность в источниках света для разных применений. Параметры световой среды регулируются нормативными документами. Все источники света должны пройти обязательную сертификацию. С 2021 года действует технический регламент о требованиях к энергетической эффективности энергопотребляющих устройств, в котором, в частности, описаны обязательные требования по светоотдаче, энергоэффективности, индексу цветопередачи и ряду других технических параметров. При разработке источников света и их комплектующих необходимо учитывать данную нормативно–правовую документацию.

В связи с данными тенденциями все больше внимания привлекают источники света с автоэмиссией. Плюсы автоэмиссионных катодов по сравнению с другими источниками свободных электронов в контексте применения в осветительных лампах заключаются в следующих достоинствах: отсутствие в конструкции греющихся частей, высокая плотность тока эмиссии, устойчивость при изменении внешних температурных условий, фактически отсутствие отклика к воздействию радиации, экспоненциально высокая крутизна вольтамперных характеристик такого прибора, что позволяет получать высокую светотдачу. Все это является важными достоинствами при использовании в различных вакуумных приборах.

Для того, чтобы эффективно решить эту задачу, задумано производить катоды с такой эмитирующей поверхностью, которая по своей специфике обладает большим числом эмиссионных центров. Естественно, что в таких автокатадах автоэмиссионный ток каждого отдельного эмиссионного центра будет отличаться и будет пространственно неоднороден, но в процессе работы катода в совокупности поле катода будет практически однородно. Например, в некоторых углеродных материалах микровыступы, являющиеся сами по себе эмиттерами в многоэмиттерной системе, даже при различиях друг от друга в совокупности создают в целом равномерное эмиссионное поле для всего катода. Именно это совокупное поле позволяет использовать катоды в приборах самого различного назначения: в приборах СВЧ электроники, в дисплеях, в ультрафиолетовых лампах, в рентгеновских трубках.

К настоящему дню остается актуальным поиск оптимальных материалов для таких многоэмиттерных катодов. Хочется подчеркнуть, что ряд материалов уже показали свою особенную эффективность и пригодность для использования в режиме автоэмиссии. В частности, это высокотехнологичные углеродные материалы.

Данные материалы имеют большие коэффициенты усиления поля благодаря строению эмитирующих центров. Кроме того, данные четыре материала обладают большим потенциалом в области применения взрывной эмиссии. Это

происходит за счет фазового перехода на поверхности материала, которая вызывает мощный всплеск потока электронов и создает высокую плотность тока эмиссии.

Работа по исследованию характеристик автоэмиссионных катодов проводилась на малогабаритном вакуумном стенде, особенностью которого является наличие программируемой системы управления. В конструкционную схему данного стенда также входят высоковольтные источники питания и цифровые осциллографы. Вакуумные камеры в стенде имеют возможность откачки вплоть до давления 10^{-7} Торр.

В данной работе были выбраны образцы углеродных материалов, наиболее перспективные для изготовления автокатодов: мелкозернистый плотный графит, пиролитический графит, полиакрилонитрильные волокна, углеродные нанотрубки.

Эмиссионные свойства материалов определялись вольтамперными характеристиками вакуумных диодов с катодом из соответствующего материала при различных межэлектродных расстояниях. ВАХ измерялись по нарастающему фронту напряжения на аноде с помощью осциллографа. Каждое измерение занимало 2,5 секунды с временным разрешением 1 миллисекунда. После каждого измерения максимальное для данного измерения напряжение поддерживалось на протяжении 10 – 15 минут.

По результатам исследования наибольшую перспективность показали нанотрубки, которые сильно выделяются среди других углеродных материалов. Уникальная форма нанотрубок, когда длина значительно превышает диаметр, позволяет потенциально получать очень высокие значения автоэмиссионного тока. А благодаря тому, что вершины нанотрубок имеют крайне малый радиус закругления, электрическое поле на них дополнительно усиливается, и, как следствие, можно получить ток автоэмиссии с нанотрубок при низких напряжениях. Это является существенным достоинством, так как снижает напряжение включения катода и время готовности к работе [1, 2].

Дополнительно нужно отметить, что структуры из углеродных нанотрубок деградируют, как и из других углеродных материалов, поэтому предложено работать именно с бандлами, большими пучками нанотрубок, чтобы нивелировать выход из строя отдельных трубок и увеличить время до деградации [3, 4].

Список используемых источников

1. Structural improvement of carbon fibers prepared from benzene / M. Endo, T. Koyama, Y. Hishiyama // Japanese Journal of Applied Physics, 1976, Vol. 15, no. 11, pp. 2073.
2. Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters / Y. Saito, S. Uemura, K. Hamaguchi // Japanese Journal of Applied Physics, 1998, no. 37, pp. L346–L348.
3. Field emission characteristics of nanostructured thin film carbon materials / A.N. Obraztsov, A.P. Volkov, A.A. Zakhidov, D.A. Lyashenko, Yu.V. Petrushenko, O.P. Satanovskaya // Applied Surface Science, Vol. 215, 2003, pp. 214–221.
4. Optimization of carbon nanotube cathode for a fluorescent lamp / J.X. Huang, S.Z. Deng, J.C. She, N.S. Xu // Proceedings of the IVNC'2005, pp. 284.

STUDYING OF FIELD–EMISSION CHARACTERISTICS OF CATHODES FROM CARBON MATERIALS

ABSTRACT

Emission characteristics were studied for carbon nanotube fibers, polyacrylonitrile fibers, pyrolytic graphite, and fine–grained dense graphite. The cathodes made of carbon materials were trained and the current–voltage characteristics were taken. It was concluded that it is expedient to use each carbon material as a cathode for miniature lamp sources.

Keywords: field–emission characteristics; carbon materials; field–emission cathode.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ НАТРИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ НАТРИЙ–ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Муравьев Денис Вадимович*

студент,

Факультет наук о материалах,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

г. Москва, Россия

Дрожжин Олег Андреевич

в.н.с., к.х.н., заведующий лабораторией,

Химический факультет,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

г. Москва, Россия

Бобылёва Зоя Владимировна

н.с., к.х.н., научный руководитель,

Химический факультет,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

г. Москва, Россия

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: denis2mur@gmail.com

Denis Muravev*

Student,

Faculty of Materials Science,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Oleg Drozhzhin

PhD, Leading Researcher,

Head of the Laboratory,

Faculty of Chemistry,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Zoya Bobyleva

PhD, Researcher, Research Supervisor,

Faculty of Chemistry,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: denis2mur@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Изучены механизмы электрохимического осаждения металлического натрия на поверхности различных углеродных материалов: сажи, графита, «твёрдого» углерода в электрохимических ячейках при различных условиях. Получены электроды, применимые для anode–less натрий–ионных аккумуляторов с большей ёмкостью и удельной энергией.

Ключевые слова: «твёрдый» углерод; натриевые дендриты; anode–less система; натрий–ионный аккумулятор.

В настоящее время активно развиваются технологии натрий–ионных аккумуляторов (НИА). Такие аккумуляторы могут стать перспективной альтернативой повсеместно использующимся литий–ионным аккумуляторам (ЛИА) благодаря низкой себестоимости, что обусловлено широкой распространённостью натрия в природе. В качестве анодного материала в ЛИА используется графит, однако в НИА его использование ограничено, так как интеркаляция

ионов натрия в структуру графита термодинамически не выгодна, что приводит к низким значениям удельной ёмкости. Заменить привычный графит можно «твёрдым» или неграфитизируемым углеродом (англ. hard carbon). «Твёрдый» углерод – разновидность разупорядоченного углерода, в структуре которого присутствуют изогнутые графеноподобные слои, на стыке которых находятся закрытые микропоры. Такой материал отличается высокой ёмкостью (выше 250 мАч/г), высокой кулоновской эффективностью, простотой синтеза и возможностью использования доступных прекурсоров [1].

Однако, существенной проблемой при использовании неграфитизируемого углерода остаётся преждевременное и неравномерное осаждение натрия в виде натриевых дендритов, что приводит к замыканию и гибели ячейки. Образование дендритов представляет серьёзную угрозу безопасности эксплуатации НИА и ограничивает их коммерческое применение. В различных исследованиях было показано, что состав электролита, морфология «твёрдого» углерода, а также тип используемых сепараторов влияют на стабильность межфазного слоя, образование дендритов и осаждение натрия [2]. Варьирование данных параметров может позволить предотвратить рост дендритов или сделать осаждение равномерным и обратимым. С другой стороны, увеличение обратимости осаждения натрия является важным шагом для перехода к так называемой anode-less или anode-free системе, где ёмкость увеличивается в несколько раз за счёт обратимого осаждения щелочного металла на поверхности (рис. 1). Такая система отличается меньшей массой анодного материала в аккумуляторе, что даёт большой энергетический выигрыш [3].

В настоящей работе изучается процесс осаждения натрия на различных углеродных материалах, таких как сажа, графит, а также «твёрдый» углерод различной морфологии с использованием разных электролитов и сепараторов, при варьировании режимов циклирования. Электрохимические свойства были исследованы с помощью гальваностатического зарядно-разрядного циклирования, а также спектроскопии импеданса для описания образуемого интерфейса (межфазного слоя и слоя металлического натрия) в 2-х и 3-х электродных

ячейках. Морфологию образовавшегося интерфейса на электроде изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Тепловой эффект реакции разложения анодного материала оценивали по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Показано, что добавление фторэтиленкарбоната (FEC) в электролит (1M NaPF₆ EC:DEC 1:1) способствует обратимому осаждению/растворению натрия на «твёрдом» углероде и уменьшению роста дендритов натрия (рис. 2). Также были исследованы и электролиты на основе простых эфиров (моно-, ди-, три- и тетраглимы) в системе с осаждением.

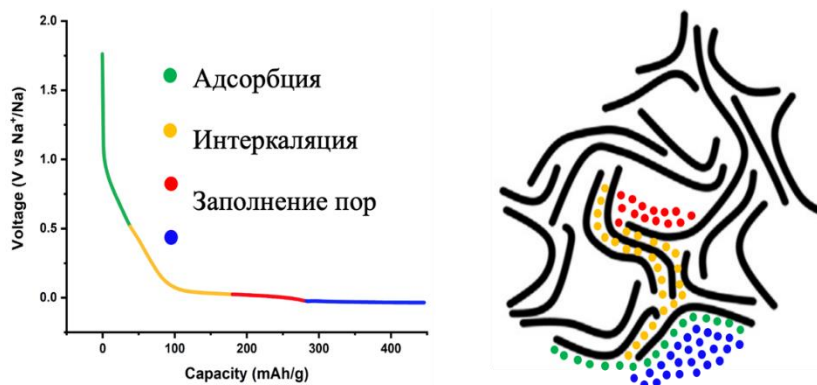


Рис. 1. Микроструктура и механизм запасания ионов Na в «твёрдом» углероде.

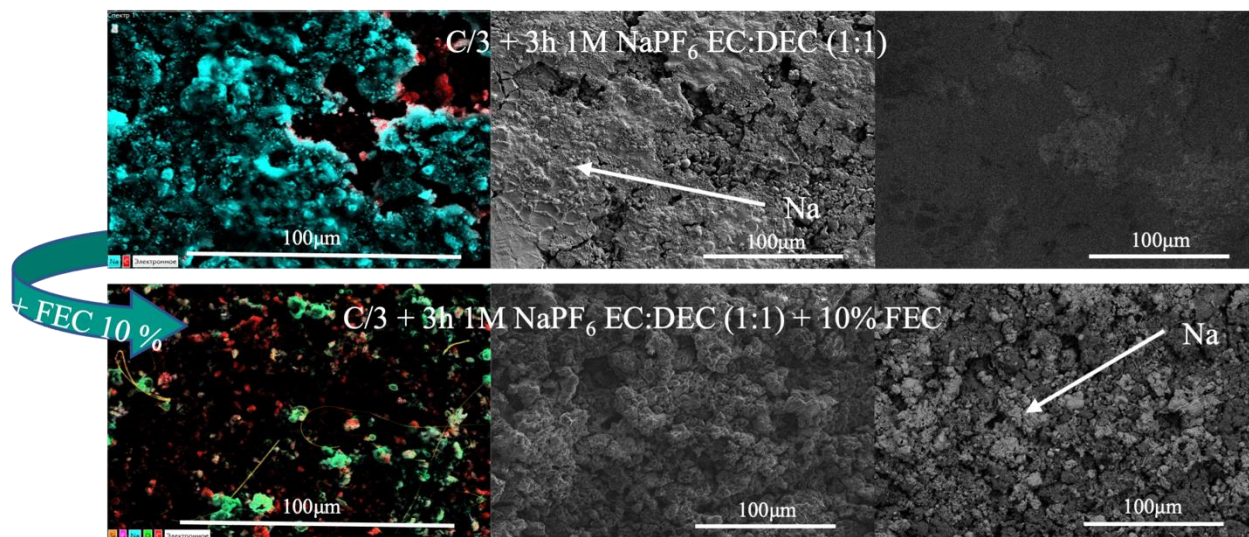


Рис. 2. Изображения РЭМ и РСМА электродов после 10 циклов заряда-разряда.

Были получены композитные анодные материалы C–Ag путём осаждения коллоидных частиц серебра или напыления слоя серебра на поверхность электродов. Показано, что наличие наночастиц серебра на поверхности «твёрдого» углерода способствует более гомогенному осаждению натрия, так как наночастицы выступают в качестве центров зародышеобразования, что ведёт к улучшению электрохимических параметров и стабильности циклирования. Наилучшие электрохимические свойства были достигнуты на образцах со сферическими частицами «твёрдого» углерода порядка 100 нм. Наибольшая разрядная ёмкость достигала 550 мАч/г против 300 мАч/г в системе без осаждения, а кулоновская эффективность первого цикла составляла 85 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17–73–30006.

Список используемых источников

1. Hard carbons for sodium–ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry / X. Dou et al. // *Materials Today*, 2019, Vol. 23, pp. 87–104.
2. Comparative study of fluoroethylene carbonate and succinic anhydride as electrolyte additive for hard carbon anodes of Na–ion batteries / D. H. Kim, B. Kang, H. Lee // *J Power Sources*, 2019, Vol. 423, pp. 137–143.
3. Homogenous metallic deposition regulated by defect–rich skeletons for sodium metal batteries / Z. Xu et al. // *Energy Environ Sci*, 2021, Vol. 14, no. 12, pp. 6381–6393.

RESEARCH OF SODIUM DEPOSITION ON CARBON ANODE MATERIALS FOR SODIUM–ION BATTERIES

ABSTRACT

The mechanisms of electrochemical deposition of metallic sodium on the surface of various carbon materials: carbon black, graphite, hard carbon in electrochemical cells under different conditions were studied. Electrodes applicable for anode–less sodium–ion batteries with higher capacity and energy density were designed.

Keywords: hard carbon; sodium dendrites; anode–less; sodium–ion battery.

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НА–ИОННЫХ БАТАРЕЙ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Насрауи Марием*

к.т.н., н.с.,

Химический факультет МГУ имени М.В.

Ломоносова,

Россия, г. Москва

ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСЧУМ,

Россия, г. Москва

Урванов Сергей Алексеевич

к.х.н., с.н.с.,

ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСЧУМ,

Россия, г. Москва

Филимоненков Иван Сергеевич

к.х.н., с.н.с.,

ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСЧУМ,

Россия, г. Москва

Мордкович Владимир Зальманович

д.х.н., заместитель директора

по научной работе,

ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСЧУМ,

Россия, г. Москва

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail: dr.nasraoui@gmail.com

Mariem Nasraoui*

PhD, Researcher,

Faculty of Chemistry, Moscow State Univer-

sity,

Moscow, Russia

SSC RF FSBI TISNCM,

Moscow, Russia

Sergei Urvanov

PhD, Senior Researcher,

SSC RF FSBI TISNCM,

Moscow, Russia

Ivan Filimonenkov

PhD, Senior Researcher,

SSC RF FSBI TISNCM,

Moscow, Russia

Vladimir Mordkovich

DSc(Chem.), Deputy Director

for Scientific Work,

SSC RF FSBI TISNCM,

Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: dr.nasraoui@gmail.com

АННОТАЦИЯ

На фоне стремительного развития энергетических технологий и растущей потребности в устойчивых источниках энергии, аккумуляторные технологии занимают важное место в современных исследованиях. Na–ионные аккумуляторы привлекают внимание благодаря доступности и более низкой стоимости натрия по сравнению с литием. В настоящей работе изготовлены и исследованы различные углеродные материалы для анодов Na–ионных аккумуляторов на основе неграфитируемого углеродного материала ФФ11: фенолформальдегидной смолы с разными условиями синтеза.

Ключевые слова: неграфитируемый углерод; анодный материал; натрий–ионный аккумулятор; фенолформальдегидная смола; емкость; кулоновская эффективность

Li-ионные аккумуляторы играют важную роль, обеспечивая хранение и поставку электроэнергии для мобильных устройств, транспорта и стационарных систем, однако запасы лития ограничены. Поиск более доступных альтернатив стал актуальной задачей, и натрий-ионные аккумуляторы – перспективное решение [1 – 4].

В данном исследовании осуществлен синтез различных неграфитируемых углеродных материалов на основе фенолформальдегидных смол. Эти материалы представляют собой многообещающий класс анодных материалов благодаря емкости и структурной стабильности.

В качестве исходного прекурсора была синтезирована фенолформальдегидная смола с соотношением фенола и формальдегида 1:1 в присутствии основного катализатора – аммиака, при стандартных условиях. Карбонизированный материал на ее основе обозначен здесь как ФФ11.

Путем изменения условий синтеза (температура и скорость карбонизации, время выдержки) или использования добавок можно получать анодные материалы с разной морфологией и структурой. Таким образом, при температурах 1000, 1100, 1200 и 1400 °С на основе прекурсора ФФ11 были изготовлены 4 образца.

Для оценки полученных материалов проводилась комплексная характеристика. Образцы были подвергнуты анализу с использованием методов, таких как просвечивающая (ТЕМ) и сканирующая электронная микроскопии (SEM), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) и порометрия (низкотемпературная сорбция азота) (табл. 1).

Таблица 1. Данные порометрии для серии температура.

№	Наименование образца	Удельная площадь поверхности по БЭТ, м ² /г
1	ФФ11_1000Т	215
2	ФФ11_1100Т	131
3	ФФ11_1200Т	36.2
4	ФФ11_1400Т	39.7

На рис. 1 представлено ТЕМ изображение ФФ11 при температуре карбонизации 1100 °С (ФФ11 _1100Т)

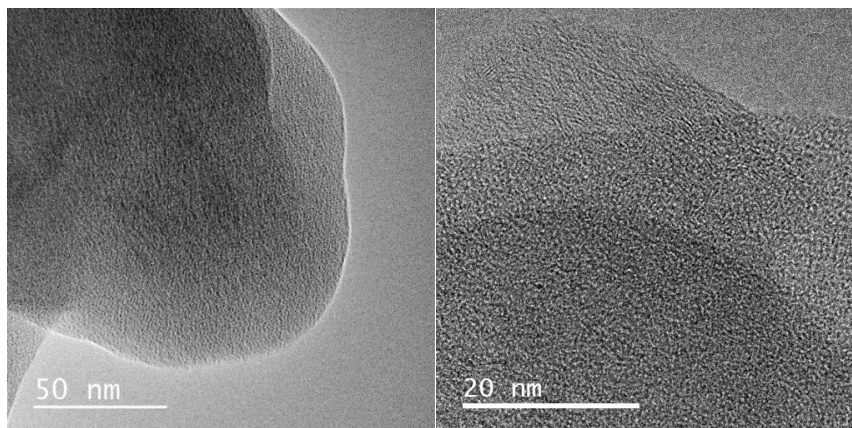


Рис. 1. Образец ФФ11 _1100Т

На рис. 2 приведена часть спектров образца ФФ11 _1100Т. В табл. 2 приведено соотношение пиков *G* и *D*-мод.

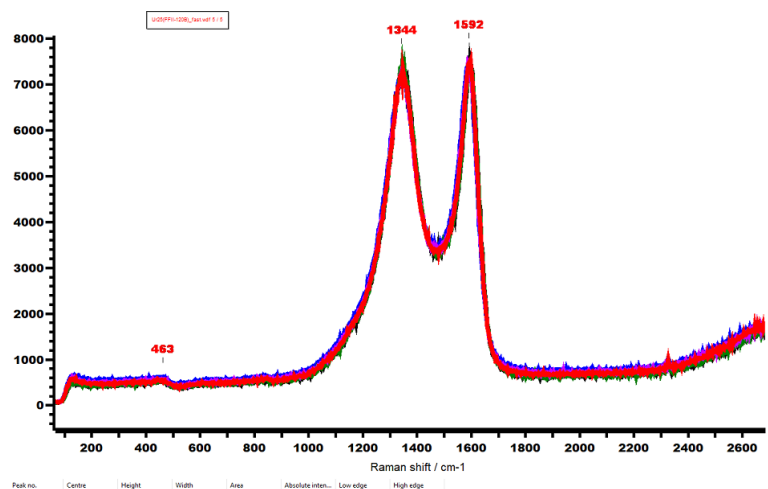


Рис. 2. Образец ФФ11 _1100Т. Величина Рамановского сдвига в см⁻¹.

Электрохимические измерения проводили в гальваностатическом режиме (не менее 10 зарядо-разрядных циклов) с одинаковой плотностью тока 25 мА/г в пределах от 2 В до 2 мВ отн. Na/Na⁺ с выдержкой 5 ч при достижении 2 мВ.

Таблица 2. Соотношение интенсивностей колебательных мод по спектрам комбинационного рассеяния

№	Наименование образца	Соотношение интенсивности пиков G/D -мод
1.	ФФ11_1100Т	1,18
2.	ФФ11_1000Т	1,18
3.	ФФ11_1200Т	0,97
4.	ФФ11_1400Т	0,98

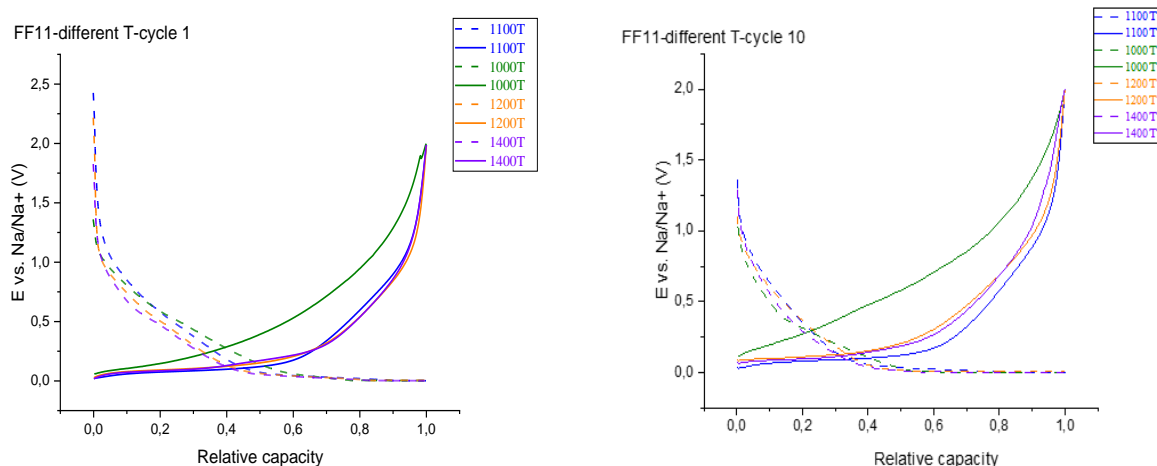


Рис. 3. Результаты измерения емкостных характеристик анодных материалов ФФс разной температуры синтеза на первом и десятом циклах.

По результатам кулоновской эффективности лучшим материалом является материал, синтезированный при температуре 1100 °С. 1000 °С недостаточно для карбонизации нашего материала ФФ11, чем и объясняются плохие результаты, а при температурах 1200 и 1400 °С, не наблюдается существенного улучшения электрохимических характеристик (рис. 3).

Данное исследование представляет первый шаг в изучении потенциала неграфитируемых углеродных материалов на основе фенолформальдегидных смол для натрий-ионных аккумуляторов. Полученные данные о синтезе, структуре и электрохимических свойствах этих материалов представляют собой важный вклад в область разработки более доступных и устойчивых энергетиче-

ских хранилищ. Разрядная емкость достигает 220 – 300 мАч/г и кулоновская эффективность сохраняется на уровне 68 – 78,5 % на первом цикле.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на оптимизацию синтеза и более подробное исследование электрохимических характеристик, а также на практическое применение этих материалов в натрий-ионных аккумуляторах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 17-73-30006.

Список используемых источников

1. Na-ion versus Li-ion batteries: complementarity rather than competitiveness/ Tarascon, Jean-Marie // Joule, 2020, no. 4, pp. 1616–1620.
2. Prospects in anode materials for sodium ion batteries – A review / T. Perveen, M. Siddiq, N. Shahzad, R. Ihsan, A. Ahmad, M.I. Shahzad // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, Vol. 119, pp. 109549.
3. Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond/ F. Xie, Z. Xu, Z. Guo, M.M. Titirici // Progress in Energy, 2020, Vol. 2.
4. Hard carbons derived from green phenolic resins for Na-ion batteries / A. Beda, P.-L. Taberna, P. Simon, C.M. Ghimbeu // Carbon, 2018, Vol. 139, pp. 248–257.

ANODE MATERIALS FOR NA-ION BATTERIES BASED ON PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS

ABSTRACT

With the rapid development of energy technologies and the growing need for sustainable energy sources, battery technology has an important place in modern research.

Na-ion batteries are attracting attention due to the availability and lower cost of sodium compared to lithium. In this work, various carbon materials for the anodes of Na-ion batteries based on non-graphitizable hard carbon material FF11: phenol-formaldehyde resin with different synthesis conditions were prepared and studied.

Keywords: Hard carbon, anode material; sodium-ion battery; phenol-formaldehyde resin; capacitance; Coulombic efficiency.

КОМПОЗИТЫ Fe₂O₃/C: СИНТЕЗ И ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Осипов Николай Игоревич*

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет,
Россия, г. Москва

Иванов Антон Сергеевич

к.х.н., с.н.с.,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет,
Россия, г. Москва

Савилов Сергей Вячеславович

д.х.н., доцент, в.н.с.,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет,
Россия, г. Москва

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

Nikolay Osipov*

Lomonosov Moscow State University,
Faculty of Chemistry,
Moscow, Russia

Anton Ivanov

PhD, Senior Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Faculty of Chemistry,
Moscow, Russia

Sergey Savilov

DSc(Chem.), Associate Professor,
Lead Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Faculty of Chemistry,
Moscow, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Методом гидротермальной обработки получена и исследована серия композитных материалов на основе α -Fe₂O₃ и активированного угля для использования в суперконденсаторах. Исследовано влияние условий гидротермальной обработки на емкостные характеристики полученных материалов, их морфологию и стабильность.

Ключевые слова: суперконденсатор; оксид железа; гидротермальный синтез.

Растущую потребность в компактных, мобильных и дешевых источниках энергии все сложнее удовлетворить уже ставшими общепринятыми литий-ионными аккумуляторами, в первую очередь ввиду истощения доступных для добычи запасов лития в природе. Сложившаяся ситуация побуждает научное сообщество сосредоточиться на разработке альтернативных устройств хранения энергии, например суперконденсаторов. В качестве материалов для электродов

суперконденсаторов активно исследуются оксиды переходных металлов, обладающие высокой теоретической емкостью и низкой стоимостью производства.

В данной работе рассмотрены способы получения материалов для суперконденсаторов на основе оксида железа (III). Оксид железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает высокой теоретической удельной емкостью (порядка 1000 Ф/г [1]), однако обладает одним серьезным недостатком – низкой электропроводностью ($\sim 10^{-14}$ См/см [2]). Создание композитных материалов с электропроводящими добавками, в частности углеродными наноструктурами, позволяет нивелировать эту проблему. В качестве углеродной добавки в полученных материалах использовали активированный уголь.

Композитные материалы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ получали двумя способами: гидротермальной обработкой навески оксида железа и активированного угля, и путем синтеза оксида железа непосредственно в автоклаве в присутствии активированного угля. Массовое соотношение оксида железа и активированного угля в каждом синтезе составило 3:1. При обработке варьировались температура обработки (от 100 до 200 °С с шагом 20 °С) и ее продолжительность (4 – 24 часа). Синтез оксида железа проводился при температуре 200 °С в течение 24 часов в двух растворителях: в изопропанолe и в воде (образец $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}(\text{B})$). Полученные образцы охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). Их удельная площадь поверхности оценена с помощью низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ. Согласно РФА, во всех полученных образцах оксид железа присутствовал в виде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Электрохимические испытания полученных образцов проводили в нейтральном (1М Na_2SO_4) и основном (3М KOH) электролитах в окне потенциалов $-1.2 - 0$ В. Стабильность и удельная емкость полученных материалов изучалась методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда.

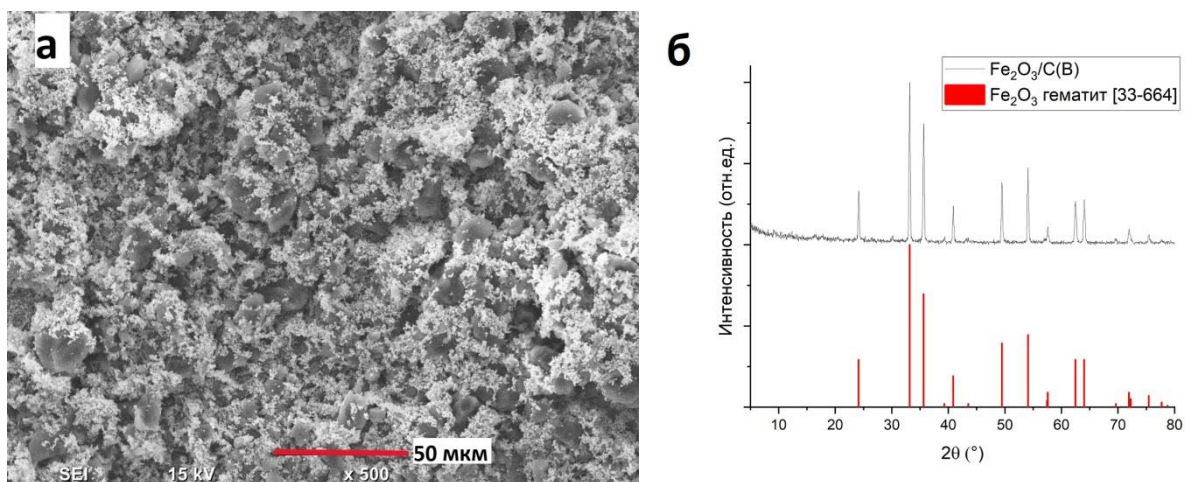


Рис. 1. Снимок СЭМ (а) и дифрактограмма образца $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ (б).

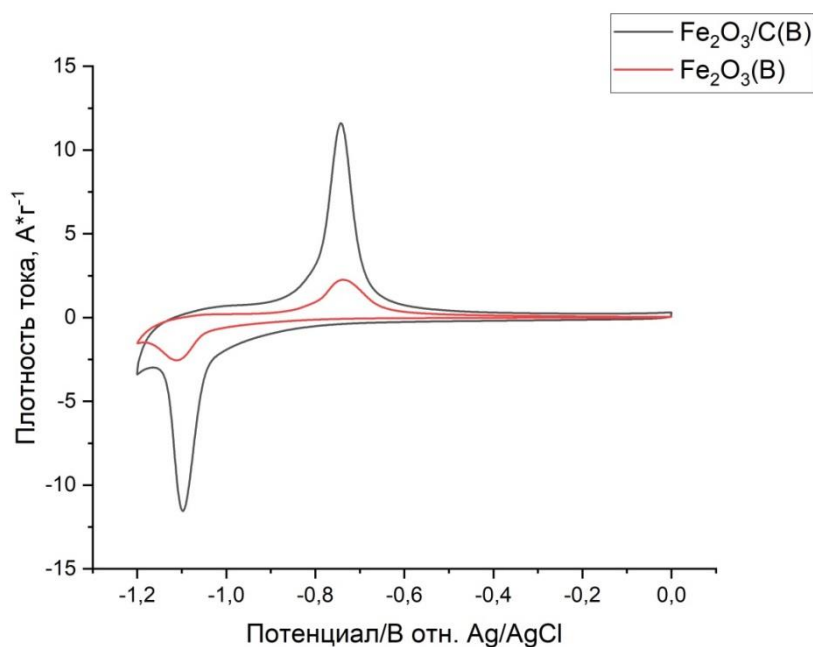


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма образцов с добавкой активированного угля $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}(\text{B})$ и без нее $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{B})$ в 3М КОН при скорости сканирования 5 мВс^{-1} .

Основным результатом работы стало получение материала с высокой удельной емкостью. Среди изученных материалов наилучшим образом себя проявил образец $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}(\text{B})$: в основном электролите при скорости сканирования 5 мВ/с удельная емкость составила $\sim 230 \text{ Ф/г}$. Добавка активированного уг-

ля не только увеличила удельную емкость полученных образцов, но и способствовала ее сохранению при увеличении скорости сканирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-43-00023).

Список используемых источников

1. Reagent–and solvent–mediated Fe₂O₃ morphologies and electrochemical mechanism of Fe₂O₃ supercapacitors / A. Phakkhawan, P. Suksangrat, P. Srepusharawoot, S. Ruangchai, P. Klangtakai, S. Pimanpang, V. Amornkitbamrung // Journal of Alloys and Compounds, 2022, Vol. 919, pp. 165702–165718.
2. Electrical properties of α -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ containing titanium / F.J. Morin // Physical Review, 1951, Vol. 83, no. 5, pp. 1005–1011.

FE₂O₃/C COMPOSITES: SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

ABSTRACT

A series of composite based on α -Fe₂O₃ and activated carbon has been obtained by hydrothermal treatment and studied as supercapacitor materials. The influence of hydrothermal treatment conditions on the electrochemical characteristics of the obtained materials, their morphology and stability has been revealed.

Keywords: supercapacitor; iron oxide; hydrothermal synthesis.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМЫХ ОТХОДОВ В СОРБЦИИ, КАТАЛИЗЕ И СИСТЕМАХ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Савилов Сергей Вячеславович*

д.х.н., заведующий лабораторией КГЭ
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Архипова Екатерина Анатольевна

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

Новоторцев Роман Юрьевич

научный сотрудник,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Столбов Дмитрий Николаевич

научный сотрудник,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Паслова Мария Сергеевна

аспирант,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Прамод Кумар Сингх

PhD, профессор,
заведующий кафедрой,
Университет Шарда, Индия

Sergey Savilov*

DSc(Chem.), Head of CGE Laboratory
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Ekaterina Arkhipova

PhD, Senior Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Roman Novotortsev

Scientific Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Dmitriy Stolbov

Scientific Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Maria Paslova

PhD student,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Pramod Kumar Singh

PhD, Professor,
Head of the Department,
Sharda University, India

*Автор–корреспондент (участник):
savilov@mail.ru

*Corresponding (participant) author:
savilov@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе описаны оригинальные экспериментальные результаты использования углеродных материалов, полученных пиролизом перерабатываемых отходов, в качестве электродных масс суперконденсаторов, высокоэффективных сорбентов и носителей катализаторов.

Ключевые слова: активированный уголь; электродный материал; носитель катализаторов; сорбент.

В настоящее время приоритетной задачей развития многих стран является разработка экологически безопасных технологий получения востребованных в

разных областях промышленности материалов без потери их эксплуатационных свойств. Особое внимание сконцентрировано на материалах для устройств хранения и накопления энергии нового поколения, так как энергопотребление по всему миру растет высокими темпами. Не менее важной проблемой является утилизация отходов сельскохозяйственного производства – к примеру, мировое производство одного только риса в 2019 году составило 512 млн т, при этом отходы в виде рисовой шелухи (РШ) составляют более 100 млн т. Основной на данный момент способ ее утилизации – сжигание с образованием золы (ЗРШ), содержащей большое количество кремнезема и углерода, которые могут стать основой для огромного количества разных материалов, технологических смесей и потребительских изделий [1].

Очень перспективным способом переработки биомассы на данный момент считается ее карбонизация с применением химической, физической или же гидротермальной активации, а также получение активированного угля (АУ) с последующим его использованием в качестве электродного материала для суперконденсаторов. Исследованные в литературе электроды, полученные из разных типов биомассы (человеческие волосы, скорлупа арахиса, фисташек, осадки сточных вод, отходы производства бамбука, стебли растений и т. д.) имеют среднюю удельную емкость 250 Ф/г, однако размер их пор чаще всего менее 2 нм, т.е. в их структуре отсутствуют мезопоры и макропоры, что затрудняет заполнение органическими электролитами [2]. Увеличить долю мезопор в их структуре можно за счет физической или химической активации. Первая заключается в обработке углей или биомассы водяным паром, CO_2 или их смесью при 450°C . Под химической активацией подразумевают обработку углерода неорганическими солями, кислотами или щелочами при высоких температурах. При химической активации удастся получить более узкое распределение пор и одновременно функционализировать поверхность различными группами, способствующими сродству к водным или органическим электролитам. Таким образом, выявление оптимальных условий химической активации и подбор элек-

тролита позволит осуществлять изготовление электродных материалов из возобновляемых источников.

В серии работ, посвященных оптимизации условий пиролиза РШ, и последующим подробным исследованием получаемых продуктов с помощью физико-химических методов анализа: СЭМ, ПЭМ, РФА, РФЭС, ТА, РСМА (EDX), низкотемпературной адсорбцией азота, получены образцы активированного угля, протестированные в качестве электродного материала суперконденсаторов. На рисунке 1 представлены микрофотографии РШ, угля из ЗРШ и АУ.

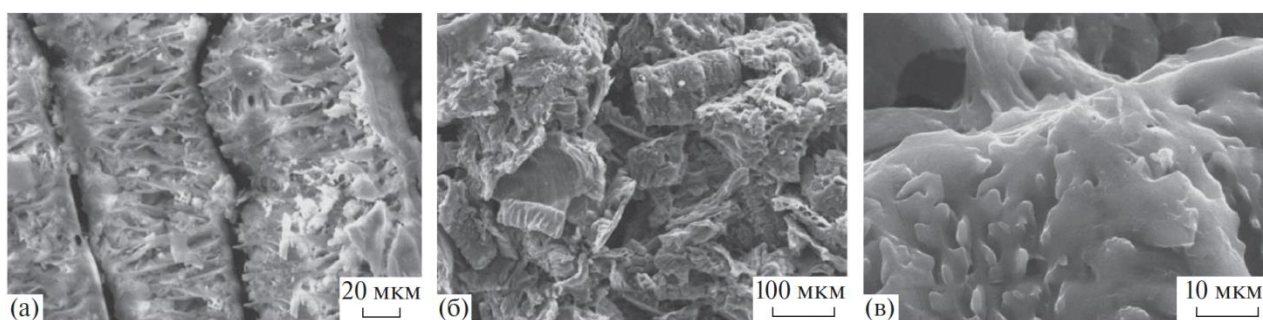


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ РШ (а), угля из ЗРШ (б) и АУ (в).

Установлено, что как фазовый, так и элементный состав продуктов переработки сильно зависит от условий пиролиза, а также их пост-обработки. Полученные сборки на основе АУ из ЗРШ демонстрируют высокие значения емкостей порядка 400 Ф/г [3], которые превосходят большинство описываемых в литературе.

Помимо электродных материалов, из перерабатываемых отходов можно получать электролит. Так, в серии работ по созданию твердого электролита на основе биополимеров и ионных жидкостей, достигнуты значения проводимости $1,93 \times 10^{-2}$ См/см. Максимальная ионная проводимость была достигнута при 60 масс. % ионной жидкости по отношению к биополимеру. Изготовленная с использованием этого электролита сенсibilизированная красителем солнечная батарея обладает удельной емкостью 38 Ф/г [4].

В работе [5] проведено комплексное исследование возможности использования продуктов утилизации РШ в качестве носителя никелевых катализато-

ров метанирования CO_2 . Исследована каталитическая активность систем с разным типом носителя (кремниево–углеродный и кремниевый) и сделан вывод о перспективности полученных материалов в катализе. Обнаружено, что чистота носителя является решающим параметром, определяющим структуру, активность и селективность катализатора. Конверсия CO_2 до 86 % и селективность по метану 100 % наблюдались даже при 250 °С на Mn–промотированных катализаторах на основе Ni, нанесенных на аморфный кремнезем и очищенную ЗРШ. Стабильность катализатора зависела от его удельной поверхности и химического состава. Носители на основе оксидов с наибольшей удельной поверхностью оказались наиболее стабильными и активными в конверсии CO_2 . Таким образом, предлагается одновременное решение двух глобальных проблем: утилизации многотоннажных сельскохозяйственных отходов и перехода на возобновляемую энергетику.

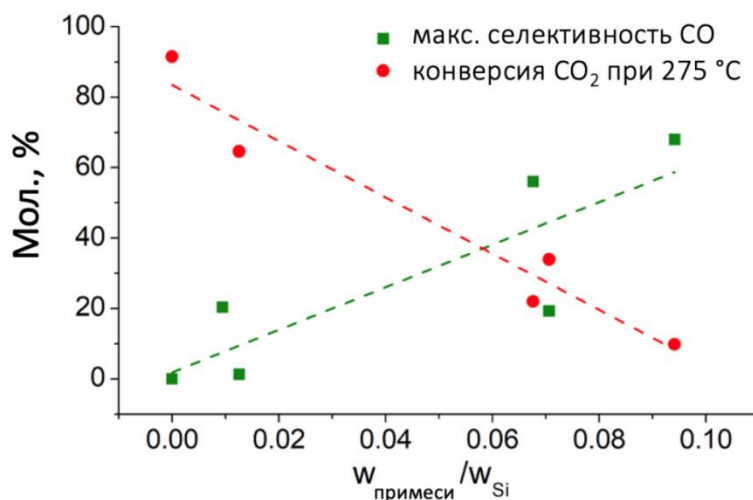


Рис. 2. Зависимость конверсии CO_2 и селективности CO катализаторов от массовой доли примесей в кремнеземных носителях [5].

В литературе описано, что продукты карбонизации биомассы обладают развитой площадью поверхности и способностью к сорбции нефтепродуктов, а, значит, являются перспективным материалом для получения нефтесорбентов нового поколения. В отличие от конкурентов, сорбент, полученный пиролизом РШ, дает возможность повторного использования в качестве строительного материала при строительстве дорог после отжима нефтепродуктов.

Список используемых источников

1. Суперконденсаторы на основе активированных углей – продуктов переработки шелухи риса / Р. Ю. Новоторцев, Е. В. Сусллова, Кванки Чен, А. Н. Акулич, Ли Лу, С. В. Савилов // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 4. – С. 632–640.
2. Biomass stemmed activated carbon electrodes toward a significant electric double-layer capacitor / A. Singh, G. Nath, P. S. Dhapola, S. V. Savilov et al. // Materials for Renewable and Sustainable Energy, 2023, Vol. 12, pp. 39–45.
3. Rice husk-derived activated carbon electrode in redox-active electrolyte – New approach for enhancing supercapacitor performance / E. A. Arkhipova, R. Yu. Novotortsev, A. S. Ivanov, K. I. Maslakov, S. I. Savilov // Journal of Energy Storage, 2022, Vol. 55, pp. 699.
4. Ionic liquid-biopolymer electrolyte for electrochemical devices / D. Singh, S. Kumar, P. S. Dhapola, E. A. Arkhipova, S. V. Savilov, P. K. Singh et.al. // Ionics, 2022, Vol. 28, pp. 759–766.
5. Family of biomass-derived Ni and Ni-Mn catalysts of CO₂ methanation / S. Chernyak, V. Rodin, R. Novotortsev, I. Kaplin, K. Maslakov, S. Savilov // Catalysis Today, 2022, Vol. 424, pp. 113846.

CARBON MATERIALS FROM RECYCLED WASTE IN SORPTION, CATALYSIS AND ENERGY STORAGE SYSTEMS

ABSTRACT

This paper presents options for using carbon materials obtained from recycled waste as a basis for electrodes in supercapacitors, highly efficient sorbents and carriers for catalysts.

Keywords: activated carbon; electrode material; catalyst carrier; sorbent.

РАЗРАБОТКА УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАФИТОВО–ПАСТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ТАУНИТ–М С ВОСПРОИЗВОДИМОЙ ЭЛЕКТРО–ХИМИЧЕСКИ–АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Оськин Павел Владимирович*

*магистрант, м.н.с.,
Лаборатория экологической и медицинской
биотехнологии, НИЦ «БиоХимТех», ФГБОУ
ВО "ТулГУ",
Россия, г. Тула*

Алферов Сергей Валерьевич

*к.х.н., доцент, заведующий лабораторией,
Лаборатория экологической и медицинской
биотехнологии, НИЦ «БиоХимТех»,
ФГБОУ ВО "ТулГУ",
Россия, г. Тула*

Дьячкова Татьяна Петровна

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

**Автор–корреспондент (участник):
pavelfraj@yandex.ru*

Poul Oskin*

*Master's Student, Junior Researcher,
Lab. of ecological and medical biotechnology,
Research Center «BioChemTech»,
Tula State University,
Tula, Russia*

Sergey Alferov

*PhD, Assistant Professor,
Head of the laboratory
Lab. of ecological and medical biotechnology,
Research Center «BioChemTech»,
Tula State University,
Tula, Russia*

Tatiana Dyachkova

*D.Sc.(Chem.), Professor,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia*

**Corresponding (participant) author:
pavelfraj@yandex.ru*

АННОТАЦИЯ

Разработана экологичная методика получения углеродного композита для формирования графитово–пастовых электродов, модифицированных многостенными углеродными нанотрубками с воспроизводимой электрохимически–активной поверхностью. Определены электрохимические параметры полученных электродов. Внесение углеродных нанотрубок способствует росту электрохимически–активной площади поверхности и скорости гетерогенного переноса электронов из раствора на электрод.

Ключевые слова: графитово–пастовые электроды; многостенные углеродные нанотрубки; углеродные композиты.

Графитово–пастовые электроды (ГПЭ) широко используются в электрохимических измерениях [1] ввиду своей дешевизны, простоты в изготовлении и возможности обновления поверхности. Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) известны своими отличными электрохимическими свойствами, благодаря чему они находят широкое применение при создании электрохимических и биоэлектрохимических [2] сенсоров. Изготовление электродов только из МУНТ дорого, поэтому обычно МУНТ смешивают с графитовой пудрой, однако из-за агрегативных свойств нанотрубок сложно получить однородную систему, что резко снижает воспроизводимость получаемых электродов.

Известно [3], что МУНТ хорошо растворимы в расплаве мочевины, поэтому для повышения воспроизводимости и улучшения электрохимических свойств графитово–пастовых электродов был получен углеродный композит по следующей методике: навеску графитовой пудры (0,3 г) SigmaAldrich и МУНТ ТАУНИТ (0,01 г) суспендировали в расплаве мочевины и тщательно перемешивали в течение 5 минут, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 150 °С, затем охлаждали расплав при перемешивании. Мочевину растворяли в воде, а полученный композит фильтровали на фторопластовом мембранном фильтре с диаметром пор 0,22 мкм, промывали ДМСО, водой, ацетоном и сушили на воздухе. ГПЭ получали путем перетирания полученного композита с минеральным маслом в агатовой ступке в соотношении 40 мкл масла на 0,1 г композита с последующим заполнением получившейся массой пластиковой трубки.

Электрохимические измерения проводили на потенциостате–гальваностате CORRTEST CS1350 в трехэлектродной ячейке, электродом сравнения выступал насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным электродом служила платиновая фольга 0,5x0,5x0,1 см. В качестве фонового электролита использовали 0,1 М КСl. Концентрация гексацианоферрата (III) калия в растворе составляла 0,5 мМ. Циклические вольтамперограммы получали при скоростях развертки 10–500 мВ/с в диапазоне от –0,4 до 0,6 В. Импедансные спектры получали в 0,1 М КСl в диапазоне частот 1–100000 Гц при потенциале открытой цепи, амплитуда напряжения составляла 10 мВ. Электрохи-

мически активную площадь поверхности (S) и константу скорости гетерогенного переноса электронов (k_s) рассчитывали по уравнению Рендлза–Шевчика и Николсона соответственно [4]. Для обработки импедансных спектров использовали эквивалентную схему Рендлза [4]. Все измерения были проведены по 3 раза, перед каждым измерением поверхность электрода обновлялась путем полирования на бумаге. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Электрохимические свойства углеродного композита.

ГПЭ	$k_s \cdot 10^3$, см/с	S , мм ²	R_{ct} , Ом	C_{dl} , мкФ
исходный	4,3±0,8	2,3±0,2	298±7	0,57±0,03
модифицированный	42±2	2,8±0,4	216±5	0,72±0,06

Таким образом, показано, что модификация графитового наполнителя незначимо влияет на площадь электрохимически активной поверхности электрода. Константа скорости гетерогенного переноса электронов возрастает на порядок, что можно объяснить большей долей краевой плоскости графита у МУНТ, по сравнению с графитовой пудрой [5]. Этим же фактом объясняется снижение сопротивления переносу электронов через двойной электрический слой (R_{ct}) и рост емкости двойного электрического слоя (C_{dl}). Высокая воспроизводимость электрохимических свойств поверхности полученных электродов подтверждается низкой погрешностью определяемых величин.

This research was funded by the Ministry of Science and the Higher Education of the Russian Federation as part of state assignment no. FEWG–2021–0013 “Biocatalytic platforms based on microbial cells, subcellular structures and enzymes in combination with nanomaterials”.

Список используемых источников

1. Some progress in voltammetric methods to detect malachite green in real samples using carbon electrodes / M.D. Nanjappa, G.K. Jayaprakash // Journal of Electrochemical Science and Engineering, 2023, 1480.

2. Carbon-based materials and their applications in sensing by electrochemical voltammetry / T.D. Nguyen, M.T.N. Nguyen, J.S. Lee // *Inorganics*, 2023, Vol. 11, no. 2, 11020081.

3. Urea functionalized multiwalled carbon nanotubes as efficient nitrogen delivery system for rice / N.M. Yatim et al. // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, Vol. 10, no. 1, 0881.

4. A cross examination of electron transfer rate constants for carbon screen-printed electrodes using Electrochemical Impedance Spectroscopy and cyclic voltammetry / E.P. Randviir // *Electrochim Acta*, 2018, Vol. 286, pp. 179–186.

5. Electrochemistry of the basal plane versus edge plane of graphite revisited / M. Velický et al. // *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, Vol. 123, no. 18, pp. 11677–11685.

DEVELOPMENT OF A CARBON COMPOSITE FOR THE FORMATION OF GRAPHITE-PASTE ELECTRODES MODIFIED WITH MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES TAUNIT-M WITH A REPRODUCIBLE ELECTRO-CHEMICALLY ACTIVE SURFACE

ABSTRACT

An environmentally friendly technique for obtaining a carbon composite to form graphite-paste electrodes modified by multi-walled carbon nanotubes with a reproducible electrochemically active surface has been developed. Electrochemical parameters of the obtained electrodes were determined. The introduction of carbon nanotubes contributes to an increase in the electrochemically active surface area and the rate of heterogeneous electron transfer from the solution to the electrode.

Keywords: graphite-paste electrodes; multi-walled carbon nanotubes; carbon composites.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

Попов Константин Михайлович*

инженер 1 кат.,

Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

Нищаква Алина Дмитриевна

м.н.с.,

Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

Шляхова Елена Валентиновна

к.х.н., н.с.,

Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

Федосеева Юлия Владимировна

к.ф.-м.н., с.н.с.,

Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

Булусева Любовь Геннадьевна

д.х.н., г.н.с.,

Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

Окотруб Александр Владимирович

д.ф.-м.н., профессор, зав. лаб. физикохимии

наноматериалов,

Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: popov@niic.nsc.ru

Konstantin Popov*

Engineer 1^{cat},

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry,

the Siberian Branch of the

Russian Academy of Science,

Novosibirsk, Russia

Alina Nishakova

Junior Researcher,

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry,

the Siberian Branch of the

Russian Academy of Science,

Novosibirsk, Russia

Elena Shlyahova

PhD, Researcher,

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry,

the Siberian Branch of the

Russian Academy of Science,

Novosibirsk, Russia

Julia Fedoseeva

PhD, Senior Researcher

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry,

the Siberian Branch of the

Russian Academy of Science,

Novosibirsk, Russia

Lubov' Bulusheva

DSc(Chem.), Chief Researcher,

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry,

the Siberian Branch of the

Russian Academy of Science,

Novosibirsk, Russia

Alexander Okotrub

DSc(Phys.-Math.), Professor, Head of the

laboratory of physical chemistry of nanomaterials

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry,

the Siberian Branch of the

Russian Academy of Science

Novosibirsk, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: popov@niic.nsc.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлено исследование структуры пористого азотсодержащего углеродного материала (PNC) из продуктов разложения тартрата кальция,

легированного медью (0.5 – 2 ат %), и паров ацетонитрила. Предложен способ химической активации PNC, который заключается в его фторировании и последующем дефторировании в атмосфере аммиака при температурах 350 – 450 °С с целью увеличения концентрации азотсодержащих функциональных групп.

Ключевые слова: тартрат кальция; пористый азотсодержащий углеродный материал; суперконденсаторы; фторирование.

Синтез тартрата кальция, легированного ионами Cu с различной концентрацией внедренного металла, проводился путем осаждения тартрата кальция из раствора, содержащего ионы металлов и натриевой соли винной кислоты.

Первой стадией синтеза пористого азотсодержащего углеродного материала (PNC) является термолиз легированного тартрата кальция в парах ацетонитрила при пониженном давлении (~150 мбар) и температуре 750 °С. Продукт синтеза помещался в водный раствор соляной кислоты для удаления темплатных частиц. Очищенные PNC многократно промывались дистиллированной водой до нейтрального значения pH, фильтровались с помощью мембранного фильтра и высушивались при 100 °С в течение 1 дня.

Фторирование PNC осуществлялось в парах трифторида брома, разбавленного молекулярным бромом (с содержанием BrF₃ от 10 до 20 %), при комнатной температуре в течение нескольких суток. Полученные материалы охарактеризованы с помощью электронно–микроскопических (РЭМ, ПЭМ) и спектроскопических методов (ИК, КРС, РФЭС), рентгенофазового анализа, измерения площади удельной поверхности и пористости.

Электроды из PNC для суперконденсаторов измерялись в 6 М КОН и в 1 М H₂SO₄ водных электролитах (трёхэлектродная ячейка) в потенциостатическом режиме. В случае использования ионной жидкости 1–этил–3–метилимидазолия тетрафторбората (EMIMBF₄) в качестве электролита, собирались двухэлектродные симметричные ячейки. Показано, что азотсодержащий углеродный материал, синтезированный из тартрата кальция с 2 ат. % меди, об-

ладает наибольшей удельной ёмкостью в трех электролитах 1 М H₂SO₄ (145 Ф/г при 2 мВ/с), 6 М КОН (160 Ф/г при 2 мВ/с) и EMIMBF₄ (64 Ф/г при 5 мВ/с) из-за совокупности его текстурных и структурных характеристик. В результате дефторирования в атмосфере аммиака PNC электроды показали более высокие значения емкостей во всех исследуемых электролитах. Показано сохранение ёмкости материалов при долговременном циклировании электродов (4000 циклов заряда–разряда).

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-10068).

MATERIALS BASED ON POROUS NITROGEN–CONTAINING CARBON FOR SUPERCAPACITOR ELECTRODES

ABSTRACT

The paper presents a study of the structure of a porous nitrogen–containing carbon material (PNC) from the decomposition products of calcium tartrate doped with copper (0.5 – 2 at %) and acetonitrile vapor. A method for chemical activation of PNC has been proposed, which consists of its fluorination and subsequent defluorination in an ammonia atmosphere at temperatures of 350 – 450 °C in order to increase the concentration of nitrogen–containing functional groups.

Keywords: calcium tartrate; porous nitrogen–containing carbon material; supercapacitors; fluoridation.

НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД ДЛЯ НАТРИЙ–ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ БИОМАССЫ

Султанова Яна Владимировна *

Аспирант,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Бобылёва Зоя Владимировна

к.х.н., н.с.,

научный руководитель

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Дрожжин Олег Андреевич

к.х.н., в.н.с.,

заведующий лабораторией,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Антипов Евгений Викторович

д.х.н., профессор, чл.–корр. РАН,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Сколковский институт науки и технологий

Россия, г. Москва

**Автор–корреспондент (участник):*

E–mail: yana.sultanova2016@yandex.ru

Yana Sultanova*

PhD student,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Zoya Bobyleva

PhD, Research Associate,

Research Supervisor,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Oleg Drozhzhin

PhD, Leading Researcher,

Head of the Laboratory

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Evgeniy Antipov

DSc(Chem.), Full Professor, Corresponding

Member of the Russian Academy of Sciences

Research Supervisor,

Lomonosov Moscow State University, Skolkovo

Institute of Science and Technology,

Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E–mail: yana.sultanova2016@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения неграфитизируемого углерода из отходов масложировой промышленности. Суть метода заключается в высокотемпературном отжиге с предварительной карбонизацией на воздухе и промыванием прекурсоров раствором соляной кислоты.

Ключевые слова: неграфитизируемый углерод; твёрдый углерод; натрий–ионные аккумуляторы; биомасса; целлюлоза; микрокристаллическая целлюлоза.

Неграфитизируемый углерод является наиболее перспективным анодным материалом для натрий–ионных аккумуляторов [1]. Материал отличается высокой удельной ёмкостью и стабильной циклируемостью, простотой синтеза и широким выбором прекурсоров. Потенциальным источником материала явля-

ется как первичная [2], так и вторичная биомасса (побочные продукты производств и биоотходы [3]). Использование биоотходов в энергетических целях в настоящее время является весьма перспективным, так как способствует развитию экономики замкнутого цикла и является одним из решений для устойчивого развития планеты.

Однако углеродные материалы на основе биомассы демонстрируют неудовлетворительные электрохимические характеристики по сравнению с материалами, полученными из углеводов и полимеров. Для улучшения электрохимических свойств рассматриваются различные синтетические подходы, включая предварительную обработку биомассы. Целью данного исследования является изучение влияния предварительной обработки вторичной биомассы на электрохимические свойства полученных образцов.

В данной работе в качестве источников углерода были выбраны биоотходы масложировой промышленности и микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) в качестве "чистого" источника для сравнения характеристик. В исследовании рассматривались методы предварительной обработки сырья на воздухе в различных температурных диапазонах с последующим отжигом в инертной атмосфере при температуре 1300 °С. Кроме того, некоторые образцы на основе вторичной биомассы были промыты раствором соляной кислоты для удаления неорганических примесей.

Материалы, полученные из МКЦ, продемонстрировали наилучшие электрохимические характеристики, а именно разрядную ёмкость 287 мАч/г и кулоновскую эффективность 90 %. Среди образцов на основе подсолнечного жмыха наивысшую разрядную ёмкость (222 мАч/г) продемонстрировал образец, полученный путем двухступенчатого синтеза с температурой предварительной карбонизации 150 °С и последующим отжигом при 1300 °С. При повышении температуры предварительной обработки до 250 °С ёмкость образцов значительно снизилась – до 9 мАч/г, что можно объяснить повышенным содержанием неорганических примесей в материале. Материалы, полученные из

других отходов масложировой промышленности – шелухи, также продемонстрировали хорошие электрохимические характеристики (ёмкость 248 мАч/г и кулоновская эффективность 85 %).

Было обнаружено, что предварительная обработка источников является необходимой стадией для получения неграфитизируемого углерода с удовлетворительными электрохимическими характеристиками. Стадия предварительной обработки биомассы обязательно должна включать стадию промывки раствором кислоты. Было показано влияние неорганических примесей на электрохимические свойства материалов. Эти данные важны для дальнейшей разработки подходов к использованию биомассы в качестве источника углеродных материалов для натрий–ионных аккумуляторов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №17–73–30006–Р).

Список используемых источников

1. Hard carbons for sodium–ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry / X. Dou, I. Hasa, D. Saurel, C. Vaalma, L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, S. Komaba, S. Passerini // *Materials Today*, 2019, Vol. 23, pp. 87–104.
2. Recent progress in plant–derived hard carbon anode materials for sodium–ion batteries: a review / P. Yu, W. Tang, F.–F. Wu, C. Zhang, H.–Y. Luo, H. Liu, Z.–G. Wang // *Rare Metals*, 2020, Vol. 39, pp. 1019–1033.
3. Apple-biowaste-derived hard carbon as a powerful anode material for Na-ion batteries / L. Wu, D. Buchholz, C. Vaalma, G. A. Giffin, S. Passerini // *ChemElectroChem*, 2016, Vol. 3, no. 2, pp. 292–298.

HARD CARBON FOR SODIUM–ION BATTERIES, OBTAINED FROM BIOMASS

ABSTRACT

A method for obtaining non–graphitized carbon from fat–and–oil industry waste has been developed. The essence of the method consists in high–temperature annealing with preliminary carbonation in air and washing of precursors with hydrochloric acid solution.

Keywords: non–graphitizable carbon; hard carbon; sodium–ion batteries; biomass; cellulose; microcrystalline cellulose.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФТОРОМ И АЗОТОМ ПОРИСТЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ И СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Федосеева Юлия Владимировна*

к.ф.-м.н., с.н.с.,

Нищакова Алина Дмитриевна

м.н.с.,

Загузина Алена Андреевна

м.н.с.,

Попов Константин Михайлович

м.н.с.,

Будушева Любовь Геннадьевна

д.х.н., г.н.с.,

Окотруб Александр Владимирович

д.ф.-м.н., г.н.с.,

заведующий лабораторией

ИНХ СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: fedoseeva@niic.nsc.ru

Yuliya Fedoseeva*

PhD, Senior Researcher,

Alina Nishchakova

Junior Researcher,

Alena Zaguzina

Junior Researcher,

Konstantin Popov

Junior Researcher,

Lyubov Bulusheva

DSc(Chem.), [Chief Scientist](#),

Alexander Okotrub

DSc(Phys.-Math.), [Chief Scientist](#),

Head of Laboratory

NIIC SB RAS,

Novosibirsk, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: fedoseeva@niic.nsc.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана двухстадийная методика химической активации пористого углеродного электродного материала с целью улучшения электрохимических характеристик. Суть метода заключается в восстановлении фторированного пористого углеродного материала в атмосфере аммиака в результате быстрого нагрева. Синтез привел к увеличению пористости материала и внедрению азот-содержащих функциональных групп. Модифицированный образец продемонстрировал высокие емкостные характеристиками в суперконденсаторах с различными электролитами и натрий-ионных конденсаторе и аккумуляторе.

Ключевые слова: пористый углеродный материал; легирование азотом; фторирование; электрохимические свойства.

Пористые углеродные материалы обладают высокой удельной площадью поверхности, хорошей электропроводностью, электрохимической стабильно-

стью, в связи с чем они являются перспективными электродными материалами суперконденсаторов. Основной вклад в электрохимическую емкость вносит процесс образования двойного электрического слоя на поверхности графеновых слоев. Так же немаловажную роль играют окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием поверхностных функциональных групп. В натрий-ионных аккумуляторах и конденсаторах электроадсорбция ионов электролита происходит на поверхности углеродных электродов, в связи с чем необходимо наличие развитой пористой структуры. Ранее было показано, что введение азотсодержащих групп в структуру углеродных материалов может существенно улучшить емкостные характеристики как в суперконденсаторах, так и в натрий-ионных аккумуляторах. Однако концентрация азота, который встраивается при введении азотсодержащих прекурсоров в процесс синтеза углеродных материалов, не превышает нескольких процентов. Постобработка углеродных материалов азотсодержащими соединениями может существенно повысить концентрацию азота в образцах.

Простота и доступность методов синтеза пористых углеродных наноматериалов являются их основным преимуществом. Для увеличения микропористости и мезопористости углеродных наноматериалов с целью улучшения электрохимических свойств применяют методы химической активации и используют темплатные наночастицы в процессе их синтеза. Ранее нами был разработан метод синтеза мезопористых углеродных материалов, основанный на осаждении продуктов термического разложения этанола на поверхности наночастиц СаО, сформированных в результате термолиза тартрата кальция. Синтез проводился при температуре 800 °С. В результате был получен материал губчатой морфологии (рис. 1), в котором преобладают мезопоры, с удельной площадью поверхности около $1400 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и объемом пор $2.88 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$.

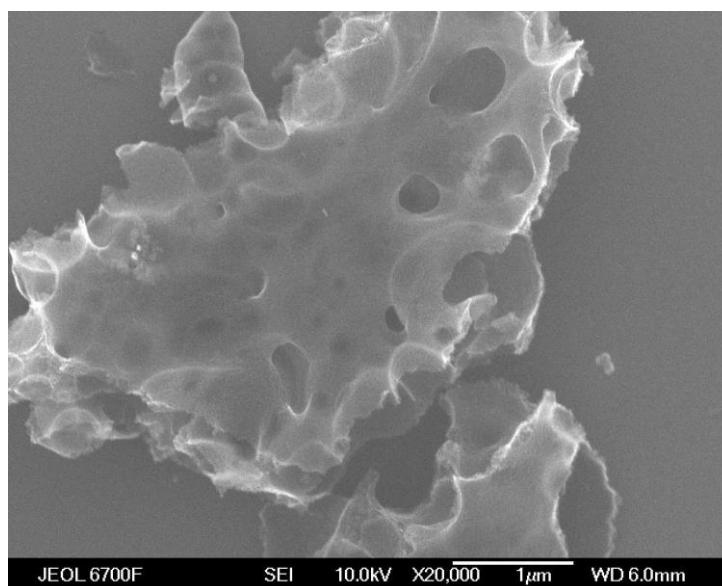


Рис. 1. Изображение СЭМ пористого углеродного материала.

В данной работе разработан новый метод химической модификации пористого углеродного материала. Первый этап заключался в продолжительном фторировании насыщенными парами трифторида брома в герметичном тефлоновом реакторе при комнатной температуре. Состав фторированного образца $\text{CF}_{0.55}$. Далее фторированный материал быстро нагревался в кварцевом реакторе при температуре 400 °С, через который пропусклся аммиак. Исследование морфологии, состава, структуры и электронного строения полученных углеродных материалов проводилось методами электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота. В процессе термического нагрева фтор уходит с поверхности углеродного материала в основном за счет разрыва С–F связей, однако частично в составе CF_x групп. На образовавшихся углеродных дефектах образуются азотсодержащие группы. Дефторирование образца привело к практически полному удалению фтора и встраиванию 5 ат. % азота. Было установлено наличие двух основных состояний азота: двухкоординированного и трехкоординированного моногидрированного.

Из образцов изготавливались электроды, которые были протестированы в ячейках суперконденсаторов в водных электролитах 1 М H_2SO_4 при потенциа-

лах от -0.1 до 0.9 В, 6 М КОН и ионной жидкости EMIM-BF₄. Были проведены сравнительные испытания образцов в качестве катодных материалов в натрий-ионных конденсаторах и анодных материалов в натрий-ионных аккумуляторах. Все электроды показали стабильную циклируемость. В суперконденсаторах емкости модифицированного электрода выше, чем для исходного, и для скоростей развертки 2 – 500 мВс⁻¹ они составляют 191 – 22 Фг⁻¹ в кислотном электролите, 176 – 20 Фг⁻¹ в щелочном и 126 – 48 Фг⁻¹ в ионной жидкости. В натрий-ионных конденсаторах емкость азотсодержащего образца составляет 44 – 30 мАчг⁻¹ при плотностях токах 0.05 – 1 Аг⁻¹ в потенциальном окне 2 – 4.2 В. В результате тестирования образцов в качестве анодов натрий-ионных аккумуляторов при потенциалах 0 – 3 В, было обнаружено, что для модифицированного образца емкость выше и составляет 372 мАчг⁻¹ при 0.05 Аг⁻¹ и 220 мАчг⁻¹ при 1 Аг⁻¹.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-10068).

POROUS CARBON MATERIAL MODIFIED WITH FLUORINE AND NITROGEN FOR SODIUM-ION BATTERIES AND SUPERCAPACITORS

ABSTRACT

A two-stage technique for the chemical activation of a porous carbon electrode material has been developed in order to improve the electrochemical characteristics. The essence of the method lies in the reduction of fluorinated porous carbon material in an ammonia atmosphere as a result of rapid heating. The synthesis led to an increase in the porosity of the material and the introduction of nitrogen-containing functional groups. The modified sample demonstrated high capacitive characteristics in supercapacitors with various electrolytes and a sodium-ion capacitor and battery.

Keywords: porous carbon material; nitrogen-doping; fluorination; electrochemical properties.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МУНТ И ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

Попов Константин Михайлович*

инженер 1 кат.,
Институт неорганической химии им. А.В.
Николаева СО РАН,
Россия, г. Новосибирск

Архипов Вячеслав Евгеньевич

инженер 1 кат.,
Институт неорганической химии им. А.В.
Николаева СО РАН,
Россия, г. Новосибирск

Сысоев Виталий Игоревич

к.х.н., с.н.с.,
Институт неорганической химии им. А.В.
Николаева СО РАН,
Россия, г. Новосибирск

Окотруб Александр Владимирович

д.ф.-м.н., профессор, зав. лаб. физикохимии
наноматериалов,
Институт неорганической химии им. А.В.
Николаева СО РАН,
Россия, г. Новосибирск

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: popov@niic.nsc.ru

Konstantin Popov*

Engineer 1^{cat},
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, the
Siberian Branch of the Russian Academy of Sci-
ence,
Novosibirsk, Russia

Vyacheslav Arhipov

Engineer 1^{cat},
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, the
Siberian Branch of the Russian Academy of Sci-
ence,
Novosibirsk, Russia

Vitalii Sisoev

PhD, Senior Researcher,
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, the
Siberian Branch of the Russian Academy of Sci-
ence,
Novosibirsk, Russia

Alexander Okotrub

DSc(Phys.–Math.), Professor, Head of the la-
boratory of physical chemistry of nanomaterials
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, the
Siberian Branch of the Russian Academy of Sci-
ence

Novosibirsk, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: popov@niic.nsc.ru

АННОТАЦИЯ

Предложена методика получения композиционных электродных материа-
лов на основе термически обработанной смеси целлюлозы и функционизиро-
ванных многослойных углеродных нанотрубок без использования связующего
вещества. Продемонстрирована работа электродов суперконденсаторов на ос-
нове полученных материалов в схеме со светодиодом.

Ключевые слова: нанотрубки; целлюлоза; суперконденсаторы.

В работе представлено исследование структуры и свойств композиционных материалов для электродов суперконденсаторов. Для приготовления композиционных материалов использовали метод вакуумного фильтрования водной суспензий смеси целлюлозы и окисленных многослойных углеродных нанотрубок (фМУНТ) с последующей термической обработкой в Ar. С целью увеличения смачивания водой нанотрубки были обработаны в смеси кислот H_2SO_4/HNO_3 перед смешиванием с нанотрубками. Перед диспергированием целлюлоза была обработана в 20 масс. % р-ре H_2SO_4 для укорочения волокон. Многослойные углеродные нанотрубки могут выступать как компонент, улучшающий электропроводность композита, а термически обработанная целлюлоза создаёт более развитую структуру поверхности материала. Композиционную плёнку, полученную методом вакуумного фильтрования, помещали в кварцевый реактор, где производили термическую обработку в Ar при различных температурах (400, 600 и 800 °C) с целью получить электродный материал без использования связующего агента.

Показано влияние температуры обработки и соотношения компонент в композите на электрохимические свойства композиционных электродов в 6 М водном растворе КОН. Электродный материал получен без использования связующего агента, что увеличивает его электропроводность и количество адсорбционных мест двойного слоя для ионов электролита. В работе исследовались как композиционные плёнки, так и плёнки фМУНТ. Наибольшей удельной ёмкостью в 6 М КОН (62 Ф/г, 0,2 А/г) обладает композит на основе термически обработанной смеси целлюлозы и фМУНТ. Наилучшими характеристиками в 1 М ацетонитрильном растворе $NaClO_4$ и ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборате ($EMIBF_4$) обладают плёнки фМУНТ. Проведены измерения параметров (мощность, ёмкость, стабильность) прототипов суперконденсаторов (двухэлектродная ячейка) на основе композиционных углеродных материалов.

Композиты проявляют стабильность при циклировании (1000 циклов) и показывает в $\sim 2,4$ раза большую электрохимическую ёмкость в среде 6 М по сравнению с плёнкой из фМУНТ. Прототипы суперконденсаторов на основе пленок фМУНТ и композитов фМУНТ/целлюлоза с использованием водных и органических электролитов протестированы в схеме со светодиодом. Максимальное время свечения красного и белого светодиодов равно ~ 152 и 33 с, соответственно, достигнуто для прототипов суперконденсаторов на основе фМУНТ при использовании ионной жидкости EMIBF₄.

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

COMPOSITE MATERIALS BASED ON MWCNT AND CELLULOSE PYROLYSIS PRODUCTS FOR SUPERCAPACITOR ELECTRODES

ABSTRACT

A technique has been proposed for the production of composite electrode materials based on a thermally treated mixture of cellulose and functionalized multiwalled carbon nanotubes without the use of a binder. The operation of supercapacitor electrodes based on the obtained materials in a circuit with an LED is demonstrated.

Keywords: nanotubes; cellulose; supercapacitors

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ–ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Фефелов Михаил Алексеевич*

бакалавр,
ООО «ААББ»,

Россия, г. Москва

Лакиенко Григорий Павлович

аспирант,

Сколтех,

Россия, г. Москва

Бобылева Зоя Владимировна

к.х.н., н.с.,

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломо-

носова,

Россия, г. Москва

Дрожжин Олег Андреевич

к.х.н., в.н.с.,

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломо-

носова,

Россия, г. Москва

Антипов Евгений Викторович

д.х.н., Член–корреспондент РАН,

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломо-

носова,

Россия, г. Москва

E-mail: fefelovm19@gmail.com

Mikhail Fefelov*

student,

Department of Materials Sciences of

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Grigorii Lakienko

PhD student,

Skoltech,

Moscow, Russia

Zoya Bobyleva

PhD, Scientist

Department of Chemistry of Lomonosov

Moscow State University,

Moscow, Russia

Oleg Drozhzhin

PhD, Leading Researcher

Department of Chemistry of Lomonosov

Moscow State University,

Moscow, Russia

Evgeny Antipov

DSc(Chem.), Corresponding Member of the

Russian Academy of Sciences,

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow

State University,

Moscow, Russia

E-mail: fefelovm19@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Синтезирован неграфитизируемый углерод с помощью темплатного синтеза на основе ацетата магния и глюконата кальция. После поэтапных отжигов темплат удалялся, тем самым увеличилось число микропор, которые способствуют увеличению разрядной емкости материалов.

Ключевые слова: темплатный синтез; неграфитизируемый углерод; натрий–ионные аккумуляторы.

Натрий–ионные аккумуляторы (НИА) являются одними из самых перспективных пост–литиевых аккумуляторов на сегодняшний день. Они обладают рядом преимуществ перед другими пост–литиевыми системами, а также

непосредственно и перед литий–ионными аккумуляторами. Так, например, НИА более экологичные и менее дорогие за счет большей распространенности натрия в земной коре. Для коммерциализации технологии необходимы анодные материалы с высокой кулоновской эффективностью, большой удельной емкостью и хорошей стабильностью. «Твердый углерод» (hard carbon) – является неграфитизируемой формой углерода, в структуре которой присутствуют разупорядоченные графеноподобные слои. Разупорядоченность структуры «твердого углерода» позволяет катионам натрия интеркалировать в увеличенное межплоскостное пространство углерода, а также занимать другие позиции (например, адсорбироваться внутри закрытых пор). Данный материал является наилучшим кандидатом на роль анодного материал в НИА, так как обладает высокой электрохимической емкостью в отличие от графита, в структуру которого практически не внедряются ионы натрия [1].

Существует множество методов синтеза неграфитизируемого углерода, часть из которых направлена на увеличение удельной емкости «твердого» углерода. Одним из подходов является синтез материала с большим количеством микропор, что, по предположениям научного сообщества, способствует образованию нанокластеров металлического натрия внутри микропор при заряде электрохимической ячейки. Для создания материала с большим количеством микропор используют темплатный метод синтеза, в котором, например, в качестве темплата может использоваться глюконат или цитрат магния. Такой подход позволяет получить материалы с очень большой удельной емкостью до 480 мАч/г [2]. Целью данной работы является синтез материалов с высокой разрядной емкостью с помощью темплатного синтеза неграфитизируемого углерода на основе источников оксида магния и кальция, после удаления которых в структуре неграфитизируемого углерода способны образовываться микропоры.

Для получения неграфитизируемого углерода была использована карбонизация раствора глюкозы на воздухе с последующим высокотемпературным отжигом. Для увеличения микропористости были использованы ацетат магния и

глюконат кальция. После первого отжига темплат – оксид магния или кальция удаляли в соляной кислоте, затем материал подвергался повторному отжигу. Образцы были проанализированы с помощью метода низкотемпературной сорбции–десорбции азота, рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии. Также были проведены электрохимические испытания полученных материалов в натриевых полужайках. Полученные образцы показывают разрядную емкость 260 мАч/г и кулоновскую эффективность на первом цикле 59 % для материала на основе магния и разрядную емкость 228 мАч/г кулоновскую эффективность на первом цикле 58 % для материала на основе кальция. По результатам гальваностатических испытаний лучшие значения разрядной емкости и кулоновской эффективности показали анодные материалы, которые были получены путем отжига на 600 °С и повторном отжиге на 1300 °С. Было обнаружено, что недостаточное удаление оксидов уменьшает разрядную емкость материалов. В дальнейшем работа будет направлена на оптимизацию условий синтеза.

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

Список используемых источников

1. Hard carbons for sodium–ion batteries: structure, analysis, sustainability, and electrochemistry / X. Dou, I. Hasa, D. Saurel, C. Vaalma, L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, S. Komaba, S. Passerini // *Materials Today*, 2019, Vol. 23, pp. 87–104.
2. MgO-Template Synthesis of Extremely High–Capacity Hard Carbon for Na-Ion Battery / A. Kamiyama, K. Kubota, D. Igarashi, Y. Youn, Y. Tateyama, H. Ando, K. Gotoh, S. Komaba // *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, Vol. 60, no. 10, pp. 5114–5120.

TEMPLATE SYNTHESIS OF NON–GRAPHITIZABLE CARBON FOR SODIUM–ION BATTERIES

ABSTRACT

Non–graphitizable carbon was synthesized using template synthesis based on magnesium acetate and calcium gluconate. After stage–by–stage annealing, the template was removed, thereby increasing the number of micropores, which contribute to an increase in the discharge capacity of the materials.

Keywords: template synthesis; non–graphitizable carbon; sodium–ion batteries.

ПОЛОТНО ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ВОДНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Филимоненков Иван Сергеевич*

к.х.н., с.н.с.,
ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва

Урванов Сергей Алексеевич

к.х.н., с.н.с.,
ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва

Казённов Никита Владимирович

к.х.н., с.н.с.,
ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва

Мордкович Владимир Зальманович

д.х.н., заместитель директора
по научной работе,
ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСНУМ,
Россия, г. Москва

*Автор–корреспондент (участник):
E-mail: filimonenkov@tisnum.ru

Ivan Filimonenkov*

PhD, Senior Researcher,
SSC RF FSBI TISNCM,
Moscow, Russia

Sergei Urvanov

PhD, Senior Researcher,
SSC RF FSBI TISNCM,
Moscow, Russia

Nikita Kazennov

PhD, Senior Researcher,
SSC RF FSBI TISNCM,
Moscow, Russia

Vladimir Mordkovich

DSc(Chem.), Deputy Director
for Scientific Work,
SSC RF FSBI TISNCM,
Moscow, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Изучено перезаряжение поверхности полотна из углеродных нанотрубок (УНТ) в сернокислотном электролите. Показано, что в результате «сухой» окислительной функционализации ёмкость материала возрастает до 42 Ф/г благодаря образованию карбоксильных групп на поверхности УНТ, а при дальнейшей функционализации в растворе KMnO_4 – до 71 Ф/г за счёт образования фенольных и хинонных групп. На основе полотна из УНТ изготовлен прототип водного суперконденсатора, отличающийся ёмкостью до 22 Ф/см³ и мощностью до 10 кВт/л (на общий объём обоих электродов).

Ключевые слова: суперконденсаторы; полотно из углеродных нанотрубок; функционализация поверхности; псевдоёмкость.

Классические суперконденсаторы, в отличие от других электрохимических устройств накопления энергии, способны запасать и отдавать весь накопленный заряд в течение очень короткого времени (от долей секунды до не-

скольких секунд), генерируя мощные импульсы постоянного тока большой величины. Такой режим работы может использоваться на электротранспорте для поглощения энергии рекуперативного торможения и обеспечения пикового тока в момент старта, для холодного пуска двигателей внутреннего сгорания, для сглаживания пиковых нагрузок в энергосетях и т.п. В электродах современных суперконденсаторов используют высокопористый активированный уголь, пропитанный неводным электролитом и нанесённый на токоотводы из Al фольги, которая занимает до 25 % внутреннего объёма устройства. Использование вместо угля гибких углеродных материалов с низким сопротивлением и высокой удельной поверхностью позволило бы отказаться от использования Al фольги и увеличить удельную объёмную ёмкость устройства, а применение водного сернокислотного электролита – увеличить разрядную мощность устройства, его морозостойкость и дополнительно повысить ёмкость за счёт функционализации поверхности материала. Таким материалом могло бы служить полотно из УНТ, способное к высокой скорости перезарядки (порядка 1 В/с) в водных электролитах [1]. В данной работе исследуется возможность использования полотна из УНТ, прошедшего окислительную функционализацию, в качестве перспективного электрода для водных суперконденсаторов.

Полотно из УНТ синтезировали по методике [2]. Образцы полотна подвергали [3] «сухой» окислительной функционализации посредством отжига на воздухе (460 °С, от 0,5 до 3 ч) и очищали от остатков катализатора синтеза (Fe). Далее образцы (со временем отжига 1 ч) подвергали [4] окислительной функционализации в растворах KMnO_4 в 0,5 М H_2SO_4 , чтобы мольное соотношение KMnO_4 к УНТ составляло от 0,09 до 0,44 к 1. Величины удельной поверхности образцов ($S_{\text{БЭТ}}$) получали методом низкотемпературной сорбции азота, удельное электрическое сопротивление (ρ) измеряли четырёхконтактным способом. Содержание и состав поверхностных кислородсодержащих функциональных групп определяли методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и термопрограммируемой десорбции (ТПД). Электрохимические измерения проводили в 0,5 М H_2SO_4 в трёхэлектродной ячейке (стеклоуглеродный

рабочий электрод, Pt вспомогательный электрод, насыщенный каломельный электрод сравнения). Потенциалы пересчитывали в шкалу обратимого водородного электрода (ОВЭ).

Показано (рис. 1, а), что при «сухой» окислительной функционализации полотна из УНТ наилучшие характеристики достигаются при времени отжига 1 ч: ёмкость (C) 42 Ф/г, удельная поверхность 342 м²/г и сопротивление 20 мкОм·м. Дальнейшая функционализация образцов со временем отжига 1 ч в растворе KMnO_4 (рис. , 1б) приводит к дополнительному увеличению ёмкости до 71 Ф/г, сопротивление при этом возрастает до 31 мкОм·м, а удельная поверхность снижается до 244 м²/г.

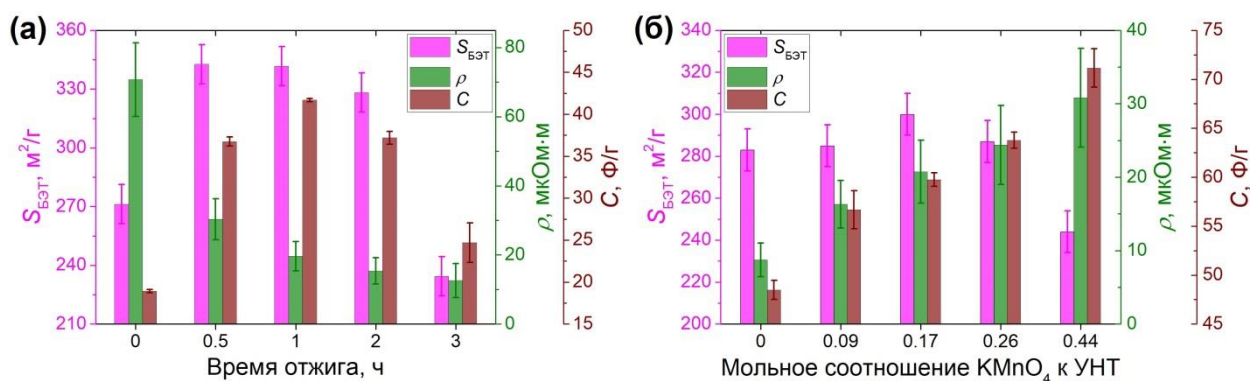


Рис. 1. Величины $S_{\text{БЭТ}}$, ρ и C в зависимости от времени отжига (а) и мольного соотношения KMnO_4 к УНТ (б) в ходе функционализации полотна из УНТ.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) показывают (рис. 2, а), что «сухая» окислительная функционализация полотна из УНТ со временем отжига 1 ч и дальнейшая функционализация в растворе KMnO_4 (с мольным соотношением KMnO_4 к УНТ 0,44 к 1) приводит к существенному увеличению его псевдоёмкости и появлению редокс-пиков поверхностных кислородсодержащих функциональных групп. По данным РФЭС и ТПД, в первом случае редокс-пики обусловлены карбоксильными группами, а во втором – фенольными и хинонными.

Прототип водного суперконденсатора, изготовленный на основе неподдержанного функционализированного (мольное соотношение KMnO_4 к УНТ 0,44 к 1) полотна из УНТ и 38 масс. % H_2SO_4 , характеризуется квазилинейными гальваностатическими зарядо–разрядными кривыми (рис. 2, б) с ёмкостью до 22 Ф/см^3 и мощностью до 10 кВт/л (на общий объём обоих электродов).

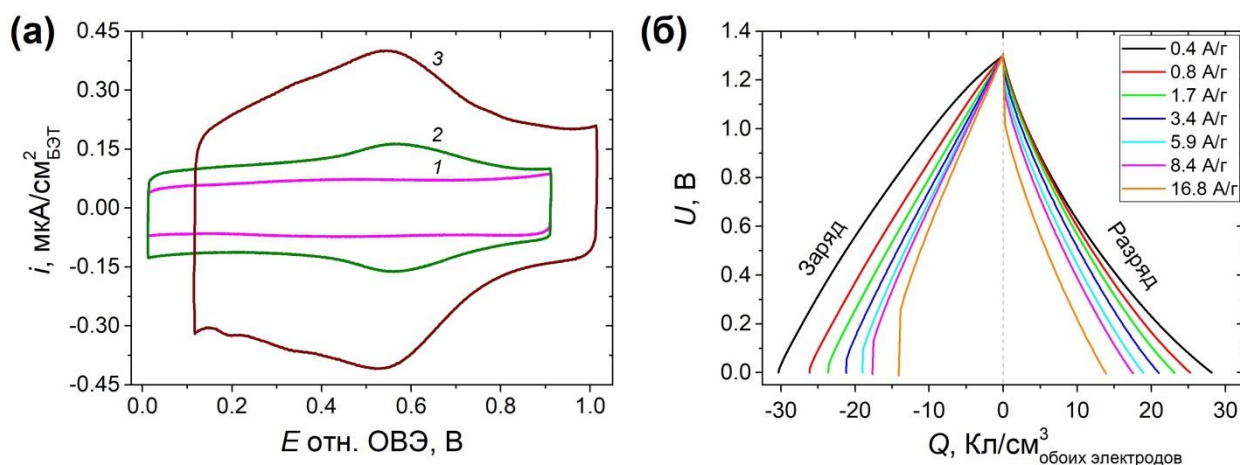


Рис. 2. (а) ЦВА полотна из УНТ в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при 10 мВ/с до (1) и после (2, 3) окислительной функционализации на воздухе (2) и в растворе KMnO_4 (3); (б) гальваностатические зарядо–разрядные кривые прототипа суперконденсатора на основе функционализированного (KMnO_4) полотна из УНТ.

В результате работы проведена окислительная функционализация поверхности гибкого полотна из УНТ кислородом воздуха и KMnO_4 . Получены перспективные образцы для использования в качестве электродов водных суперконденсаторов, работоспособность которых подтверждена в составе изготовленного лабораторного прототипа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Авторы выражают большую благодарность д.х.н., проф. Цирлиной Г.А. за ценные замечания при обсуждении результатов данной работы.

Список используемых источников

1. Carbon nanotube cloth for electrochemical charge storage in aqueous media / I.S. Filimonenkov, S.A. Urvanov, E.A. Zhukova, A.R. Karaeva, E.A. Skryleva, V.Z. Mordkovich, G.A. Tsirlina // *J. Electroanal. Chem.*, 2018, Vol. 827, pp. 58–63.
2. Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools / V.Z. Mordkovich, N.V. Kazennov, V.S. Ermolaev, E.A. Zhukova, A.R. Karaeva // *Diam. Relat. Mater.*, 2018, Vol. 83, pp. 15–20.
3. Carbon nanotube cloth as a promising electrode material for flexible aqueous supercapacitors / I.S. Filimonenkov, S.A. Urvanov, N.V. Kazennov, S.A. Tarelkin, G.A. Tsirlina, V.Z. Mordkovich // *J. Appl. Electrochem.*, 2022, Vol. 52, no. 3, pp. 487–498.
4. Wet oxidative functionalization of carbon nanotube cloth to boost its performance as a flexible supercapacitor electrode / I.S. Filimonenkov, S.A. Urvanov, N.V. Kazennov, A.R. Karaeva, E.A. Skryleva, I.G. Solomonik, N.I. Batova, D.Zh. Kurzhumbaev, G.A. Tsirlina, V.Z. Mordkovich // *Electrochim. Acta*, 2023, Vol. 437.

CARBON NANOTUBE CLOTH AS A PROMISING ELECTRODE FOR AQUEOUS SUPERCAPACITORS

ABSTRACT

Recharging behavior of carbon nanotube (CNT) cloth in a sulfuric acid electrolyte was investigated. The capacitance of this material was shown to achieve up to 42 F/g in the result of dry oxidative functionalization due to the appearance of carboxylic redox groups at CNT surface, and up to 71 F/g in the course of further functionalization in the KMnO_4 solution due to the appearance of phenolic and quinone groups. An aqueous supercapacitor prototype based on CNT cloth demonstrated 22 F/cm^3 volumetric capacitance and 10 kW/l power density (per total volume of both electrodes).

Keywords: supercapacitors; carbon nanotube cloth; surface functionalization; pseudocapacitance.

СИНТЕЗ ГИБКИХ ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ БЕЗ СВЯЗУЮЩЕГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Храменкова Анна Владимировна*
к.т.н., доцент,
ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова
Россия, г. Новочеркасск
Мощенко Валентин Валентинович
студент,
ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова
Россия, г. Новочеркасск
Лаптий Полина Владимировна
студент,
ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова
Россия, г. Новочеркасск
Финаева Ольга Александровна
магистрант
ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова
Россия, г. Новочеркасск,
*Автор–корреспондент (участник):
E-mail: anna.vl7@yandex.ru

Anna Khramenkova *
PhD, Associate Professor,
Platov South–Russian State
Polytechnic University (NPI)
Novocherkassk, Russia
Valentin Moshenko
student,
Platov South–Russian State
Polytechnic University (NPI)
Novocherkassk, Russia
Polina Laptii
student,
Platov South–Russian State
Polytechnic University (NPI)
Novocherkassk, Russia
Olga Phinaeva
master's student,
Platov South–Russian State
Polytechnic University (NPI)
Novocherkassk, Russia,
*Corresponding (participant) author:
E-mail: anna.vl7@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Гибкие гибридные электродные материалы без связующего на основе углеродной ткани, модифицированной оксидами переходных металлов, были синтезированы с использованием нестационарного электролиза. Оценка их электрохимических свойств проводили в 2М КОН с использованием циклической вольтамперометрии и путем снятия гальваностатических зарядно–разрядных кривых. При плотности тока $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ удельная емкость гибридных электродов составила $498 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Ключевые слова: нестационарный электролиз; электродные материалы; суперконденсаторы.

Суперконденсаторы нашли широкое применение в качестве резервных и вспомогательных источников питания в портативных электронных устройствах, кардиостимуляторах, гибридных автомобилях, благодаря высокой удельной мощности и возможности быстрого перезаряда [1 – 2]. В настоящее время растет спрос на миниатюризацию устройств, уменьшение их веса, повышение гибкости и циклической стабильности [3].

Большой интерес для создания гибких электродных материалов представляет подход, основанный на синтезе гибридных композитов на основе углеродных носителей, модифицированных многокомпонентными соединениями на основе оксидов переходных металлов, которые характеризуются более высокими емкостными характеристиками по сравнению с индивидуальными соединениями. Сложная морфологическая архитектура таких гибридных композитов обеспечивает синергетический эффект между отдельными компонентами [4].

В настоящее время такие электродные материалы получают в основном с помощью химических методов синтеза, которые достаточно трудоемки, многоступенчаты и энергозатратны.

Электрохимические методы синтеза отличаются простотой и возможностью формирования многослойных композиций [5]. Так, гибкие гибридные электродные материалы без связующего могут быть синтезированы в одну стадию с использованием нестационарного электролиза.

Данная работа направлена на синтез гибридных электродных материалов на основе углеродной ткани, модифицированной оксидами молибдена и металлов группы железа, с помощью метода нестационарного электролиза, исследование структуры полученных материалов и возможность использования в качестве гибких гибридных электродных материалов без связующего для суперконденсаторов с щелочным электролитом.

Результаты исследования морфологии поверхности и элементного состава гибридных материалов приведены на рис. 1, (а–и). Углеродные волокна исходной ткани (рис. 1, а) имеют фибриллярное строение с диаметром филамен-

тов 7 – 8 мкм. С целью увеличения адгезии наносимых оксидных слоев поверхность исходной углеродной ткани предварительно подвергали модификации в щелочном электролите, содержащем ионы VO_3^- . В результате на поверхности углеродных волокон происходило образование слоя, морфология которого носила мозаичный характер (рис. 1, б), а основными элементами были С, О, V, Na (рис. 1, в).

Как видно из рис. 1, г, после электролиза в растворе рабочего электролита морфология поверхности ткани с нанесенным подслоем резко меняется, при этом осаждение оксидных соединений металлов происходит как на поверхности углеродных волокон, так и между ними, а основными элементами полученного гибридного материала являются С, О, V, Co, Mn, Fe, Mo.

ПЭМ исследование показало наличие нанокристаллов (рис. 1, е) в аморфной матрице образца (рис. 1, ж, з). Идентифицированы следующие фазы нанокристаллов: Mo_4O_{11} , MoO_3 , MoO_2 , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , V_2O_5 и MnO_2 (рис. 1).

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) гибридного материала, измеренные при разных скоростях развертки потенциала представлены на рис. 2, а. На кривых наблюдаются пики, характерные для протекания фарадеевских процессов в щелочном электролите [6].

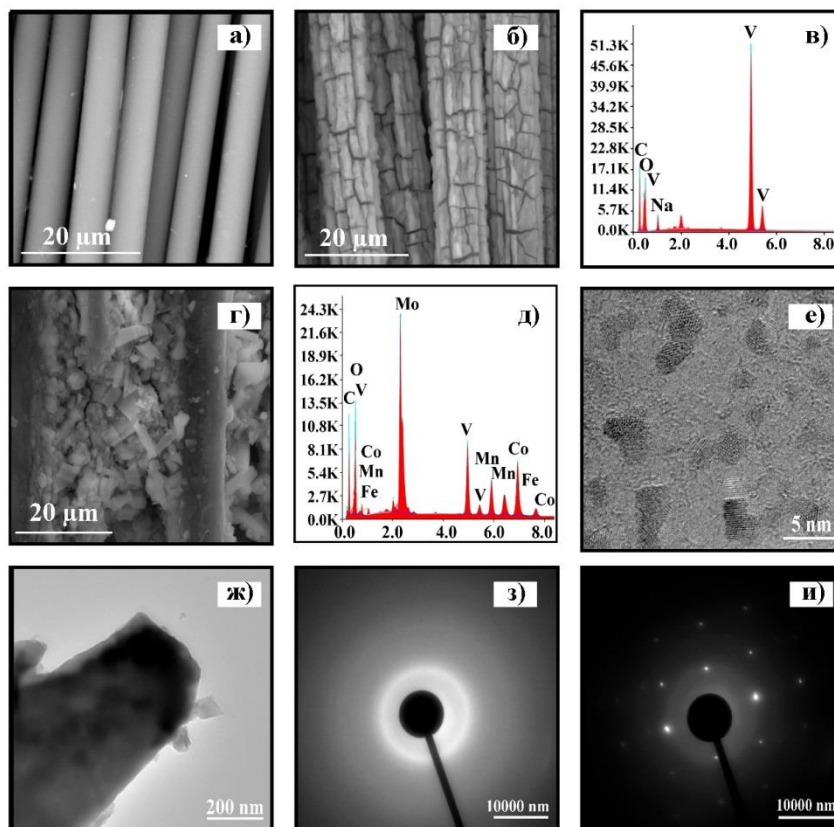


Рис. 1. а) СЭМ–изображение поверхности исходной углеродной ткани, б) СЭМ–изображения поверхности углеродной ткани с нанесенным слоем из оксидов ванадия и в) соответствующие EDX–спектры, г) СЭМ–изображение поверхности гибридного материала и д) соответствующие EDX–спектры, е), ж) ПЭМ–изображение из гибридного материала при различном увеличении и з), и) дифрактограммы.

С увеличением скорости развертки потенциала происходит некоторое смещение пиков, вероятно, связанное с поляризацией гибридного электродного материала.

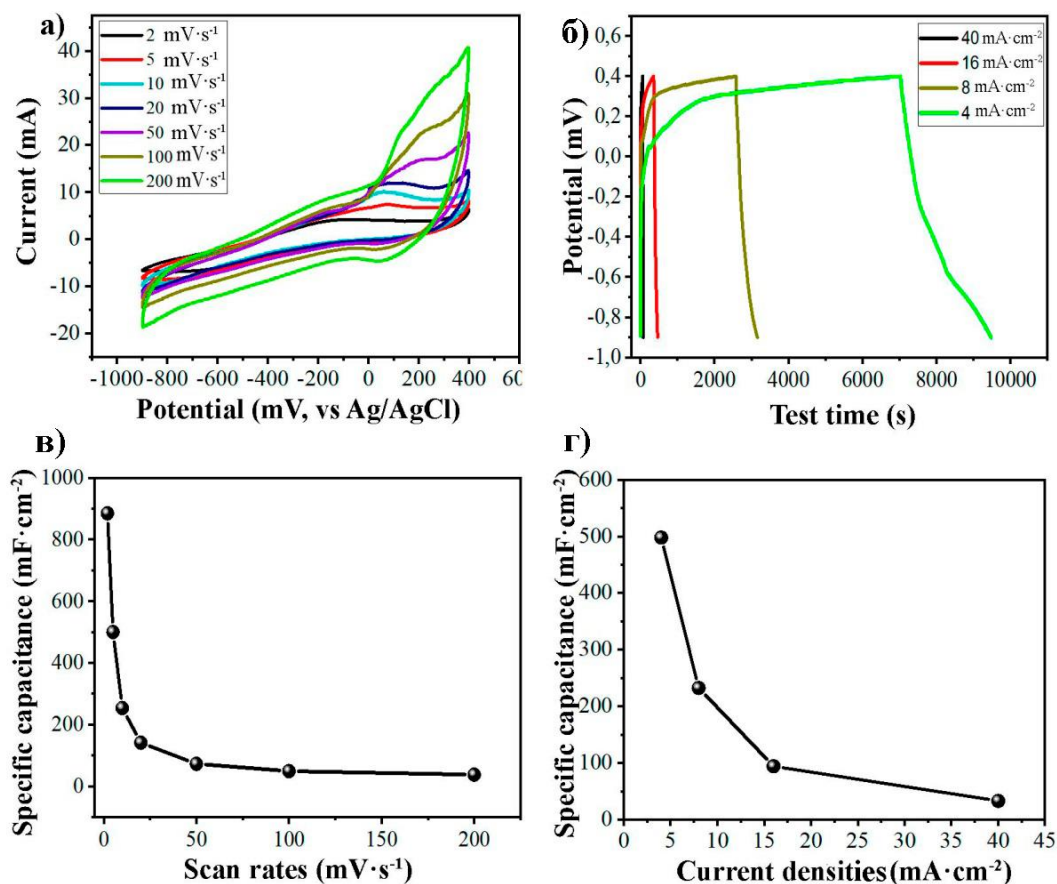


Рис. 2. а) Кривые ЦВА гибридного материала от $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ до $200 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в диапазоне потенциалов $-0,9 - 0,4 \text{ В}$, б) Заряд-разряд гибридного материала в диапазоне от $4 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ до $40 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ в диапазоне потенциалов $-0,9 - 0,4 \text{ В}$, в) влияние скорости сканирования и г) плотности тока на удельную емкость гибридного материала.

Значения $C_{\text{уд}}$, рассчитанные по этим кривым составили 33, 94, 232, 498 мФ·см⁻² при плотностях тока 40, 16, 8, 4 мА·см⁻² соответственно.

Таким образом, в данной работе были синтезированы гибкие гибридные электродные материалы без связующего на основе углеродной ткани для суперконденсаторов с использованием метода нестационарного электролиза. Была показана перспективность их использования в суперконденсаторах с щелочным электролитом.

Список используемых источников

1. Two–birds–one–stone: multifunctional supercapacitors beyond traditional energy storage / Y. Zhou, H. Qi, J. Yang, Z. Bo, F. Huang, M. Islam, X. Lu, L. Dai, R. Amal, C. Wang, Z. Han // *Energy & Environmental Science*, 2021, Vol. 14, pp. 1854–1896.
2. Functional hydrogel–based supercapacitors for wearable bioelectronics devices / L. Jiang, X. Lu // *Mater. Chem. Front.*, 2021, Vol. 5, pp. 7479–7498.
3. Binary $\text{MnO}_2/\text{CO}_3\text{O}_4$ metal oxides wrapped on superaligned electrospun carbon nanofibers as binder free supercapacitor electrodes / K. Allado, M. Liu, A. Jayapalan, D. Arvapalli, K. Nowlin, J. Wei // *Energy and Fuels*, 2021, Vol. 35, Pp. 8396–8405.
3. CO_2 nanosheets on carbon cloth for flexible all–solid–state supercapacitors / W. Chen, T. Wei, L. Mo, S. Wu, Z. Li, S. Chen, X. Zhang, L. Hu // *Chem. Eng. Journal* 2020, Vol. 400, Pp. 125856.
5. Current–Voltage characteristics of electrochemically synthesized multi–layer graphene with polyaniline / S. Awasthi, P. Gopinathan, A. Rajanikanth, C. Bansal // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2018, Vol. 3, pp. 37–43.
6. $\text{MoO}_2@\text{Cu}@\text{C}$ composites prepared by using polyoxometalates@Metal–organic frameworks as template for all–solid–state flexible supercapacitor / Y. Zhang, B. Lin, Y. Sun, P. Han, J. Wang, X. Ding, X. Zhang, H. Yang // *Electrochimica Acta* 2016, Vol. 188, pp. 490–498.

SYNTHESIS OF FLEXIBLE HYBRID ELECTRODE MATERIALS WITHOUT BINDER USING THE METHOD OF NON-STATIONARY ELECTROLYSIS

ABSTRACT

Binderless flexible hybrid electrode materials based on carbon fabric modified with transition metal oxides were synthesized using transient electrolysis. Their electrochemical properties were assessed in 2M KOH using cyclic voltammetry and by recording galvanostatic charge–discharge curves. At a current density of 4 mA cm^{-2} , the specific capacitance of the hybrid electrodes was 498 mF cm^{-2} .

Keywords: non–stationary electrolysis; electrode materials; supercapacitors.

СТРУКТУРНЫЕ И АВТОЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КАТОДОВ

Шешин Евгений Павлович*,

д.ф.–м.н., профессор,
МФТИ (НИУ),
Россия, г. Москва

Киреев Виктор Борисович,

к.ф.–м.н. доцент,
МФТИ (НИУ),
Россия, г. Москва

Фунг Дык Мань,

аспирант,
МФТИ (НИУ),
Россия, г. Москва

Кундикова Наталия Дмитриевна,

д.ф.–м.н., профессор,
зав. лабораторией, гл. науч. сотрудник,
Институт электрофизики РАН,
Россия, Екатеринбург
заведующая кафедрой,
ЮУрГУ (НИУ),
Россия, г. Челябинск

Белов Кирилл Николаевич,

аспирант, ассистент,
ЮУрГУ (НИУ),
Россия, г. Челябинск

Бердников Алексей Сергеевич,

студент,
ЮУрГУ (НИУ),
Россия, г. Челябинск

Просеков Данила Николаевич,

студент,
ЮУрГУ (НИУ),
Россия, г. Челябинск

*Автор–корреспондент (участник):

E–mail: sheshin@mail.mipt.ru

Evgeny Sheshin *

DSc(Phys.–Math.), Full Professor,
MIPT (NRU)
Moscow, Russia

Viktor Kireev

PhD, Associate Professor,
MIPT (NRU)
Russia, Moscow

Fung Duc Man

PhD student,
MIPT (NRU)
Moscow, Russia

Nataliya Kundikova

DSc(Phys.–Math.), Full Professor,
Head of Laboratory, Chief Researcher,
Institute of Electrophysics RAS
Russia, Yekaterinburg,
Head of Department
SUSU (NRU)
Chelyabinsk, Russia

Kirill Belov,

PhD student, Assistant,
SUSU (NRU),
Chelyabinsk, Russia

Alexey Berdnikov,

student,
SUSU (NRU),
Chelyabinsk, Russia

Danila Prosekov,

student,
SUSU (NRU),
Chelyabinsk, Russia

*Corresponding (participant) author:

E–mail: sheshin@mail.mipt.ru

АННОТАЦИЯ

Для волокон из углеродных нанотрубок, полиакрилонитрильных волокон, пиролитического графита и мелкозернистого плотного графита изучались автоэмиссионные и структурные характеристики. Оптическая и электронная микроскопия показали наличие крупномасштабных, а анализ спектров комбинационного рассеяния – мелкомасштабных структурных перестроек поверхностей для

ряда материалов в процессе их работы в качестве автокатодов. Обсуждены перспективы улучшения автоэмиссионных характеристик, повышения стабильности эмиссионного тока, увеличения срока службы углеродсодержащих автоэмиссионных катодов.

Ключевые слова: автоэмиссионные характеристики; спектры комбинационного рассеяния; углеродные материалы; структурированные материалы; автоэмиссионный катод.

Разработка и применение новых электро–вакуумных приборов с использованием эффекта автоэмиссии, включая различные источники излучения, в том числе, лазеры для УФ спектрального диапазона [1], катодолюминесцентные лампы в ИК, видимом и УФ спектральных диапазонах [2], маломощные рентгеновские трубки [3] для разнообразных сфер деятельности, например, для дезинфекции, или для создания линейки эффективных источников рентгеновского излучения различного назначения, представляются чрезвычайно актуальными. При этом особенно интересны исследования различных углеродсодержащих, в том числе наноструктурированных, материалов для автоэмиссионных катодов, поскольку именно их электрофизические характеристики в значительной степени определяют эффективность катодолюминесцентных источников излучения, в частности, долговечность и стабильность их эмиссионных характеристик, зависящих и от режимов автоэмиссии, определяющих структурные изменения эмитирующей поверхности, а значит и автоэмиссионные характеристики катодов.

В данной работе экспериментально изучались автоэмиссионные и структурные характеристики ряда углеродсодержащих, в том числе и наноструктурированных материалов автокатодов: волокон из углеродных нанотрубок (УНТ–нити), полиакрилонитрильных волокон (ПАН–волокон), пиролитического графита (ПГ) и мелкозернистого плотного графита (МПП–6).

Методики исследования автоэмиссионных характеристик проводились в диодной (двухэлектродной) конфигурации и описаны нами в работах [2, 4, 5].

Структура поверхности автокатодов до и после работы характеризовалась с помощью оптической и сканирующей (растровой) электронной микроскопии (РЭМ), а для ПАН-волокон, ПГ и МПГ-6 и с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР).

Оптические изображения поверхностей исследуемых образцов регистрировались с двадцатикратным увеличением, размер кадра 700 мкм на 520 мкм или десятикратным увеличением, размер кадра 1,4 мм на 1,1 мм [6]. Фотографии методом сканирующей электронной микроскопии были получены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 7001F. Ускоряющее напряжение было равно 30 кВ, фокальное расстояние 8 – 10 мм. [4] Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на спектрометре комбинационного рассеяния ЗНЛ ИНТЕГРА СПЕКТРА при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 473 нм на дифракционной решетке 1800 штр/мм в спектральном диапазоне от 1000 до 2000 обратных сантиметров. Разложение зарегистрированных спектров на отдельные линии и определение их основных параметров, а именно, частоты, ширины и относительной интегральной интенсивности, выполнялось в свободно распространяемой программе Fityk [7]. Каждая линия описывалась функцией Лоренца, параметры линий определялись трижды при разных уровнях фона, определялось среднее значение и максимальное отклонение. Точность определения параметров была выше для линий с большей интенсивностью. При определении всех параметров максимальное отклонение не превышало 10 %.

В результате проведенных измерений с помощью оптической и электронной микроскопии было показано наличие крупномасштабных структурных перестроек поверхностей, проявляющихся при определённых режимах автоэмиссии в процессе работы автокатодов для ряда материалов, в частности, для УНТ-нити и ПАН-волокна. Сравнительный анализ спектров комбинационного рассеяния показал и мелкомасштабные структурные перестройки поверхностей для ПАН-волокна, ПГ и МПГ-6. В частности, относительная интегральная интенсивность линии D (на частоте 1357 см^{-1}) слабо возрастает в ПАН-волокне по-

сле работы в качестве катода, в пирографите увеличивается практически вдвое, а в МПГ–6 уменьшается. В соответствии с литературными данными, обсуждёнными в [6], на основании полученных данных выполнены оценки изменения размеров углеродных кристаллитов для ряда углеродсодержащих материалов в ходе их работы в качестве автоэмиссионных катодов. Таким образом, анализ автоэмиссионных характеристик в сочетании с регистрацией оптических и РЭМ–изображений катода, а также спектров комбинационного рассеяния до и после проведения экспериментов по автоэмиссии позволяет адекватно изучать стабильность работы автоэмиссионных катодов и рассматривать перспективы улучшения их структурных и автоэмиссионных характеристик,

Список используемых источников

1. Electron–Beam–Pumped UVC Emitters Based on an (Al,Ga)N Material System / V. Jmerik, V. Kozlovsky, X. Wang // *Nanomaterials*, 2023, Vol. 13, no. 2080, pp. 1–42.
2. Cathodoluminescent light sources: status and prospects. / A.S. Bugaev, V.B. Kireev, E.P. Sheshin, A.J. Kolodyazhnyj // *Physics–Uspekhi*, 2015, Vol. 58, no. 8, pp. 792–818.
3. Маломощные рентгеновские трубки (современное состояние) / А.С. Бугаев, П.А. Ерошкин, В.А. Романько, Е.П. Шешин // *Успехи физических наук.* – 2013. – Т. 183, № 7. – С. 727–740.
4. Comparison and analysis of field emission characteristics of carbon cathodes based on PAN fiber and CNT filaments / A.Yu. Taikin, I.A. Savichev, M.A. Popov, E.M. Anokhin, V.B. Kireev, I.N. Kosarev, E.P. Sheshin // *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2022, Vol. 7, no. 1, pp. 1–12.
5. Наноматериалы для эффективных автоэмиссионных катодолюминесцентных источников света, предназначенных для обеззараживания / В.Б. Киреев, Е.П. Шешин // *Наукосфера.* – 2022. – №4(1). – С. 1–12.

6. Спектры комбинационного рассеяния углеродных материалов, используемых в качестве катодов автоэмиссионных источников излучения /К.Н. Белов, А.С. Бердников, В.Б. Киреев, Н.Д. Кундикова, Д.Н. Просеков, Фунг Дык Мань, Е.П. Шешин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2023. – Т. 15. – №2. – С. 41–47.

7. Fityk: A general-purpose peak fitting program. / M. Wojdyr // Journal of applied crystallography, 2010, Vol. 43, pp. 1126–1128.

STRUCTURAL AND FIELD EMISSION CHARACTERISTICS OF CARBON-CONTAINING CATHODES

ABSTRACT

Field emission and structural characteristics of carbon nanotube fibers, polyacrylonitrile fibers, pyrolytic graphite and fine-grained dense graphite, have been studied. Optical and electron microscopy showed the presence of large-scale structural rearrangements, and Raman spectra showed small-scale structural rearrangements of surfaces of the materials during the operation. The prospects for improving the field emission characteristics, increasing the stability of the emission current, and increasing the service life of carbon-containing field emission cathodes have been discussed.

Keywords: field emission characteristics; Raman spectra; carbon materials; structured materials; field emission cathode.

МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ ИХ В ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БАТАРЕЯХ

Коваль Кирилл Андреевич аспирант, РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва	Kirill Koval PhD student, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
Крюков Александр Юрьевич* к.х.н., доцент, ООО «Глобал СО», Россия, г. Химки РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва	Alexander Kryukov* PhD, Associate Professor, LLC «Global SO», Khimki, Russia Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
Десятов Андрей Викторович д.т.н., профессор, ООО «Глобал СО», Россия, г. Химки РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва	Andrey Desyatov DSc(Eng.), Professor, LLC «Global SO», Khimki, Russia Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
Павлищева Татьяна Александровна Аспирант РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва	Tatyana Pavlischeva PhD student, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
Трешкина Юлия Игоревна Аспирант РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва	Yulia Treshkina PhD student, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
Асеев Антон Владимирович Заместитель генерального директора ООО «Глобал СО», Россия, г. Химки *Автор-корреспондент (участник): E-mail: kiukov.a.i@muctr.ru	Anton Aseev Deputy General Director LLC «Global SO», Khimki, Russia *Corresponding (participant) author: E-mail: kiukov.a.i@muctr.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе получены и исследованы композиционные покрытия Cu_2O -УНТ на медной фольге в качестве анода литий-металлической батареи. Продемонстрирована эффективность данных покрытий по сравнению с чистой медной фольгой в качестве анода.

Ключевые слова: литий-металлическая батарея, УНТ, оксид меди.

Литий-ионные батареи оказали огромное влияние на современные технологии. В течение последних 25 лет плотность энергии литий-ионных батарей неуклонно растёт, когда как их стоимость постепенно снижается [1]. Однако, во

многих сферах, в том числе в сфере электротранспорта, литий-ионных батарей становится недостаточно, что приводит к исследованию новых типов накопителей энергии, особую роль среди которых занимают литий-металлические батареи. Литиевый анод является идеальным вариантом замены традиционного графитового, поскольку имеет крайне малую плотность ($0,534 \text{ г/см}^3$), способен обеспечить сверхвысокую теоретическую ёмкость (3860 мАч/г), а также имеет самый низкий электрохимический потенциал ($-3,04 \text{ В}$, в сравнении со стандартным водородным электродом) [2]. В то же время, такие батареи имеют низкую кулоновскую эффективность, что является причиной низкой распространённости и по сей день. Для решения данной проблемы необходимо решить серию задач, связанных с неконтролируемым ростом дендритов лития, приводящих ко внутреннему короткому замыканию и возможному возгоранию; термодинамической нестабильностью металлического лития из-за его высокой энергии Ферми, что обуславливает необратимые и непрерывные реакции между литием и электролитом, приводящие к образованию межфазных слоёв твёрдого электролита (SEI) на поверхности металлического лития, на который расходуется литий, а также увеличивается внутреннее сопротивление; возникновением объёмных и морфологических изменений во время циклирования [3].

Контроль осаждения металлического лития часто предлагается проводить за счёт создания пространственных структур на аноде батареи, что снижает плотность тока и может подавлять рост дендритов [4]. В таких структурах особую роль занимают углеродные материалы, которые обладают высокой проводимостью, низкой плотностью, большой площадью поверхности и хорошими механическими свойствами. Хотя сама эффективность применения таких материалов для получения трёхмерного покрытия на аноде уже была ранее доказана [5], тем не менее, углеродные материалы имеют значительный недостаток – плохая смачиваемость литием, что сильно ограничивает их применимость.

В данной работе предлагается направление модификации углеродного наноматериала (углеродных нанотрубок (УНТ)) за счёт синтеза литиофильных

наноструктур одновалентного оксида меди (Cu_2O) на поверхности УНТ. Данный подход реализуется проведением реакции «медного зеркала», в которой образуются наночастицы Cu_2O .

Удельную поверхность УНТ, исходных и модифицированных, измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Sorbi-MS, термогравиметрический анализ проводили на приборе для комплексного термического анализа NETZSCH STA 449 C/4/G Jupiter. Исходные УНТ были получены методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на гетерогенном Co/MgO катализаторе. В качестве связующего при приготовлении суспензий для нанесения покрытий использовалась натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы. Суспензия модифицированных УНТ наносилась на медную фольгу ракельным методом. Электрохимические измерения проводились в сборке пакетного типа размером 5x10 см. Катодным материалом был выбран оксид литий-никель-марганец-кобальта (NMC), электролит – раствор гексафторфосфата лития в смеси этиленкарбоната и пропиленкарбоната, сепаратор – полипропиленовый. Заправка электролитов проводилась в сухом боксе. Для сравнения использовалась сборка с «чистой» медной фольгой в качестве анода. Электрохимические измерения полученныхборок проводились с помощью потенциостата P-150X Elins. Предварительно они заряжались до напряжения 4,2 В, используя ток 5 мА/г NMC при комнатной температуре. Дальнейшие измерения проводились в гальваностатическом режиме при плотности тока 10 мА/г NMC в интервале напряжения от 3,5 до 4,2 В.

На рисунке 1 представлены результаты термогравиметрического анализа композита Cu_2O -УНТ.

Удельная поверхность Cu_2O -УНТ и подготовленных к проведению химического синтеза УНТ составляет 224 м²/г и 582 м²/г соответственно. При этом, согласно термогравиметрическому анализу, содержание Cu_2O в модифицированном образце составляет примерно 73%, что в свою очередь и является причиной изменения удельной поверхности, исходя из высокой плотности Cu_2O

(6,1 г/см³). Иными словами, изменение удельной поверхности в расчёте на объём незначительно, что подтверждает применимость данного метода для получения трёхмерных структур.

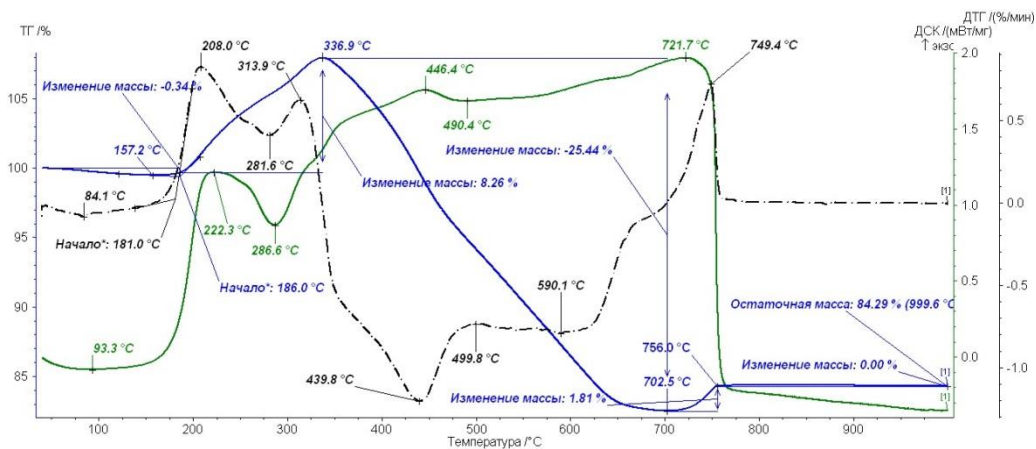


Рис. 1. Термогравиметрический анализ Cu₂O-CNT.

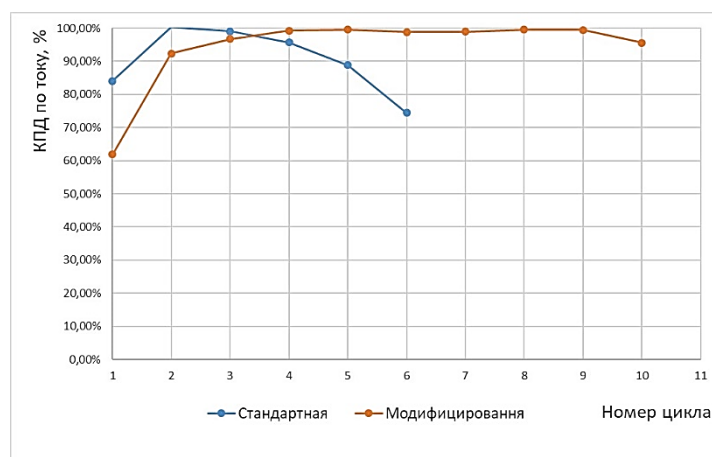


Рис. 2. Изменение токового КПД при циклировании сборок.

Данные об эффективности каждого цикла демонстрируют более значительные потери лития на первых двух циклах у ячейки с модифицированным анодом. При этом на данном отрезке образуется SEI из впервые осаждённого на фольгу металлического лития, и с небольшими допущениями данные потери пропорциональны площади контакта фаз металлического лития и жидкого электролита. При дальнейших испытаниях характеристики ячейки с немодифицированным анодом быстро снижались, тогда как ячейка с Cu₂O-УНТ покрытием на медной фольге сохраняла близкий к 100% токовый КПД до 10 цикла.

Таким образом, рассмотренный подход к модификации углеродного материала является эффективным направлением для разработки анода для литий-металлической батареи. И, несмотря на неминуемые потери лития на первых циклах, снижающих кулоновскую эффективность, которые возможно компенсировать предварительным литированием, данный подход позволяет решить одну из совокупности проблем литий-металлических батарей, связанных с контролем осаждения лития, и как итог может значительно улучшить показатели ячейки.

Список используемых источников

1. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries / J. Liu, Z. Bao, Y. Cui, E.J. Dufek, J.B. Goodenough, P. Khalifah, Q. Li, B.Y. Liaw, P. Liu, A. Manthiram, Y.S. Meng, V.R. Subramanian, M.F. Toney, V.V. Viswanathan, M.S. Whittingham, J. Xiao, W. Xu, J. Yang, X.-Q. Yang, J.-G. Zhang // *Nature Energy*, 2019, Vol. 4, pp. 180.
2. Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries / C. Fang, J. Li, M. Zhang, Y. Zhang, F. Yang, J.Z. Lee, M.-H. Lee, J. Alvarado, M.A. Schroeder, Y. Yang, B. Lu, N. Williams, M. Ceja, L. Yang, M. Cai, J. Gu, K. Xu, X. Wang, Y.S. Meng // *Nature*, 2019, Vol. 572, pp. 511.
3. Advancing lithium metal batteries / B. Liu, J.-G. Zhang, W. Xu // *Joule*, 2018, Vol. 2, pp. 833.
4. High performance lithium metal anode: progress and prospects / J. Lang, L. Qi, Y. Luo, H. Wu // *Energy Storage Materials*, 2017, no. 7, pp. 115-129.
5. A carbon nanofiber network for stable lithium metal anodes with high Coulombic efficiency and long cycle life / A. Zhang, X. Fang, C. Shen, Y. Liu, C. Zhou // *Nano Research*, 2016, Vol. 9, pp. 3428.

MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES FOR DESIGNING A CURRENT COLLECTOR FOR LITHIUM METAL BATTERIES

ABSTRACT

In this paper, composite coatings of Cu_2O -CNT on copper foil as the anode of a lithium metal battery are obtained and investigated. The effectiveness of these coatings in comparison with pure copper foil as an anode is demonstrated.

Keywords: lithium metal battery; CNT, cuprum oxide

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ И ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОБСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ АКТИВНЫХ МАСС НАКОПИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ

Костюкевич Алексей Владимирович*

*Заместитель генерального директора по
инновационным разработкам,
ООО «Наноклеродные материалы»,
Россия, Калининградская обл., г. Гусев*

Савин Валерий Васильевич

*д.ф.-м.н., профессор, заведующий
Лабораторией физического материаловедения
образовательно-научного кластера
«Институт высоких технологий»
БФУ им. И. Канта,
Россия, г. Калининград*

**Автор-корреспондент (участник):
kolex9@mail.ru*

Alexey Kostyukevich*

*Deputy Director for Innovative Developments,
Nanocarbon Materials, LLC
Gusev, Kaliningrad region, Russia*

Valery Savin

*DSc(Phys.-Math.), Professor,
Head of the Laboratory of Physical Materials
Science of the educational and scientific
cluster "Institute of High Technologies"
of IKBFU. I. Kant,
Kaliningrad, Russia*

**Corresponding (participant) author:
kolex9@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Создана линейка безопасных накопителей электроэнергии на основе углеродных материалов и водно-солевого электролита, способных эффективно решать задачи, требующие высокой цикличности при интенсивной работе большой мощностью. В качестве основных углеродных материалов собственного производства рассматривается электрохимически очищенный материал НУМ-А на основе многостенных нанотрубок и углеродный микропористый материал «ЭНУМ» в виде углеродной ткани.

Ключевые слова: многостенные нанотрубки; накопители электроэнергии; активированная углеродная ткань; водные электролиты.

Высокодисперсные и высокопористые углеродные материалы производства ООО «Наноклеродные материалы» применяются как упрочняющие добавки для композитных материалов, присадки для смазочных материалов, добавки для твердого гальванического хромирования и др. Однако, основным и

наиболее успешным направлением применения углеродных материалов можно выделить их использование в качестве компонентов активных масс современных накопителей электроэнергии на основе водно-солевых электролитических систем.

Одним из современных направлений разработок перезаряжаемых химических источников тока, являются исследования по созданию высокоэффективных электрохимических суперконденсаторов, гибридных суперконденсаторов и аккумуляторов, использующих, как энергию токообразующей реакции, так и энергию перезарядки двойного электрического слоя на поляризуемых электродах с высокой удельной поверхностью. Как известно [2], суперконденсаторы, наряду с высокой удельной мощностью и высоким ресурсом работы имеют низкую удельную энергию, что существенно ограничивает их область применения. Аккумуляторы напротив, обладают высоким удельным энергозапасом, но относительно низкой циклической и удельной мощностью. Применение комбинаций углеродных материалов в качестве основы активных масс накопителей электроэнергии позволяет обеспечить вариативность основных свойств накопителей и создавать устройства, обладающие востребованным сочетанием высокой удельной энергии с высокой удельной мощностью и ресурсом работы.

В 2023 году на базе ООО «Наноуглеродные материалы» разработана линейка новых накопителей электроэнергии трех типов.




1. Модули для систем накопления электроэнергии суточного цикла.
2. Тяговые аккумуляторы с возможностью быстрого заряда для электрогрузчиков, уборочной техники и внутрицехового электротранспорта.
3. Системы разгона-рекуперации для тяжелого электротранспорта.

Идея нашей разработки заключается в том, что все устройства на основе комбинаций углеродных материалов и водных электролитов могут иметь следующие преимущества: накопители могут стать наиболее дешевыми в серийном производстве (отпускная цена менее 100 \$/кВтч); надежными (иметь десят-

ки тысяч полных зарядно-разрядных циклов); экологичными; исключительно пожаро- и взрывобезопасными; иметь возможность вторичной переработки.

В основу накопителей заложены только доступные, безопасные природные материалы: высокопористый активированный уголь (таблица 1), высокодисперсные углеродные материалы, вода, солевые смеси, графит, алюминий. Массовое применение подобных материалов не способно нанести вред окружающей среде, а возрастание потребности их добычи приведет к их удешевлению, в отличие от меди, никеля, титана, лития и др.

Таблица 1. Углеродная ткань «ЭНУМ».

ТУ 9398-011-10781725-2015			
Толщина, мм	0.4	0.9	1.2
Поверхностная плотность, г/м ²	165±10	270±10	355±15
Электрическая емкость, Ф/г	220±15	180±10	140±15
Ширина рулона, мм	до 500	до 500	до 500

Углеродная ткань «ЭНУМ» – это высокочемкий, электрохимически устойчивый микропористый углеродный материал. На предприятии реализован полный цикл его производства по уникальной технологии, разработанной нашими специалистами. Производится в рулонах: ширина до 500 мм, длина до 25 м.

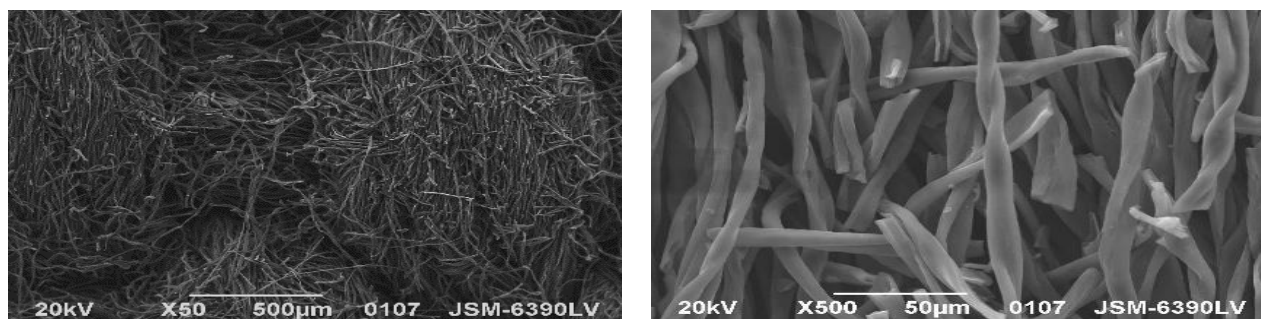


Рис. 1. Микрофотографии углеродного материала «ЭНУМ» ТУ 9398-011-10781725-2015.

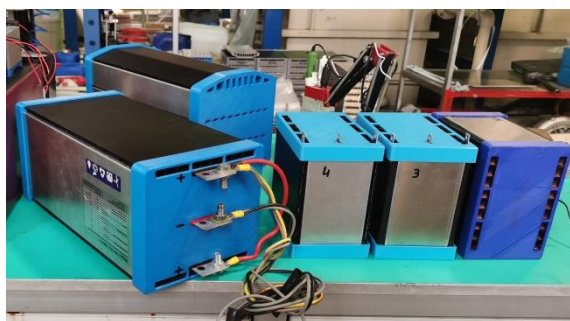
Углеродный микропористый материал «ЭНУМ» (рис. 1) может производиться в композиции с другими видами углеродных материалов, в том числе: электрохимически активированным наноуглеродным материалом «НУМ-А» (MWCNT - Multi-Walled Carbon Nanotube) (ТУ 2166-003-10781725-2013), дроблеными активированными углями, углеродными волокнами и др.

В технологии не используются редкие, дорогие или опасные металлы типа лития, свинца, никеля, кадмия и др. Мы также принципиально оказались от электролитов на основе ацетонитрила, пропиленкарбоната и любых других органических эфиров, которые являются опасными, токсичными и горючими жидкостями. Таким образом достигается не только безопасность и экологичность, но и потенциально низкая стоимость. Вода всегда дешевле любого органического растворителя, цинк и алюминий – самые доступные, дешевые и массовые металлы из электроотрицательных. Материалы корпуса и активной массы в таких сочетаниях не требуют специальных условий утилизации. При необходимости, после окончания срока службы, все батареи возможно вскрыть и переработать вторично. Промыть и восстановить активированный уголь, очистить и регенерировать водно-солевой электролит, графит использовать повторно, алюминий переработать и собрать накопитель снова.

Таким образом, выделяется два основных направления использования:

1) системы накопления электроэнергии для массовой стационарной энергетики. Они способны эффективно решать задачи солнечных электростанций, ветропарков, электросетей, автономных установок (рис. 2, а);

2) разгон тяжелого электротранспорта, в том числе железнодорожного и рекуперация энергии торможения. Благодаря сочетанию высокой удельной энергии, мощности и цикличности (рис. 2, б).



(а)



(б)

Рис. 2. Батарейные модули систем накопления электроэнергии на основе комбинации углеродных материалов и водно-солевых электролитов: *а* – накопители суточного цикла; *б* – разгонные модули.

В 2023 году созданы первые образцы и опытно-промышленные партии безопасных накопителей электроэнергии на основе углеродных материалов и водно-солевого электролита для тестовых испытаний, под задачи, требующие высокой цикличности при интенсивной работе большой мощностью.

Список используемых источников

1. Ткачев А. Г. Разработка технологии и оборудования для промышленного производства наноструктурных углеродных материалов: автореферат дис. ... д. тех. наук: 05.17.08; 05.02.13 / А. Г. Ткачев; Тамбовского гос. технич. ун-та. – Тамбов, 2008. - 29 с.
2. Fundamentals of electrochemical capacitor design and operation / J.R. Miller, P. Simon // The Electrochemical Society Interface, 2008, P. 31–32.

APPLICATION OF HIGHLY DISPERSED AND HIGHLY POROUS CARBON MATERIALS OF OWN PRODUCTION AS ACTIVE MASS MATERIALS FOR ELECTRIC ENERGY STORAGE

ABSTRACT

A line of safe energy storage devices based on carbon materials and water-salt electrolyte has been created. Batteries are capable of effectively solving problems that require high cycle-life during intensive work with high power. The electrochemically purified material NUM-A based on multi-walled nanotubes and the carbon microporous material “ENUM” are considered as the main carbon materials.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes; batteries; electricity storage devices; activated carbon fabric; water electrolytes.

Научное электронное издание

ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ (GRS–2023)

Материалы V Международной научно-практической конференции

Обложка, упаковка, тиражирование Т. Ю. Зотовой

ISBN 978-5-8265-2653-8



Подписано к использованию 09.10.2023.

Тираж 100 шт. Заказ № 118

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