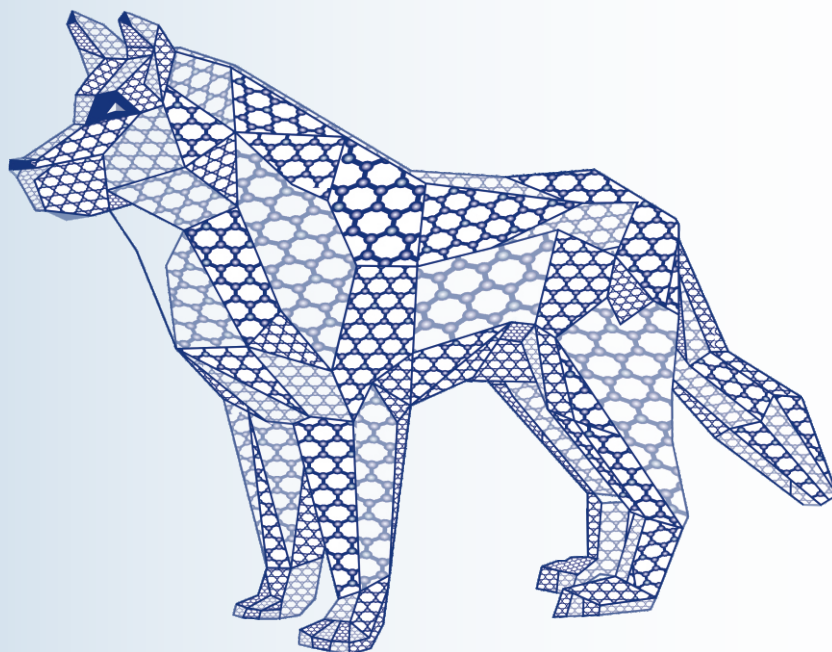




VI Международная научно-практическая конференция
ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ:
СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ

6th International Scientific-Practical Conference
GRAPHENE AND RELATED STRUCTURES:
SYNTHESIS, PRODUCTION, AND APPLICATION

24 - 26 сентября 2025 года
г.Тамбов

September 24 - 26, 2025
Tambov

ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

группа
РОСНАНО



Фонд инфраструктурных
и образовательных
программ



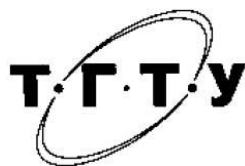
Министерство науки и высшего образования РФ
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»
ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов»
ФГБУН «Институт проблем химической физики» РАН
Белорусский государственный университет

ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ

Материалы VI Международной научно-практической конференции

(Тамбов, 24 – 26 сентября 2025 г.)

Научное электронное издание



Тамбов
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
2025

УДК 620.22-022.532
ББК Ж60-3я43
Г78

*Благодарность партнерам конференции Фонду инфраструктурных
и образовательных программ Группы «РОСНАНО»*

Г78 Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение [Электронный ресурс] : материалы VI Международной научно-практической конференции / под общ. ред. оргкомитета ; ФГБОУ ВО «ТГТУ», 24 – 26 сентября 2025 г. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2025. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Системные требования : ПК не ниже класса Pentium IV ; RAM 512 Mb ; необходимое место на HDD 16,0 Mb ; Windows 7/8/10/11 ; дисковод CD-ROM ; мышь. – Загл. с экрана.
ISBN 978-5-8265-2935-5

Опубликованы доклады VI 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, наногرافита, 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

*Организаторы конференции и издательство не несут ответственности за материалы,
опубликованные в сборнике.*

*Все материалы представлены в авторской редакции
и отображают персональное мнение участников конференции.*

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

ISBN 978-5-8265-2935-5 © Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тамбовский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «ТГТУ»), 2025
© Авторы публикаций

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
Дьячкова Татьяна Петровна	– д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, 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 «Электонд», 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., 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

Краснянский Михаил Николаевич	– д.т.н., профессор, ректор ФГБОУ ВО «ТГТУ» – <u>Председатель</u>
Ткачев Алексей Григорьевич	– д.т.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ» – <u>Зам. Председателя</u>
Буракова Ирина Владимировна	– к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ» – <u>Ученый секретарь</u>
Майстренко Александр Владимирович	– к.т.н., доцент, проректор по развитию имущественного комплекса ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Мищенко Елена Сергеевна	– д.э.н., профессор, проректор по международной деятельности ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Молоткова Наталия Вячеславовна	– д.п.н., профессор, первый проректор ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Муромцев Дмитрий Юрьевич	– д.т.н., профессор, проректор по научной работе, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Баранов Андрей Алексеевич	– к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Бураков Александр Евгеньевич	– к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Буракова Елена Анатольевна	– д.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Дьячкова Татьяна Петровна	– д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Завражин Дмитрий Олегович	– к.т.н., с.н.с. ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Меметов Нариман Рустемович	– к.т.н., доцент, директор Инжинирингового Центра «Новые материалы и технологии гражданского и двойного назначения» ФГБОУ ВО «ТГТУ»
Пасько Татьяна Владимировна	– к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «ТГТУ»

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1. ГРАФЕН, УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА...	14
<i>Димиев А.М.</i>	
О проблемах с характеристикой оксида графена в современной литературе.....	15
<i>Горшков М.С., Фаизова Д.Ю., Аникина Е.В.</i>	
Графеноподобный монослой C_2O как материал-накопитель энергии: DFT моделирование.....	18
<i>Борознин С.В., Челнынец И.А.</i>	
Исследование процессов взаимодействия графена, модифицированного бором, с газовыми атомами.....	22
<i>Гнатовская В.В., Осолкова О.Н., Труш Д.Т., Выликов Е.А., Хомутова Е.В., Ларин А.А., Заболотный А.А.</i>	
Влияние растворителей на физико-химические свойства оксида графита, полученного по методу Хаммерса.....	28
<i>Долматов В.Ю., Макаров И.А., Дубовицкий А.С., Лотникова К.В.</i>	
Закономерности детонационного синтеза наноалмазов.....	33
<i>Алексеев Н.И., Орешко И.В., Зубков В.И., Жогаль Н.Н., Соломникова А.В.</i>	
Моделирование проводящих свойств сильнолегированных алмазов методом стационарного гриновского оператора.....	36
<i>Карташинская Е.С.</i>	
Квантово-химическая оценка термодинамических параметров образования монослоев алканов и их производных на поверхности графена.....	39
<i>Борознина Н.П., Запорожкова И.В., Борознин С.В., Запорожков П.А.</i>	
Исследование адсорбции вредных газов на поверхность модифицированной углеродной нанотрубки.....	44
<i>Кознов П.А., Широков Д.А., Титов Е.Ю., Беляев Е.С., Яковлев О.И., Самойлов В.М.</i>	
Влияние строения ароматических углеводородов C_6-C_8 на характеристики сажи при плазмохимическом синтезе.....	50
<i>Пасько Т.В., Михайлов Р.В., Кузнецов И.А.</i>	
Интеллектуальный анализ патентных данных на примере построения карты патентного ландшафта «ГРАФЕН».....	55
<i>Полохов С.Д., Дудин Д.Р., Комбаров Н.С., Антонов В.И., Буракова И.В.</i>	
CVD-синтез углеродных нанотрубок на металлоксидных катализаторах $FeCo_{0,7}/AlO_{2,1}$ и $Fe_{0,7}Co/AlO_{2,1}$	61
<i>Суслова Е.В., Шашурин Д.А., Шелков Г.А.</i>	
Модификация поверхности контрастных агентов GD_2O_3 -графеновые частицы молекулами каптоприла.....	66

<i>Прудченко А.П., Полякова О.Ю., Протасевич Ю.С.</i> Влияние природы органо-лигандного комплекса переходных металлов на эффективность металлоксидных катализаторов роста углеродных нанотрубок в CVD – процессе.....	70
<i>Рыбакова С.О., Сурков Р.Ф., Сидоров С.В., Камнев К.М., Буракова И.В.</i> Синтез многослойных углеродных нанотрубок CVD-методом на металлоксидных катализаторах $\text{FeCo}_{0,7}/\text{MgO}_{2,1}$ и $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}/\text{MgO}_{2,1}$	75
<i>Туголуков Е.Н., Буракова Е.А., Дьячкова Т.П., Гутник И.В.</i> Математическая модель процесса приготовления безводной серной кислоты.....	80
<i>Шубин И.Н., Бадин Д.А., Дмитренко В.М.</i> Лабораторная установка для исследования режимных параметров синтеза малослойных углеродных нанотрубок.....	84
<i>Возняковский А.П., Карманов А.П., Неверовская А.Ю., Возняковский А.А., Кочева Л.С., Подложнюк Н.Д., Овчинников Е.В.</i> О механизме получения sp^2 графеновых структур при карбонизации лигнинов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.....	89
<i>Телегина К.Л., Дмитренко В.М., Гутник И.В.</i> Трехкомпонентные композиты на основе полианилина и углеродных наноматериалов.....	94
<i>Каманина Н.В.</i> Механизмы изменения поляризационных и спектральных свойств тонкопленочных материалов на основе ПВС при их структурировании.....	98
<i>Коваль К.А., Крюков А.Ю., Десятов А.В., Исайкина О.Я., Винокурова О.В., Трешкина Ю.И., Денисенко А.В., Асеев А.В.</i> Влияние состава реакционной смеси на свойства УНТ, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы.....	104
<i>Нгуен Хыу Чанг, Буракова Е.А., Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г., Туголуков Е.Н., Гутник И.В., Буракова А.А.</i> Синтез углеродных точек из лимонной кислоты и моноэтаноламина.....	109
<i>Неустроев Е.П., Прокопьев А.Р., Слепцов А.А.</i> Исследование воздействия лазерной обработки и плазмы CF_4 на смачиваемость поверхности углепластика.....	114
<i>Оськин П.В., Алферов В.А., Дмитриева Е.Д., Понаморева О.Н.</i> Электрохимическая эксфолиация графита: перспективный подход к получению функционализированного оксида графена для применения в электрохимии.....	119
<i>Титов Е.Ю., Самойлов В.М.</i> Механизм формирования технического углерода при плазмохимическом пиролизе бензола.....	124

<i>Васильев С.А., Ездин Б.С., Пахаруков Ю.В., Сафаргалиев Р.Ф., Шабиев Ф.К.</i> Получение графена на кварцевой подложке из цикло[n]углерода.....	129
<i>Широков Д.А., Титов Е.Ю., Кознов П.А., Гончарова Н.Н., Самойлов В.М., Бодриков И.В.</i> Плазмохимический пиролиз каменноугольных масел с посткарбонизацией для получения бессернистых углеродных структур.....	133
<i>Бейлина Н.Ю., Озеренко А.А.</i> Факторы влияния на структуру пекового кокса при переработке каменноугольной смолы.....	138
<i>Вильданова А.Р., Астанина П.Н., Гольдт А.Е., Насибулин А.Г.</i> Усиление фотолюминесценции ОУНТ путём одностадийного разделения в системе водорастворимых полимеров.....	143
<i>Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В., Подложнюк Н.Д., Калашикова Е.И., Овчинников Е.В.</i> Графен: спустя 15 лет после Нобелевской премии. Прошлое, настоящее и будущее.....	147
<i>Гончарова Н.Н., Самойлов В.М., Данилов Е.А., Находнова А.В., Клеусов Б.С., Гудков М.В., Новосадов Н.И., Гончарова В.А.</i> Исследование кристаллической структуры углеродных составляющих коллоидных препаратов на основе природного графита и сажи.....	152
<i>Дьячкова Т.П., Дегтярев А.А., Пасько А.А., Линкер О.С., Баклыкова М.А., Титов Г.А., Туголуков Е.Н.</i> Влияние функционализации углеродных нанотрубок на их взаимодействие с графеновыми структурами.....	157
<i>Калашикова Е.И., Возняковский А.А., Кидалов С.В., Возняковский А.П.</i> Теплофизические свойства наножидкостей на основе воды, модифицированных малослойным графеном.....	162
<i>Королева Е.А., Красников Д.В., Насибулин А.Г.</i> Газофазные функционализация и легирование поверхности углеродных нанотрубок озоном.....	167
<i>Куркина И.И., Николаев Д.В., Неустроев Е.П.</i> Интерфейсные эффекты и магнитокристаллическая анизотропия в гетероструктурах графен/ферромагнетик/тяжелый металл.....	171
<i>Мальгин К.Э., Красников Д.В., Насибулин А.Г.</i> Одностадийный метод получения перфорированного графена.....	176
<i>Саад Мухаммад, Никитин С.И., Таюрский Д.А., Юсупов Р.В.</i> Образование поверхностных складок на базовой плоскости графитовых наночастиц при умеренном отжиге.....	179
<i>Самойлов В.М., Данилов Е.А., Клеусов Б.С., Находнова А.В., Богомолов П.И.</i> К вопросу о применимости закона Видемана-Франца для углеродных материалов.....	185

<i>Пахаруков Ю.В., Сафаргалиев Р.Ф., Шабиева А.В., Шабиев Ф.К.</i> Амфифильные структуры на основе частично окисленного графена.....	192
СЕКЦИЯ 2. НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	197
<i>Бадин Д.А., Буракова И.В., Кадум Али Хуссейн Кадум, Дьячкова Т.П., Бураков А.Е.</i> Синтез активированного угля на основе плодов персика, модифицированного углеродными нанотрубками, для удаления органических красителей.....	198
<i>Балабанов Р.Д., Сергеев М.М., Титов Г.А., Туголуков Е.Н., Дьячкова Т.П.</i> Разработка антифрикционных материалов, содержащих добавки оксида графена.....	203
<i>Валиева Д.М., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Низамов Р.К.</i> Физико-химическая модификация эпоксидных полимеров наноразмерными добавками.....	207
<i>Воронина Н.С., Лишних М.А., Блохин А.Н.</i> Влияние механической обработки на распределение углеродного нанонаполнителя в эпоксидной смоле.....	212
<i>Дударев В.И., Васильева Е.К., Иринчинова Н.В.</i> Изучение адсорбционной активности углеродной поверхности.....	217
<i>Запороцкова И.В., Элбакян Л.С.</i> Полимерные композитные материалы на основе полипропилена, модифицированного углеродными нанотрубками.....	221
<i>Ложкомоев А.С., Казанцев С.О.</i> Адсорбционные свойства композита ACSF/AlOOH/Ag.....	225
<i>Кузнецова Т.С., Дьячкова Т.П., Буракова И.В., Бураков А.Е., Рыбакова С.О.</i> Синтез криогеля на основе оксида графена, декорированного частицами железа для сорбции органических красителей.....	230
<i>Трофимов Р.Р., Конобеева Н.Н.</i> Влияние пространственно-неоднородного электрического поля на световые пули в полимерной матрице с углеродными нанотрубками.....	235
<i>Чан Куок Тхинь, Михайлова И.А.</i> Механически прочный графен-гидрогелевый композит с нетканой подложкой для солнечной дистилляции воды.....	238
<i>Эль Занин А.Р., Борознин С.В.</i> Сенсорные свойства композитов на основе углеродных нанотрубок и оксидов церия и олова в отношении углеродосодержащих газов.....	243
<i>Дмитриев А.В., Ахмедьянов Р.М., Лукьянов Н.С.</i> Структурирование цементного камня добавкой нанопластинок графита.....	248

<i>Жукова М.Н., Комаров Ф.Ф., Парфимович И.Д., Новиков Л.С., Черник В.Н.</i> Лазерно-плазменная модификация поверхности композитных материалов, армированных углеродными наноструктурами для создания антиотражающих покрытий космического назначения.....	253
<i>Ибрагимова В.Р., Иони Ю.В.</i> Исследование сорбционной активности оксида графена, модифицированного магнитными частицами.....	257
<i>Иванова Н.В., Свалова А.А., Вершинина А.И., Гордая О.Р.</i> Электрохимические сенсоры на основе волокон из сеток однослойных углеродных нанотрубок для определения летучих фенолов и дофамина.....	262
<i>Иншаков Е.А., Рабчинский М.К., Савельев С.Д., Нгуен Д.З., Гирина С.А., Шиянова К.А., Шаповалова О.В., Павлов С.И.</i> Аэрозольно-наносимые электронагревающиеся покрытия на основе графен-полимерных композитов.....	266
<i>Иони Ю.В., Ибрагимова В.Р., Ефремова Е.И., Амосов А.Г.</i> Сорбционные свойства материалов на основе оксида графена и восстановленного оксида графена.....	272
<i>Каплун М.В., Аникина Е.В., Бескачко В.П.</i> Сорбция водорода на графеновых наноструктурах: ab initio моделирование.....	276
<i>Парфимович И.Д., Комаров Ф.Ф., Жукова М.Н., Ткачев А.Г.</i> Функциональные композитные материалы на основе наномодифициро- ванных полимеров для аэрокосмических приложений.....	279
<i>Смовж Д.В., Андрющенко В.А., Нерушев О.А., Бойко Е.В., Сорокин Д.В., Богомолова А.И.</i> Углеродные наноматериалы для теплофизических приложений.....	284
<i>Тимиргалиев А.Н., Яркин В.О., Бадин Д.А., Блохин А.Н., Бураков А.Е.</i> Графен-содержащие высокопористые электродные композиты для емкостной деионизации солоноватой воды.....	289
<i>Тулупов И.В., Сосновских Л.Е., Исаев А. Ю., Шабиев Ф.К., Галунин Е.В., Шигабаева Г.Н.</i> Исследование кинетики сорбции ионов свинца из водных сред на оксиде графена с разной степенью окисления.....	294
<i>Червякова П.Д., Савельев С.Д., Антонов Г.А., Рабчинский М.К.</i> Производные графена, модифицированные биоолигомерами, для задач регенеративной медицины и сенсорики.....	299
<i>Насибулин А.Г., Хассаан А. Батт, Шадров С.П., Красников Д.В.</i> Многофункциональные нанокompозитные материалы на основе углеродных наноматериалов.....	304
<i>Подложнюк Н.Д., Возняковский А.А., Кидалов С.В., Возняковский А.П.</i> Механические свойства эпоксидной смолы модифицированной малослойным графеном, полученным методом СВС.....	309

<i>Пономарев А.Н., Резванова А.Е., Кудряшов Б.С.</i> Механические свойства композиционного материала гидроксипатит - многостенные углеродные нанотрубки.....	314
<i>Сан Тхвин Наинг Зо, Шешин Е.П.</i> Сравнение автоэмиссионных характеристик петлевых и вертикальных волокон углеродных нанотрубок.....	318
<i>Чапаксов Н.А., Ягубов В.С., Таров Д.В., Столяров Р.А., Герасимова А.В., Слепов Д.С., Евлахин Д.А.</i> Исследование электропроводности битумных вяжущих, модифицированных гибридными углеродными нанонаполнителями.....	324
<i>Попова Д.А., Буракова А.А., Нгуен Хыу Чанг, Буракова Е.А., Дьячкова Т.П., Туголуков Е.Н., Гутник И.В.</i> Исследование влияния углеродных точек на рост и развитие бобовых культур.....	328
<i>Мордкович В.З.</i> Перспективы применения углеродных наноструктур в экстремальной электронике и медицинских малоинвазивных устройствах.....	332
<i>Чит Фон Паинг, Шешин Е.П.</i> Эмиссионные свойства наноструктурированных углеродных автоэмиссионных катодов.....	335
<i>Шешин Е.П.</i> Автокатоды на основе углеродных материалов.....	339
<i>Шилов М.А., Усольцева Н.В.</i> Моделирование влияния присадок углеродных наноструктур на ориентационные процессы в смазочном слое.....	344
<i>Ягубов В.С., Чапаксов Н.А., Зеленин А.Д., Столяров Р.А., Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Евлахин Д.А.</i> Теплофизические характеристики композитов на основе натурального каучука, модифицированного графеновыми нанопластинками.....	349
<i>Яковлев С.В., Сулова Е.В., Савилов С.В.</i> Модифицированные углеродные матрицы в производстве современных материалов различного функционального назначения.....	353
<i>Тхет Хму Маунг, Шешин Е.П.</i> Автоэмиссионные свойства наноструктурированных катодов на основе углеродных фольг.....	357
СЕКЦИЯ 3. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	362
<i>Елецкий А.В., Бочаров Г.С., Дао Кхань Линь</i> Приготовление и испытание суперконденсатора на основе графена.....	363

<i>Левин М.М., Иванов А.С., Архипова Е.А.</i> Суперконденсаторы на основе малослойных графитовых фрагментов и редокс-активных ферроценсодержащих ионных жидкостей.....	366
<i>Недолужко А.И., Братков И.В., Липовских С.А., Пустовалова А.А., Моисеев И.А.</i> Развитие морфологии частиц природного графита при сфероидизации в ударной мельнице.....	371
<i>Смагулова С.А., Винокуров П.В., Евсеев З.И.</i> Исследование свойств графеновых суперконденсаторов с тканевыми электродами.....	375
<i>Токунов Ю.М., Алешина М.Ю., Костина Д.Е., Пилипенко П.Н., Лошкарев А.А., Иванов В.В., Каменева Е.И.</i> Композитный катодный материал на основе литий-железо-фосфата с добавлением многостенных углеродных нанотрубок серии «Таунит».....	380
<i>Храменкова А.В., Мощенко В.В.</i> Гибридные электродные материалы для суперконденсаторов с щелочным электролитом, полученные с использованием метода нестационарного электролиза.....	385
<i>Денисенко А.В., Десятов А.В., Чайка М.Ю., Крюков А.Ю., Сиротин С.И., Павлицева Т.А., Бушева А.В., Трешкина Ю.И., Винокурова О.В., Асеев А.В., Коваль К.А.</i> Применение малостенных углеродных нанотрубок в электродах двойнослойных суперконденсаторов.....	388
<i>Нгуен Д.З., Рыжков С.А., Байдакова М.В., Кирилленко Д.А., Иниаков Е.А., Халтурин Б.Г., Рабчинский М.К.</i> Анодные материалы на основе композита «аминированный графен – наночастицы кремния».....	393
<i>Савилов С.В., Иванов А.С., Архипова Е.А., Деянков Д.А.</i> Редокс-активные электролитные системы для повышения энергоёмкости суперконденсаторов на основе углеродных материалов.....	398
<i>Бабкин А.В., Ашарчук А.А., Сергеев В.Г.</i> Проводящие углеродные добавки для катодных материалов литий-ионных аккумуляторов.....	402
<i>Брускин А.С., Султанова Я.В., Бобылёва З.В.</i> Получение неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов.....	405
<i>Деянков Д.А., Иванов А.С., Архипова Е.А.</i> Гель-полимерные электролитные системы для суперконденсаторов на основе углеродных наноматериалов.....	408

Корневский А.С.

Влияние солей железа (+3) на каталитическую графитизацию
микрокристаллической целлюлозы..... 412

Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В.

Влияние микроструктурных особенностей на механизм
накопления заряда углеродных анодных материалов
в натрий-ионных аккумуляторах..... 417

Перминова О.И., Бобылёва З.В., Лакиенко Г.П., Дрожжин О.А.

Углеродные анодные материалы для гибридных
натрий-ионных/натрий металлических аккумуляторов..... 420

Сафиуллина А.Р., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А.

Влияние морфологии неграфитизируемого углерода
как анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов
на циклируемость в полных ячейках..... 424

Сошников М.В., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А.

Получение неграфитизируемого углерода из глюкозы
как анодный материал для натрий-ионных аккумуляторов..... 429

Султанова Я.В., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В.

Неграфитизируемый углерод на основе микрокристаллической
целлюлозы для натрий-ионных аккумуляторов..... 432

СЕКЦИЯ 1

ГРАФЕН, УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА

О ПРОБЛЕМАХ С ХАРАКТЕРИЗАЦИЕЙ ОКСИДА ГРАФЕНА В СОВРЕМЕННОЙ ЛИТЕРАТУРЕ

Димиев Айрат Маратович
д.х.н., ведущий научный сотрудник
Казанский (Приволжский) федеральный
университет, Химический институт
им. А.М. Бутлерова
Россия, г. Казань
*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: amdimev@kpfu.ru

Airat Dimiev
DSc(Chem), Leading Researcher
Kazan (Volga Region) Federal University,
Chemical Institute named after A.M. Butlerov
Kazan, Russia
*Corresponding (participant) author:
E-mail: amdimev@kpfu.ru

АННОТАЦИЯ

Оксид графена (ОГ) – один из ключевых материалов последних десятилетий, востребованный от альтернативной энергетики до селективных мембран и биомедицины. На фоне бурного роста прикладных работ наблюдается снижение качества фундаментальных исследований и, как следствие, систематические ошибки в интерпретации данных характеристики. Наиболее часто искажения возникают при анализе ИК-спектров, рамановских спектров, данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и порошковой рентгеновской дифракции из-за недооценки структурной и химической неоднородности ОГ. В докладе систематизированы типичные заблуждения, показано, как они обнуляют ключевые выводы, и предложены практические рекомендации по корректной интерпретации спектров и дифрактограмм. Материал основан на многолетнем опыте автора и экспертов области и нацелен на повышение стандартов отчетности и сопоставимости данных по ОГ.

Ключевые слова: оксид графена; характеристика; интерпретация данных; стандартизация; воспроизводимость; типичные ошибки.

Оксид графена (ОГ) является одним из наиболее интенсивно изучаемых материалов последних двух десятилетий. Сферы подтвержденного применения ОГ простираются от альтернативной энергетики до селективных мембран и биомедицинских исследований.

Широкий интерес к материалу, несомненно, является одной из сильных сторон этой области знаний. В то же время активное развитие прикладных исследований идет во многом в ущерб фундаментальным работам по данному материалу. В частности, в сегодняшней литературе наблюдается снижение качества опубликованных работ, в том числе в виду многочисленных ошибок в интерпретации экспериментальных данных. Во многом это связано с непониманием особенностей данного материала, в частности его структуры и химического поведения. Особенно сильно данная проблема проявляется при использовании наиболее распространенных методов характеристики ОГ, таких как ИК спектроскопия, Рамановская спектроскопия, рентген фотоэлектронная спектроскопия, и порошковая рентгеновская диффракция. Часто ошибки в интерпретации экспериментальных данных настолько серьезны, что полностью сводят на нет основные выводы, сделанные на основании этих данных.

Более того, на сегодняшний день отдельные ошибки в интерпретации экспериментальных данных создали в современной литературе «параллельную реальность» якобы «проверенных» методов и данных. О масштабе проблемы говорит тот факт, что в сегодняшней литературе публикации с неверной интерпретацией превышают число правильных работ от экспертов в области ОГ. Как правило, экспериментальные данные, представленные в разных работах, трудно сравнивать друг с другом из-за отсутствия стандартизированных способов интерпретации. Целью данного доклада является обзор наиболее частых ошибок в характеристике ОГ и практические рекомендации о том, как избежать этих ошибок. Доклад основан на многолетнем опыте автора в области ОГ, а также на опыте ряда других признанных экспертов в данной области знаний.

ON PROBLEMS WITH CHARACTERIZATION OF GRAPHENE OXIDE IN MODERN LITERATURE

ABSTRACT

Graphene oxide (GO) is one of the key materials of recent decades, in demand as an alternative energy source for selective membrane-offerings and biomedicine. Against the background of rapid growth of applied works, there is a decrease in the quality of fundamental research and, as follows from the forecast, systematic errors in the similar nature of the data. Most often, distortions arise during the analysis of IR spectra, Raman spectra, X-ray photoelectron spectroscopy data and powder X-ray diffraction due to underestimation of the structural and chemical heterogeneity of GO. The report systematizes typical misconceptions, shows how they nullify key conclusions, and offers practical recommendations for the correct interpretation of spectra and diffraction patterns. The material is based on many years of experience of the author and experts in the field and is aimed at improving reporting standards and comparability of GO data.

Keywords: graphene oxide; characterization; data interpretation; standardization; reproducibility; typical errors.

ГРАФЕНОПОДОБНЫЙ МОНОСЛОЙ C_2O КАК МАТЕРИАЛ- НАКОПИТЕЛЬ ЭНЕРГИИ: DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ

Горшков Максим Сергеевич

магистрант,

ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»,

Россия, г. Челябинск

Фаизова Диана Юмалгидеевна

магистрант,

ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»,

Россия, г. Челябинск

Аникина Екатерина Владимировна*

к.ф.-м.н., доцент кафедры,

ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»,

Россия, г. Челябинск

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: anikinaev@susu.ru

Maksim Gorshkov *

master's student,

South Ural State University,

Chelyabinsk, Russia

Diana Faizova

master's student,

South Ural State University,

Chelyabinsk, Russia

Ekaterina Anikina *

PhD, Assistant Professor,

South Ural State University,

Chelyabinsk, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: anikinaev@susu.ru

АННОТАЦИЯ

Получена оптимизированная атомная структура чистого монослоя C_2O , а также с адсорбированными атомом лития и молекулярным водородом. Энергия связи атома лития оказалась меньше по величине (~ 1.4 эВ), чем энергия когезии кристаллического лития (~ 1.6 эВ). Молекула H_2 тоже достаточно слабо взаимодействовала с монослоем: величина ее энергии связи была меньше 100 мэВ. При этом полученные параметры моделирования, включающие в себя характеристики базисного набора, могут быть использованы для моделирования других модификаций монослоя и дальнейшего исследования его свойств.

Ключевые слова: монослой C_2O ; теория функционала электронной плотности; адсорбция водорода; сорбция лития.

Монослой C_2O представляет собой перспективный материал с высокой удельной поверхностью, а значит с потенциально большим количеством адсорбционных центров для ионов лития и молекулярного водорода, что открывает новые возможности для его применения в литий-ионных аккумуляторах и водородных накопителях. Теоретическими методами уже была предсказана стабильность этого материала [1], а также исследованы его свойства как мем-

браны для водорода [2]. В данной работе с помощью теории функционала электронной плотности исследовались механизмы сорбции водорода и лития на атомном уровне и оценивались энергетические характеристики взаимодействия адсорбатов с поверхностью материала.

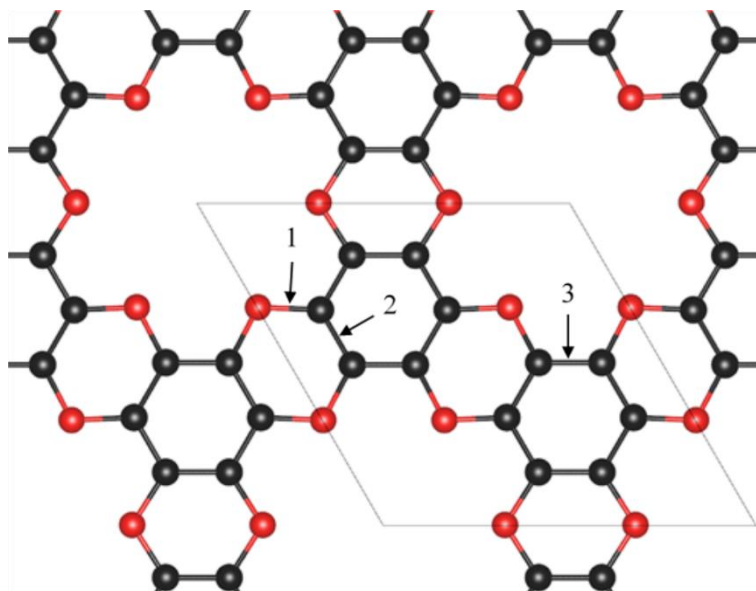


Рис.1. Оптимизированная атомная структура ячейки моделирования монослоя C_2O . Атомы углерода показаны чёрным цветом, атомы кислорода – красным. Границы ячейки обозначены черной сплошной линией. Длины связей составляют (1) – 1.39, (2) – 1.41 и (3) – 1.40 Å.



Рис.2. Зависимость полной энергии монослоя C_2O от параметра трансляции ячейки моделирования; выбранное оптимальным значение трансляции соответствует минимуму полной энергии и обозначено выколотой точкой.

Для моделирования использовался программный пакет SIESTA, где волновая функция системы представляется в базисе локализованных атомноподобных орбиталей [3]. Ячейка моделирования, изображенная на рис. 1, содержала 18 атомов: 12 атомов углерода и 6 атомов азота. Для учета дисперсионных взаимодействий использовались полуэмпирические поправки Гримме [4]. Т.к. расчеты проводились в атомноподобном базисе, при вычислении всех энергий связи учитывалась поправка к ошибке суперпозиции базисного набора [5]. Оптимальный параметр трансляции ячейки определялся по минимуму полной энергии системы, см. рис. 2. Для всех атомных орбиталей были подобраны радиусы обрезки по процедуре, описанной в [5].

В случае сорбции молекулы водорода энергия связи составила 71 мэВ, что ниже оптимального диапазона значений, необходимого для эффективных циклов сорбции-десорбции (200-600 мэВ). Это означает, что молекула водорода слабо взаимодействует с поверхностью C_2O и не может быть надёжно удержана, что снижает перспективы использования данного монослоя в водородных накопителях энергии без модификации его поверхности. Для атома лития энергия связи составила 1.42 эВ, сам атом лития располагался в плоскости монослоя. Такое значение энергии попадает в желаемый для литий-ионных батарей интервал энергий 0.5-2.2 эВ, но такая энергия связи меньше величины энергии когезии лития (~1.6 эВ). Это значит, что декорирование литием монослоя C_2O не будет выгодной стратегией увеличения энергии связывания с такой структурой молекулы водорода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 25-22-20023, <https://rscf.ru/project/25-22-20023/>.

Список литературы

1. Macrocycles inserted in graphene: from coordination chemistry on graphene to graphitic carbon oxide / W. Liu, J. Liu, M. Miao // *Nanoscale*, 2016, Vol. 8, no. 41, pp. 17976-17983.

2. Theoretical study of H₂ separation performance of two-dimensional graphitic carbon oxide membrane / L. Zhu, X. Chang, D. He *et al.* // International Journal of Hydrogen Energy, 2017, Vol. 42, no. 18, pp. 13120-13126.
3. 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.
4. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction / S. Grimme // Journal of Computational Chemistry, 2006, Vol. 27, no. 15, pp. 1787-1799.
5. Basis Set Superposition Error: Effects of the Boys–Bernardi Correction on the DFT Modeling of Hydrogen Sorption on Low-Dimensional Carbon Nanomaterials / K.V. Alantev, D.V. Babailova, M.V. Kaplun *et al.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2023, Vol. 87, no. 11, pp. 1667-1674.

GRAPHENE-LIKE C₂O MONOLAYER AS ENERGY STORAGE MATERIAL: DFT SIMULATIONS

ABSTRACT

We obtained the optimized structures of pristine g-C₂O, as well as with Li atom and H₂ molecule adsorbed on its surface. The lithium binding energy turned out to be smaller (~1.4 eV) than the cohesive energy of bulk lithium (~1.6 eV). The H₂ molecule also interacted rather weakly with the monolayer: its binding energy was less than 100 meV. At the same time, the obtained simulation parameters, including the characteristics of the basic set, can be used to model other modifications of the monolayer and further study its properties.

Keywords: C₂O monolayer; density functional theory; hydrogen adsorption; lithium sorption.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО БОРОМ, С ГАЗОВЫМИ АТОМАМИ

Борознин Сергей Владимирович*

д.ф.-м.н., профессор,
заведующий кафедрой судебной экспертизы
и физического материаловедения,
ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград

Челнынцева Иван Аркадьевич,
аспирант,

ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград

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

Sergey Boroznin *

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

Ivan Chelnyntsev,
PhD student,

Volgograd State University,
Volgograd, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Исследована адсорбция фтора и хлора на графеновых нанослоях, легированных бором, методом теории функционала плотности (DFT). Оптимизированы геометрии боромодифицированных нанослоев BC_5 и BC_3 , рассчитаны их электронные свойства. Показано, что адсорбция преимущественно происходит над атомами бора и сопровождается существенной перестройкой электронной структуры, что делает материалы перспективными для газовых сенсоров.

Ключевые слова: графен; легирование бором; адсорбция; фтор; хлор; теория функционала плотности; сенсоры.

Углеродные нанослои, в частности графен, обладают уникальными физико-химическими свойствами и широко рассматриваются для создания сенсоров и накопителей энергии [1, 2]. Данные свойства углеродных наноструктур активно изучаются в настоящее время [3]. Графеновые сенсоры способны обнаруживать отдельные молекулы, включая токсичные газообразные примеси. При этом легирование графена бором позволяет модифицировать его электронную структуру и улучшает адсорбционные свойства поверхности. Бор, близкий к углероду по атомному размеру и электроотрицательности, может внедряться в углеродную решетку с минимальным искажением ее структуры [4, 5]. Такое ле-

гирование изменяет распределение электронной плотности и повышает сродство графена к адсорбции ионов и молекул. Несмотря на существующие работы по отдельным аспектам взаимодействия легированных бором углеродных нанослоёв с молекулами [6], систематическое сравнительное исследование адсорбции именно газовых атомов на BC_3 и BC_5 в разных локальных конфигурациях бора остаётся недостаточно разработанным.

Настоящая работа посвящена моделированию взаимодействия атомарных газов фтора и хлора с боромодифицированным графеном. Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с применением гибридного функционала B3LYP и базиса 6-31G в программном пакете Gaussian. Для моделирования графеновых нанослоев с различной концентрацией бора были построены квазимолекулярные кластеры BC_5 и BC_3 двух типов (А и В), в которых атомы бора замещают углеродные с учетом краевых эффектов. Оборванные связи на краях пассивированы псевдоатомами водорода. Процесс адсорбции протекал с приближением газового атома к поверхности слоя вдоль нормали к плоскости до ближайшего атома углерода или бора. Для каждой точки расстояния рассчитывалась потенциальная энергия системы, что позволило построить энергетические профили взаимодействия и определить энергию адсорбции, расстояние взаимодействия и изменение ширины запрещенной зоны.

Оптимизированные геометрии боросодержащих слоев BC_5 и BC_3 (типов А и В) представлены на рис. 1.

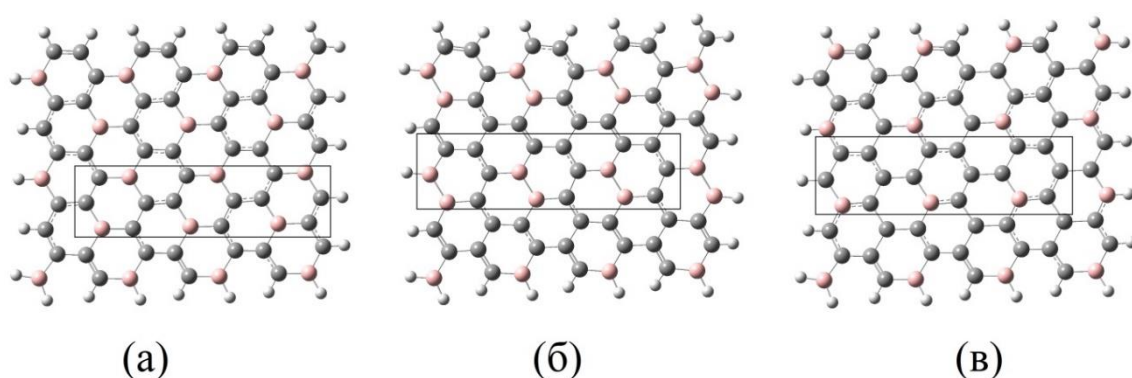


Рис. 1. Бороуглеродные нанослои BC_3 типа А (а) и типа В (б), BC_5 (в). Прямоугольной областью выделены элементарные ячейки.

Отмечено, что при увеличении концентрации бора в слое ширина запрещенной зоны растет: для чистого BC_5 ΔE_g - 0,67 эВ, для BC_3 (тип А) – 0,78 эВ, для BC_3 (тип В) – 1,00 эВ. Распределение зарядов по схеме Малликена показывает положительный заряд на атомах бора и отрицательный – на углеродах, что создаёт предпосылки для различного поведения адсорбированных атомов.

Адсорбция атомарного фтора

Для всех рассмотренных слоев наиболее выгодным является положение адсорбции фтора над атомом бора. Так, энергия адсорбции на поверхности BC_5 составляет - 2,05 эВ при расстоянии -1,7 Å. В случае слоя BC_3 типа А E_{ads} - 2,02 эВ (r - 1,7 Å), а для BC_3 типа В – 2,36 эВ (r -1,7 Å). Увеличивается ширина запрещенной зоны по сравнению с исходными значениями: для BC_5 она возрастает с 0,67 до 0,84 эВ, для BC_3 -А — с 0,78 до 1,08 эВ, а для BC_3 -В — с 1,00 до 1,09 эВ. Одновременно наблюдается перенос электронной плотности с бороуглеродного слоя на атом фтора, он приобретает отрицательный заряд порядка -0,39 е, тогда как ближайший атом бора получает положительный заряд, величина которого варьируется от +0,425 е (BC_3 -В) до +0,50 е (BC_5 и BC_3 -А).

Таким образом, образование комплексного состояния «В-графен+F» сопровождается заметным изменением электронной структуры.

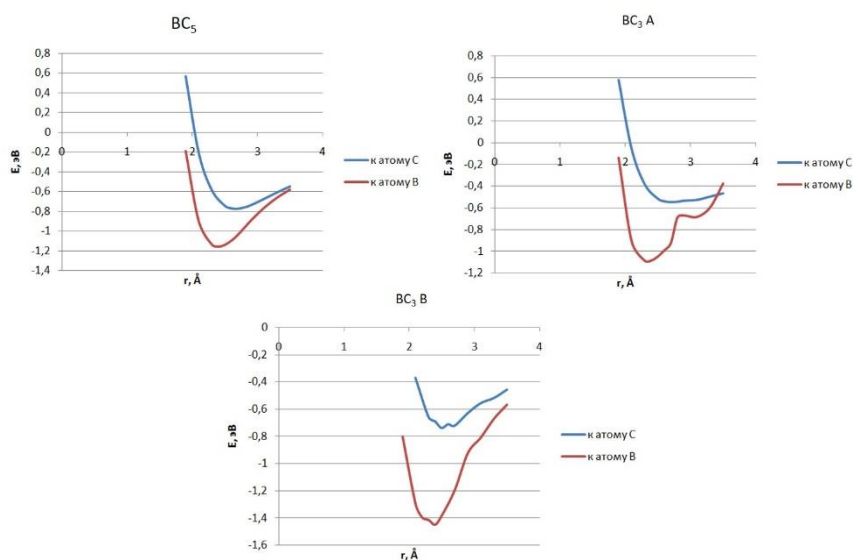


Рис.2. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия атомарного фтора с бороуглеродными нанослоями BC_5 , BC_3 -А, BC_3 -В при приближении к атому углерода и к атому бора.

На рис. 2 показаны энергетические профили взаимодействия атома фтора с бороуглеродными слоями BC_5 , BC_3 -А и BC_3 -В при приближении к атому углерода и к атому бора.

Адсорбция атомарного хлора

Подобно фтору, атом хлора наиболее прочно адсорбируется над атомом бора всех исследованных нанослоях. Для BC_5 энергия адсорбции хлора составляет - 1,16 эВ при расстоянии 2,4 Å. Для BC_3 (тип А) - 1,09 эВ (r -2,3 Å), для BC_3 (тип В) – 1,45 эВ (r -2,4 Å). Адсорбция хлора также приводит к росту ширины запрещенной зоны для BC_5 до 0,86 эВ, для BC_3 -А и BC_3 -В -1,09 и 1,13 эВ соответственно. Электронная плотность с нанослоя перераспределяется на атом хлора, он становится отрицательным порядка -0,30 е, что указывает на ионный характер связи.

На рис. 3 представлены профили потенциальной энергии взаимодействия атомарного хлора с бороуглеродными слоями BC_5 , BC_3 -А и BC_3 -В.

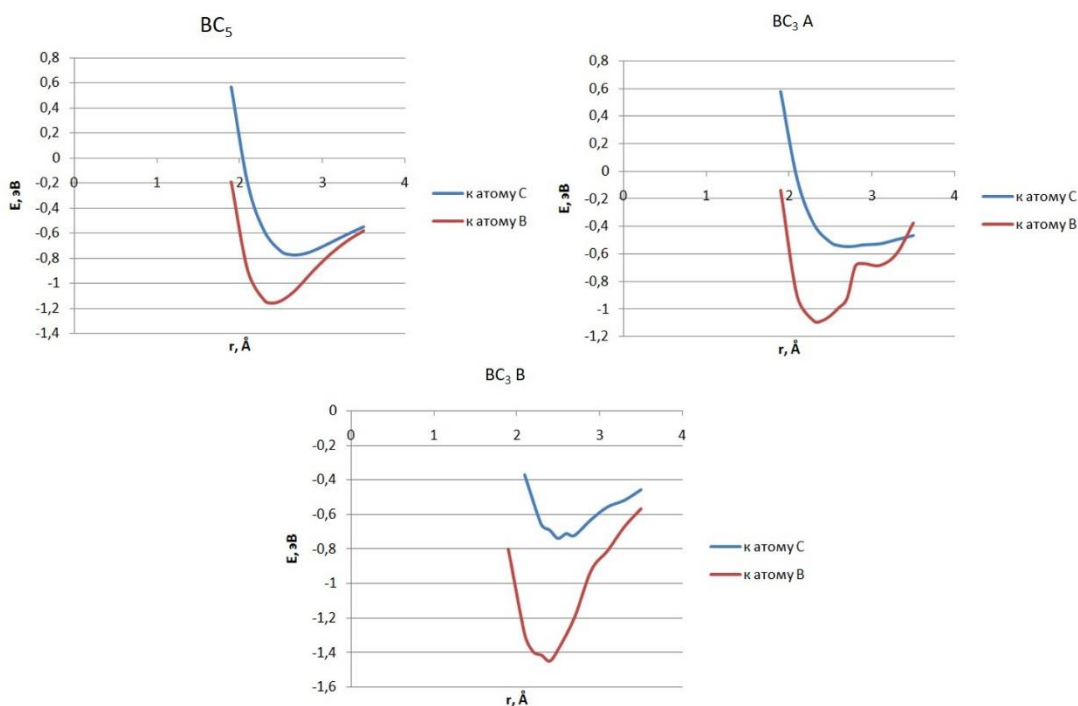


Рис.3. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия атомарного хлора с бороуглеродными нанослоями BC_5 , BC_3 -А, BC_3 -В при приближении к атому углерода и к атому бора.

Результаты показывают, что атомы фтора и хлора образуют устойчивые адсорбционные комплексы над нанослоями: наиболее энергетически выгодным оказывается положение над атомом бора. Полученные изменения электронной структуры указывают на потенциал боромодифицированного графена как основы для высокочувствительных газовых сенсоров. В частности, заметные изменения ширины запрещённой зоны и зарядового распределения при адсорбции фтора и хлора позволяют регистрировать их присутствие в окружающей среде.

Список литературы

1. Heteroatom-doped graphene as sensing materials: A mini review / S. Kaushal, M. Kaur, N. Kaur, V. Kumari, P. P. Singh // RSC Advances, 2020, Vol. 10, no. 48, pp. 28608–28629.
2. Биосенсоры на основе графеновых наноматериалов / И. И. Кулакова, Г. В. Лисичкин // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. – 2022. – Т. 63. – № 6. – С. 375–394.
3. Surface-modified boron-carbon BC_s nanotubes by nitro group as an element of a sensor device: theoretical investigations / I. V. Zaporotskova, E. S. Dryuchkov, M. F. Chesheva, D. A. Zvonareva // NBI Technologies, 2021, Vol. 15, no. 3, pp. 27–34.
4. Theoretical investigation of the catalytic and inhibiting role of boron in graphene oxidation / J. Liu, T. Liang, F. Wang, W. Lai, Y. Liu // Materials Today Communications, 2020, Vol. 23, 100885.
5. Boron-doped graphene synthesis by pulsed laser co-deposition of carbon and boron / Y. Bleu et al. // Applied Surface Science, 2020, Vol. 513, 145843.
6. Ultrasensitive gas detection of large-area boron-doped graphene / R. Lv, Q. Li, A. R. Botello-Méndez et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2015, Vol. 112, no. 47, pp. 14527-14532.

INVESTIGATION OF INTERACTION PROCESSES OF BORON-MODIFIED GRAPHENE WITH GAS ATOMS

ABSTRACT

Adsorption of fluorine and chlorine on boron-doped graphene nanolayers was investigated using density functional theory (DFT). The geometries of BC_5 and BC_3 boron-modified nanolayers were optimized and their electronic properties were calculated. It was shown that adsorption occurs predominantly above boron atoms and is accompanied by a substantial reorganization of the electronic structure, which makes the materials promising for gas sensors.

Keywords: graphene; boron doping; adsorption; fluorine; chlorine; density functional theory; sensors.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФИТА, ПОЛУЧЕННОГО ПО МЕТОДУ ХАММЕРСА

Гнатовская Виктория Валерьевна*

м.н.с.,

ФГБНУ «ИНФОУ»,

Россия, ДНР, г. Донецк

Осколкова Оксана Николаевна

м.н.с.,

ФГБНУ «ИНФОУ»,

Россия, ДНР, г. Донецк

Труш Дарья Тарасовна

м.н.с.,

ФГБНУ «ИНФОУ»,

Россия, ДНР, г. Донецк

Выликов Елена Андреевна

техник,

ФГБНУ «ИНФОУ»,

Россия, ДНР, г. Донецк

Хомутова Екатерина Валерьевна

к.б.н., с.н.с.,

ФГБНУ «ИНФОУ»,

Россия, ДНР, г. Донецк

Ларин Александр Александрович

к.х.н., с.н.с.,

заведующий лабораторией,

ФГБНУ «ИНФОУ»,

Россия, ДНР, г. Донецк

к.х.н., с.н.с.,

ИОХ РАН,

Россия, г. Москва

Заболотный Антон Андреевич

м.н.с.,

ФГАОУ ВО «ЮФУ»,

Россия, г. Ростов-на-Дону

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: vicktoria.gnatovskaya@yandex.ru

Viktoriya Gnatovskaya*

Junior Researcher,

IPOCC,

Donetsk, DPR, Russia

Oksana Oskolkova

Junior Researcher,

IPOCC,

Donetsk, DPR, Russia

Darya Trush

Junior Researcher,

IPOCC,

Donetsk, DPR, Russia

Elena Vylivok

Technician,

IPOCC,

Donetsk, DPR, Russia

Ekaterina Khomutova

PhD, Senior Researcher,

IPOCC,

Donetsk, DPR, Russia

Alexander Larin

PhD, Senior Researcher, Head of the

Laboratory,

IPOCC,

Donetsk, DPR, Russia

PhD, Senior Researcher,

ZIOC RAS,

Moscow, Russia

Anton Zabolotnyi

Junior Researcher,

SFEDU,

Rostov-on-Don, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: vicktoria.gnatovskaya@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Изучены образцы оксида графита, полученного модифицированным методом Хаммерса с использованием различных растворителей. Применение изопропилового спирта может быть перспективной альтернативой воде на стадии промывки.

Ключевые слова: оксид графита; органические растворители; сублимационная сушка.

Ковалентная модификация поверхности оксида графита (ОГ) является одним актуальных направлений химии графена при получении новых функциональных материалов [1]. В ходе этого процесса происходит присоединение целевых молекул или полимерных структур через реакции амидирования или этерификации, которые протекают по кислородсодержащим функциональным группам ОГ [2]. Однако структура и свойства ОГ зависят не только от методов его получения, но и процедуры его промывки и высушивания после синтеза [3,4]. Целью исследования являлось определение влияния растворителей на структуру ОГ.

ОГ, синтезированный модифицированным методом Хаммерса, промывался тремя растворителями: водой (ОГС), безводным изопропиловым спиртом (ОГ(ИПС)) и безводным диметилсульфоксидом (ОГ(ДМСО)). Образцы были высушены двумя способами при температуре 50 °С (ОГ(ИПС)) и при использовании сублимационного метода (ОГС и ОГ(ДМСО)). Полученные материалы были исследованы методами УФ-спектроскопии, РФА, ИК-спектроскопии, динамического светорассеяния и фотонно-корреляционной спектроскопии. Количество кислородсодержащих групп определяли методом титрования по Бозму.

Согласно данным УФ-спектроскопии, водные суспензии ОГ дают характерные пики поглощения при 228–240 нм и плечо с максимумом около 300 нм [3].

Для всех образцов на ИК спектре отмечается выраженное поглощение C=O в диапазоне частот 1700 см⁻¹. В образце, который промывали безводным ИПС, отсутствуют характеристические полосы деформационных колебаний связи C–O–H для фенолов 1140 и 1400 см⁻¹.

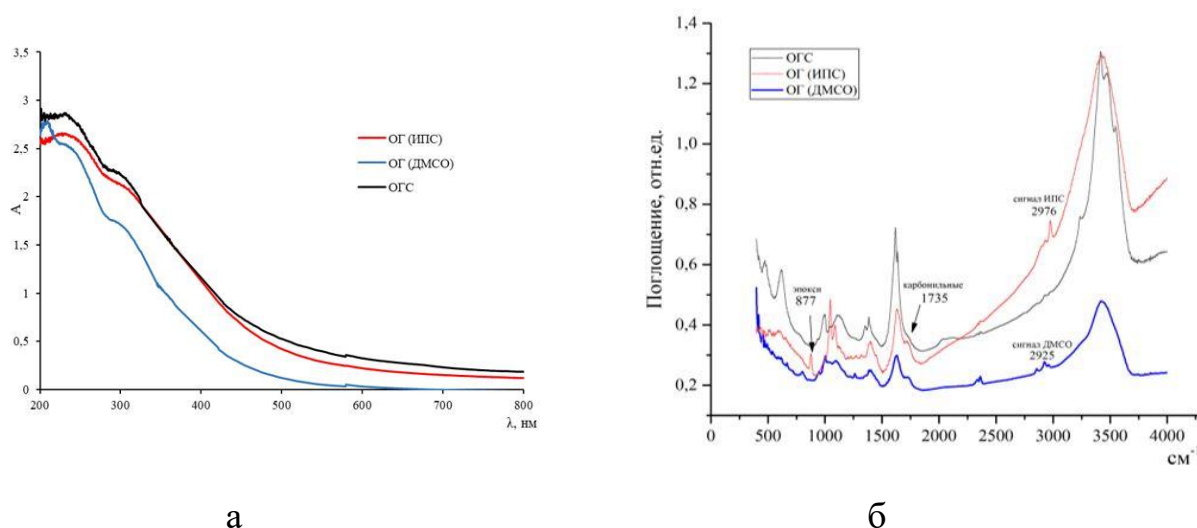


Рис.1. УФ-спектры (а) и ИК-спектры (б) ОГ, промытого разными растворителями.

Таблица 1. Концентрации функциональных групп, определенные титрованием по методу Бозма.

Образец	рН	Содержание, ммоль/г			
		∑ функцион. групп	карбоксильные группы	лактонные группы	фенольные группы
ОГС	4,047	1,89	0,22	1,39	0,28
ОГ(ИПС)	3,695	3,56	1,36	2,15	0,05
ОГ(ДМСО)	3,904	2,52	0,42	1,41	0,69

Согласно результатам титрования по Бозму наибольшее количество функциональных групп характерно для ОГ(ИПС), при этом большая часть приходится на карбоксильные и лактонные группы. В то же время для образца, полученного обработкой безводным ДМСО увеличивается количество гидроксидных (фенольных) групп и уменьшается количество карбоксильных групп. Наибольшей кислотностью обладают образцы ОГ промытого ИПС.

По результатам РФА для ОГС средний размер частиц составляет примерно ~13,5 нм, расстояние между слоями – ~0,8 нм, а число слоев в упаковке в среднем составляет ~16-17. Для образца ОГ(ИПС) частицы представляют собой упакованные слоистые структуры размером примерно ~14,2 нм, расстояние

между слоями – $\sim 0,78$ нм, а число слоев в среднем составляет $\sim 18-19$. В случае ОГ(ДМСО) частицы также имеют форму слоистых структур размером примерно ~ 22 нм, расстояние между слоями – $\sim 0,89$ нм, а число слоев в среднем составляет $\sim 24-25$.

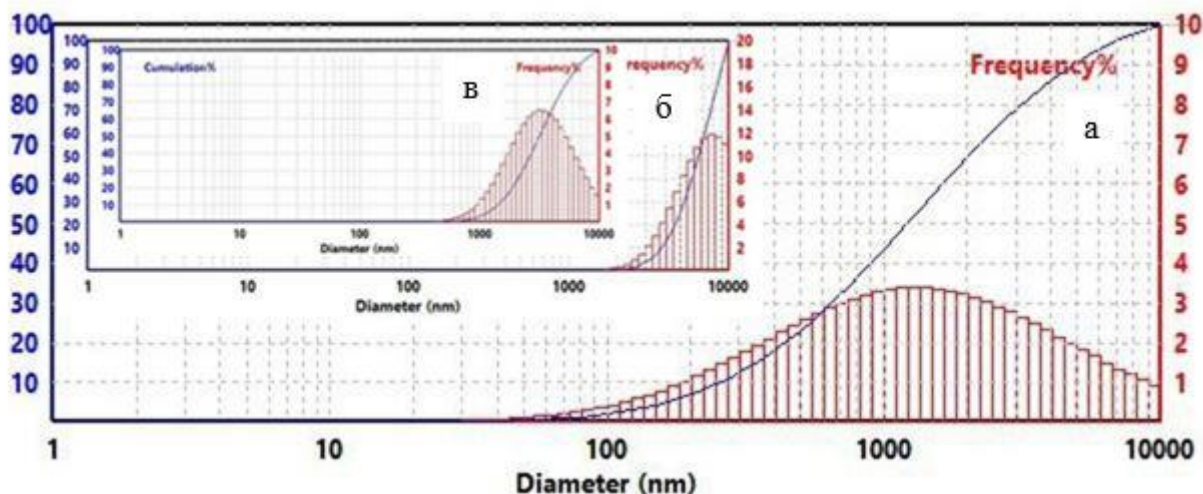


Рис.2. Распределение частиц окисленного графита, промытого разными растворителями ОГ (ДМСО) (а), ОГ (ИПС) (б), ОГС (в) по размерам в водной суспензии.

Интересно отметить, что водные суспензии всех образцов ОГ получены простым механическим перемешиванием. Согласно результатам фотонно-корреляционной спектроскопии водные суспензии ОГ(ДМСО) содержат около 5% частиц с наноразмерностью несмотря на выраженную полидисперсность по сравнению с суспензиями ОГС и ОГ(ИПС). Наибольший размер агломератов характерен для ОГ промытого ИПС. В водных суспензиях ОГ(ИПС) наблюдается около 50% частиц с размерностью 6,5 мкм, в то же время как для водных суспензиях ОГС с 3,1 мкм. Самые маленькие частицы характерны для суспензии с ОГ промытого ДМСО 1,2 мкм.

Таким образом, применение ИПС в качестве промывающей жидкости в методике синтеза ОГ является наиболее эффективным, его внедрение может повысить количество и качество конечного оксида графена с точки зрения его дальнейшей функционализации.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Создание нового поколения нанесенных функциональных материалов, FRES-2024-0002».

Список литературы

1. Covalent functionalization of graphene oxide / Z. Cao, V. Quintano, R. Joshi // Carbon Reports, 2023, Vol. 2, no. 4, pp. 199–205.
2. Highly insensitive and thermostable energetic coordination nanomaterials based on functionalized graphene oxides / Q.-L. Yan, A. Cohen, N. Petrutik, A. Shlomovich *et al.* // Journal of Materials Chemistry A, 2016, Vol. 4, no. 25, pp. 9941–9948.
3. Pristine Graphite Oxide / A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine, J. M. Tour // Journal of the American Chemical Society, 2012, Vol. 134, no. 5, pp. 2815–2822.
4. Влияние условий сушки на структурные характеристики пленок оксида графена, полученных из пенографита / Л. В. Панина, О. С. Ефимова, А. Н. Попова, З. Р. Исмагилов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – Т. 6. – № 148. – С. 5–12.

EFFECT OF SOLVENTS ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF GRAPHITE OXIDE OBTAINED BY THE HUMMERS METHOD

ABSTRACT

The samples of graphite oxide obtained by the modified Hummers' method using various solvents were studied. The use of isopropyl alcohol may be a promising alternative to water during the washing stage.

Keywords: graphite oxide; graphite oxide; organic solvents; freeze-drying.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗОВ

Долматов Валерий Юрьевич*

д.т.н., начальник научно-исследовательской
лаборатории В.Ю. Долматова,
ФГУП СКТБ «Технолог»,
Россия, г. Санкт-Петербург

Макаров Иван Алексеевич

начальник отдела 20, НПК-6,
ФГУП СКТБ «Технолог»,
Россия, г. Санкт-Петербург

Дубовицкий Александр Станиславович

студент,
СПбГТИ(ТУ)

Россия, г. Санкт-Петербург

Лотникова Кристина Витальевна

студент,
СПбГТИ(ТУ)

Россия, г. Санкт-Петербург

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: dolmatov@sktb-technolog.ru;
diamondcentre@mail.ru

Valery Dolmatov*

DSc(Eng),

Head of V.Yu. Dolmatov research laboratory,
FSUE SCTB "Technolog",
St. Petersburg, Russia

Ivan Makarov

Head of Department 20, NPC-6,
FSUE SCTB "Technolog",
St. Petersburg, Russia

Alexander Dubovitsky

student,
SPbSIT(TU),

St. Petersburg, Russia

Kristina Lotnikova

student,
SPbSIT(TU),

St. Petersburg, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: dolmatov@sktb-technolog.ru;
diamondcentre@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Доклад посвящен современному состоянию исследований и достижений в области детонационного синтеза наноалмазов. Рассмотрены и систематизированы новые данные в теории и практике синтеза наноалмазов за последние 5 лет, показано влияние параметров взрывчатых веществ на процесс синтеза наноалмазов.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы; детонационный алмазосодержащий углерод; детонация; зона химических реакций; прогнозная оценка выхода детонационных наноалмазов; продукты детонации.

Детонационные наноалмазы (ДНА) отличаются набором уникальных свойств, сочетающих твердость и инертность наночастиц алмаза с большой химической активностью аморфной оболочкой наночастиц. Внешняя простота синтеза дает возможность производства дешевых наноалмазов в большом количестве (десятками и сотнями тонн в год).

В докладе будет обсуждена эволюция взглядов на механизм образования детонационных наноалмазов за последние 35 лет. Дан алгоритм выбора и обоснование условий оптимального синтеза наноалмазов (6-8,5% мас.).

Высказано предположение об образовании фрактальной углеродной сетки в зоне химических реакций (ЗХР) с образованием в «узлах» этой сетки трехмерного углеродного ядра. Показан механизм кристаллизации наноалмаза за плоскостью Чепмена-Жуге (Ч.-Ж.), определен временной и пространственный диапазон роста и образования ДНА.

Предложено прогнозное определение выхода ДНА из различных взрывчатых веществ (ВВ): по скорости детонации и кислородному балансу ВВ; предложен новый метод прогнозного определения выхода ДНА по элементному составу ВВ, по их удельной мощности, давлению в плоскости Чепмена-Жуге. Дана прогнозная оценка выхода ДНА в графической и математической форме от времени химических реакций в ЗХР, длины зоны ЗХР. Определены зависимости основных характеристик ВВ друг от друга:

- длины зоны ЗХР от давления в плоскости Ч.-Ж. (и наоборот);
- скорости детонации от длины ЗХР;
- времени химических реакций от скорости детонации;
- давления в плоскости Ч.-Ж. от скорости детонации;
- длины ЗХР от времени химических реакций (и наоборот);
- теплоты взрыва от теплоты сгорания (по брутто-формуле ВВ).

Определены основные параметры, влияющие на промышленный выход ДНА: химический состав ВВ, компоненты заряда и его удельная мощность, плотность заряда, наличие бронировки (оболочки) заряда и её состава, величина кислородного баланса ВВ, оптимальная форма заряда, состав и теплоёмкость газовой атмосферы во взрывной камере (ВК). Оптимальный выход ДНА в производственных условиях находится в диапазоне 7,5-8,5% мас., содержание ДНА в твёрдых углеродных ПД – до 72% мас., несгораемых примесей в твёрдых ПД ~ 1,6% мас.

REGULARITIES OF DETONATION SYNTHESIS OF NANODIAMONDS

ABSTRACT

The report is devoted to the current state of research and advances in the field of detonation synthesis of nanodiamonds. New data from the last five years on the theory and practice of nanodiamond synthesis are reviewed and systematized. The influence of explosive parameters on the nanodiamond synthesis process is demonstrated.

Keywords: detonation nanodiamonds; detonation diamond-containing carbon; detonation; chemical reaction zone; predictive estimation of detonation nanodiamonds yield; detonation products.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ СИЛЬНОЛЕГИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ МЕТОДОМ СТАЦИОНАРНОГО ГРИНОВСКОГО ОПЕРАТОРА

Алексеев Николай Игоревич

д.ф.-м.н., профессор

СПбГЭТУ «ЛЭТИ»,

Россия, г. Санкт-Петербург

Орешко Иван Вадимович

аспирант,

СПбГЭТУ «ЛЭТИ»,

Россия, г. Санкт-Петербург

Зубков Василий Иванович

д.ф.-м.н., профессор,

СПбГЭТУ «ЛЭТИ»,

Россия, г. Санкт-Петербург

Жогаль Никита Николаевич*

аспирант,

СПбГЭТУ «ЛЭТИ»,

Россия, г. Санкт-Петербург

Соломникова Анна Васильевна

СПбГЭТУ «ЛЭТИ»,

Россия, г. Санкт-Петербург

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: nikita2000.27@mail.ru

Nikolay Alekseev

DSc(Phys.–Math.), Full Professor,

Saint Petersburg Electrotechnical University

"LETI",

Saint Petersburg, Russia

Ivan Oreshko

PhD student,

Saint Petersburg Electrotechnical University

"LETI",

Saint Petersburg, Russia

Vasily Zubkov

DSc(Phys.–Math.), Full Professor,

Saint Petersburg Electrotechnical University

"LETI",

Saint Petersburg, Russia

Nikita Zhogal*

PhD student,

Saint Petersburg Electrotechnical University

"LETI",

Saint Petersburg, Russia

Anna Solomnikova

Saint Petersburg Electrotechnical University

"LETI",

Saint Petersburg, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: nikita2000.27@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Проведено моделирование проводящих свойств сильнолегированного алмаза. Предложена схема расчета зонной структуры примеси в регулярных углеродосодержащих сверхрешётках разной размерности (линейная цепочка, графен, алмаз), которая поможет интерпретировать экспериментальные результаты температурной зависимости сильнолегированного алмаза с высокой концентрацией бора.

Ключевые слова: прыжковая проводимость; сильнолегированный алмаз; возбужденное состояние; гриновский оператор; сверхрешётка.

Моделирование свойств сильнолегированного алмаза и, прежде всего, механизмов проводимости в нём (преимущественно, прыжковой проводимости) актуально при разработке приборов на основе алмаза, работающих в режиме прыжковой проводимости [1].

Графен представляет для такого моделирования вспомогательный интерес как модельного объект, более простой, чем алмаз, но учитывающий особенности задачи— наличие вложенных подрешёток в исходном нелегированном материале.

Известно, что задача прыжковой проводимости, эффективно реализующейся в сильнолегированном алмазе даже при комнатной температуре RT, не вполне адекватна традиционным средствам описания прыжковой проводимости, разрабатывавшимся применительно к узкозонным германию и кремнию (перколяционным моделям Абрамса и Эфроса – Шкловского). Уровень активации легирующей примеси мал даже при комнатной температуре и значение приобретает рассмотрение возбуждённых состояний акцепторной примеси (бора). В сильнолегированном алмазе эти состояния играют роль, близкую к роли компенсирующей примеси в узкозонных кремнии и германии при низкой температуре.

В докладе предлагается схема расчета зонной структуры примеси в регулярных сверхрешётках, сложность которых последовательно возрастает в направлении от линейной цепочки к графену, и затем алмазу, легированными замещающей примесью с различной концентрацией и различных вариантах сверхрешётки.

Акцент делается, далее, на трансформацию характерных ширин и положений зон, формируемых основным и возбуждёнными уровнями примеси; положение этих уровней в условиях бесконечно разбавленной примеси считается известным.

Даже без усреднения задачи по уровням возбуждения близкорасположенных примесных атомов, и деталям их взаиморасположения расчёт позволяет соотнести характерные области поведения проводимости на плоскости (кон-

центрация примеси – температура) с экспериментальными тенденциями. В частности, изломы на кривых зависимости проводимости от температуры, относящихся к достаточно высокому уровню легирования, отвечает наложению уровня Ферми на границы зон возбуждённых состояний примеси. Положение изломов близко к экспериментальным.

Список литературы

1. High performance of diamond p⁺-i-n⁺ junction diode fabricated using heavily doped p⁺ and n⁺ layers / K. Oyama, S.-Gi Ri, H. Kato // Applied Physics Letters, 2009, Vol. 94, no. 15, pp. 86-90.

MODELING OF CONDUCTIVE PROPERTIES OF HEAVY-ALLOYED DIAMONDS BY THE STATIONARY GREEN OPERATOR METHOD

ABSTRACT

The conductive properties of heavily doped diamond were simulated. A scheme for calculating the band structure of impurities in regular carbon-containing superlattices of different dimensions (linear chain, graphene, diamond) was proposed, which will help interpret the experimental results of the temperature dependence of highly doped diamond with a high boron concentration.

Keywords: hopping conductivity; heavily doped diamond; excited state; Green operator; superlattice.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОСЛОЕВ АЛКАНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

Карташинская Елена Сергеевна*

д.х.н., в.н.с.,
ФГБНУ «ИНФОРУ»,
профессор кафедры общей, физической
и органической химии,
ДонНТУ
Россия, ДНР, г. Донецк

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: elenafomina-ne@yandex.ru

Elena Kartashynska*

DSc(Chem), Leading Researcher,
IPOCC,
Professor of general, physical
and organic chemistry department,
DonNTU
Donetsk, DPR, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: elenafomina-ne@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Представлен квантово-химический подход к оценке термодинамических параметров связывания *n*-алканов и *n*-алканолов с полиароматическими углеводородами короненового ряда как модельных структур графеновой поверхности в рамках полуэмпирического метода PM6-DH2. Выявлено, что более энергетически предпочтительным является параллельное ориентирование молекул алканов относительно плоскости поверхности короненов, нежели перпендикулярное, что согласуется с экспериментальными данными. Показано, что C–H... π -взаимодействия являются определяющими при пленкообразовании алканов и их производных на графене.

Ключевые слова: графен; алканы; алканолы; монослой.

Графен продолжает быть в фокусе интересов исследователей на протяжении уже двух десятилетий с момента его открытия благодаря его уникальным механическим, теплопроводным, электрическим и оптическим свойствам. С этой точки зрения данный двумерный материал является очень привлекательным для нанoeлектроники. Вместе с тем, графен и другие углеродные материалы (нанотрубки, мультислойные графены и др.) проявляют адсорбционные свойства по отношению к различным соединениям, в частности поверхностно-активным веществам (ПАВ) и углеводородам. Это во многом способствует по-

лучению стабильных дисперсий графена и других углеродных наночастиц, препятствуя их агломерации [1]. Кроме того, самоорганизующиеся монослои алканов и их производных на углеродных поверхностях могут быть перспективными композиционными наноматериалами для графеновой электроники.

Целью настоящей работы стала оценка термодинамических параметров ассоциации *n*-алканов C_nH_{2n+2} и *n*-алканолов $C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 6 - 14$) с полиароматическими углеводородами (ПАУ) серии короненов как модельных структур графеноподобных поверхностей в рамках квантово-химического полуэмпирического метода PM6-DH2 и дальнейшее описание пленкообразования этих соединений на поверхности графена.

В качестве модели графеновой плоскости при исследовании молекулярной адсорбции алканов и алканолов был выбран трициркумкоронен $C_{150}H_{30}$, как наиболее подходящий по латеральным размерам для заданного диапазона длин цепей рассматриваемых соединений. Все расчеты были проведены в программном комплексе MORAC2016 [2] с применением метода PM6-DH2, содержащего поправки, учитывающие дисперсионные взаимодействия и водородные связи, вклад которых является решающим при описании C–H $\cdots\pi$ -взаимодействий между углеводородами и ароматическими системами. Выбор данного метода среди многообразия полуэмпирических методов был обоснован в работе [3]. Расчеты были проведены в приближении супермолекулы. Детальное описание схемы моделирования процесса пленкообразования алканов и ПАВ приведено в работах [3, 4].

Согласно многочисленным фотографиям слоев алканов, полученных с использованием сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), молекулы алканов и их производных на поверхности графита находятся в максимально вытянутой «all-trans» конформации. При этом в зависимости от ориентации C–C–C-плоскости алканов относительно плоскости графита возможно так называемое параллельное (рис. 1, а) или перпендикулярное (рис. 1, б) расположение молекул на поверхности. Полученные результаты расчетов энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования и связывания комплексов в PM6-DH2 указывают

на большую энергетическую предпочтительность параллельного ориентирования, нежели перпендикулярного, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

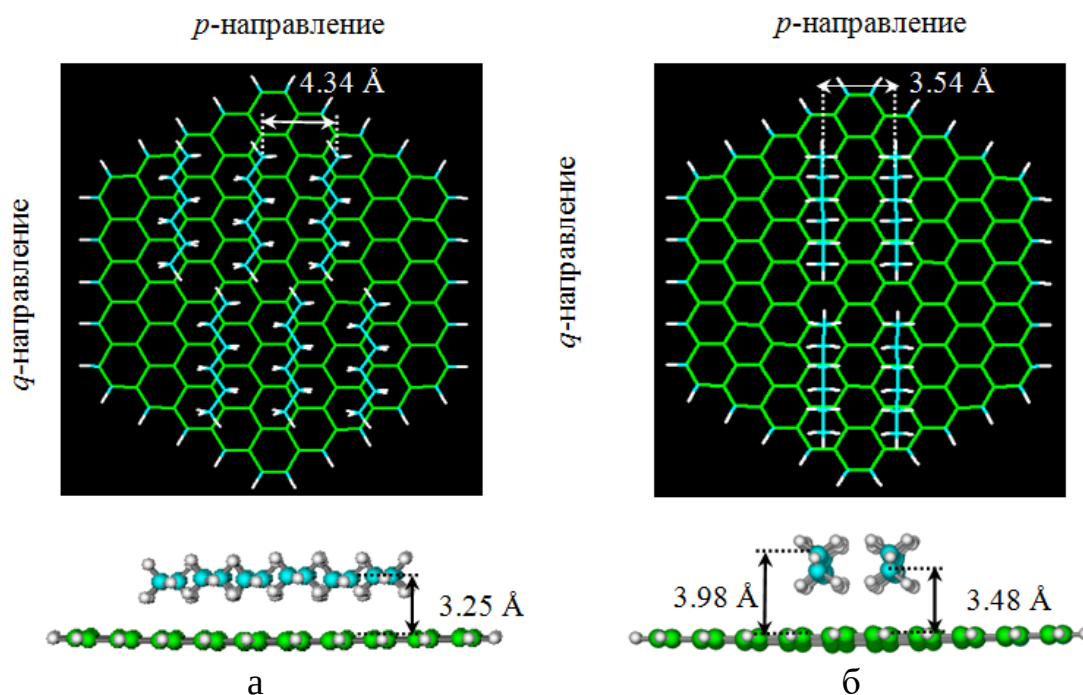


Рис. 1. Фрагменты 2D-пленок алканов на графеноподобной поверхности с параллельной (а) и перпендикулярной (б) ориентацией.

Для комплексов спиртов с трициркумкороненом были рассмотрены лишь ассоциаты с параллельным ориентированием углеводородных цепей над плоскостью ПАУ, т.к. это расположение является более энергетически выгодным. Кроме того, возможно «верхнее» или «нижнее» ориентирование ОН-группы спиртов относительно молекулы ПАУ, как это показано на рис. 2. Термодинамические параметры связывания в таких комплексах говорят о практически изоэнергетичном взаимодействии с чуть большей предпочтительностью «верхнего» ориентирования ОН-группы спиртов относительно молекулы ПАУ.

При оценке термодинамических параметров пленкообразования алканов и их замещенных помимо С–Н $\cdots$ π-взаимодействий, возникающих между молекулами адсорбата и адсорбента, следует учитывать и взаимодействия между молекулами адсорбата. Как показали расчеты, разные по знаку вклады взаимодействий адсорбат-адсорбат и адсорбат-адсорбент приводят к существованию по-

роговой длины цепи алканов и спиртов, начиная с которой эти соединения способны к образованию кристаллических монослоев на графеноподобных поверхностях. Порог кластеризации *n*-алканов на поверхности графена при 298 К составил 14 углеродных атомов в цепи, а *n*-спиртов – 10 углеродных атомов, что согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными СТМ и рентгеновской дифракции [5, 6].

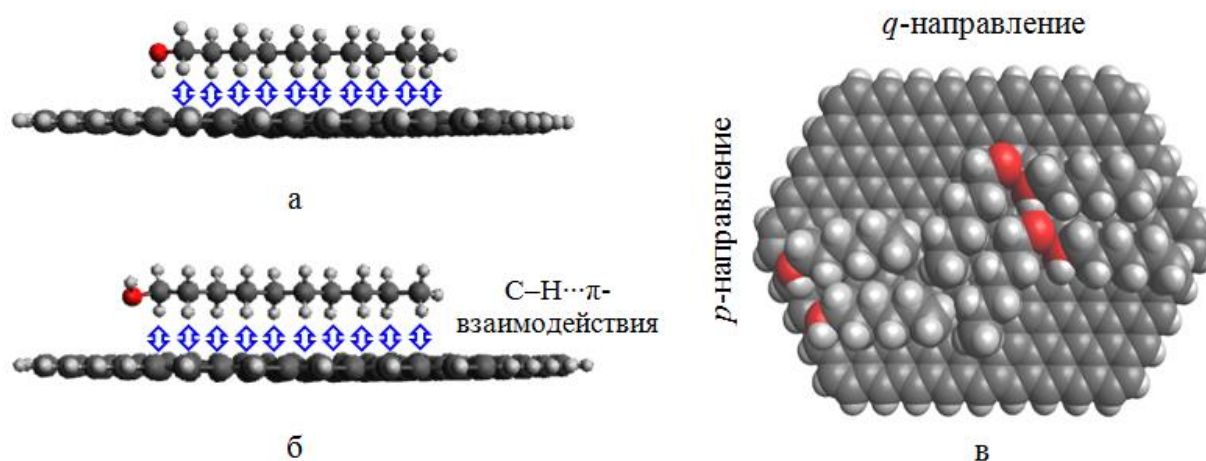


Рис. 2. Оптимизированные геометрические структуры комплексов трициркумкоронен – деканол с «нижним» (а) и «верхним» (б) ориентированием гидроксильной группы относительно плоскости ПАУ и фрагмент 2D-пленки алканолов на графене (в).

Следует также отметить различия в организации молекул алканов и спиртов в монослой. Помимо отрицательного вклада водородной связи между функциональными группами спиртов в энергию Гиббса их связывания между собой, она также определяет и геометрию образующегося монослоя.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы FRES-2023-0006.

Список литературы

1. Dispersion of graphene using surfactant mixtures: Experimental and molecular dynamics simulation study / M. Poorsargol, M. Alimohammadian, B. Sohrabi, M. Dehestani // *Applied Surface Science*, 2019, Vol. 464, pp. 440-450.

2. MOPAC2016, Version: 19.168W, J. J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry. URL: [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net).
3. Quantum chemical modeling of alkane 2D monolayer formation on graphene / E. S. Kartashynska // Journal of Colloid and Interface Science Open, 2024, Vol. 15, 100117.
4. Thermodynamics and structure of 2D aliphatic alcohol monolayers on graphene within semi-empirical quantum chemical approach / E. S. Kartashynska // Theoretical Chemistry Accounts, 2025, Vol. 144, no. 4, p. 25.
5. Structures of alkanes and alkanols adsorbed on graphite in solution: Comparison with scanning-tunneling-microscopy images / K. Morishige, Y. Takami, Y. Yokota // Physical Review B, 1993, Vol. 48, no. 11, pp. 8277-8281.
6. Chain-length dependence of melting of *n*-alcohol monolayers adsorbed on graphite: *n*-hexanol, *n*-heptanol, *n*-octanol, and *n*-nonanol / K. Morishige, T. Kato // The Journal of Chemical Physics, 1999, Vol. 111, pp. 7095-7102.

QUANTUM CHEMICAL ESTIMATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF MONOLAYER FORMATION FOR ALKANES AND THEIR DERIVATIVES ON THE GRAPHENE SURFACE

ABSTRACT

A quantum chemical approach is proposed for estimation of thermodynamic parameters of *n*-alkane and *n*-alkanol monolayer formation on graphene within the framework of semi-empirical method PM6-DH2. The surface of graphene is modelled within polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) of the coronene series. It is revealed that the parallel orientation of alkane molecules with respect to the PAH plane is more energetically preferable than the perpendicular one, in agreement with the experimental data. It is shown that C–H $\cdots\pi$ interactions are decisive in the film formation of alkanes and their derivatives on graphene.

Keywords: graphene; alkanes; alkanols; monolayer.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВРЕДНЫХ ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ

Борознина Наталья Павловна*

д.ф.-м.н., профессор кафедры судебной
экспертизы и физического материаловедения,
ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград

Запороцкова Ирина Владимировна

д.ф.-м.н., директор института
приоритетных технологий,
ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград

Борознин Сергей Владимирович

д.ф.-м.н., заведующий кафедрой судебной
экспертизы и физического материаловедения,
ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград

Запороцков Павел Александрович

к.ф.-м.н., доцент кафедры судебной
экспертизы и физического материаловедения,
ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: boroznina.natalya@volsu.ru

Natalia Boroznina*

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

Irina Zaporotskova

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

Sergey Boroznin

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

Pavel Zporotskov

PhD, Associate Professor of the Department of
Forensic Examination and Physical Materials
Science,

Volgograd State University,
Volgograd, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: boroznina.natalya@volsu.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты теоретических исследований с использованием квантово-химического метода DFT механизма модифицирования поверхности углеродного нанотубулена атомом платины с определением его наиболее оптимального расположения относительно поверхности. Также была определена возможность сорбционного взаимодействия наноконплекса «УНТ-атом платины» в отношении молекул угарного газа.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; модификация платиной; метод DFT; ширина запрещенной зоны; потенциальная энергия системы; сорбционные свойства; угарный газ.

Газовый датчик представляет собой устройство, предназначенное для отслеживания присутствия различных газов с помощью измерения изменений следующих свойств: физических, химических, электрических и магнитных [1]. Однако многим из их современных аналогов присущи недостатки, например, высокие рабочие температуры [2,3] и неэффективное определение газов в низких концентрациях [4]. Использование углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве основного элемента сенсорного устройства призвано решить множество из имеющихся проблем. Поскольку они обладают такими уникальными свойствами как большая удельная поверхность, большое количество мест адсорбции и полый структурой. Эти и другие свойства делают углеродные нанотрубки отличным материалом для газовых сенсоров.

Теоретически был исследован механизм взаимодействия углеродных нанотрубок типа zig-zag (6,0) и arm-chair (6,6) с атомом платины (Pt). Компьютерное моделирование и квантово-химические расчеты проводились с использованием метода теории функционала плотности (DFT) в рамках функционала B3LYP с использованием базиса LanL2DZ. Для определения наиболее вероятного места присоединения атома платины к поверхности УНТ и установления зависимости электронных свойств от этого положения были рассмотрены 3 возможных варианта расположения металла над поверхностью нанотрубки: 1 - над атомом C; 2 - над центром связи между атомами углерода; 3 - над центром гексагона (рис. 1а).

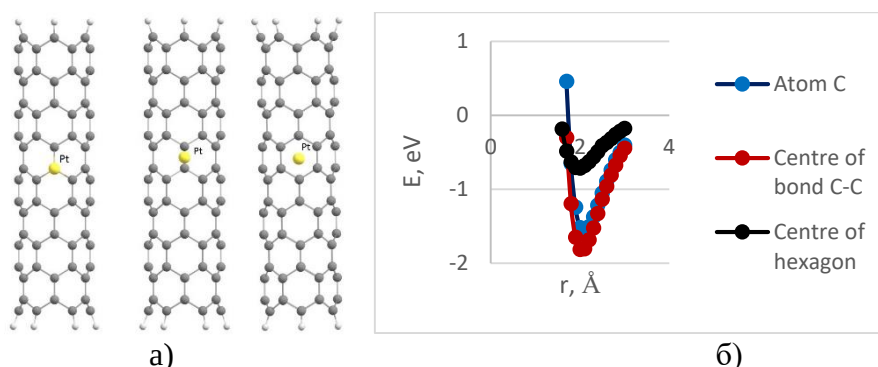


Рис. 1. а) кластеры УНТ типа (6,0) с указанием положения атома платины относительно поверхности; б) профили поверхности потенциальной энергии процесса присоединения атома Pt к поверхности нанотрубки типа (6,0).

Выполненные теоретические расчеты позволили построить плотности состояний (рис. 2) рассмотренных наносистем.

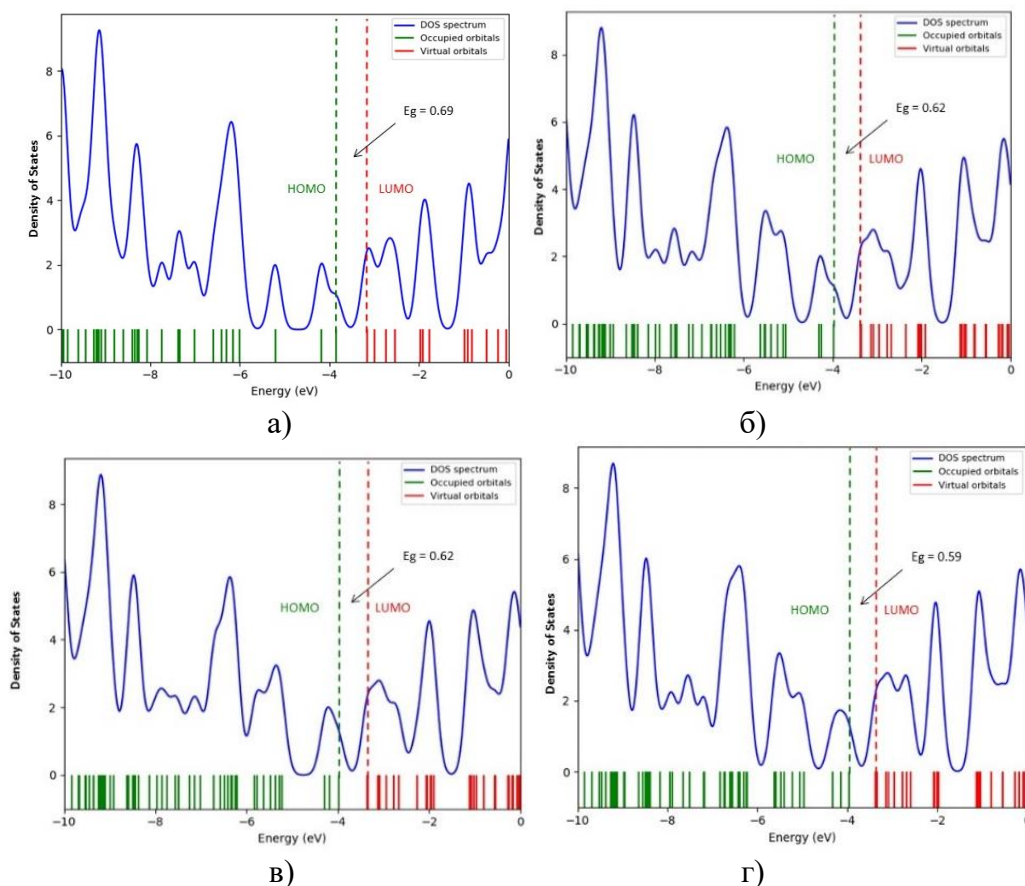


Рис. 2. Плотности состояний систем «УНТ + атом платины» для различных вариантов присоединения: а) «чистая» углеродная нанотрубка типа (6,0); б) система УНТ (6,0)+Pt (позиция 1); в) система УНТ (6,0) +Pt (позиция 2); г) система УНТ (6,0) +Pt (позиция 3).

Далее было проведено исследование взаимодействия УНТ, модифицированной атомом платины с молекулой угарного газа, которая была расположена перпендикулярно поверхности углеродной нанотрубки, приближаясь к атому платину молекулой кислорода (рис. 3а).

Молекула угарного газа образует устойчивый комплекс для обоих типов трубулена. Эти результаты подтверждают, что модифицирование УНТ атомом платины улучшает сорбционные свойства нанотрубок в отношении СО, создавая зоны активности для адсорбции. Графики профилей энергии (рис. 3б) демонстри-

рует устойчивость комплексов, что открывает возможности для применения таких материалов.

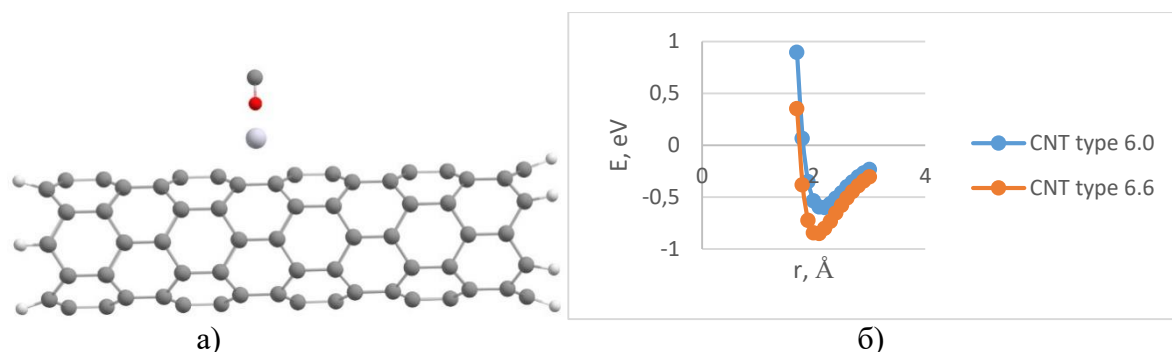


Рис. 3. а) наносистема УНТ+Pt типа (6,0) с присоединенной молекулой угарного газа; б) профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия молекулы угарного газа с наносистемой УНТ+Pt. Синяя линия – для нанотрубулена типа (6,0), оранжевая линия – нанотрубулен типа (6,6)

Анализ электронно-энергетического строения полученных наноструктур проводился по построенным плотностям электронных состояний. Анализ изменений ширины запрещенной зоны показал, что наносистемы УНТ+Pt типа 6.0 имеет ширину запрещенной зоны $\Delta E_g = 0,62$ eV, а при присоединении молекулы угарного газа ШЗЗ наносистемы становится равной $\Delta E_g = 0,63$ eV (рис. 4а). Также для УНТ типа 6.6 модифицированной атомом платины ШЗЗ составила $\Delta E_g = 0,94$ eV, однако при присоединении молекулы СО она остается без изменений (рис. 4б).

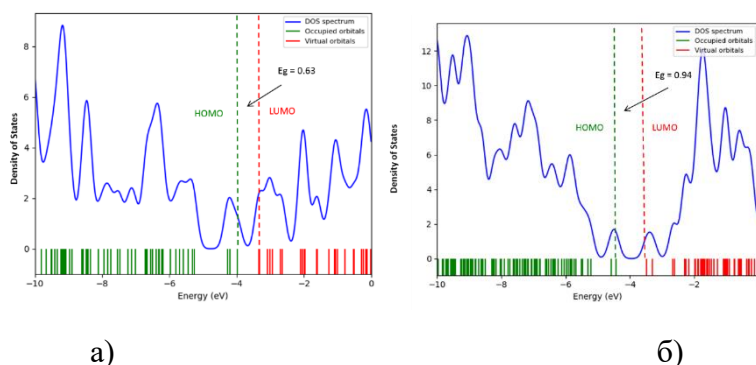


Рис.4. Плотности состояний наносистем «УНТ + атом платины + угарный газ»: а) для углеродной нанотрубки типа (6,0); б) для углеродной нанотрубки типа (6,6).

Закключение: при помощи компьютерного моделирования и квантово-химических расчетов с использованием метода теории функционала плотности (DFT) были получены следующие результаты: 1) Исследование взаимодействия углеродной нанотрубки с атомом платины показало, что наиболее оптимальным положением атома металла относительно поверхности нанотрубулена является его нахождение по центру связи С-С; 2) Исследования наноконплекса «УНТ + Pt» с молекулами угарного и углекислого газов показали наличие сорбционного взаимодействия и образование устойчивых комплексов. Данное взаимодействие оказывает незначительное влияние на ширину запрещенной зоны наносистемы.

Компьютерное моделирование процессов присоединения молекулы угарного газа к атому платины, модифицирующего УНТ также показало наличие стабильного энергетического комплекса. Эти результаты подтверждают, что модифицирование УНТ атомом платины улучшает сорбционные свойства нанотрубок в отношении СО, создавая зоны активности для адсорбции.

Список литературы

1. Homoatomic flatlands beyond graphene: A new avenue for gas sensors / J. T. Mazumder, S. Pandey, R. K. Jha // Coordination Chemistry Reviews, 2024, Vol. 507, 215747.
2. SO₂ gas sensors based on WO₃ nanostructures with different morphologies / A. Boudiba et al. // Procedia Engineering, 2012, Vol. 47, pp. 1033-1036.
3. Functionalized nanoporous TiO₂ fibers on quartz crystal microbalance platform for formaldehyde sensor / X. Wang et al. // Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, Vol. 171, pp. 658-665.
4. Metal oxide gas sensors by nanostructures / F. Sarf // Gas Sensors, 2020, Vol. 1, pp. 1-17.

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF HARMFUL GASES ONTO THE SURFACE OF A MODIFIED CARBON NANOTUBE

ABSTRACT

The paper presents the results of theoretical studies using the quantum chemical DFT method of a mechanism for modifying the surface of a carbon nanotubule with a platinum atom to determine its most optimal location relative to the surface. The possibility of sorption interaction of the CNT-platinum nanocomplex with respect to carbon monoxide and carbon dioxide molecules was also determined.

Keywords: carbon nanotubes; platinum modification; DFT method; band gap; potential energy of the system; sorption properties; carbon monoxide; carbon dioxide.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C₆-C₈ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ САЖИ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Кознов Петр Алексеевич*

магистрант, ассистент,
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
Россия, г. Н. Новгород

Широков Дмитрий Алексеевич

аспирант, ассистент,
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
Россия, г. Н. Новгород

Титов Евгений Юрьевич

к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
Россия, г. Н. Новгород

Беляев Евгений Сергеевич

к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
Россия, г. Н. Новгород

Яковлев Олег Игоревич

магистрант, инженер,
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
Россия, г. Н. Новгород

Самойлов Владимир Маркович

д.х.н., профессор, г.н.с.,
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: www.petrkoznov@yandex.ru

Petr Koznov *

Master's student, Assistant,
NNSTU n.a. R.E. Alekseev,
Nizhny Novgorod, Russia

Dmitrii Shirokov

PhD student, Assistant,
NNSTU n.a. R.E. Alekseev,
Nizhny Novgorod, Russia

Evgeniy Titov

PhD, Associate Professor,
NNSTU n.a. R.E. Alekseev,
Nizhny Novgorod, Russia

Evgeniy Belyaev

PhD, Associate Professor,
NNSTU n.a. R.E. Alekseev,
Nizhny Novgorod, Russia

Oleg Yakovlev

Master's student, Engineer,
NNSTU n.a. R.E. Alekseev,
Nizhny Novgorod, Russia

Vladimir Samoilov

DSc(Chem), Chief Researcher,
JSC "NIIGrafit",
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: www.petrkoznov@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В работе исследовано влияние молекулярной структуры ароматических углеводородов (бензол, толуол, о-, м-, п-ксилол) на процесс нетеплового плазменного (НТР) пиролиза при 700 В и свойства синтезируемой углеродной сажи. Последующая термообработка саж при 900 °С позволяет получить материалы с удельной поверхностью 177,40–215,86 м²/г, средним диаметром пор 6,00–11,64 нм и средним объемом пор 0,32–0,51 см³/г.

Ключевые слова: низкотемпературный плазменный пиролиз; НТР пиролиз; НТР-синтез; сажа; углеродный материал; удельная площадь поверхности.

Сажи с развитой удельной поверхностью находят широкое применение в качестве пигментов, наполнителей для резинотехнических изделий, присадок к смазочным материалам, адсорбентов, а также высокопроводящих добавок для электрохимических источников тока [1]. Коммерческие методы производства сажи методы: ацетиленовый (acetylene black), ламповый (lamp black), термический (thermal black), печной (furnace black) и канальный (channel black) [2]. Высокочистые электропроводящие сажи являются одним из востребованных компонентов для катодных материалов литий-ионных аккумуляторов [3].

Сырьем для большинства коммерческих процессов синтеза сажи служат каменноугольные масла, кубовые остатки каталитического крекинга, пироконденсат, содержащие нежелательные примеси, которые негативно влияют на характеристики конечного продукта. Основным методом получения саж с низкой зольностью ($<0,01\%$) является высокотемпературный ($>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) пиролиз чистого ацетилена [4].

Представленная работа посвящена изучению принципиально иного подхода к синтезу высокочистой сажи – NTP-пиролиз чистых жидких ароматических углеводородов. В разрабатываемом методе NTP-пиролиза жидких углеводородов деструкция молекул сырья происходит преимущественно за счет воздействия энергии электрического разряда при сохранении температуры окружающей среды и сырья $20\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5].

В настоящем исследовании проведен синтез саж методом NTP пиролиза при напряжении источника постоянного тока 700 В и времени 45 минут из ароматических углеводородов: бензол, толуол, о-, м-, п-ксилол.

NTP-синтез саж из индивидуальных ароматических углеводородов проводился на установке (рис. 1). Принцип работы установки описывается в исследовании [6].

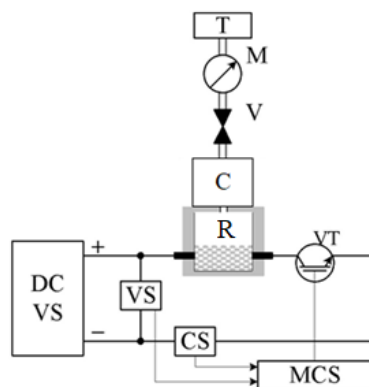


Рис. 1. Схема установки NTP-пиролиза.

Экспериментальные данные, характеризующие влияние молекулярной структуры ароматических углеводородов на процесс нетеплового плазменного пиролиза (NTP), представлены в табл. 1. Доля образующихся твердых продуктов варьируется в диапазоне 27,82-35,57 мас. % в зависимости от состава сырья.

Таблица 1. Результаты NTP-пиролиза бензола, толуола, о-, м-, п-ксилола.

Сырье	бензол	толуол	о-ксилол	м-ксилол	п-ксилол
Конверсия, %масс	5,46	5,00	3,55	3,94	4,98
Доля твердых продуктов, %масс.	30,01	30,93	32,35	35,57	27,82
Выход твердых продуктов, %масс.	1,64	1,55	1,15	1,40	1,38
Энергопотребление, кВт*ч/кг сырья	5,49	7,01	9,16	8,84	7,52

При NTP-пиролизе бензола доля твердых продуктов составляет 30,01 мас. %. Наличие двух метильных заместителей ароматического кольца в орто- и мета-положении повышают долю твердых продуктов. Наибольшая доля твердых продуктов наблюдается у м-ксилола 35,57 мас. %.

Термообработка (ТО) саж после плазмохимического синтеза проводилась в муфельной печи при 900 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин и времени выдержки 20 минут. В табл. 2 представлены данные по зависимости характеристик сажи после термообработки от строения ароматических углеводородов.

Таблица 2. Характеристики саж после термообработки при 900 °С.

Сырье для синтеза сажи	бензол	толуол	о-ксилол	м-ксилол	п-ксилол
Удельная площадь поверхности, м ² /г	177,40	184,00	206,47	193,51	215,86
Средний диаметр пор, нм	11,64	8,43	6,58	6,65	6,00
Средний объем пор, см ³ /г	0,51	0,39	0,34	0,32	0,32

Удельная площадь поверхности сажи варьируется от 177,40 до 215,86 м²/г. Термообработанная сажа, полученная из бензола, имеет наименьшую удельную площадь поверхности 177,40 м²/г и при этом наибольшие значения среднего диаметра пор и среднего объема пор.

Результаты исследования демонстрируют значимое влияние молекулярной структуры ароматических углеводородов на процесс нетеплового плазменного пиролиза и свойства сажи. Доля образующихся твердых продуктов варьировалась в диапазоне 27,82–35,57 мас. %, достигая максимума для м-ксилола, что указывает на благоприятное влияние мета-ориентации заместителей на поликонденсацию. Термообработка при 900 °С обеспечила формирование саж с развитой удельной поверхностью 177,40–215,86 м²/г, среднего объема пор 0,32–0,51 см³/г и среднего диаметра пор 6,00–11,64 нм.

Результаты работы доказывают, что использование сырья с заданной структурой является эффективным инструментом для управления как выходом сажи в процессе NTP-пиролиза, так и ее характеристиками.

Список литературы

1. The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – A review / Y. Fan, G. Fowler, M. Zhao // Journal of Cleaner Production, 2020, Vol. 247, 119115.
2. Study on modification methods to improve Li-Ion storage capacity of carbon black / G. Xu, K. Wang, B. Han, S. Chen *et al.* // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2021, Vol. 28, 100432.

3. The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries / R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drofenik, M. Bele *et al.* // Journal of Power Sources, 2003, Vol. 119-121, p. 770-773.
4. Carbon Black and Soot: Two Different Substances / A. Watson, P. Valberg // American Industrial Hygiene Association, 2001, Vol. 62, pp. 218-228.
5. Influence of low-voltage discharge energy on the morphology of carbon nanostructures in induced benzene transformation / I.V. Bodrikov, A.G. Ivanova, A.L. Vasiliev, E.Y. Titov *et al.* // RSC Advances, 2021, Vol. 11(62), pp. 39428-39437.
6. Non-thermal plasma pyrolysis of fuel oil in the liquid phase / E.Y. Titov, I.V. Bodrikov, A.L. Vasiliev, Y.A. Kurskii *et al.* // Energies, 2023, Vol.16(10), 4017.

THE EFFECT OF THE STRUCTURE OF AROMATIC HYDROCARBONS C6-C8 ON THE CHARACTERISTICS OF CARBON BLACK DURING PLASMA CHEMICAL SYNTHESIS

ABSTRACT

The effect of the molecular structure of aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, o-, m-, and p-xylene) on the process of non-thermal plasma (NTP) pyrolysis at 700 V and the properties of synthesized carbon black is investigated. Subsequent heat treatment of carbon black at 900 °C made it possible to obtain materials with a specific surface area of 177.40–215.86 m²/g, an average pore diameter of 6.00–11.64 nm and an average pore volume of 0.32–0.51 cm³/g.

Keywords: low-temperature plasma pyrolysis; NTP pyrolysis; NTP synthesis; carbon black; carbonaceous material; specific surface area.

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПАТЕНТНЫХ ДАННЫХ НА ПРИМЕРЕ ПОСТРОЕНИЯ КАРТЫ ПАТЕНТНОГО ЛАНДШАФТА «ГРАФЕН»

Пасько Татьяна Владимировна*
к.т.н., доцент,
директор ИТИ
ФГБОУ ВО «ТГУ имени Г.Р. Державина»,
Россия, г. Тамбов

Михайлов Роман Васильевич
аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Кузнецов Иван Андреевич
магистрант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

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

Tatiana Pasko*
PhD, Associate Professor,
Director of ETI,
Derzhavin TSU,
Tambov, Russia

Roman Mikhailov
PhD student,
TSTU,
Tambov, Russia

Ivan Kuznetsov
master's student,
TSTU,
Tambov, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены возможности интеллектуального анализа данных для визуализации результатов патентного поиска. На примере поискового запроса «графен» показаны варианты построения патентного ландшафта с помощью современных ИИ инструментов.

Ключевые слова: графен; интеллектуальный анализ; патентный ландшафт.

Интеллектуальный анализ патентных данных является одним из способов визуализации данных при составлении патентного ландшафта, заключающийся в обработке больших объемов патентной информации с помощью инструментов искусственного интеллекта. Основной целью интеллектуального анализа является выявление тенденций, закономерностей и взаимосвязи собранных патентных и непатентных данных, которые могут быть применимы при принятии решений в области интеллектуальной собственности.

Анализ включает работу с патентными базами данных (ФИПС, WIPO, USPTO, EPO и др.) и открытыми репозиториями (Google Patents, Lens.org).

В последнее время интеллектуальный анализ патентных данных стал еще более эффективным благодаря использованию усовершенствованных подходов к обработке естественного языка, которые ускоряют текстовый анализ и позволяют получить представление о структуре текста [1, 2]. Этот дополнительный процесс обеспечивает более полное понимание взаимосвязей между патентами и позволяет выявлять новые технологические тенденции.

К основным направлениям интеллектуального анализа патентных данных можно отнести обработку естественного языка (NLP), при которой алгоритмы автоматически извлекают ключевые слова и фразы из текста с последующей классификацией документов; методы машинного обучения, позволяющие анализировать обширные объёмы патентных данных и выявлять закономерности, которые сложно обнаружить вручную; алгоритмы кластеризации и классификации, группирующие похожие патенты для выделения наиболее перспективных технологических решений; анализ визуальных материалов с помощью методов глубинного обучения, позволяющий интерпретировать документы, содержащие обширное количество графических данных.

Алгоритм построения карты патентного ландшафта с помощью интеллектуального анализа включает загрузку текстов (названий и/или рефератов и/или формул и/или др.) в программу для анализа; исключение «стоп-слов» (и, или, поэтому, и др.); подсчет количества повторений слов и фраз; расчет веса каждого слова; кластеризацию, расчет уникальных координат каждого документа и перенос на двумерную плоскость; построение изолиний и цветовую раскраску в соответствии с плотностью документов.

Результаты интеллектуального анализа патентных данных используются для решения различных задач, например, выявление технологических трендов, оценка конкурентной среды, выявление патентных коллизий и др.

В поисковой системе ВОИС PatentScope возможно графическое представление результатов анализа найденных документов с помощью панели

«Analysis», позволяющей анализировать и ограничивать список результатов поиска такими параметрами, как страна публикации, индекс МПК, автор, заявитель и год публикации (рис. 1).

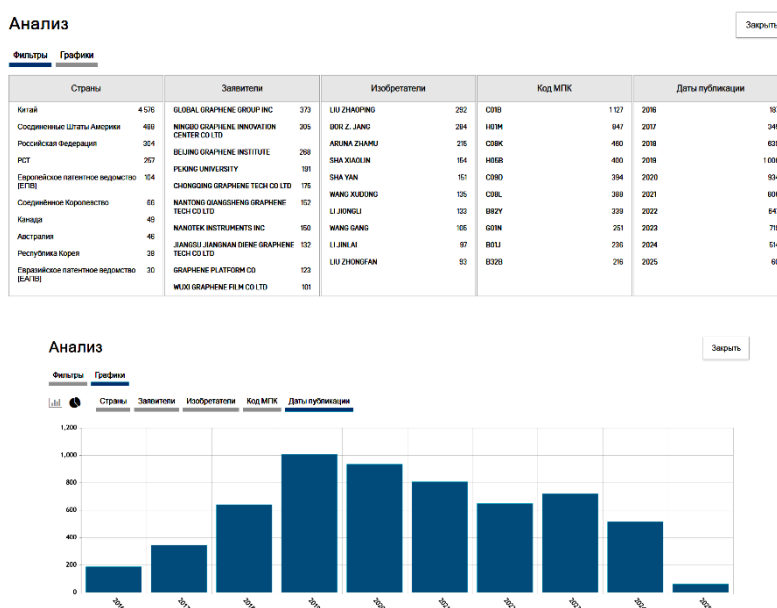


Рис. 1. Графическое представление анализа результатов поиска по ключевому слову «graphene» в PatentScope.

Исходя из результатов поиска наиболее значимыми патентообладателями являются Global Graphene Group Inc, Ningbo Graphene Innovation Center Co Ltd и Beijing Graphene Institute. С помощью Платформы для технологического скаутинга и конкурентной разведки PatSnap Discovery (www.discovery.patsnap.com), возможно оценить влияние технологии в данной области на основе тенденций в области исследований и разработок, рыночные тенденции, конкурентную среду и др. (рис. 2).

Для автоматизации процесса формирования патентного ландшафта с помощью искусственного интеллекта также используются инструменты, которые генерируют анализ патентного ландшафта на основе пользовательских параметров.

Результатом является краткий обзор, показывающий тенденции подачи патентных заявок, ключевых игроков и патентные портфели, инновационные кластеры, потенциальные будущие направления исследований. Экосистема техно-

Для визуализации и организации взаимосвязей между различными темами непатентных данных используется литературное картирование, например, картирование цитирования (рис. 3).

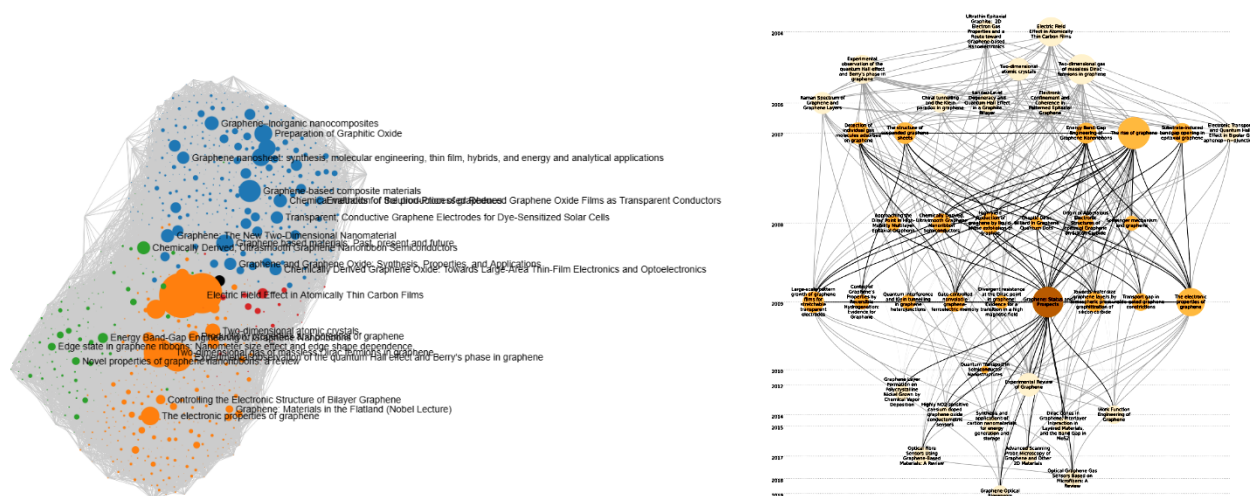


Рис. 3. Примеры построения карты цитирования статьи А.К. Гейма «Графен: состояние и перспективы», выполненные с помощью сервисов Citationgraph (www.citationgraph.org) и Citationtree (www.citationtree.org).

Интеллектуальный анализ патентов позволяет отслеживать развитие технологий в различных отраслях, определять перспективные направления, прогнозировать будущие изменения.

Список литературы

1. The evolution of patent mining: Applying bibliometrics analysis and key-word network analysis / F. Madani, C. Weber // World Patent Inf., 2016, Vol. 46, pp. 32-48.
2. Automated patent landscaping / A. Abood, D. Feltenberger // Artif Intell Law, 2018, Vol. 26, pp. 103-125.

INTELLECTUAL ANALYSIS OF PATENT DATA ON THE EXAMPLE OF CONSTRUCTING A MAP OF THE PATENT LANDSCAPE «GRAPHENE»

ABSTRACT

The possibilities of data mining for visualizing patent search results are considered. Using the example of the search query «grapheme», options for constructing a patent landscape using modern AI tools are shown.

Keywords: graphene; data mining; patent landscape.

CVD-СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ $\text{FeCo}_{0,7}/\text{AlO}_{2,1}$ И $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}/\text{AlO}_{2,1}$

Полохов Сергей Дмитриевич*

студент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Дудин Дмитрий Романович

студент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Комбаров Никита Сергеевич

студент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Антонов Виталий Игоревич

студент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Буракова Ирина Владимировна

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

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

Sergey Polokhov*

student,
TSTU,
Russia, Tambov

Dmitry Dudin

student,
TSTU,
Russia, Tambov

Nikita Kombarov

student,
TSTU,
Russia, Tambov

Vitaly Antonov

student,
TSTU,
Russia, Tambov

Irina Burakova

PhD, Associate Professor,
TSTU
Tambov, Russia

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

АННОТАЦИЯ

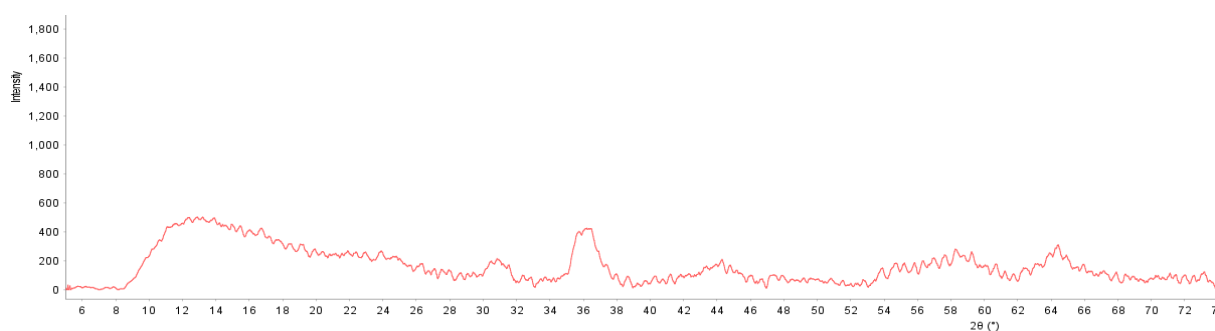
В проведенном исследовании проанализированы характеристики многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), которые были получены посредством газофазного химического осаждения. Процесс синтеза осуществлялся на поверхности катализатора, основу которого составляли оксиды металлов. Для изучения особенностей кристаллической решетки синтезированных нанотрубок применялся метод комбинационной спектроскопии. Рентгеноструктурный анализ дал возможность установить фазовый состав используемых каталитических систем.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; CVD-метод; металллоксидные катализаторы.

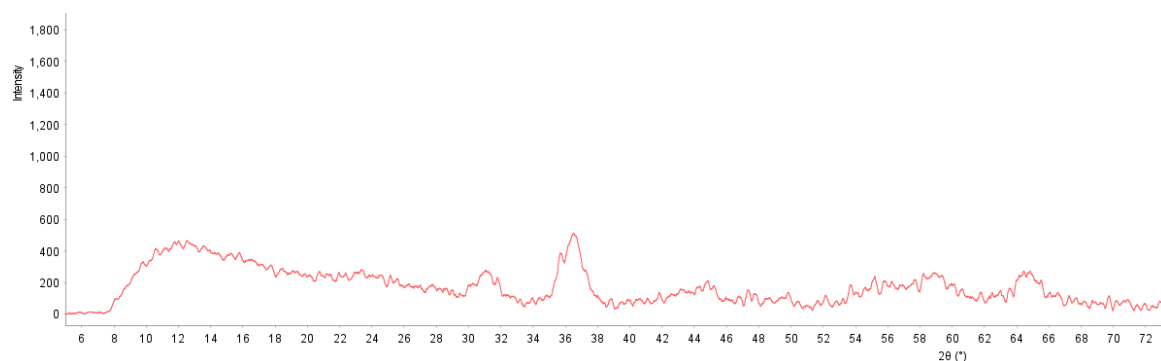
Последнее десятилетие можно назвать эрой углеродной электроники. Открытие новых аллотропных модификаций углерода, таких как нанотрубки и графен, и активное исследование их свойств привели к появлению широкого класса нанoeлектронных устройств на основе углеродных материалов, зачастую превосходящих существующие аналоги на основе других элементов. Несмотря на то, что в настоящее время вряд ли возможен переход с кремниевой электроники на углеродную, углеродные материалы имеют достаточно широкую область применения, что обусловлено их механическими и химическими свойствами. Функциональные элементы на основе графена или нанотрубок способны выдерживать высокие энергетические и механические нагрузки, химически стойки к агрессивным средам и в значительно меньшей степени по сравнению с кремниевыми устройствами подвержены термической деградации.

Для синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) широко используется метод газофазного химического осаждения (CVD). В основе метода лежит подача углеродсодержащего газа в реактор и использование источника энергии, такого как плазма или резистивный нагрев с целью проведения реакций термохимического разложения углеродсодержащих соединений. Сущность CVD-метода заключается в следующем: металлоорганическое соединение испаряется в реакционной камере, переносится через газовую фазу и осаждается в нужной пропорции на подложку [1].

В ходе исследования был осуществлен синтез металлооксидного катализатора путем термического разложения двух различных составов: $\text{FeCo}_{0,7}/\text{AlO}_{2,1}$ и $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}/\text{AlO}_{2,1}$. Синтез углеродных нанотрубок производили в реакторе при температуре 650-660 °C при непрерывной подаче аргона (Ar) для создания инертной среды в течение 40 мин. В качестве газовой атмосферы использовали пропан-бутановую смесь.



а)

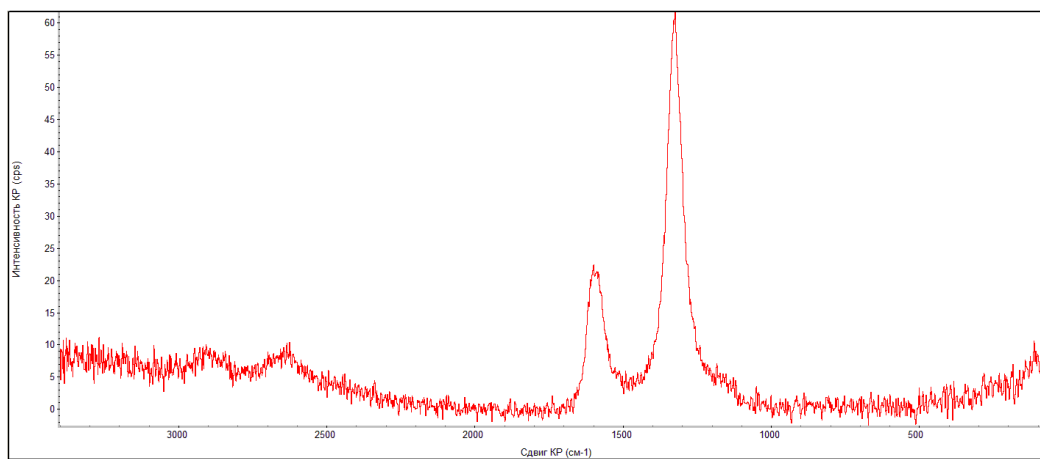


б)

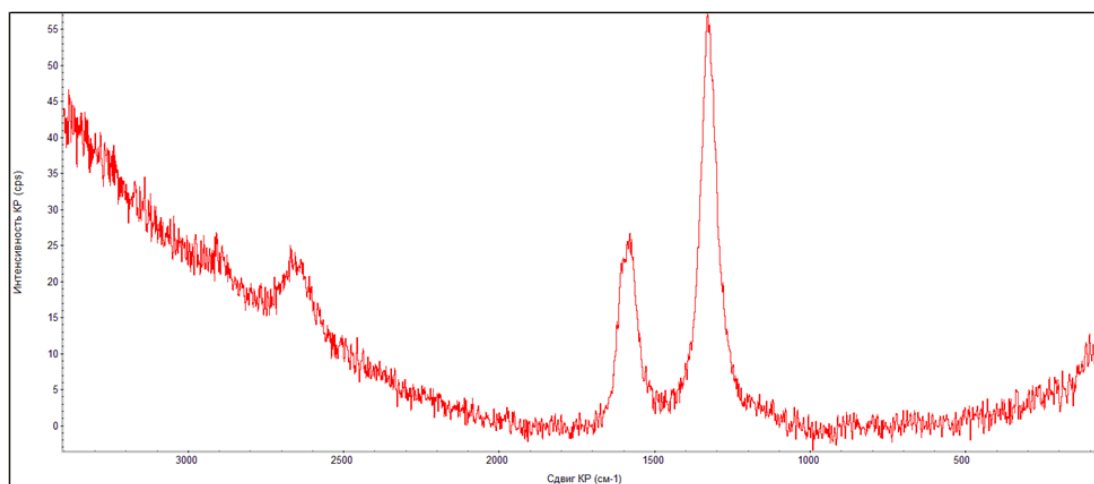
Рис.1. Дифрактограммы металлоксидных катализаторов состава: $\text{FeCo}_{0.7}/\text{AlO}_{2.1}$ (а) и $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}/\text{AlO}_{2.1}$ (б).

Дифрактограммы имеют широкую линию (галло) в диапазоне $2\theta=8-67^\circ$, что говорит об аморфности образца. Широкие и низкие дифракционные полосы, говорят о плохой окристаллизованности и неоднородности материала. В интервале $2\theta=30 \div 40^\circ$ наблюдаются пики, которые могут быть отнесены к фазе гетита $\alpha\text{-FeOOH}$ [2]. Пик $2\theta = 36.5^\circ$ соответствует рефлексу фазы Co_3O_4 . Отражение при угле $2\theta=31,15^\circ$ указывает на присутствие фазы Al_2O_3 . [3].

На рисунке 2 представлен спектр комбинационного рассеяния (КР), на котором отчетливо наблюдаются все три полосы, характерные для графена (D-полоса ($\approx 1300 \text{ см}^{-1}$), G-полоса ($\approx 1580 \text{ см}^{-1}$), 2D-полоса ($\approx 2640 \text{ см}^{-1}$)) [2]. Так как интенсивность D-полосы ($\approx 1300 \text{ см}^{-1}$) выше G-полосы ($\approx 1580 \text{ см}^{-1}$), что говорит о наличии дефектов графеновой структуры полученных образцов. 2D-полоса ($\approx 2640 \text{ см}^{-1}$) отображает число слоев графена в исследуемом материале (много-слойности).



а)



б)

Рис.2. КР-спектры УНТ на катализаторах состава: $\text{FeCo}_{0,7}/\text{AlO}_{2,1}$ (а) и $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}/\text{AlO}_{2,1}$ (б)

Таким образом, была синтезирована партия МУНТ на металлоксидных катализаторах составов $\text{FeCo}_{0,7}/\text{AlO}_{2,1}$ и $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}/\text{AlO}_{2,1}$. Образцы металлоксидных катализаторов и УНТ описаны методом рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии.

Список литературы

1. Корреляция размерных факторов нанокатализатора и углеродных нанотрубок. / О. А. Томилина, А. А. Коншин, Е. Т. Милюкова, С. В. Томилин, В. Н. Бержанский // Физика металлов и металловедение. – 2022. – Т. 123(11). – С. 1182-1186.

2. Влияние параметров синтеза на характеристики и каталитическую активность комбинированных металлооксидных катализаторов термического разложения перхлората аммония / И.И. Лебедева, К.О. Ухин, М.А. Савастьянова, Н.Б. Кондрашова, и др. // Физика горения и взрыва. – 2023. – Т.59. – С. 60-69.

3. Совершенствование термического метода получения наноразмерного катализатора $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ для синтеза углеродных нанотрубок : автореферат диссертации кандидата технических наук : 05.16.08 / Г. С. Бесперстова // [Место защиты: Тамб. гос. техн. ун-т]. — Тамбов, 2019. — 16 с.

SYNTHESIS OF MULTILAYER CARBON NANOTUBES BY CVD METHOD ON METAL OXIDE $\text{FeCo}_{0,7}/\text{AlO}_{2,1}$ и $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}/\text{AlO}_{2,1}$

ABSTRACT

In this work, the properties of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) synthesized by gas-phase chemical deposition on the surface of a metal oxide catalyst are studied. Using the method of Raman spectroscopy, the features of the crystal structure of the obtained MWCNTs have been established. X-ray diffraction analysis allowed us to determine the phase composition of the catalysts.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes; CVD method; metal oxide catalysts.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ Gd_2O_3 - ГРАФЕНОВЫЕ ЧАСТИЦЫ МОЛЕКУЛАМИ КАПТОПРИЛА

Суслова Евгения Викторовна*

к.х.н., с.н.с.,

Химический факультет

МГУ имени М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Шашурин Денис Александрович

к.м.н., с.н.с.,

Факультет фундаментальной медицины

МНОИ МГУ имени М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

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

Lomonosov Moscow State University, Medical

Research-Educational

Institute,

Moscow, Russia

Georgy Chelkov

PhD, Leading Researcher,

Joint Institute for Nuclear Research,

Dubna, Russia

*Corresponding author:

E-mail: suslova@kge.msu.ru

АННОТАЦИЯ

Разработан синтез поверхностно-модифицированных молекулами каптоприла контрастных агентов на основе 2-3 нм наночастиц Gd_2O_3 , нанесенных на малослойные графеновые фрагменты, для магнитно-резонансной и энергочувствительной компьютерной томографии. Структура полученных частиц подтверждена методами просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрическим анализом, ИК-, рентгено-фотоэлектронной спектроскопией. Показано, что полученный препарат не является цитотоксичным по отношению к клеточным линиям A549 и HEK293T.

Ключевые слова: гадолиний; графен; каптоприл; наночастицы; поверхностная модификация; контрастный агент; цитотоксичность.

Хелатные растворимые комплексы гадолиния – эффективные контрастные агенты (КА) для магнитно-резонансной (МРТ) и энергочувствительной компьютерной томографии (ЭКТ), применяемые в клинической практике. В настоящее время в качестве альтернативы таким соединениям представлены КА на

основе наночастиц, содержащие тяжелые элементы [1]. Функционализация поверхности наночастиц позволяет создавать селективные контрасты за счет связывания функциональных групп с определенными биополимерами. Это, в конечном итоге, приводит к существенному снижению необходимых для достижения желаемого уровня контрастирования доз. Цель настоящей работы – разработка архитектуры КА на основе наночастиц Gd_2O_3 , модифицированных молекулами каптоприла – ингибитора ангиотензин-превращающего фермента.

Синтез КА включал 6 стадийный процесс (рис. 1). Наночастицы Gd_2O_3 с размером 2-3 нм синтезировали за счет их стабилизации поверхностью мало-слойных графеновых фрагментов (МГФ) (рис. 2). Для этого предварительно окисленные МГФ пропитывали раствором $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с последующим разложением нитрата при 450 °С в токе N_2 [2]. Оксид-нанесенные частицы Gd_2O_3 /МГФ помещали в реактор «псевдокипящего слоя» и пропускали CH_4 при 450 °С с целью получения частиц со структурой типа ядро-оболочка $(Gd_2O_3/МГФ)@C$. Поверхность последних окисляли парами HNO_3 , в результате чего получены поверхностно-окисленные $(Gd_2O_3/МГФ)@COOH$ с содержанием карбоксильных групп 8.4 ат. %, согласно данным рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [3]. Карбоксильные группы превращали в ацилхлоридные при взаимодействии $(Gd_2O_3/МГФ)@COOH$ с $SOCl_2$ [4]. Целевой продукт – $(Gd_2O_3/МГФ)@C_{\text{каптоприл}}$ – получен при взаимодействии $(Gd_2O_3/МГФ)@COCl$ с каптоприлом в среде сухого толуола и инертной атмосфере Ar.

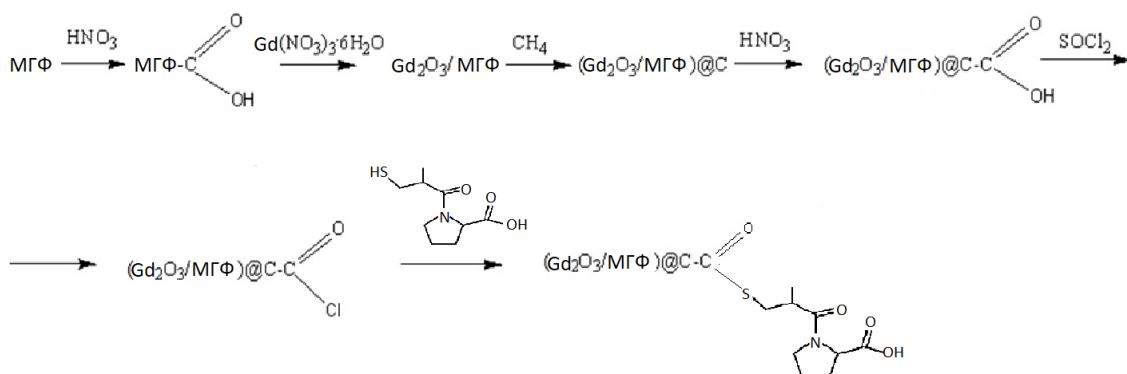


Рис.1. Схема получения КА, представляющих собой 2-3 нм наночастицы Gd_2O_3 , поверхностно-модифицированные молекулами каптоприла.

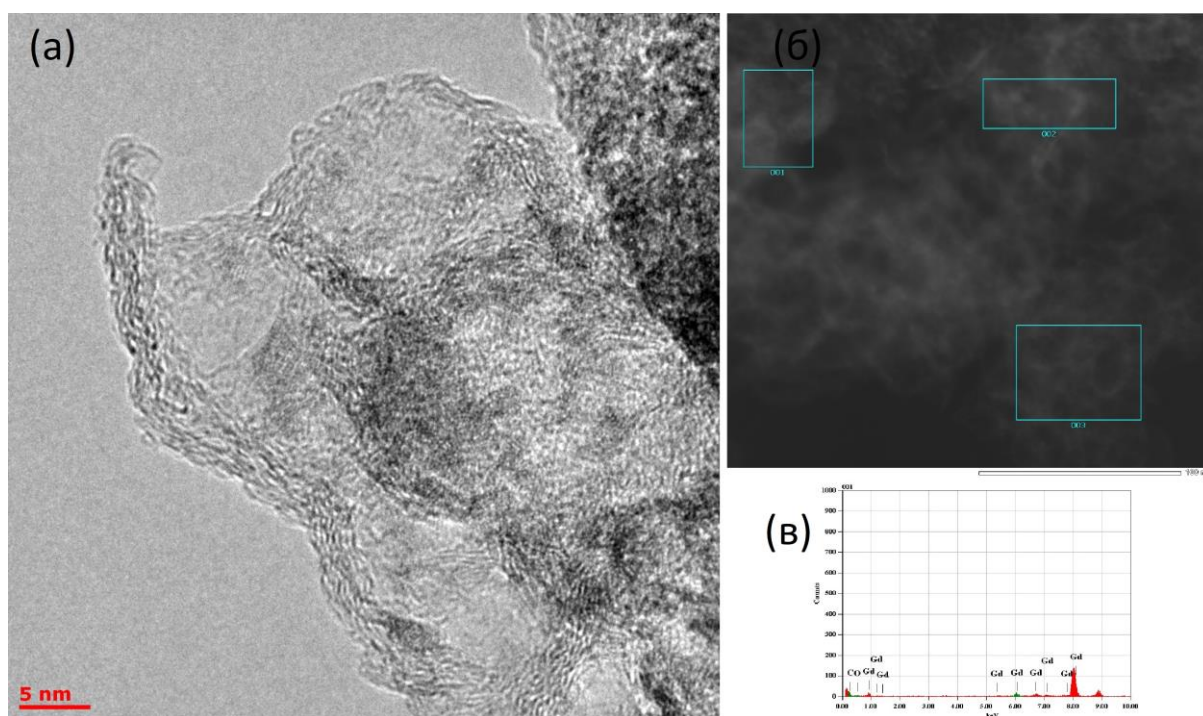


Рис.2. Светло- (а) и темнопольные (б) изображения ПЭМ наночастиц Gd_2O_3 , стабилизированных на поверхности малослойных графеновых фрагментов. Спектр характеристических потерь энергии электронами (в).

Состав и структура поверхностно-модифицированных частиц $(Gd_2O_3/МГФ)@COOH$, $(Gd_2O_3/МГФ)@COCl$ и $(Gd_2O_3/МГФ)@C\_каптоприл$ подтверждены методами термогравиметрического анализа, ИК- и РФЭ-спектроскопии.

Оценка цитотоксичности исследуемых соединений проведена методом МТТ-теста. В 96-луночный планшет были высеяны клеточные линии A549 (2500 кл/лунка), НЕК293Т (2500 кл/лунка). Клетки инкубировали при 37 °С, 5% CO_2 в течение 18 ч, после чего внесли препараты (максимальная концентрация 3200 мкг/мл, шаг разведения x2). После внесения препаратов клетки инкубировали 72 ч, затем оценивали метаболическую активность с помощью МТТ-теста. Полученный КА $(Gd_2O_3/МГФ)@C\_каптоприл$ проявлял цитотоксичности относительно исследованных линий клеток и может рассматриваться, как потенциальный КА для МРТ и КТ.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект РНФ 22-15-00072-П). В работе использовано оборудование, приобретенное по Программе развития Московского университета.

Список литературы

1. Nanostructures and nanoparticles as medical diagnostic imaging contrast agents: a review / N. Mhlanga, N. Mphuthi, H. Van der Walt, S. Nyembe et al. // Materials Today Chemistry, 2024, Vol. 40, 102233.
2. 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 et al. // Nanomaterials, 2022, Vol. 12, 4110.
3. La₂O₃-carbon composite with core-shell structure and features of its gas-phase oxidation / E. V. Suslova, A. P. Kozlov, D. A. Shashurin, S. V. Maximov et al. // Mendelev Communications, 2024, Vol. 34, pp. 90-92.
4. Composite contrast enhancement of hydrogel-based implants for photon-counting computed tomography studies / E. V. Suslova, D. A. Shashurin, K. I. Maslakov, S. Y. Kupreenko et al. // Gels, 2024, Vol. 10, 807.

SURFACE MODIFICATION OF Gd₂O₃-GRAPHENE PARTICLES CONTRAST AGENTS BY CAPTOPRIL MOLECULES

ABSTRACT

A synthesis of contrast agents for magnetic resonance imaging and photon-counting computed tomography based on 2-3 nm Gd₂O₃ nanoparticles deposited on graphene nanoflakes surface modified by captopril molecules has been developed. The structure of the obtained particles was confirmed by transmission electron microscopy, thermogravimetric analysis, IR and X-ray photoelectron spectroscopy. The preparation was not cytotoxic to the A549 and HEK293T cell lines.

Keywords: gadolinium; graphene; captopril; nanoparticles; surface modification; contrast agent; cytotoxicity.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНО-ЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В CVD – ПРОЦЕССЕ

Прудченко Анатолий Павлович*

к.х.н., с.н.с.,

ФГБНУ «ИНФОРУ»,

Россия, ДНР, г. Донецк

Полякова Оксана Юрьевна

м.н.с.,

ФГБНУ «ИНФОРУ»,

Россия, ДНР, г. Донецк

Протасевич Юлия Станиславовна

ведущий инженер,

ФГБНУ «ИНФОРУ»,

Россия, ДНР, г. Донецк

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: prudchenko.a@yandex.ru

Anatoliy Prudchenko*

PhD, Senior Researcher,

IPOCC,

Donetsk, DPR, Russia

Oksana Polyakova

Junior Researcher,

IPOCC,

Donetsk, DPR, Russia

Julia Protasevich

Leading Engineer,

IPOCC,

Donetsk, DPR, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: prudchenko.a@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Установлено, что эффективность CVD – синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) с использованием биметаллических катализаторов состава Fe – Co, Ni – Co / CaCO₃ существенным образом зависит от природы органо-лигандного комплекса переходных металлов, стадий предорганизации и образования 3d – структуры металлоксидных катализаторов (МОК) роста углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: металлоксидные катализаторы; углеродные нанотрубки; органо-лигандные комплексы; CVD – синтез.

Ускоренное развитие наноиндустрии, стремление к миниатюризации электронных, оптических, сенсорных приборов и устройств требует все большего применения нанотехнологического подхода к созданию новых материалов. В этом смысле стал заметен возрастающий интерес к оптимизации процессов получения таких «новых» аллотропных форм углерода, как графен, углеродные нанотрубки, фуллерены, обладающих уникальными физико-химическими свой-

ствами. Следует отметить, что накопленная экспериментальная и теоретическая база сведений, в частности, о механизме инициации и роста УНТ на частицах катализатора, факторах, особенно структурных, определяющих эффективную работу МОК, хотя и весьма обширна, но недостаточна для устранения «белых пятен» в понимании сути процесса.

Ранее [1] мы сообщали данные, что эффективность МОК в CVD – синтезе УНТ зависит от состава активных металлов и структуры примененных при их синтезе соединений лигандов хелатирующей и не хелатирующей природы. Было установлено, что при прочих равных условиях биметаллические МОК состава $\text{Ni}_2\text{Co} / \text{CaCO}_3$ имеют более высокую или такую же производительность, как и МОК $\text{Fe}_2\text{Co} / \text{CaCO}_3$, хотя температура синтеза в первом случае составляет $500\text{ }^\circ\text{C}$, что на $300\text{ }^\circ\text{C}$ меньше, чем во втором ($800\text{ }^\circ\text{C}$). В данной работе представлены дополненные данные о влиянии природы органо-лигандного комплекса переходных металлов в процессе получения МОК с использованием метода полимеризованных комплексных предшественников (ПКП).

Металлоксидные катализаторы (МОК – ПКП) общего состава $\text{Me}_2\text{Co} / \text{CaCO}_3$ (Me – Fe, Ni) с мольным соотношением, равным 0,12 : 1, были получены методом ПКП по описанной ранее методике [2] с использованием на стадии предорганизации для комплексообразования органических лигандов: сахара (САХ), ч, фруктоза (ФР), ч, глюкоза (ГЛ), ч, этиленгликоль (ЭГ), ч, диэтиленгликоль (ДЭГ), ч, глицерин (ГЛИ), ч, 1,2 – пропиленгликоль (ПГ), ч, 1,4 – бутиленгликоль (БГ), ч, полиэтиленгликоль (ПЭГ) МВ 300, поливиниловый спирт (ПВС) МВ 200, ч, пентаэритрит (ПЭТ), ч, лимонная кислота (Л), пищевая. CCVD – синтез УНТ с использованием полученных катализаторов проводили в трубчатом реакторе при $T = 500\text{ }^\circ\text{C} - 800\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 1 часа (газ - носитель – Ar, газ - прекурсор углерода – коммерческая пропан - бутановая смесь по ГОСТ 27578-87). Выделенные после удаления темплата углеродные продукты в основном представляют собой клубки УНТ диаметром 20 – 40 нм (рис.1, а) однородного состава с малым содержанием аморфного углерода (АУ).

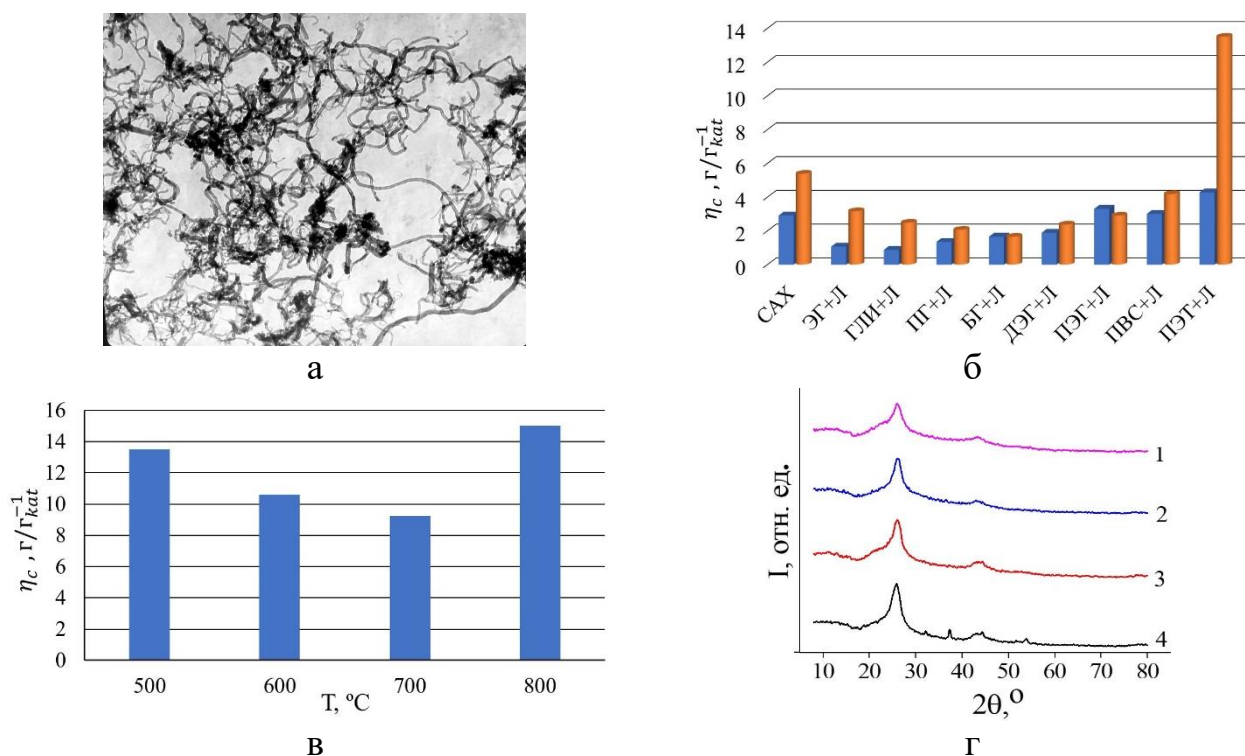


Рис.1. ПЭМ – изображения УНТ – а; зависимость эффективности МОК – ПКП общего состава $\text{Me}_2\text{Co} / \text{CaCO}_3$ ($\text{Me} - \text{Fe}$, 800 °C (синий цвет), $\text{Me} - \text{Ni}$, 500 °C (красный цвет) в CCVD – синтезе УНТ от природы органических лигандов комплексов переходных металлов – б; зависимость удельного выхода УНМ от температуры CCVD – синтеза (МОК – ПКП – $\text{Ni}_2\text{Co} / \text{CaCO}_3$, лиганды – ПЭТ + Л) – в; рентгеновские дифрактограммы продуктов CCVD – синтеза (МОК – ПКП – $\text{Ni}_2\text{Co} / \text{CaCO}_3$, лиганды – ПЭТ + Л) при 500 °C (1), 600 °C (2), 700 °C (3), 800 °C (4) – г.

Из представленных на рис.1, б данных отчетливо видно, что эффективность МОК – ПКП общего состава $\text{Me}_2\text{Co} / \text{CaCO}_3$ ($\text{Me} - \text{Fe}$, 800 °C (синий цвет), $\text{Me} - \text{Ni}$, 500 °C (красный цвет) в CCVD – синтезе УНТ зависит как от природы органических лигандов комплексов переходных металлов, так и от состава активных металлов. Влияние структуры лигандов, использованных в синтезе МОК, и для комбинации $\text{Fe} - \text{Co}$ и для $\text{Ni} - \text{Co}$, в общем и целом, подобно и заключается в увеличении эффективности МОК в ряду: гликоли < полигликоли < полиспирты < углеводы (моно- и дисахариды) < разветвленные полиспирты (пентаэритрит). С другой стороны, замена Fe

на Ni в органо-лигандном комплексе приводит к более значимым последствиям – сохранение, превышение или значительное увеличение эффективности МОК при снижении температуры CCVD – синтеза с 800 °C до 500 °C (рис.1, б). На общем фоне выделяются МОК, в синтезе которых использованы в качестве лигандов углеводы и пентаэритрит. Удельный выход УНМ с повышением температуры в первом случае, как было установлено ранее [2], снижается во всем температурном интервале, тогда как во втором снижается до минимума при 700 °C и далее резко возрастает в интервале 700 °C – 800 °C (рис.1, в), что свидетельствует о существенных изменениях в процессе образования УНМ. По данным просвечивающей электронной микроскопии и РФА (рис.1, а, г) продуктами CCVD – синтеза во всем температурном интервале являются многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и, таким образом, исключается смена механизма накопления углерода. Причиной снижения производительности МОК при повышении температуры CVD – синтеза может быть увеличение тепловой миграции КЧ частиц на поверхности носителя, слияние частиц, образование частиц с критическим радиусом, после чего рост УНТ прекращается. В связи с тем, что в продуктах синтеза отсутствуют УНМ отличной от УНТ природы мы склонны отдать предпочтение именно этой версии. По нашему мнению, устойчивость к агломерации гомогенных или гетерогенных кластеров атомов металлов определяется силой их взаимодействия с поверхностью носителя, а также текстурой поверхности – шероховатостью, дефектностью, наличием активных сайтов. В применении этого подхода к объектам данного исследования можно предположить, что МОК, полученные с использованием в качестве лигандов сахарозы или пентаэритрита, при полном совпадении по составу компонентов, отличаются по удельной площади поверхности, морфологии поверхности МОК, которые определяются на стадии термического разложения прекурсора катализатора и зависят от ее энергетики. В первом случае это горение, во втором – самораспространяющийся термический синтез, приобретающий характер взрывного процесса. Последнее обстоятельство способствует образованию активных

центров на поверхности носителя, а также способствует протеканию процесса разложения носителя CaCO_3 до более реакционноспособного CaO .

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 литературы

1. Metal oxide catalysts for low-temperature template CCVD synthesis of carbon nanotubes / A. P. Prudchenko, O. Yu. Polyakova, Yu. S. Protasevich // Journal of Advanced Materials and Technologies, 2024, Vol. 9, no. 1, pp. 12-22.
2. Influence of the nature of chelating agents on the activity and structural pre-organization of metal oxide catalysts for the growth of carbon nanotubes synthesized by the method of polymerized complex precursors / O. Yu. Polyakova, A. P. Prudchenko, Yu. S. Protasevich // Physics of Particles and Nuclei Letters, 2024, Vol. 21, Is. 4, pp. 761-763.

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE ORGANO-LIGAND COMPLEX OF TRANSITION METALS ON THE EFFECTIVENESS OF METAL OXIDE CATALYSTS FOR CARBON NANOTUBE GROWTH IN THE CVD PROCESS

ABSTRACT

It has been established that the efficiency of CVD synthesis of carbon nanotubes (CNTs) using bimetallic catalysts of the composition $\text{Fe} - \text{Co}$, $\text{Ni} - \text{Co} / \text{CaCO}_3$ significantly depends on the nature of the organo-ligand complex of transition metals, the stages of preorganization and formation of the 3d structure of metal oxide catalysts (MOC) for the growth of carbon nanotubes.

Keywords: metal oxide catalysts; carbon nanotubes; organo-ligand complexes; CVD synthesis.

СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК CVD-МЕТОДОМ НА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

$\text{FeCo}_{0,7}/\text{MgO}_{2,1}$ И $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}/\text{MgO}_{2,1}$

Рыбакова Софья Олеговна*

студент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Сурков Руслан Фамилович

студент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Сидоров Сергей Владимирович

студент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Камнев Кирилл Михайлович

студент,
ФГБОУ ВО ТГТУ,
Россия, г. Тамбов

Буракова Ирина Владимировна

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

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

Sofya Rybakova*

student,
TSTU
Tambov, Russia

Ruslan Surkov

student,
TSTU
Tambov, Russia

Sergey Sidorov

student,
TSTU
Tambov, Russia

Kirill Kamnev

student,
TSTU
Tambov, Russia

Irina Burakova

PhD, Associate Professor,
TSTU
Tambov, Russia

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

АННОТАЦИЯ

В данной работе изучены свойства многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), синтезированных методом газофазного химического осаждения на поверхности металлоксидного катализатора. С помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния установлены особенности кристаллической структуры полученных МУНТ. Рентгеноструктурный анализ позволил определить фазовый состав катализаторов.

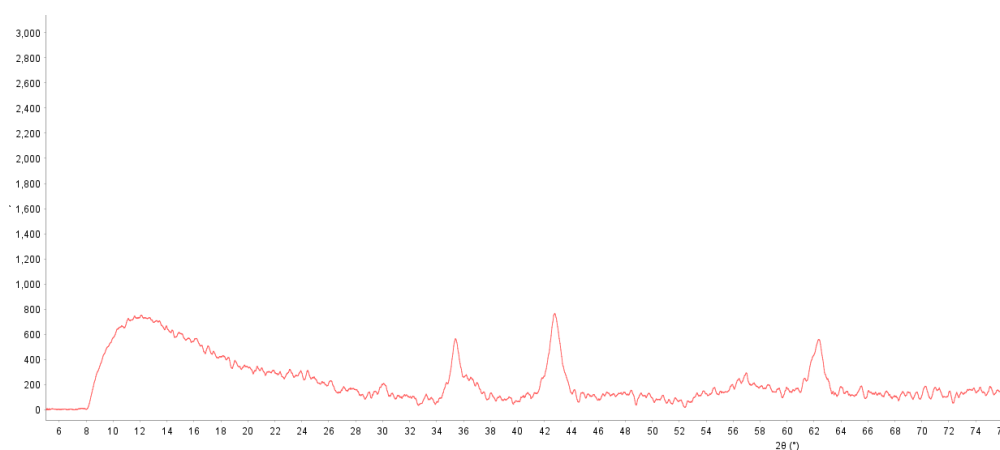
Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; CVD-метод; металлоксидные катализаторы.

Почти случайное обнаружение углеродных нанотрубок (УНТ) породило гигантскую волну интереса к ним и позволило создать коммерческие продукты

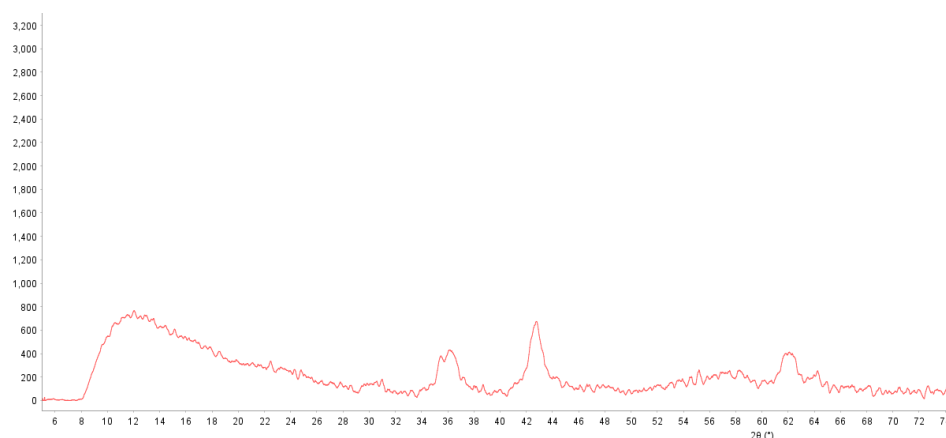
на многие миллиарды долларов, поскольку УНТ – уникальные наноструктуры с выдающимися электронными, механическими, химическими и оптическими свойствами, сулящими им различные перспективные применения. Исследования указывают, в частности, на возможное использование УНТ для хранения энергии, в молекулярной электронике, при изготовлении оптических наноприборов, композитных материалов.

В основе синтеза УНТ методом химического осаждения (осаждения из газовой фазы, CVD-метод) лежит подача углеродсодержащего газа в реактор и использование источника энергии. Наиболее широко применяются такие углеродсодержащие газы как метан, этилен, оксид углерода и ацетилен. Источник энергии используется для «разламывания» (термического разложения) молекул газа и получения атомарного углерода. Далее углерод распространяется к подогретой подложке, покрытой катализатором (обычно используют микрочастицы переходных металлов с низкой точкой плавления, которые абсорбируют углерод – железа, кобальта, никеля, молибдена), где он начинает оседать. Если выбраны и поддерживаются правильные параметры процесса – начинают образовываться углеродные нанотрубки [1].

В настоящей работе синтезировали металлоксидный катализатор методом термического разложения двух составов: $\text{FeCo}_{0,7}/\text{MgO}_{2,1}$ и $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}/\text{MgO}_{2,1}$. Далее на полученных образцах катализатора методом CVD синтезировали МУНТ. Для этого навеску катализатора помещали в реактор, который нагревали до температуры 650-660 °С, при подаче аргона (Ar) для создания инертной среды. После чего в реактор подают углеродсодержащие реагенты (пропан-бутановая смесь). Время синтеза составило 40 минут.



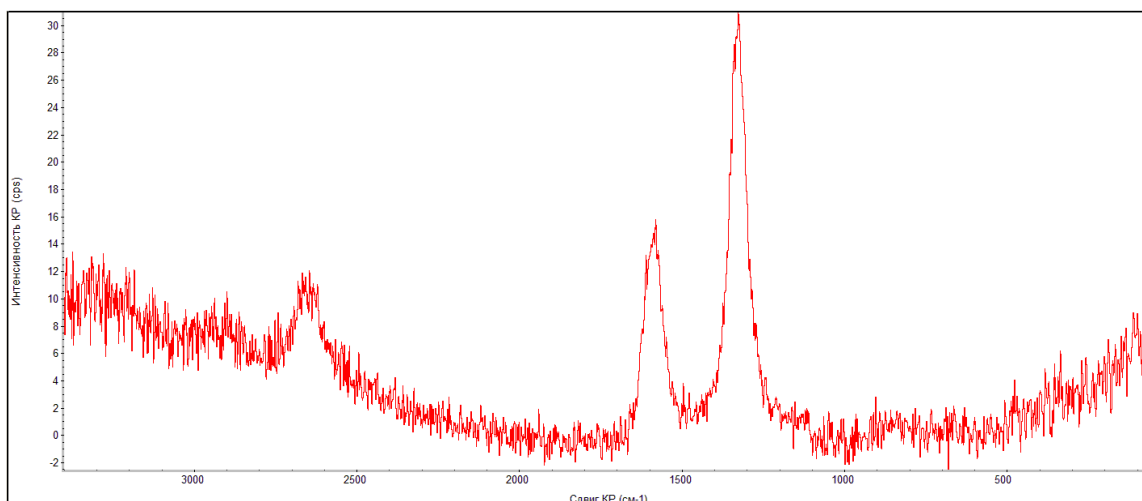
а)



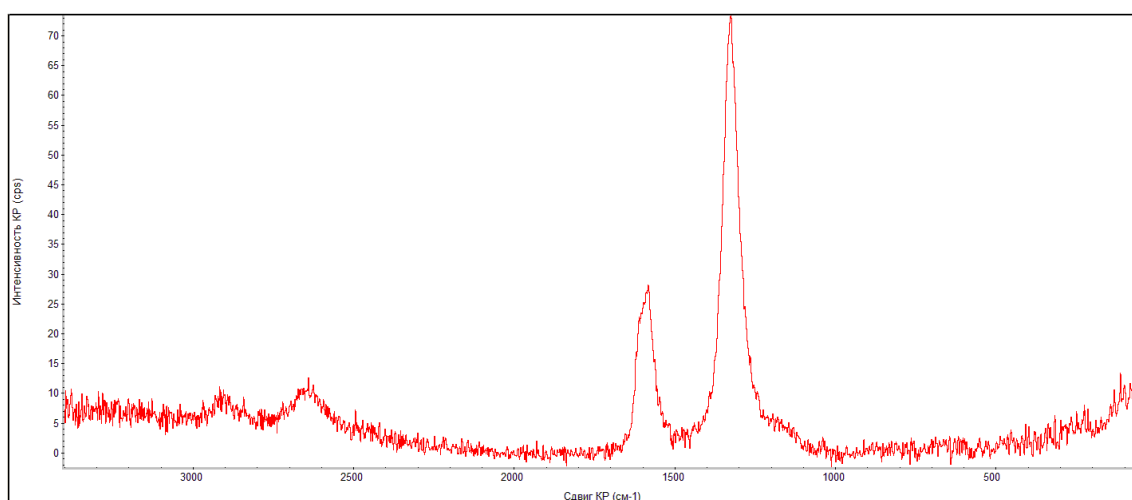
б)

Рис.1. Дифрактограммы металлоксидных катализаторов состава: $\text{FeCo}_{0,7}/\text{MgO}_{2,1}$ (а) и $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}/\text{MgO}_{2,1}$ (б)

На дифрактограмме диапазоне углов $2\Theta=8-64^\circ$ видны четыре четко выраженных рефлекса. Широкие и низкие дифракционные пики, говорят о его мелкодисперсности. Широкая линия (галло) с угловой шириной $2\Theta=13^\circ$ рефлекса оксида железа, что говорит о аморфности полученных катализаторов. Пик $2\Theta = 36.5^\circ$ соответствует рефлексу фазы Co_3O_4 . При сравнении с эталонной дифрактограммой совпадения наблюдаются в пике $2\Theta = 43^\circ$, что говорит о присутствии фазы MgO [2].



а)



б)

Рис.2. КР-спектры УНТ на катализаторах состава: $\text{FeCo}_{0,7}/\text{MgO}_{2,1}$ (а) и $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}/\text{MgO}_{2,1}$ (б).

На рисунке 2 представлены спектры комбинационного рассеяния (КР), на которых отчетливо наблюдаются все три полосы, характерные для графеновых структур (D-полоса (1300 см^{-1}), G-полоса (1550 см^{-1}), 2D-полоса (2650 см^{-1})). Интенсивность D-полосы выше G-полосы говорит, что полученные образцы содержат дефекты углеродной структуры. 2D-полоса (2650 см^{-1}) отображает число слоев графена в исследуемом материале и говорит о многослойности образца [3]. В результате проведенной работы была получена партия УНТ металлоксидных катализаторов составов $\text{FeCo}_{0,7}/\text{MgO}_{2,1}$ и $\text{Fe}_{0,7}\text{Co}/\text{MgO}_{2,1}$. Образцы

металлоксидных катализаторов и МУНТ описаны методом рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии.

Список литературы

1. Промышленные установки для производства УНТ / В. Кочетков. // Наноидустрия – 2011. – № 3. – С.16-21.
2. Совершенствование термического метода получения наноразмерного катализатора $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ для синтеза углеродных нанотрубок : автореферат диссертации кандидата технических наук : 05.16.08 / Г. С. Бесперстова // [Место защиты: Тамб. гос. техн. ун-т]. — Тамбов, 2019. — 16 с.
3. Открытие комбинационного рассеяния света / И.Л. Фабелинский // Успехи физических наук. – 1978. – Т. 126. – С. 124.

SYNTHESIS OF MULTILAYER CARBON NANOTUBES BY CVD METHOD ON METAL OXIDE CATALYSTS $\text{FeCo}_{0.7}/\text{MgO}_{2.1}$ AND $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}/\text{MgO}_{2.1}$

ABSTRACT

In this work, the properties of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) synthesized by gas-phase chemical deposition on the surface of a metal oxide catalyst were studied. The features of the crystal structure of the obtained MWCNTs were determined using Raman spectroscopy. X-ray diffraction analysis was used to determine the phase composition of the catalysts.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes; CVD method; metal oxide catalysts.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПРИГОТОВЛЕНИЯ БЕЗВОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Туголуков Евгений Николаевич*

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

Буракова Елена Анатольевна

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

Дьячкова Татьяна Петровна

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

Гутник Ирина Владимировна

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

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

Evgeny Tugolukov*

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

Elena Burakova

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

Tatyana Dyachkova

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

Irina Gutnik

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

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

АННОТАЦИЯ

Представлен расчет стадии приготовления безводной серной кислоты в процессе получения малослойного графена методом интеркалирования графита.

Ключевые слова: математическое моделирование; безводная серная кислота.

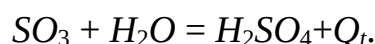
Процессы производства углеродных наноматериалов включают комплекс вспомогательных операций, связанных с реализацией тепловых, массообменных, гидродинамических, химических процессов. При переходе от лабораторных к промышленным технологиям для расчетов производственного оборудования требуются математические модели всех реализуемых процессов.

Технология получения малослойного графена методом интеркалирования графита, разработанная на кафедре «Техника и технологии производства нанопродуктов» Тамбовского государственного технического университета, предполагает получение и использование безводной серной кислоты.

Безводная серная кислота может быть получена при добавлении олеума (смесь серного ангидрида и серной кислоты) к водному раствору серной кислоты. Процесс сопровождается значительным тепловыделением, что требует определения режима добавления компонентов в зависимости от способа охлаждения. Кроме того, процесс имеет высокий класс опасности, что требует строгого выполнения необходимых условий его осуществления.

Целью математического моделирования процесса получения безводной серной кислоты является определение первоначального количества добавляемого олеума, при котором температура реагентов за счет теплоты реакции повысится от начальной до заданной рабочей температуры в аппарате, после чего определяется режим дальнейшей подачи олеума, при котором мощность тепловыделений за счет теплоты реакции будет соответствовать тепловой мощности, отводимой из аппарата системой охлаждения.

Реакция взаимодействия серного ангидрида с водой:



Тепловой эффект реакции составляет $Q_t = 89370$ Дж/моль.

Исходные данные для теплового расчета:

C_k – теплоемкость безводной серной кислоты, Дж/(моль*град);

μ_k, μ_s, μ_v – молекулярные массы соответственно серной кислоты, серного ангидрида, воды, г/моль;

M_k – масса исходной серной кислоты, кг, с массовой концентрацией U_k , кг H_2SO_4 / кг разбавленной кислоты;

U_s – массовая концентрация серного ангидрида в олеуме, кг SO_3 / кг олеума;

t_0 – начальная температура серной кислоты в аппарате, °C;

t_k – заданная рабочая температура кислоты в аппарате, °C;

W_c – тепловая мощность, отводимая системой охлаждения при заданной рабочей температуре кислоты в аппарате, Вт.

Исходное количество воды в серной кислоте:

$$m_v = M_k * (1 - U_k) * 1000 / \mu_v, \text{ моль.}$$

Количество олеума, содержащее стехиометрическое количество серного ангидрида:

$$M_{ol} = \frac{\mu_s m_v}{1000 U_s}, \text{ кг.}$$

Количество тепла, выделяющееся при добавлении олеума в количестве M_{1ol} , кг, обеспечивающем нагрев серной кислоты в аппарате до допустимой температуры (без учета нагрева конструктивных элементов, что обеспечивает запас надежности результатов расчета):

$$Q_1 = \frac{1000 M_{1ol} U_s}{\mu_s} Q_t, \text{ Дж.}$$

Количество тепла, которое необходимо для повышения температуры серной кислоты в аппарате до заданного значения:

$$Q_2 = C_k \frac{1000(M_0 + M_{1ol})}{\mu_k} (t_k - t_0), \text{ Дж.}$$

Уравнение теплового баланса при нагреве серной кислоты в аппарате теплотой реакции до заданной рабочей температуры:

$$Q_1 = Q_2.$$

Отсюда находим количество олеума, при добавлении которого будет достигнута заданная рабочая температура:

$$M_{1ol} = \frac{\mu_s C_k M_0 (t_k - t_0)}{\mu_k U_s Q_t - \mu_s C_k (t_k - t_0)}, \text{ кг.}$$

Если $M_{ol} > M_{1ol}$, то время, в течение которого может быть добавлен олеум, оставшийся до требуемого стехиометрического количества, определяется из теплового баланса при работе системы охлаждения.

Количество тепла, отводимое системой охлаждения за время τ :

$$Q_3 = \tau W_c, \text{ Дж.}$$

Количество тепла, выделяющееся при добавлении оставшегося количества олеума:

$$Q_4 = \frac{1000 U_s (M_{ol} - M_{1ol})}{\mu_s} Q_t, \text{ Дж.}$$

Из условия $Q_3 + C_k \frac{1000(M_{ol} - M_{1ol})}{\mu_k} (t_k - t_0) = Q_4$ определяется время, в течение

которого может быть равномерно добавлен оставшийся олеум:

$$\tau = \frac{1000(M_{ol} - M_{1ol}) \left(\frac{U_s Q_t}{\mu_s} - \frac{C_k (t_k - t_0)}{\mu_k} \right)}{W_c}, \text{ с.}$$

MATHEMATICAL MODEL OF THE PROCESS OF REPARATION

ABSTRACT

The calculation of the stage of preparation of anhydrous sulfuric acid in the process of obtaining few-layer graphene by the graphite intercalation method is presented.

Keywords: mathematical modeling; anhydrous sulfuric acid.

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА МАЛОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Шубин Игорь Николаевич*

к.т.н., доцент

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Бадин Дмитрий Александрович

аспирант

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Дмитренко Василиса Михайловна

магистрант

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: i.shubin77@yandex.ru

Igor Shubin*

PhD, Associate Professor,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Dmitriy Badin

PhD student,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Vasilisa Dmitrienko

Master's Student

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: i.shubin77@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана лабораторная установка для исследования режимных параметров синтеза малослойных углеродных нанотрубок. Проведены экспериментальные исследования по установлению рациональных параметров температуры и времени процесса, а также соотношения катализатора и углеводородного газового сырья.

Ключевые слова: лабораторная установка; малослойные углеродные нанотрубки; режимные параметры синтеза.

Современный этап развития отечественной промышленности характеризуется активной разработкой как новых технологий и материалов, так и промышленного оборудования с учетом острой конкуренции и импортозамещения. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития является разработка новых функциональных материалов, к которым, в полной мере, относятся малослойные углеродные нанотрубки (МУНТ).

Малослойные углеродные трубки представляют собой функциональные материалы с выдающимися физико-механическими и физико-химическими

свойствами. Они привлекают внимание благодаря своим перспективам применения в различных областях: в радиоэлектронике – в качестве транзисторов, датчиков, суперконденсаторов и радиопоглощающих покрытий; в энергетике и химии – как катализаторы, аккумуляторы, топливные элементы, композиты и защитные покрытия; решении экологических задач – в виде сорбентов для различных газовых и жидких сред, а также в строительстве, медицине, сельском хозяйстве и многих других [1-3].

Получение МУНТ методом химического осаждения из газовой фазы (наиболее актуальное по соотношению себестоимости и возможности масштабирования в условиях реального промышленного производства) - один из наиболее распространенных методов синтеза углеродных нанотрубок. В данном процессе в качестве исходного сырья используются различные газообразные углеводороды, которые разлагаются на поверхности катализатора при высоких температурах [4-6].

В общем виде процесс синтеза малослойных углеродных нанотрубок включает в себя:

- подготовку исходного катализатора, включающего металлические частицы, нанесенные на подложку;
- нагрев реактора синтеза до температур 800 – 1100⁰ С с подачей инертного газа;
- подача смеси газов в реактор синтеза, включающей различные углеводороды (например, метан, водород или ацетилен);
- разложение газовой смеси на поверхности катализатора с образованием атомарного углерода и соответственно рост нанотрубок с формированием стенок вокруг металлических частиц;
- охлаждение реактора и извлечение полученных нанотрубок с последующей обработкой (отмывка, функционализация и т.д.).

Можно выделить несколько ключевых этапов исследований при разработке МУНТ:

Расход газов регулируется расходомерами 8 и 9. С противоположной стороны кварцевый реактор 3 соединен с холодильником для охлаждения полученных нанотрубок 5 через газовый шлюз 4, обеспечивающим герметичность при перемещении подложки с МУНТ. В холодильник для охлаждения полученных нанотрубок 5 также подается инертный газ из газового баллона 11, регулируемый расходомером инертного газа 7.

Таким образом, в рамках реализации текущего этапа исследований была разработана лабораторная установка, получены экспериментальные образцы нанотрубок и определены технологические режимы синтеза МУНТ.

На текущем этапе исследований проводится комплексная диагностика полученных образцов, направленная на определение характеристик МУНТ, совершенствование режимных параметров их получения, а также методов диагностики и используемого технологического оборудования.

Список литературы

1. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов // Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. 518 с.
2. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев // М.: Спектр, 2013. 152 с.
3. Углеродные материалы: свойства, технологии, применения / С. Н. Колокольцев // Долгопрудный: Интеллект, 2012. 295 с.
4. Технология модифицирования углеродными нанотрубками сорбентов на основе цеолита / А. А. Попова, И. Н. Шубин // Вестник ТГТУ. – 2021. – Т. 27. – № 4. – С. 656–663.
5. Углеродные наноматериалы. Производство, свойство, применение / С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев // М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
6. Синтез и исследование нанопористого углеродного материала / А. А. Попова, Р. Э. Алиев, И. Н. Шубин // Современная техника и технологии: проблемы, состояние и перспективы: Материалы X Всероссийской научно-

практической конференции 16-17 октября 2020 г. – Рубцовск: Рубцовский индустриальный институт, 2020. – С. 136-141.

LABORATORY SETUP FOR RESEARCH OF SYNTHESIS PARAMETERS OF FEW-LAYER CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

A laboratory setup has been developed for studying the mode parameters of the synthesis of low-layer carbon nanotubes. Experimental studies have been conducted to determine the rational parameters of temperature and process time, as well as the ratio of catalyst and hydrocarbon gas raw materials.

Keywords: laboratory setup; low-layer carbon nanotubes; mode parameters of synthesis.

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛУЧЕНИЯ sp^2 ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ ЛИГНИНОВ В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Возняковский Александр Петрович*

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

Карманов Анатолий Петрович

д.х.н., профессор, в.н.с.,
Институт УрО РАН,
Россия, г. Сыктывкар

Неверовская Анна Юрьевна

к.х.н., с.н.с.,
ФГБУ «НИИСК»,
Россия, г. Санкт-Петербург

Возняковский Алексей Александрович

к.х.н., с.н.с.,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН
Россия, Санкт-Петербург

Кочева Людмила Сергеевна

д.х.н., в.н.с.,
Институт геологии УрО РАН,
Россия, г. Сыктывкар

Подложнюк Никита Денисович

м.н.с.,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН
Россия, г. Санкт-Петербург

Овчинников Евгений Витальевич

д.т.н., профессор,
ГрГУ им. Янки Купалы
Беларусь, г. Гродно

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: voznar@mail.ru

Alexandr Vozneakovskii*

DSc(Chem), Head of the Laboratory,
Institute for Synthetic Rubber,
Saint-Petersburg, Russia

Anatoliy Karmanov

DSc(Chem), Professor, Leading Researcher,
Institute of Biology,
Ural branch of the RAS,
Syktyvkar, Russia

Anna Neveroskaya

PhD, Senior Researcher,
Institute for Synthetic Rubber,
Saint-Petersburg, Russia

Aleksei Vozniakoskii,

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

Ludmila Kocheva

DSc(Chem), Leading Researcher,
Institute of Geology,
Ural branch of the RAS,
Syktyvkar, Russia

Nikita Podlozhnyuk

Junior Researcher,
Ioffe Institute,
Saint-Petersburg, Russia

Evgenii Ovchinnikov

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

*Corresponding (participant) author:

E-mail: voznar@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Сравнение элементного состава лигнинов разного происхождения и sp^2 графеновых структур, полученных на их основе, стало основой для формулирования феноменологической модели, объясняющей механизм карбонизации лигнинов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Ключевые слова: графен; лигнин; карбонизация биополимеров; самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Пионерская работа К. Новоселова, А. Гейма и соавторов, опубликованная в 2004 году в Science [1], посвященная необычным свойствам ультратонких слоев графита - получивших в ходе дальнейших исследований наименование графен – дала старт многочисленным исследованиям, посвященным изучению его физических и физико-химических свойств, а также поиску областей применения этого нового материала в науке и технике [2]. Однако до настоящего времени sp^2 графеновые структуры не вошли в широкую практику наукоемких технологий. Прежде всего это связано с тем, что уникальным комплексом физических и химических свойств обладает, собственно, только монослойный графен. Уже переход к двухслойному графену значительно меняет его комплекс механических, электронных и энергетических характеристик его частиц. Методики получения монографена связаны со значительными экспериментальными трудностями, требует малопроизводительного и сложного оборудования. Соответственно, цена монографена остается неприемлемо высокой для использования в реальном материаловедении.

Мы разработали метод синтеза малослойного графена, основанный на принципе «снизу/вверх». Этот подход включает карбонизацию природных биополимеров в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Разработанная нами методика позволяет получать малослойный графен (число слоев в стеке частицы 3-5), свободный от дефектов Стоуна-Уэльса. Однако понимания механизма формирования sp^2 графеновых структур не выходит за рамки феноменологических моделей. Ранее мы сформулировали феноменологическую модель формирования sp^2 графеновых структур, полученных карбонизацией полисахаридов (крахмал, микрокристаллическая целлюлоза).

Целью настоящей работы являлось формулирование феноменологической модели формирования графеновых структур при карбонизации в процессе са-

мораспространяющегося высокотемпературного синтеза лигнинов различного происхождения.

В качестве прекурсоров были использованы:

1. Сульфатный лигнин АО «Монди СЛПК». Обозначения в таблицах: исходного лигнина L-1; карбонизированного лигнина, соответственно, CL-1.
2. Гидролизный лигнин. ЧУП «Надежный контакт», Беларусь. Обозначения в таблицах: исходного лигнина L-2; карбонизированного лигнина, соответственно, CL-2.
3. Диоксанлигнин, выделенный методом Пеппера из древесины березы *Betula verrucosa*. Обозначения в таблицах: исходного лигнина L-3; карбонизированного лигнина, соответственно, CL-3.
4. Диоксанлигнин Пеппера, выделенный из ксилемы кустарника *Vaccinium* (брусника обыкновенная). Обозначения в таблицах: исходного лигнина L-4; карбонизированного лигнина, соответственно, CL-4.

Определенный химический состав исходных и карбонизированных лигнинов/малослойных графенов представлен в табл. 1 и 2, соответственно.

Таблица 1. Химический состав образцов лигнина, мас. %.

Образец	C	H	N	O	ОН _{ph} .	COOH	ОСН ₃
L-1	58.6±2.1	6.4±0.6	0.07±0.013	34.9	1.9	2,0	19,3
L-2	60.8±2.1	6.7±0.6	0.38±0.08	32.1	2.5	3.0	19.7
L-3	63,9±2.1	5,7±0.6	0.13	30.3	2.9	3.5	14.5
L-4	63.0±2.0	5.9±0.6	0.1±0.02	31.0	2.8	2.9	12,6

Таблица 2. Химический состав карбонизированного лигнина %.

Образец	C	H	N	O
CL-1	66,5±2.6	6.4±0.6	8.4±0.4	18,7
CL-2	66,5±2,3	6.8±0.6	7.4±0.3	19,3
CL-3	69,9±2.6	5,9±0.6	5.8±0.6	18,4
CL-4	70,9±2,5	5.9±0.6	5.2±0.2	18,0

Сопоставление данных табл. 1 и 2 позволяет заключить:

После карбонизации содержание атомов С в карбонизированных продуктах практически не меняется, или меняется незначительно, по сравнению с составом исходного лигнина.

Содержание атомов Н практически (в пределах погрешности) остается неизменным. Таким образом, можно предположить, что участки структуры лигнина, содержащие атомы Н практически процессом карбонизации не затрагиваются. В свою очередь это позволяет предположить, что процесс карбонизации идет не через формирование макрорадикалов гептагонов атомов углерода (цикло С₆*), а через распад циклических ароматических структур с формированием радикалов линейных примитивов.

Содержание атомов N в карбонизированном продукте резко возрастает (на порядки) по сравнению с исходным лигнином.

Содержание атомов кислорода в карбонизированном продукте практически в 1.7 раза меньше по сравнению с исходным лигнином. Из данных табл. 1 можно заключить, что около 20-23% атомов кислорода из их общего количества входят в функциональные кислородсодержащие группы.

Поскольку атомное содержание кислорода в карбонизированных продуктах заметно больше расчета только на фенольные кольца, то можно предположить, что все атомы кислорода содержатся в терминальных группах графеновых структур. В противном случае, мы получали бы структуры аналогичные оксиду графена (GO), что не подтверждается проведенными дополнительно нашими спектральными исследованиями.

Сопоставительный анализ элементного состава исходных и карбонизированных лигнинов позволил предположить, что при карбонизации лигнинов в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза выделяющейся энергии процесса недостаточно для полного срыва радикалов от ароматического кольца.

Таким образом, аналогично с ранее предложенным механизмом карбонизации полисахаридов, можно непротиворечиво предположить результат термо-

лиза как разрыв циклических ароматических структур с формирование линейных примитивов, которые в процессе самоорганизации формируют sp^2 графеновые структуры.

Работа выполнена при поддержке грантов БРФФИ № T23РНФМ и РНФ 24-49-10014.

Список литературы

1. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang et al. // Science, 2004, Vol. 306, no. 5696, pp. 666-669.
2. Графен и родственные наноформы углерода: 4-е изд., доп. / С. П. Губин, С. В. Ткачев // М.: ЛЕНАНД, 2015. 112 с.

ON THE MECHANISM OF OBTAINING SP^2 GRAPHENE STRUCTURES DURING THE CARBONIZATION OF LIGNIN IN CONDITIONS OF SELF -PROPAGATION HIGH -TEMPERATURE SYNTHESIS

ABSTRACT

The comparison of the elemental composition of lignins of different origin and sp^2 graphene structures obtained on their basis became the basis for the formulation of a phenomenological model explaining the mechanism of carbonization of lignins in conditions of high-temperature self-propagating synthesis.

Keywords: graphene; lignin; carbonization of biopolymers; high temperature auto-spaced synthesis.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Телегина Кристина Леонидовна
студент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Дмитренко Василиса Михайловна
студент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
Гутник Ирина Владимировна*
к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов
*Автор-корреспондент:
E-mail: i.v.gutnik@yandex.ru

Kristina Telegina
Student,
TSTU,
Tambov, Russia
Vasilisa Dmitrenko
Student,
TSTU,
Tambov, Russia
Irina Gutnik *
PhD, Associate Professor,
TSTU,
Tambov, Russia
*Corresponding author:
E-mail: i.v.gutnik@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе были получены трехкомпонентные композиционные материалы на основе полианилина и углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, аммиачного графена). Определено влияние условий синтеза и состава композитов на их электропроводящие характеристики.

Ключевые слова: полианилин; углеродные наноматериалы; углеродные нанотрубки; аммиачный графен; композиционные материалы; электропроводность.

Интерес к композитам на основе электропроводящего полимера полианилина (ПАНИ) и углеродных наноматериалов (УНМ) резко возрос в последние годы. Это подтверждается ростом числа исследований, посвященных разработке методов синтеза композиционных материалов и изучению их химических и физических свойств [1-2]. Путем сочетания ПАНИ и УНМ (углеродных нанотрубок (УНТ), аммиачного графена (АМГ)) исследователям удастся достичь синергетического эффекта, что позволяет повысить и стабилизировать эксплуатационные характеристики исходных компонентов. Свойства композитов ПАНИ/УНМ определяют перспективные области их применения. Данные материалы могут использоваться при производстве устройств хранения энергии,

солнечных батарей, датчиков, сенсоров [3-5]. Однако свойства материалов могут варьироваться в широком диапазоне в зависимости от условий синтеза и состава композитов. В связи с этим данная работа посвящена установлению зависимости между условиями синтеза, массовым соотношением полимера и углеродного материала и электропроводящими характеристиками трехкомпонентных композитов ПАНИ/УНТ/АМГ.

Композиты были получены методом окислительной полимеризации анилина в присутствии УНТ и АМГ. В качестве окислителя был использован персульфат аммония. Синтез проводился при различных значениях начального pH: при pH=1 и pH=5. Для оценки эффективности протекания окислительной полимеризации анилина на поверхности УНМ был определен выход эмеральдиновой соли полианилина от теоретически возможного. Для измерения удельного электрического сопротивления образцы помещали в стеклянную трубку и сжимали с помощью двух металлических стержней при разном компактирующем давлении. Мультиметром измеряли сопротивление материала, которое пересчитывали на удельное электрическое сопротивление по формуле:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \quad (1)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление, Ом · см; R – электрическое сопротивление, Ом; S – площадь поперечного сечения трубки, см²; l – высота образца материала в трубке, см. Измерения проводились при компактирующем давлении 10 и 20 Мпа. Результаты приведены в табл. 1.

Проведение реакции окислительной полимеризации анилина при начальном pH=1 в присутствии углеродных наноматериалов способствует увеличению выхода полианилина в сравнении с синтезом индивидуального полимера (табл. 1). Минимальный выход ПАНИ наблюдается при проведении реакции при pH=5 и массовом содержании УНМ в композите, равном 40%. Максимальный выход зарегистрирован для образца ПАНИ/УНМ (20 мас.%), полученного при начальном pH=1.

В случае синтеза образцов при начальном значении pH=1 удельное электрическое сопротивление ПАНИ значительно выше, чем у композиционных материалов ПАНИ/УНМ (таблица 1): при компактирующем давлении 10 МПа ρ

композитов ПАНИ (80мас.%) / УНМ (20мас.%) и ПАНИ (60мас.%) / УНМ (40мас.%) ниже в ~ 10 раз и ~ 7 раз соответственно. При проведении реакции при начальном $\text{pH}=5$ удельное электрическое сопротивление чистого ПАНИ меньше в 2 раза, чем у аналогичного материала, полученного при $\text{pH}=1$. Однако для композитов с ростом pH реакционной смеси напротив наблюдается снижение электропроводности. Практически во всем исследуемом диапазоне с ростом компактирующего давления наблюдается снижение удельного электрического сопротивления. Основываясь на полученных данных, можно заключить, что для получения композитов с наибольшей электропроводностью рекомендуется проводить окислительную полимеризацию анилина в присутствии УНМ (20 мас.%) при начальном $\text{pH}=1$ реакционной смеси.

Таблица 1. Выход и удельное электрическое сопротивление композитов ПАНИ/УНМ.

Образец	Начальное значение pH	Выход ПАНИ, %	Компактирующее давление, МПа	
			10	20
			Удельное электрическое сопротивление, Ом · см	
ПАНИ	1	85,6	228,4	157,5
	5	93	107,6	82,8
ПАНИ (80мас.%) / УНМ (20мас.%)	1	99	21,3	19,9
	5	80	162,1	141,4
ПАНИ (60мас.%) / УНМ (40мас.%)	1	90	36,0	37,1
	5	73,3	93,6	78,8

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что получение трехкомпонентных композитов на основе ПАНИ и углеродных наноматериалов является перспективным направлением в связи с тем, что удастся повысить электропроводность ПАНИ. Это позволяет рассматривать композиты такого состава в качестве электродных материалов для устройств хранения энергии.

Список литературы

1. Polyaniline enhanced partially reduced graphene oxide/carbon nanotube composite films as free-standing electrodes for flexible solid-state supercapacitors / М.

Jiang, Y. Chen, Zh. Lin, Y. Zhao, L. Hou // *Diamond and Related Materials*, 2025, Vol. 154, 112106.

2. High cycling stability polyaniline/carbon sphere/graphene ternary nanocomposite cathode material for asymmetric supercapacitors / A.P. Chandni, K.S. Suvana, B.N. Narayanan // *Materials Today Communications*, 2024, Vol. 41, 110416.

3. Fabrication of a solid-state symmetrical supercapacitor based on polyaniline grafted multiwalled carbon nanotube deposit onto Created Vertically Oriented Graphene Nanosheets on graphite sheet / R. Dadashi, M. Bahram, M. Faraji // *Journal of Energy Storage*, 2022, Vol. 52, Part B, 104775.

4. Glucose oxidase immobilized amine terminated multiwall carbon nanotubes/reduced graphene oxide/polyaniline/gold nanoparticles modified screen-printed carbon electrode for highly sensitive amperometric glucose detection / M. Debasis, C.R. Minitha, R. Kumar // *Materials Science and Engineering: C*, 2019, Vol. 105, 110075.

5. Electropolymerized polyaniline/graphene nanoplatelet/multi-walled carbon nanotube composites as counter electrodes for high performance dye-sensitized solar cells / Y.-Ch. Shih, H.-L. Lin, K.-F. Lin // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, Vol. 794, pp. 112-119.

THREE-COMPONENT COMPOSITES BASED ON POLYANILINE AND CARBON NANOMATERIALS

ABSTRACT

In this work, three-component composite materials based on polyaniline and carbon nanomaterials (carbon nanotubes, ammonia graphene) were obtained. The influence of the synthesis conditions and composition of composites on their electrical-conductive characteristics is determined.

Keywords: polyaniline; carbon nanomaterials; carbon nanotubes; ammonia graphene; composite materials; electrical conductivity.

МЕХАНИЗМЫ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПВС ПРИ ИХ СТРУКТУРИРОВАНИИ

Каманина Наталья Владимировна*

д.ф.–м.н., с.н.с.,
АО «НПО ГОИ им.С.И.Вавилова»,
Россия, г. Санкт-Петербург
профессор,
СПбГЭТУ «ЛЭТИ»,
Россия, г. Санкт-Петербург
в.н.с.,
отделение перспективных разработок
ПИЯФ – «НИЦ «Курчатовский институт»,
Россия, Гатчина-Санкт-Петербург,
*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: nvkamanina@mail.ru

Natalia Kamanina*

DSc(Phys.–Math.), Senior Researcher,
Joint Stock Company Scientific and Production
Corporation S.I.Vavilov State Optical Institute,
St.-Petersburg, Russia
Professor,
St.-Petersburg Electrotechnical University
("LETI"),
St.-Petersburg, Russia
Leading Researcher,
Petersburg Nuclear Physics Institute,
National Research Center
«Kurchatov Institute»,
Gatchina, Saint-Petersburg, Russia
*Corresponding (participant) author:
E-mail: nvkamanina@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящем исследовании обсуждаются механизмы изменения спектральных, поляризационных и механических характеристик структурированных материалов из поливинилового спирта путем введения различных наночастиц в эту полимерную матрицу. Выявлена тенденция преимущества углеродной сенсibilизации, применяемой к композициям на основе поливинилового спирта для того, чтобы эффективно использовать эту матрицу поляризационной технике, а также в жидкокристаллических дисплеях и модуляторах света. Установлено изменение угла смачивания в зависимости от концентрации сенсibilизатора на основе оксида графена и других наночастиц. Предсказана превалирующая роль сенсibilизации углеродными наночастицами, по сравнению с введением наночастиц оксида кремния SiO_2 . Были проведены квантово-химические расчеты, которые подтвердили преимущество углеродной сенсibilизации выбранной полимерной матрицы, легированной оксидами графена, фуллеренами и углеродными нанотрубками. Была расширена область приме-

ния исследованных сенсibilизированных органических материалов на основе ПВА.

Ключевые слова: поливиниловый спирт; оксид графена; фуллерены; углеродные нанотрубки; наночастицы кварца; формирование тонких пленок; угол смачивания поверхности; квантово-химическое моделирование.

It is well known that the polyvinyl alcohol (PVA) compositions are widely using in the different area of the optoelectronics and biomedicine applications. It is connected with the good plasticity and transparency, promising refractivity and mechanical features of the PVA compounds [1,2]. It should be mentioned that basically the PVA materials are generally applied as the alignment layers for the liquid crystal (LC) molecules orientation in the display elements, electrically and optically addressed spatial light modulators, laser convertors, etc.; moreover the PVA structure can be used as the matrix to make the thin-film polarizers for the visible spectral range. In the first case the alignment layers based on the PVA matrix can extend the types of the orienting systems for the optoelectronic devices. In the second case, these organic thin-films are showing the polarizing ability, which can compete with those polarizing properties of the classical inorganic volumetric Glan's and Nicolas prisms.

In our research, we continue our job in this direction and use the carbon nanoparticles to change the spectral, mechanical, and structural characteristics of the PVA matrix [3,4], which makes it possible to create the thin-film organic laser polarizers in the visible spectral range. Note that the polarization ability P of the created organic films can be 95-97%; it was calculated using the formula [5]:

$$P = (T_{\parallel} - T_{\perp}) / (T_{\parallel} + T_{\perp}),$$

here $T_{\parallel}$ - the parallel component of the light, $T_{\perp}$ - the orthogonal component of the luminous flux.

Continuing the research shown in the previously made publication [3,4], the current research presents the results of measuring the wetting angle of the PVA surface, and supports the spectral and mechanical experiments with the quantum chemical calculations for the PVA structure doped with the graphene oxide, C_{60} and C_{70} fuller-

ene, and the CNT. AS an additional, it is logically explaining the significant difference in the microhardness of the PVA structure with the quartz nanoparticles, presented in the publication [4], from the PVA with the carbon nanoparticles.

Thus, some choosing results of this study are shown in Table 1, Table 2 and Figure 1.

One can established the tendency to increase the contact (wetting) angle when the PVA matrix has been doped with the graphene oxides nanostructures. The same tendency was shown in paper [6], when PVA matrix has been doped with the fullerene C₆₀ and carbon nanotubes. Analyzing the data shown in Table 1, one can suggest that the wetting angle is significantly changed. It can be coincided with the fact that part of the graphene oxides or the fullerene molecules as the effective acceptors interact with the fragment of the organic materials.

Table 1. Contact angles of the PVA films with the graphene oxides

Samples	№	Water		
		CA (left), °	CA (right), °	CA (average), °
Pure 1% PVA solution	1	46,4	44,1	45,3
	2	48,1	48,1	48,1
	3	53,9	53,9	53,9
PVA + 0.1 wt.%GrO	1	76,5	75,2	75,9
	2	50,2	71,9	61,1
	3	69,2	70,8	70,0

But, additional part (some excess part) of the graphene oxides of the fullerenes ones does not participate in such interaction and simply fills the free volume between polymer lamellas. Frame (skeleton) of the nanoparticles may be quite feasible in order to protrude above the surface of the thin solid polymer films by changing the topology of the surface and creating the relief for the future orientation of the LC molecules or change the transparency of the parallel light component in the polarizing PVA film. Indeed, it is important to establish the boding link between the PVA atoms and nanoparticles. Figure 1 presents these data.

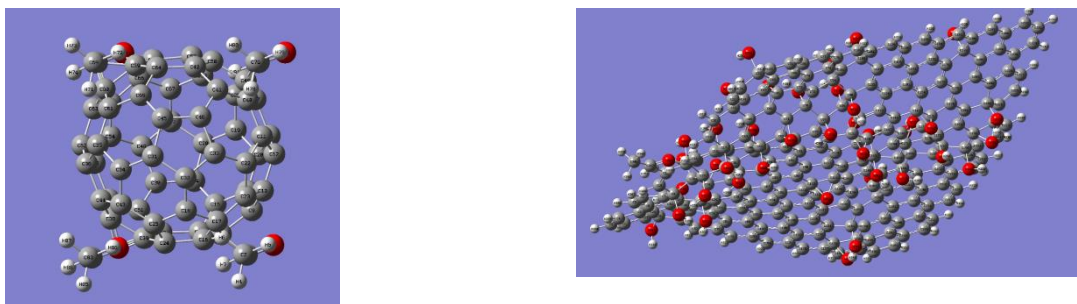


Fig.1. Results of the quantum-chemical simulation for the PVA-fullerene C_{60} system (left) and PVA-graphene oxides one (right).

The quantum chemical modeling was performed using the programs GaussView5.0, Gaussian 09W [7], respectively; the calculation method and the atomic Hartree-Fock HF/STO-3G SP basic set are applied. Thus, to expand the understanding of the interaction process between the PVA matrix and the introduced sensitizer, the possible bond lengths have been calculated, shown in Table 2.

Table 2. Atomic bonds due to the interaction between the PVA and added nanostructures.

Samples	
PVA+C ₆₀	1,1-1,16
PVA+C ₇₀	1,14
PVA+CNTs	1,19
PVA+GrOxides	41
PVA+SiO ₂	1,98

The presence of the shorter atomic bonds between PVA and carbon atoms of the sensitizers explains the increased transmission of the parallel light component and the increase of the microhardness during carbon sensitization of the PVA. Analyzing the results obtained and presented in this research, the following conclusions can be drawn. The main established and confirmed fact is that the obvious advantage of the carbon sensitization of the PVA matrix has been shown.

The research was partially supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 24-23-00021, https://rscf.ru/prjcard_int?24-23-00021

Список литературы

1. Fabrication and exploring the structural, dielectric and optical features of PVA/SnO₂/Cr₂O₃ nanostructures for optoelectronic applications / M. A. Habeeb, N. K. Al-Sharifi, A. A. Mohammed. // Optical and Quantum Electronics, 2023, Vol. 55, 1016.
2. Influences of MgO and PVA Fiber on the Abrasion and Cracking Resistance, Pore Structure and Fractal Features of Hydraulic Concrete / L. Wang, X. Zeng, Y. Li, H. Yang, S. Tang // Fractal Fract., 2022, Vol. 6, 674.
3. Impact of Carbon-based Nanoparticles on Polyvinyl Alcohol Polarizers Features: Photonics Applications / N. Kamanina, L. Fedorova, S. Likhomanova, Y. Zubtcova, P. Kuzhakov // Nanomaterials, 2024, Vol. 14, 737.
4. Thin-film polarizers in visible spectral range doped with quartz nanoparticles: a possible violation of microhardness increase trend during nanostructuring of polymer matrix / N. Kamanina, L. Fedorova, S. Likhomanova // Liq. Cryst. and their Appl., 2024, Vol. 24, no. 2, pp. 75-82
5. Optics / G.S. Landsberg // M.: Fizmatlit, 2010. 848 p.
6. Liquid crystal materials orientation using new approach / N. Kamanina // Proceed. of CBU International conference on innovations in science and education, 2019, pp. 933-937.
7. Computer chemistry: Fundamentals of theory and work with Gaussian and Gaussview programs / E.V. Butyrskaya // M.: Solon press, 2011. 224 p.

MECHANISMS OF CHANGES IN THE POLARIZATION AND STRENGTH PROPERTIES OF PVA-BASED THIN-FILM MATERIALS DURING NANOSTRUCTURING

ABSTRACT

In the current study the mechanisms of the spectral, polarization and mechanical features of the structured polyvinyl alcohol materials are discussed via introduction of the different nanoparticles in this polymer matrix. The tendency to reveal the advantage of the carbon sensitization applied to the polyvinyl alcohol compositions has been made in order to effectively use it in the polarization technique and in the liquid crystal display and modulation devices. The variation of the wetting angle on the concentration of the sensitizer based on the graphene oxide and other nanoparticles has been established. The concurrent role of the carbon sensitization in comparison with the SiO₂ nanoparticles introduction has been predicted. The quantum-chemical calculations have been made that shown the advantage of the carbon sensitization of the chosen polymer matrix doped with the graphene oxides, fullerenes, and carbon nanotubes. The area of the application of the studied sensitized organic PVA-based materials has been extended.

Keywords: polyvinyl alcohol; graphene oxide; fullerenes; carbon nanotubes; quartz nanoparticles; thin films formation; spectra, wetting angle, quantum-chemical simulations.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА СВОЙСТВА УНТ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

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, РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва	Alexander Kryukov* PhD, Associate Professor, Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
Десятов Андрей Викторович д.т.н., профессор, ООО «Глобал СО», Россия, г. Химки	Andrey Desyatov DSc(Eng), Professor, LLC «Global SO», Khimki, Russia
Исайкина Оксана Яковлевна к.х.н., доцент, МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва	Oksana Isaikina PhD, Associate Professor, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
Винокурова Ольга Владимировна к.т.н., ассистент, РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, г. Москва	Olga Vinokurova PhD, Assistant, 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
Денисенко Андрей Викторович к.х.н., в.н.с., ООО «Глобал СО», Россия, г. Химки	Andrey Denisenko PhD, Leading Researcher, LLC «Global SO», Khimki, Russia
Асеев Антон Владимирович заместитель генерального директора, ООО «Глобал СО», Россия, г. Химки	Anton Aseev Deputy General Director, LLC «Global SO», Khimki, Russia
*Автор-корреспондент (участник): E-mail: kiukov.a.i@muctr.ru	*Corresponding (participant) author: E-mail: kiukov.a.i@muctr.ru

АННОТАЦИЯ

Синтез углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы проводится в присутствии водорода, который подается в качестве компонента реакционной газовой смеси, а также образуется в результате синтеза. В данной работе проведено исследование свойств УНТ, синтезированных

при различном содержании водорода, с целью оптимизации процесса и получения УНТ с требуемыми свойствами.

Ключевые слова: УНТ; химическое осаждение из газовой фазы; водород; синтез.

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой полигональные sp^2 -углеродные цилиндрические структуры с нанометрическими соответствующими размерами в диаметре и миллиметровыми в длине. УНТ классифицируются на одностенные, двухстенные и многостенные, исходя из количества свернутых графеновых слоёв. Типичные свойства индивидуальных УНТ включают в себя прочность на разрыв, сравнимую со сталью, твердость и теплопроводность на уровне алмаза, электропроводность на уровне меди и т. д.

Среди всех методов получения УНТ химическое осаждение из газовой фазы считается наиболее приемлемым и перспективным методом из-за более низкой стоимости технологического оборудования при более высокой общей производительности и сравнительно простом масштабировании. Оно осуществляется в более низких диапазонах температур и давлений, что может быть существенно для крупномасштабного производства УНТ [1].

Помимо образования водорода при синтезе УНТ, он часто вводится дополнительно, т. к. он влияет на зародышеобразование и имеет важное значение для контролируемого роста УНТ. Как сообщается в работе [2], водород снижает количество активного углерода, подавляя рост УНТ на крупных частицах катализатора, и при его использовании можно добиться образования УНТ с однородной и более качественной структурой. Однако при этом водород может вытравливать малые частицы катализатора и приводить к уменьшению доли металлических углеродных нанотрубок, а также к уменьшению количества одностенных УНТ [3, 4]. Таким образом, важной задачей является оптимизация состава реакционной газовой смеси для достижения лучшего качества и выхода УНТ. Исследование качества УНТ в данной работе основано на рамановской спектроскопии, как одном из самых мощных методов характеристики взаимосвязи структура-свойство в углеродных материалах.

Катализатор синтеза УНТ получали методом осаждения. Водные растворы нитрата кобальта и парамолибдата аммония при непрерывном перемешивании добавляли к суспензии оксида магния. Затем суспензию выдерживали до исчезновения окраски маточного раствора, фильтровали на воронке Бюхнера, и осадок сушили до постоянной массы. Затем его отжигали в муфельной печи при 650 °С. Синтез УНТ проводили из метано-водородной смеси с различным соотношением компонентов в реакторе трубчатого типа при температуре 900 °С. От катализатора УНТ отмывали в растворе соляной кислоты, далее тщательно промывали деионизованной водой и сушили до постоянной массы.

Выход продукта рассчитывали как отношение массы образовавшихся УНТ к исходной массе катализатора. Йодное число, удельное электрическое сопротивление УНТ измеряли по методикам, аналогичным ГОСТ 33618-2015 и 4668-75, соответственно. Спектры комбинационного рассеяния образцов регистрировали с помощью спектрометра LabRamHR800 UV («Horiba Jobin Yvon», Япония) с дифракционной решеткой 500 шт/мм. Для возбуждения спектров применялось излучение ионного аргонового лазера с длиной волны 514,53 нм, мощность излучения на образце ~5–7 мВт. Облучение образцов и сбор рассеянного излучения осуществлялось с помощью присоединенного к спектрометру оптического микроскопа Olympus BX41 через линзу с фокусным расстоянием 50 мм.

В табл. 1 представлены данные по выходу и характеристикам синтезированных УНТ. При увеличении доли H_2 в реакционной смеси снижается выход УНТ, но одновременно повышается электропроводность порошка. Величина йодного числа изменяется незначительно и превышает 1000 мг/г, что косвенно свидетельствует о значительной доле одностенных УНТ в материале.

По данным рамановской спектроскопии (рис. 1), исходя из сдвига G-полосы, можно сделать следующий вывод: увеличение содержания H_2 в реакционной газовой смеси повышает долю металлических УНТ, что может приводить к снижению удельного сопротивления углеродных нанотрубок.

Таблица 1. Характеристики УНТ, синтезированных при различном соотношении H_2/CH_4 .

Соотношение H_2/CH_4	Выход УНТ, масс. %	Йодное число, мг/г	Удельное сопротивление, Ом·см
0,42	15,7	1081	0,08
0,87	13,2	1069	0,07
1,20	12,8	1135	0,05
1,92	9,2	1153	0,05

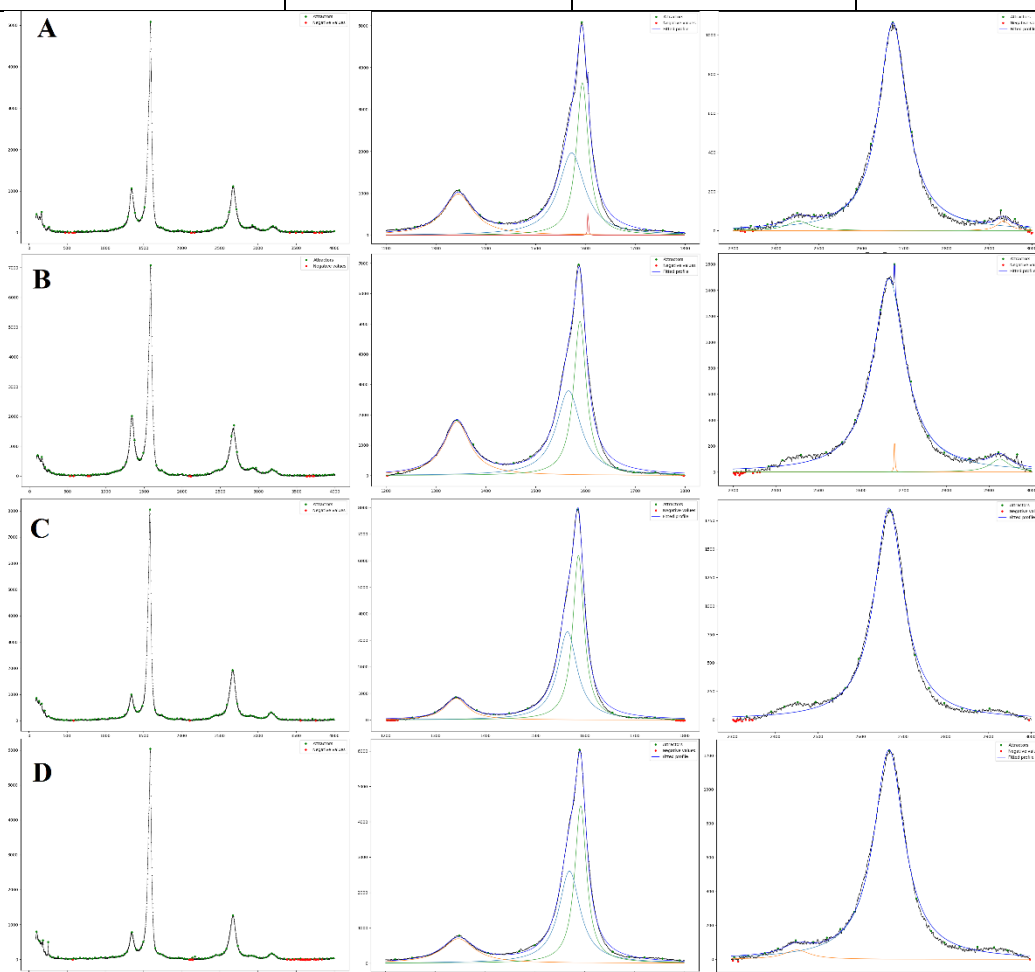


Рис.1. Рамановский спектр УНТ в зависимости от соотношения H_2/CH_4 (А – 0,42; В – 0,87; С – 1,2; D – 1,92).

Отношение интенсивности G- и D-пигов проходит через максимум при H_2/CH_4 равным 1,20. Диаметры УНТ, рассчитанные на основе радиальной дыхательной моды, находятся в интервале 1,5-1,7 нм, при этом максимум также приходится на образец с соотношением H_2/CH_4 равным 1,20. Стоит отметить,

что при разных составах смеси, ширина 2D-полосы не изменяется, из-за чего можно предположить, что в рамках эксперимента доля одностенных УНТ остаётся примерно одинаковой.

Обобщая полученные результаты, соотношение H_2/CH_4 в реакционной смеси близкое к 1, на наш взгляд, является оптимальным с точки зрения выхода и качества УНТ.

Список литературы

1. A comprehensive review on carbon nano-tube synthesis using chemical vapor deposition / M. Pant et al. // Materials Today: Proceedings, 2021, Vol. 46, pp. 11250-11253.
2. The importance of H_2 in the controlled growth of semiconducting single-wall carbon nanotubes / F. Zhang et al. // Journal of Materials Science & Technology, 2020, Vol. 54, pp. 105-111.
3. Growth of semiconducting single-wall carbon nanotubes with a narrow band-gap distribution / F. Zhang et al. // Nature communication, 2016, Vol. 7, no. 1, 11160.
4. Growth of high-density-aligned and semiconducting-enriched single-walled carbon nanotubes: decoupling the conflict between density and selectivity / J. Li et al. // Acs Nano, 2014, Vol. 8, no. 1, pp. 554-562.

THE EFFECT OF THE REACTION MIXTURE COMPOSITION ON PROPERTIES OF CNT OBTAINED BY CVD METHOD

ABSTRACT

The synthesis of carbon nanotubes by chemical deposition from the gas phase is carried out in the presence of hydrogen, which is supplied as a component of the reaction gas mixture and is also formed as a result of synthesis. In this work, the properties of CNTs synthesized at different hydrogen contents were studied in order to optimize the process and obtain CNTs with the required properties.

Keywords: CNT; chemical vapor deposition; hydrogen; synthesis.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК ИЗ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И МОНОЭТАНОЛАМИНА

Нгуен Хыу Чанг*

аспирант
ФГБОУ ВО ТГТУ,
г. Тамбов Россия

Буракова Елена Анатольевна

д.т.н., доцент
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

Гутник Ирина Владимировна

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

Буракова Анастасия Александровна

ученица
МБОУ «Школа-ЭКОТЕХ», г. Котовск
Kotovsk, Russia

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: huutrang93@gmail.com

Nguyen Huu Trang*

PhD Student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Elena Burakova

DSc(Eng.), Assistant Professor
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

Evgeniy Tugolukov

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

Irina Gutnik

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

Anastasia Burakova

Schoolchild
MBEI "School-ECOTECH", Kotovsk
Kotovsk, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: huutrang93@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Исследован синтез углеродных точек из лимонной кислоты и моноэтаноламина гидротермальным методом.

Ключевые слова: углеродные точки; гидротермальный метод; синтез; фотолюминесценция.

Благодаря хорошей растворимости в воде, биосовместимости, низкой токсичности углеродные точки (УТ) могут применяться в разных сферах (фотока-

тализ, медицина, экомониторинг [1]. Наиболее предпочтительным для промышленного производства УТ является метод, заключающийся в гидротермальной обработке прекурсоров (глюкоза, аскорбиновая кислота, мочевины, лимонная кислота и др.).

Особый интерес представляют УТ, полученные из лимонной кислоты, так как им свойственна яркая и интенсивная фотолюминесценция в синей области [2]. В литературе, посвященной синтезу УТ из лимонной кислоты, в качестве источника азота используют мочевины, этилендиамин [3], моноэтаноламин [4].

В данной работе синтез УТ осуществляли гидротермальным методом из лимонной кислоты и моноэтаноламина (МЭА). Схема процесса получения УТ приведена на рис.1

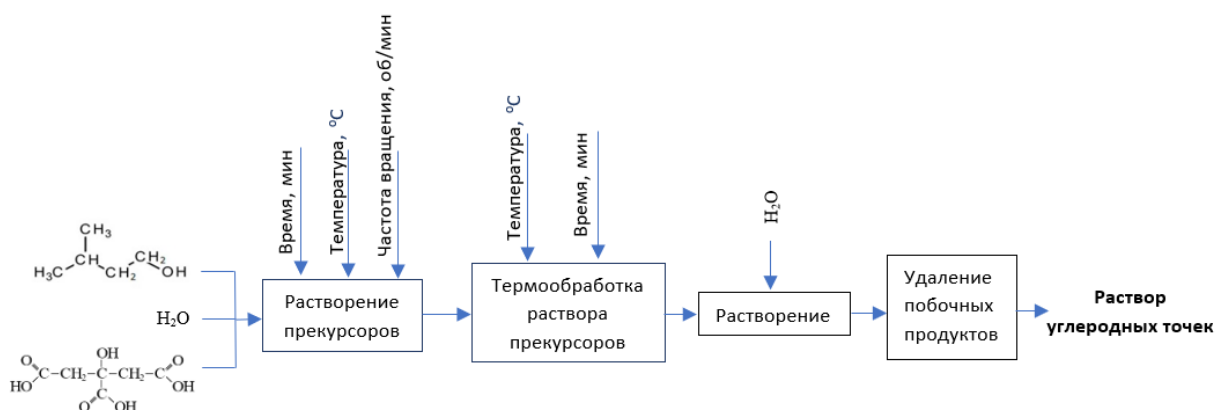
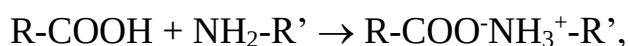


Рис.1. Схема получения углеродных точек гидротермальным методом.

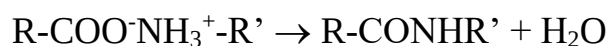
Для синтеза УТ приготовленный раствор прекурсоров (1:0,85) подвергали термообработке при 200 °С в течение 1-6 ч. Наиболее вероятные типы взаимодействий лимонной кислоты и МЭА могут приводить к образованию:

1) солей по схеме:

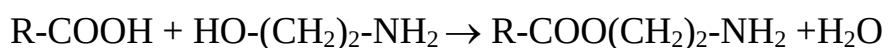


где R – остаток лимонной кислоты $-C_5H_7O_5$; R' – остаток МЭА $-(CH_2)_2-OH$

2) алкиламидами по схеме:



3) сложных эфиров по схеме:



- 4) вторичных и третичных аминов, а также их солей;
- 5) лактонов.

За счет этих и других превращений лимонной кислоты, МЭА и продуктов их взаимодействия происходит образование макромолекулярных частиц в объеме реакционной массы, из которых могут формироваться частицы размерами от 1 нм с периферийными функциональными группами, которые можно идентифицировать как нульмерные нанообъекты (УТ/функционализированные УТ).

На рис. 1 представлены данные ИК-спектроскопии продуктов взаимодействия МЭА и лимонной кислоты при 200 °С в течение различных промежутков времени.

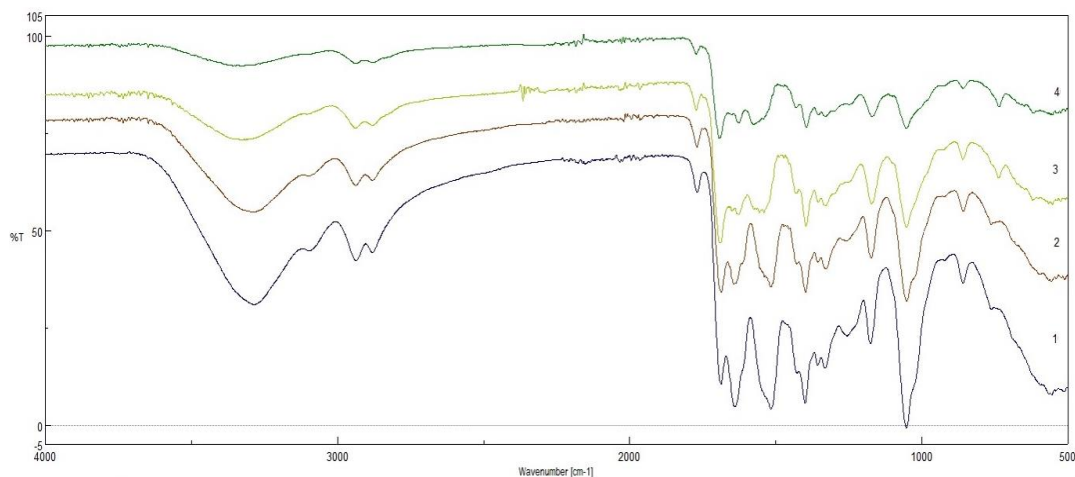


Рис. 2. ИК-спектры продуктов взаимодействия лимонной кислоты и МЭА при 200 °С в течение: 1 - (1), 2 - (2), 3 - (4) и 4 - (6) часов.

На ИК-спектре образца, полученного в результате одночасовой термообработки, присутствуют пики, характерные для различных типов колебаний связей, как в исходных соединениях – МЭА и лимонной кислоте: О-Н/Н-Н (3200, 3100, 2940, 2880, 860, 760 см^{-1}); С=О (1769, 1687, 1586 см^{-1}), С-О-Н (1427, 1399 см^{-1}), С-О (1176, 1052 см^{-1}). При этом появляются и пики, указывающие на взаимодействие с образованием солеподобных соединений (пик при 1516 см^{-1} , отвечающий за наличие группы NH^{3+}), амидов (пик при 1256 см^{-1} , отвечающий за наличие амидной связи С-N, и при 1638 см^{-1} , отвечающий за колебание связей С=О в амидной группе).

По мере роста продолжительности термообработки отмечается снижение полос, указывающих на наличие аминогрупп, что свидетельствует об их преобразовании в другие типы функциональных групп. При этом заметно, что доля солеподобных продуктов в образцах снижается, а амидов – увеличивается.

ИК-спектр образца, полученного в результате 6-часовой обработки раствора исходных компонентов, наименее интенсивен по сравнению с остальными. Это может быть обусловлено двумя причинами: 1) частичным разложением кислород- и азотсодержащих групп под действием температурного фактора в течение длительного времени; 2) агломерацией частиц с образованием непрозрачной субстанции.

В процессе синтеза УТ из лимонной кислоты и МЭА (рис. 1) образуется твердое вещество (рис. 3 а), которое хорошо растворяется в воде и обладает интенсивной фотолюминесценцией (рис. 3 б) при воздействии ультрафиолетового излучения ($\lambda = 365$ нм, интенсивность УФ излучения $40\,000$ мкВт/см²).

Анализ дисперсии УТ на водной основе с использованием лазерного анализатора частиц Malvern методом динамического рассеяния света позволил установить распределение синтезированных наночастиц по диаметрам (рис.3 в).

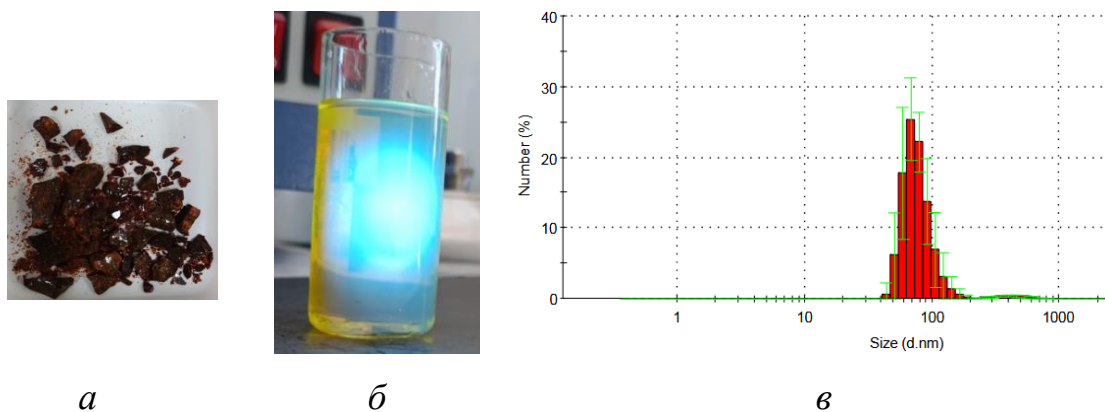


Рис.3. УТ, синтезированные в течение 1 часа: а – УКТ; б – фотолюминесценция в УФ области; в – распределение по размерам.

Достоинством синтеза УТ из лимонной кислоты гидротермальным методом является простота аппаратного оформления процесса и низкая себестоимость нанопродукта. При синтезе УТ предлагаемым методом актуальным явля-

ется поиск эффективного и недорогого способа удаления побочных продуктов разложения лимонной кислоты.

Список литературы

1. How do nitrogen-doped carbon dots generate from molecular precursors? An investigation of the formation mechanism and a solute on-based large-scale synthesis / Y. Hu, J. Yang, J. Tiana, J.-Sh. Yu // J. Mater. Chem. B, 2015, Vol. 3, 5608.
2. Спектроскопия ИК поглощения углеродных точек из лимонной кислоты и этилендиамина: взаимосвязь их фотолюминесценции и структуры / А.М. Вервальд, К.А. Лаптинский, М.Ю. Хмелева, Т.А. Доленко // Оптика и спектроскопия. – 2024. – Т. 132. – № 3. – С. 215-221.
3. Получение углеродных точек в матрице поливинилового спирта и исследование их свойств / М.Н. Егорова, И.И. Куркина, А.А. Дьяконов // Ползуновский вестник. – 2023. – № 1. – С. 245–251.
4. Impact of butanol and ammonium fluoride on synthesizing and optical properties of N-doped-carbon dots / F.S. Talatori, S. Fatemi, A. Nouralishahi // Solid State Sciences, 2019, Vol. 97, 105988.

SYNTHESIS OF CARBON DOTS FROM CITRIC ACID AND MONOETHANOLAMINE

ABSTRACT

The synthesis of carbon dots from citric acid and monoethanolamine was researched by the hydrothermal method.

Keywords: carbon dots; hydrothermal method; synthesis; photoluminescence.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ И ПЛАЗМЫ CF_4 НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕПЛАСТИКА

Неустроев Ефим Петрович*

к.ф.-м.н., доцент,
Северо-Восточный федеральный
университет им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск

Прокопьев Айсен Русланович

к.т.н., с.н.с.,
Северо-Восточный федеральный
университет им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск

Слепцов Андрей Анатольевич,
студент,

Северо-Восточный федеральный
университет им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск

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

Efim Neustroev*

PhD, Associate Professor,
M.K. Amosov North-Eastern Federal university,
Yakutsk, Russia

Aisen Prokopiev

PhD, Senior Researcher,
M.K. Amosov North-Eastern Federal university,
Yakutsk, Russia

Andrei Sleptsov,
Student,

M.K. Amosov North-Eastern Federal university,
Yakutsk, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Исследованы водоотталкивающие свойства углепластиковой пленки, обработанной CO_2 -лазером и плазмой тетрафторида углерода (CF_4). Обработка углекислотным лазером оптической мощностью 5 Вт не приводит к существенному изменению краевого угла смачивания от исходного значения. После плазменной обработки в CF_4 наблюдается повышение угла смачивания на 25-30°. Наблюдаемый эффект в работе объясняется изменением морфологии поверхности и формированием С-Ф-связей при плазменном фторировании. В результате происходит уменьшение поверхностной энергии и, как следствие, уменьшение угла смачивания.

Ключевые слова: углепластик; лазерная обработка; плазма CF_4 ; водоотталкивающие свойства.

Углепластики нашли широкое применение от бытовых приборов до самолетостроения и космических аппаратов. Для практических приложений одним

из востребованных свойств полимеров является водоотталкивающее свойство. Плазменная обработка благодаря простоте, технологичности и эффективности является эффективным методом контроля смачивающих свойств поверхности материалов [1,2]. Для увеличения краевого угла смачивания материалов приобрели популярность фтор-содержащие прекурсоры в качестве плазмообразующего газа [3,4]. В данной работе представлены результаты исследования воздействия плазмы CF_4 на краевой угол смачивания углепластика.

Для исследований использован карбоновый углепластик, изготовленный методом вакуумной инфузии, на основе углеткани карбон Twill-240. В качестве наполнителя углепластика использовалась клеевая эпоксидная смола с отвердителем. Перед обработками пластины углепластика толщиной 1 мм и площадью $1 \times 1 \text{ см}^2$ были обезжирены изопропиловым спиртом в ультразвуковой ванне в течение 5 мин и промыты этиловым спиртом.

Лазерная обработка проводилась с помощью CO_2 -лазера мощностью излучения 5 Вт. Скорость сканирования составляла 20 мм/мин. Межстрочный шаг при сканировании программно изменялся от 0,001 мм до 0,05 мм.

Плазменная обработка образцов проводилась с помощью микроволнового (13,56 МГц) индуктивно-связанного генератора плазмы на установке «Этна-ПТ-100» (НТ МДТ). После предварительной откачки до давления 4×10^{-3} мбар в реакционную камеру запускался газообразный CF_4 со скоростью потока 100 $\text{см}^3/\text{мин}$. Время обработки образцов в плазменной камере составляло от 5 до 45 мин при мощности генератора плазмы 200 Вт. Температура образцов при плазменной обработке не превышала 50°C .

Для измерений угла смачивания поверхности использовалась дистиллированная вода. Масса одной капли была ~ 5 мг. Измерение углов краевого смачивания проводилось с применением программы для обработки и анализа изображений ImageJ.

Исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) света, фторированного в плазме CF_4 углепластика, проведены на установке «Интегра Спектра» (НТ МДТ). Морфология поверхности изучена методами электронной (JEOL

7800F) и оптической микроскопии (Nicon Eclips 100). Содержание фтора определено методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РЭДС) на установке «INCA Energy», являющейся приставкой СЭМ JEOL 7800F.

Спектры КР исходных пластин углепластика соответствует спектрам эпоксидного наполнителя. После плазменной обработки возникает интенсивное люминесцентное излучение, которое полностью перекрывает пики КР света. Элементный анализ, проведенный методом РЭДС, показывает наличие фтора на поверхности исследованных образцов после обработок различной длительности в плазме CF_4 .

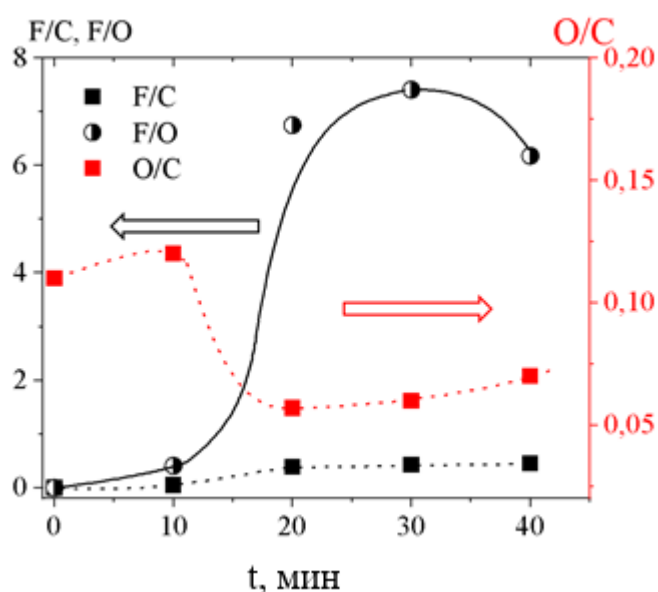


Рис.1. Изменения содержания фтора по отношению к фтору и кислороду, а также кислорода к углероду по данным РЭДС.

На рис. 1 показаны данные, полученные методом РЭДС после обработок в плазме CF_4 различной длительности. Содержание фтора в углепластике увеличивается от нуля в начальном состоянии и возрастает до отношения $\text{F/C} \approx 0,3$. Наиболее значительное возрастание наблюдается при обработках длительностью от 10 до 20 минут. Кроме того, увеличивается количество фтора относительно кислорода (F/O) до $\sim 7,5$. При увеличении времени плазменного воздействия до 40 мин это отношение снижается до ~ 6 .

На рис. 2 представлены изменения краевых углов смачивания для образцов, обработанных лазером мощностью 5 Вт, в зависимости от периода межстрочного сканирования (d) (кривая 1). Кривая 2 на этом рисунке соответствует краевым углам смачивания для этих же образцов после плазменной обработки длительностью 10 мин. Значение $d = 0$ соответствует контрольному необработанному образцу. Как видно из рисунка после лазерной обработки наибольший угол смачивания наблюдается при $d = 0,01$ мм и при дальнейшем увеличении d уменьшается от исходных $\sim 62^\circ$ до $\sim 54^\circ$. Увеличение угла смачивания после плазменной обработки в CF_4 составляет для контрольного образца более, чем 25° и спада при $d > 0,01$ мм не происходит. Полученные результаты объясняются изменением морфологии поверхности при лазерной обработке и фторированием поверхности при плазменном воздействии, приводящие к снижению поверхностной энергии и, как следствие, увеличению краевого угла смачивания.

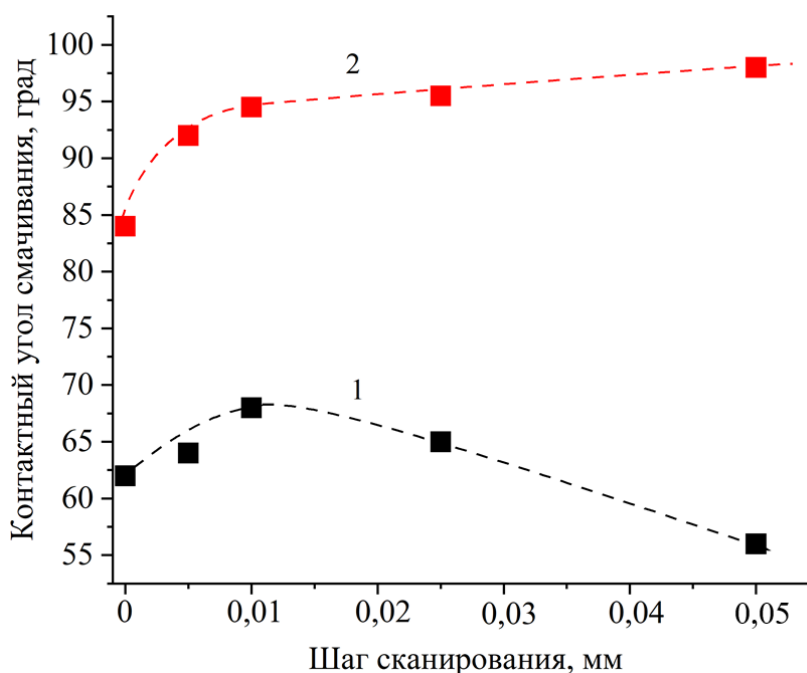


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания от шага сканирования лазерного луча после лазерной обработки (кривая 1) и последующей плазменной обработки мощностью 200 Вт в течение 10 мин (кривая 2).

Список литературы

1. Surface modification of polymers: methods and applications / S. K. Nemani, R. K. Annavarapu, B. Mohammadian et al. // *Advanced Materials Interfaces*, 2018, Vol. 5, no. 24, 1801247.
2. Plasma-controlled surface wettability: Recent advances and future applications / C. Ma, A. Nikiforov, D. Hegemann et al. // *International Materials Reviews*, 2023, Vol. 68, no. 1, pp. 82-119.
3. Control of nanotexture and wetting properties of polydimethylsiloxane from very hydrophobic to super-hydrophobic by plasma processing / K. Tsougeni, A. Tserepi, G. Boulousis et al // *Plasma Processes and Polymers*, 2007, Vol. 4, no. 4, pp. 398-405.
4. Carbon fibre surface modification by plasma for enhanced polymeric composite performance: A review / M. Pitto, H. Fiedler, N. K. Kim // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, Vol. 180, 108087.

SYNTHESIS OF GRAPHENE BY REDUCTION OF GRAPHENE OXIDE IN THE PRESENCE OF SUPERCRITICAL ISOPROPANOL

ABSTRACT

The hydrophobicity of the carbon fiber film surface treated with a CO₂ laser and carbon tetrafluoride plasma (CF₄) was investigated. Treatment with a CO₂ laser with an optical power of 5 W does not lead to a significant change in the water contact angle of the surface from the initial value. After plasma treatment in CF₄, an increase in the contact angle by 25-30° is observed. This effect is explained in the work by a change in the surface morphology and the formation of C-F bonds during plasma fluorination. As a result, there is a decrease in the surface energy and, as a consequence, the contact angle of the surface.

Keywords: carbon fibre reinforced plastic; CO₂ laser treatment; CF₄ plasma; hydrophobicity.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭКСФОЛИАЦИЯ ГРАФИТА: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИИ

Оськин Павел Владимирович*

М.н.с.,

*Тульский государственный университет,
Россия, г. Тула*

Алферов Валерий Анатольевич

к.х.н., заведующий кафедрой химии,

*Тульский государственный университет,
Россия, г. Тула*

Дмитриева Елена Дмитриевна

д.х.н., профессор,

*Тульский государственный университет,
Россия, г. Тула*

Понаморева Ольга Николаевна

*д.х.н., заведующий кафедрой
биотехнологии,*

*Тульский государственный университет,
Россия, г. Тула*

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: pavelfraj@yandex.ru

Pavel Oskin *

*Junior Researcher,
Tula State University,
Tula, Russia*

Valery Alferov

*PhD, Head of the Department of Chemistry,
Tula State University,
Tula, Russia*

Elena Dmitrieva

*DSc(Chem), Professor,
Tula State University
Tula, Russia*

Olga Ponomareva

*DSc(Chem), Head of the Department of
Biotechnology,
Tula State University,
Tula, Russia*

**Corresponding author (participant):*

E-mail: pavelfraj@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Анодная электрохимическая эксфолиация графита в присутствии п-аминобензойной кислоты позволяет одностадийно синтезировать функционализированный оксид графена. Методы ИК- и КР-спектроскопии подтвердили ковалентное модифицирование. Установлена высокая редокс-активность материала и обратимость электрохимических процессов ($\Delta E_p < 60$ мВ). Полученный материал перспективен для электрохимических сенсоров и иммобилизации ферментов.

Ключевые слова: электрохимическая эксфолиация графита; п-аминобензойная кислота; функционализированный оксид графена.

Электрохимическая эксфолиация графита представляет собой перспективный метод получения оксида графена (ОГ), обладающий рядом ключевых преимуществ по сравнению с традиционными подходами. К ним относятся просто-

та масштабирования, соответствие принципам «зеленой» химии, взрывобезопасность и получение продукта, не загрязненного ионами металлов [1]. Важнейшим достоинством метода является возможность тонкой настройки свойств получаемого материала за счет варьирования условий получения, что открывает пути к созданию перспективных материалов для нанoeлектроники, электрохимии и биоэлектрохимии.

Проведение анодной эксфолиации при высоких анодных потенциалах создает условия для генерации высокореакционноспособных радикалов из органических компонентов электролита, что приводит к окислению графита с одновременной ковалентной функционализацией графеновых слоев [2]. Особый интерес для функционализации представляют ароматические амины, являющиеся ключевыми строительными блоками для проводящих полимеров — материалов, критически важных для электрохимических и биоэлектрохимических применений. Структурное разнообразие ароматических аминов делает их универсальными модулями для модификации поверхности [3].

В данной работе в качестве функционализирующего агента была выбрана *n*-аминобензойная кислота (ПАБК). Предполагается, что иммобилизация ПАБК на поверхности ОГ позволит создать материал, пригодный для направленной иммобилизации ферментов (например, лакказ) за счет электростатических взаимодействий, что крайне востребовано при разработке высокочувствительных электрохимических сенсоров и электрокаталитических систем. Целью настоящего исследования является синтез методами электрохимической эксфолиации оксида графена, функционализированного *n*-аминобензойной кислотой, с последующей комплексной характеристикой его структуры и электрохимических свойств.

Электрохимическую эксфолиацию графита проводили как это было описано нами в работе [4]. Функционально-групповой состав ОГ анализировали методом ИК-Фурье спектроскопии на приборе «Инфралюм ФТ-08». Спектры поглощения регистрировали в диапазоне 500–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Образцы готовили в виде тонких пленок, нанесенных на пластинку из селенида цинка. Структуру полученных графеновых листов исследовали методом рама-

новской спектроскопии на спектрометре «М-532» с длиной волны возбуждения 532 нм. Спектры комбинационного рассеяния записывали в области 400–4000 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} . Электрохимические свойства ОГ характеризовали в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата «CORTEST-1350». Исследуемый материал наносили на поверхность стеклоуглеродного электрода в виде тонкой пленки. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, вспомогательного электрода – графитовый стержень.

На рис. 1 представлены ИК и КР-спектры оксида графена, функционализированного ПАБК.

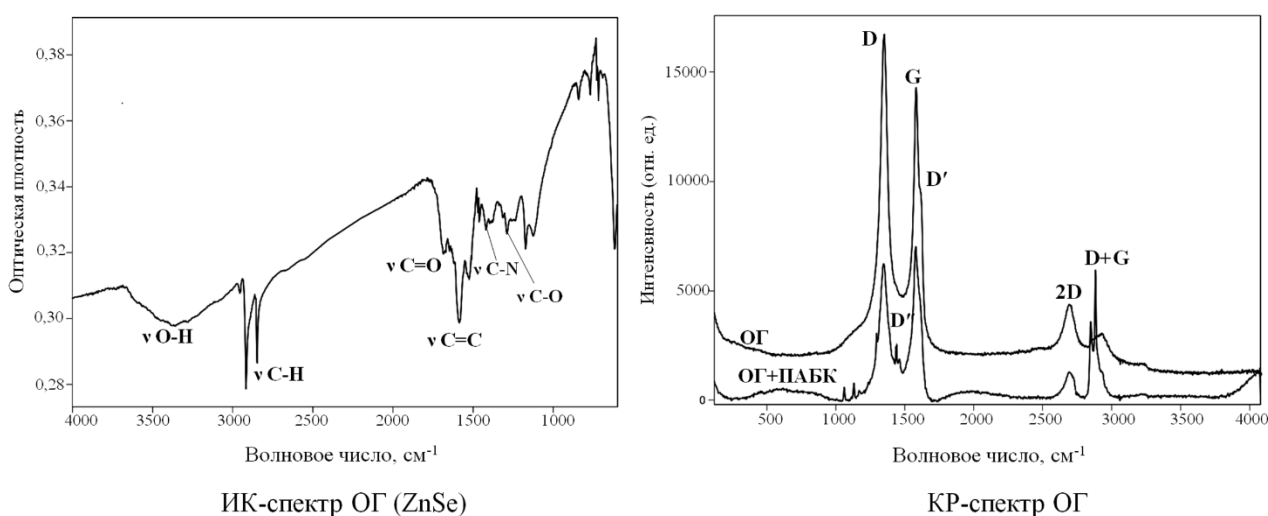


Рис.1. ИК и КР-спектры оксида графена, функционализированного *p*-аминобензойной кислотой.

В ИК-спектре модифицированного материала идентифицированы полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей C–N. КР-спектры функционализированного ОГ, помимо характерных D- и G-полос углеродного каркаса, демонстрируют наличие дополнительных полос, которые могут быть однозначно отнесены к фрагментам *p*-аминобензойной кислоты (ПАБК), что служит дополнительным подтверждением ковалентного присоединения молекул модификатора.

Важным наблюдением является снижение соотношения интенсивностей D/G-полос для функционализированного образца по сравнению с исходным ОГ. Данный факт может быть объяснен проявлением антиоксидантных свойств

ПАБК. Предполагается, что в процессе электрохимической эксфолиации ПАБК, выступая в роли ловушки активных форм кислорода, ингибирует процессы окислительной деструкции, что приводит к сохранению более упорядоченной графеновой структуры.

Электрохимические свойства синтезированного материала исследованы методом циклической вольтамперометрии. На вольтамперограммах модифицированного ОГ (рис. 2) наблюдается две отчетливые пары окислительно-восстановительных пиков, что однозначно свидетельствует о наличии у полученного композита выраженной редокс-активности.

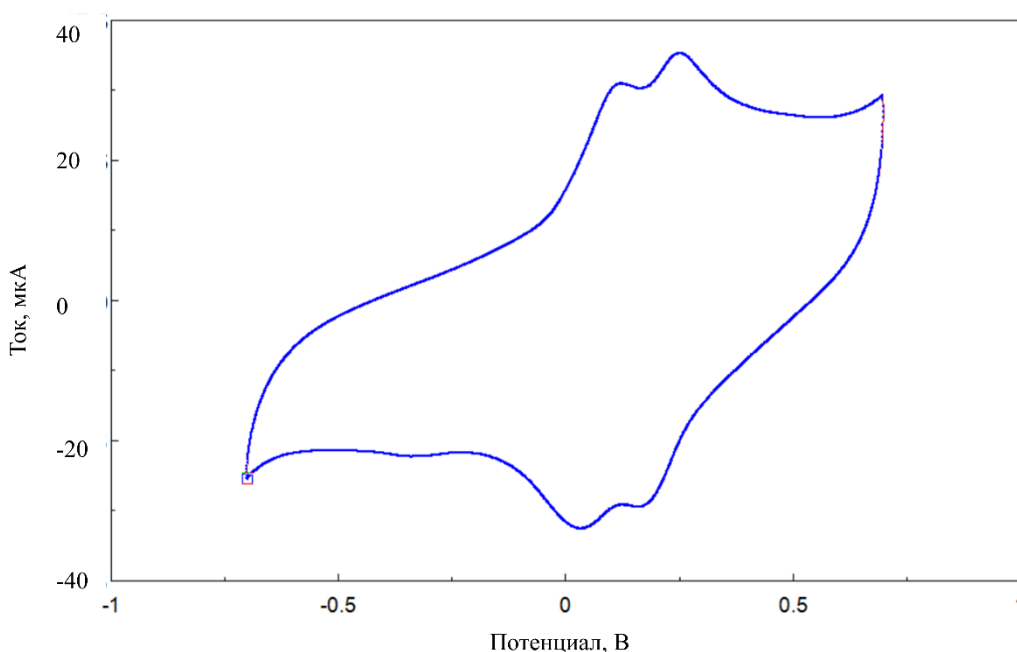


Рис.2. Циклическая вольтамперограмма пленки оксида графена, функционализированного п-аминобензойной кислотой на поверхности стеклоуглеродного электрода в 0,1 М HCl.

Низкое значение разности потенциалов ($\Delta E < 60$ мВ) между анодными и катодными пиками для обеих редокс-пар указывает на высокую обратимость электрохимических процессов и быстрый перенос заряда, что делает функционализированный оксид графена перспективным для использования при создании электрохимических систем.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-14-20013, <https://rscf.ru/project/24-14-20013> и Комитета по науке и инноватике Тульской области.

Список литературы

1. Progress in graphene synthesis and its application: history, challenge and the future outlook for research and industry / K. A. Madurani, S. Suprpto, N. I. Machrita, S. L. Bahar et al. // ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2020, Vol. 9, 093013.
2. Controlling covalent chemistry on graphene oxide / S. Guo, S. Garaj, A. Bianco, C. Ménard-Moyon // Nature Reviews Physics, 2022, Vol. 4, pp. 247-262.
3. Advances in one-step functionalization of graphene oxide during electrochemical graphite exfoliation / I. Ali, P. V. Oskin, T. P. Dyachkova, G. Imanova et al. // Journal of Materials Science, 2025, Vol. 60, pp. 13156-13190.
4. A novel approach to single-step graphene oxide functionalization for application in selective amperometric chemosensors / P. Oskin, A. Kovaleva, A. Mashkovich, V. Fedina et al. // Microchemical Journal, 2025, Vol. 215.

ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION OF GRAPHITE: A PROMISING APPROACH TO OBTAINING FUNCTIONALIZED GRAPHENE OXIDE FOR USE IN ELECTROCHEMISTRY

ABSTRACT

Anodic electrochemical exfoliation of graphite in the presence of p-aminobenzoic acid allows one-step synthesis of functionalized graphene oxide. IR and RAMAN spectroscopy methods confirmed covalent modification. A high redox activity of the material and reversibility of electrochemical processes ($\Delta E_p < 60$ mV) have been established. The obtained material is promising for electrochemical sensors and enzyme immobilization.

Keywords: electrochemical exfoliation of graphite; p-aminobenzoic acid; functionalized graphene oxide.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ БЕНЗОЛА

Титов Евгений Юрьевич*

к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
Россия, г. Н. Новгород

Самойлов Владимир Маркович

д.т.н., профессор, г.н.с.,
АО Научно-исследовательский
институт конструкционных
материалов на основе графита
«НИИГрафит» им. С.Е. Вяткина,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: e.titov@nntu.ru

Evgeniy Titov *

PhD, Associate Professor,
NNSTU n.a. R.E. Alekseev,
Nizhny Novgorod, Russia

Vladimir Samoilov

DSc(Eng), Professor, Chief Researcher,
JSC Scientific Research Institute of Structural
Materials Based on Graphite
«NIIGrafit» named after. S.E. Vyatkina,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: e.titov@nntu.ru

АННОТАЦИЯ

Представлен механизм образования углеродных частиц в процессе плазмохимического пиролиза бензола в жидкой фазе. Показано, что с увеличением времени реакции растет конверсия и выход углеродных структур, сопровождаемые изменением состава смолообразных продуктов. Снижение содержания нафталина и рост бифенила указывают на конкуренцию механизмов РАС и НАСА при накоплении продуктов пиролиза. Установлено, что направление РАС приводит к формированию турбостратического технического углерода, тогда как НАСА способствует образованию более упорядоченных ароматических доменов.

Ключевые слова: плазмохимический пиролиз; бензол; технический углерод; полициклические ароматические углеводороды.

Технический углерод широко применяется в химической промышленности. Традиционные методы (канальный и печной процессы) получения сажи основаны на термоллизе углеводородов при высоких температурах, что сопровождается значительным энергопотреблением и ограниченной возможностью регулирования свойств продукта.

Химия карбонизации отличается высокой сложностью, поскольку процесс включает множество параллельно протекающих реакций. Классические исследования [1,2] показывают, что ключевым условием карбонизации является образование крупных конденсированных ароматических молекул. Эти структуры обладают размерами и формами, благоприятными для ассоциации и упорядочения с образованием нематической жидкокристаллической фазы. Развитие мезофазы зависит как от химической структуры компонентов, так и от их концентрации.

В настоящей работе исследуется плазмохимический (NTP) пиролиз [3] бензола при действии электрических разрядов в жидкой фазе с целью выявления механизма формирования и характеристик технического углерода. Определяется зависимость конверсии бензола, выход углерода и состав газовой и смолистой фаз от длительности плазмохимического пиролиза.

При напряжении 700 В и продолжительности процесса 45 мин конверсия бензола составляет 5,23 мас. %, доля углеродных структур 30,45 мас. %, выход углеродных структур 1,56 мас. %. Газовая фаза содержит водород (73,86 мол. %), ацетилен (21,88 мол. %), а также углеводороды C1-C6. При увеличении времени пиролиза до 225 мин конверсия возросла до 24,2 мас. %, выход углеродных структур до 9,67 мас. %, доля углеродных структур до 46,11 мас. %. Газовый состав изменяется незначительно: водород (72,1 мол. %), ацетилен (24,88 мол. %), остальное C1-C6. Выделенные смолообразные продукты из кубового остатка непрореагировавшего бензола проанализированы методом ГХ-МС (табл. 1). Изменение состава полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в смоле отражает этапы их эволюции до образования углеродных частиц.

Таблица 1. Состав смолообразных продуктов в кубовом остатке плазмохимического пиролиза.

Время процесса, мин	45	225
Стирол	10,3	-
Фенилацетилен	-	2,7
Нафталин	37,03	25,97
Бифенил	26,29	39,83
Бифенилен	18,95	17,35
Дифенилацетилен	2,69	3,25
Фенантрен	3,57	6,43
Пирен	1,26	4,47

Частично образование ПАУ происходит через присоединение фенильных радикалов и циклизации (Phenyl Addition – Cyclization (PAC)). По направлению PAC формируется структуры с «мостиками» между ароматическими ядрами (бифенил, бифенелен и другие) и не требуется присоединения ацетилена (рис. 1). Такие структуры сохраняют вращательную свободу вокруг σ -связи или дают неполное слияние колец. Получаются «сшивки» или «мостики» между ароматическими доменами. Сшивание ароматических ядер без полного слияния колец формирует разветвлённую структуру, препятствующую графитизации. При PAC формируются полиароматические блоки, соединённые случайно ориентированными мостиковыми связями, что нарушает параллельность слоёв в процессе карбонизации и приводит к турбостратической (неупорядоченной) структуре технического углерода.

NTP-пиролиз бензола сопровождается образованием H_2 и ацетилена. Высокая концентрация ацетилена в реакционной среде активизирует рост ароматических кластеров через механизм отщепления водорода и присоединения ацетилена (Hydrogen Abstraction – C_2H_2 Addition (HACA)). Ацетилен ускоряет образование таких компонентов как стирола, фенилацетилена, и повышает выход ПАУ, подтверждая ведущую роль HACA в укрупнении ароматических струк-

тур. При многократном повторении механизма НАСА строятся всё более крупные плоские полициклические ароматические углеводороды. Эти ПАУ ближе по структуре к графитовым слоям, чем продукты РАС.

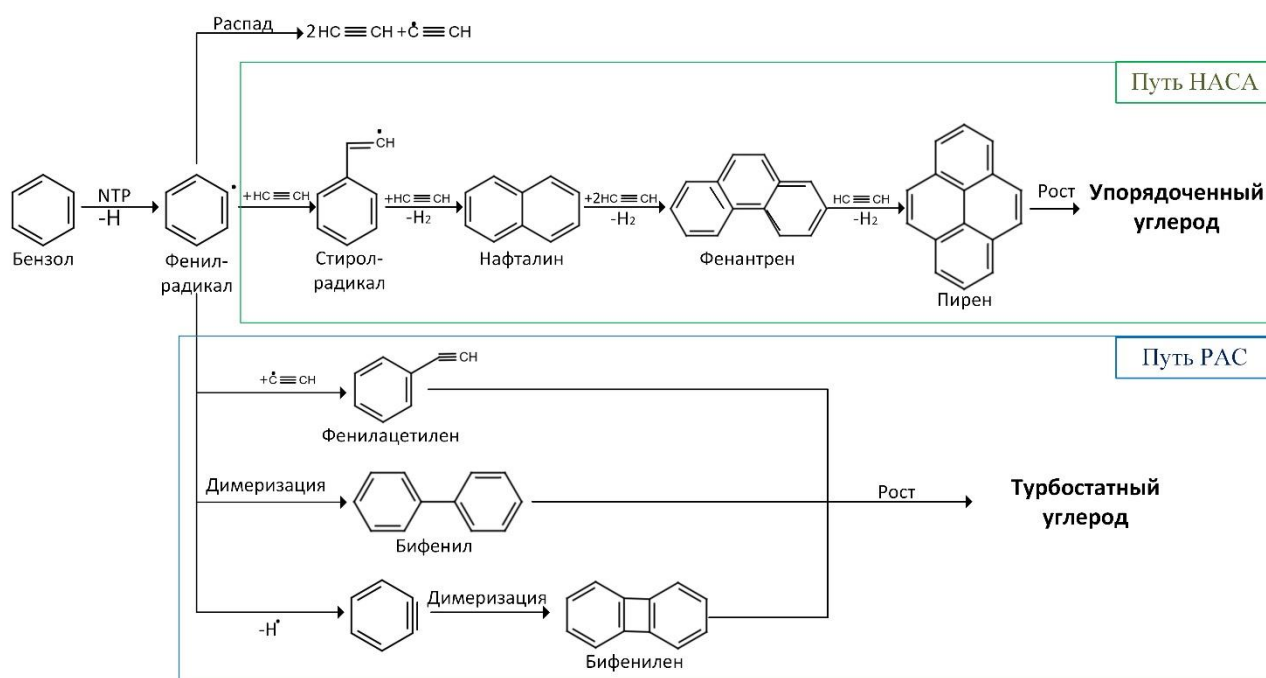


Рис.1. Схема образования технического углерода при NTP пиролизе бензола.

При плазмохимическом пиролизе бензола направления РАС и НАСА протекают параллельно, но с увеличением времени процесса содержание нафталина снижается, а бифенила растет, что позволяет при увеличении времени процесса получить больший выход углерода турбостратического характера.

Результаты плазмохимического пиролиза бензола показывают, что формирование характеристик технического углерода определяется конкуренцией двух механизмов: РАС, генерирующего структуры с дефектными мостиками и четырёхчленными циклами, и НАСА, способствующего росту упорядоченных полициклических ароматических систем. Анализ газовой и смолистой фаз позволил проследить эволюцию ПАУ от бензола до пирена. Сопоставление полученных данных показывает, что увеличение времени процесса усиливает вклад РАС, обеспечивая рост выхода углерода турбостратического характера, тогда как продукты НАСА ближе по структуре к графитовым слоям.

Список литературы

1. Chemistry and physics of carbon. Vol. 22 / H. Marsh, P. L. Walker, Jr. New York: Marcel Dekker, 1979. 229 p.
2. Chemistry of carbonization / I. C. Lewis // Carbon, 1982, Vol. 20, no. 6, pp. 519-529.
3. Non-thermal plasma pyrolysis of fuel oil in the liquid phase / E. Y. Titov, I. V. Bodrikov, A. L. Vasiliev, Y. A. Kurskii et al. // Fuel, 2019, Vol. 235, pp. 95-103.

MECHANISM OF FORMATION OF TECHNICAL CARBON IN PLASMA-CHEMICAL PYROLYSIS OF BENZENE

ABSTRACT

The mechanism of formation of carbon particles from PAHs in the process of NTP pyrolysis of benzene in the liquid phase is presented. A decrease in the naphthalene content and an increase in biphenyl indicate competition between the PAC and HACA mechanisms during the accumulation of pyrolysis products. It is established that the PAC direction leads to the formation of turbostratic technical carbon, while HACA promotes the formation of more ordered aromatic domains.

Keywords: plasma-chemical pyrolysis; benzene; carbon black; polycyclic aromatic hydrocarbons.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА НА КВАРЦЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ ИЗ ЦИКЛО[N]УГЛЕРОДА

Васильев Сергей Александрович

в.н.с.,

НГУ,

Россия, г. Новосибирск

Ездин Борис Семёнович

к.ф.-м.н., в.н.с.,

НГУ,

Россия, г. Новосибирск

Пахаруков Юрий Вавилович

д.ф.-м.н, профессор,

ТюмГУ,

Россия, г. Тюмень

ТИУ,

Россия, г. Тюмень

Сафаргалиев Руслан Фаридович

к.ф.-м.н. старший преподаватель,

ТюмГУ,

Россия, г. Тюмень

ТИУ,

Россия, г. Тюмень

Шабиев Фарид Канафеевич*

к.ф.-м.н, доцент

ТюмГУ,

Россия, г. Тюмень

ТИУ,

Россия, г. Тюмень

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: faridshab@mail.ru

Sergey Vasilyev

Leading Researcher,

NSU,

Novosibirsk, Russia

Boris Ezdin

PhD, Leading Researcher,

NSU,

Novosibirsk, Russia

Yuriy Pacharukov

DSc(Phys.–Math.), Professor,

University of Tumen,

Tumen, Russia

Tumen Industrial University,

Tumen, Russia

Ruslan Safargaliev

PhD, Senior Lecturer,

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

*Corresponding (participant) author:

E-mail: faridshab@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Предложен новый способ получения однослойного графена с использованием цикло[n]углерода. Синтез графена осуществляется при нагревании цикло[n]углерода в вакууме на кварцевой подложке. Показано, что синтез возможен при температуре 900°C.

Ключевые слова: цикло[n]углерод; графен.

Цикло[n]углерод — это молекула, состоящая исключительно из атомов углерода, образующих кольцевую структуру. Атомы углерода в кольце связаны попеременно одинарными и тройными связями (полииновые) или только двой-

ными связями (кумулерновые). Наиболее вероятная и подтвержденная структура для стабильных молекул — полииновая. [1]. Первое экспериментальное получение цикло[18]углерода (C_{18}) было осуществлено в 1989 году органического прекурсора путем лазерного нагрева [2]. Прекурсор был синтезирован многостадийными химическими реакциями и содержал готовую полиеновую структуру C_{18} с тремя концевыми группами антрацена. Импульсный лазерный нагрев удалил концевые антраценовые группы, сформировав углеродное кольцо C_{18} . В работе [3] было осуществлено прямое наблюдение структуры цикло[18]углерода с использованием атомно-силовой микроскопии высокого разрешения наконечником из молекулы CO. Однако, подобные структуры получают только на уровне нескольких молекул. Макромасштабный синтез цикло[n]углерод был осуществлен лишь 2024 году путем пиролиза ацетилен в химическом реакторе сжатия [3]. Циклоуглероды рассматриваются как потенциальные «строительные блоки» для синтеза других аллотропных форм углерода (например, графена, нанотрубок, фуллеренов) и новых двумерных материалов.

В данном исследовании показана возможность получения из молекул цикло[n]углерод однослойного графена.

Цикло[n]углерод был получен по методике, приведенной в работе [3] при пиролизе ацетилен в атмосфере аргона с использованием химического реактора сжатия.

Для синтеза однослойного графена из цикло[n]углерода, его наносили на кварцевую подложку, далее помещали в вакуумную печь и нагревали систему до 900°C . После чего выдерживали систему 30 мин. Далее подложка извлекалась и подвергалась анализу с использованием трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) высокого разрешения с использованием электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью 0.14 нм.

На рис. 1 а приведено ТЭМ изображение углеродного материала, нанесенного на подложку. Можно видеть наличие углеродных колец C_9 , C_{10} , C_{16} , C_{18} и C_{21} . (рис. 1а вставки). После термической обработки можно наблюдать образо-

вание графенового слоя (рис.1b область 1). Однако, на поверхности графена наблюдается наличие аморфного углерода (рис. 1b область 2).

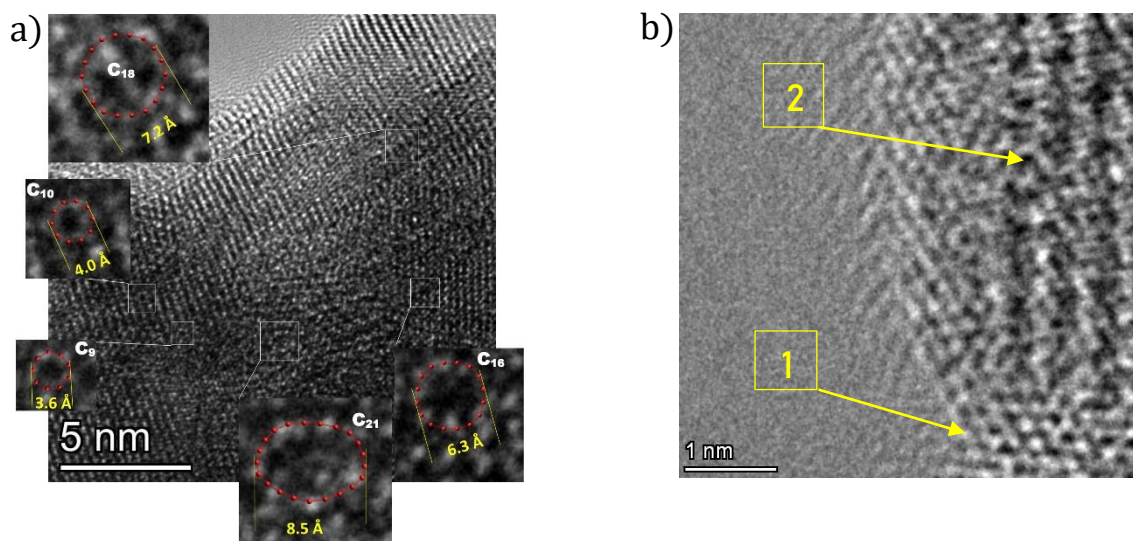


Рис.1. ТЭМ изображение углеродного материала на кварцевой подложке до а) и после б) термической обработки на протяжении 30 мин в вакуумной печи при температуре 900°C.

Большое содержание аморфной фазы можно связать либо с большим количеством изначального материала, содержащего цикло[n]углерод, либо с малым временем обработки. Ответ на данный вопрос лежит в плоскости теоретического исследования процессов перехода углерода в разные аллотропные модификации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-71-00047.

Список литературы

1. Cyclo [n] carbons and catenanes from different perspectives: disentangling the molecular thread / S. Kozáková, A. Nissrin, I.Černušák // Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, Vol. 25, pp. 29386-29403.

2. All-carbon molecules: evidence for the generation of cyclo[18]carbon from a stable organic precursor / F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten et al. // Science, 1989, Vol. 245, pp. 1088-1090.

3. Evidence for the cumulene cyclo [n] carbon formation in a compression reactor during the pyrolysis of acetylene in neon atmosphere / S. Vasiljev et al. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2025, Vol. 33, pp. 684-692.

SYNTHESIS OF GRAPHENE ON A QUARTZ SUBSTRATE FROM CYCLO[N]CARBON

ABSTRACT

A new method for synthesizing single-layer graphene using cyclo[n]carbon is proposed. The synthesis of graphene is carried out by heating cyclo[n]carbon in a vacuum on a quartz substrate. It is shown that the synthesis is possible at a temperature of 900°C.

Keywords: cyclo[n]carbon; graphene.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ МАСЕЛ С ПОСТКАРБОНИЗАЦИЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕССЕРНИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР

Широков Дмитрий Алексеевич*

аспирант, ассистент,
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
Россия, г. Н. Новгород

Титов Евгений Юрьевич

к.т.н., доцент,
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
Россия, г. Н. Новгород

Кознов Петр Алексеевич

магистрант, инженер,
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
Россия, г. Н. Новгород

Гончарова Наталья Николаевна

руководитель направления,
Проектный офис по новым материалам
и технологиям,
Частное учреждение «Наука и инновации»,
Россия, г. Москва,

Самойлов Владимир Маркович

г.н.с.,
АО Научно-исследовательский институт
конструкционных материалов на основе
графита «НИИГрафит» им. С.Е. Вяткина,
Россия, г. Москва

Бодриков Иван Васильевич

д.х.н., профессор,
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
Россия, г. Н. Новгород

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: dima.shirokov.99@mail.ru

Dmitrii Shirokov *

PhD Student, Assistant,
Nizhny Novgorod State Technical University
n.a. R.E. Alekseev,
Nizhny Novgorod, Russia

Evgeniy Titov

PhD, Associate Professor,
Nizhny Novgorod State Technical University
n.a. R.E. Alekseev,
Nizhny Novgorod, Russia

Petr Koznov

Master's Student, Engineer,
Nizhny Novgorod State Technical University
n.a. R.E. Alekseev,
Nizhny Novgorod, Russia

Natalia Goncharova

Head of the Project,
Office for New Materials and Technologies,
Private Institution for the scientific development
of the nuclear industry
«Science and Innovation»,
Moscow, Russia

Vladimir Samoilov

Chief Researcher,
JSC Scientific Research Institute of Structural
Materials Based on Graphite
"NIIGrafit" named after. S.E. Vyatkina,
Moscow, Russia

Ivan Bodrikov

DSc(Chem), Professor,
Nizhny Novgorod State Technical University
n.a. R.E. Alekseev,
Nizhny Novgorod, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: dima.shirokov.99@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Исследована эффективность плазмохимического пиролиза каменноугольных масел марки В и Д для получения углеродных материалов и нефтехимического сырья: водорода, ацетилена, этилена. Плазмохимический пиролиз масла

марки В протекает с низкими энергозатратами (5,5 кВтч/кг сырья) и высокой долей образования твердых продуктов (67,6 мас. %). Карбонизация углеродных структур после плазмохимического пиролиза каменноугольных смол В и Д приводит к значительному снижению содержания серы до значений менее 0,01 %.

Ключевые слова: углеродные материалы; плазмохимический пиролиз; полиароматические углеводороды; каменноугольное сырье; высокосернистое сырье.

Каменноугольные масла и смолы являются продуктами высокотемпературной переработки угля [1]. Значительное преимущество каменноугольных масел заключается в высоком содержании полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), что предопределяет их потенциал для синтеза углеродных материалов с заданными функциональными свойствами при низкой себестоимости исходного сырья.

Однако термическая переработка сернистого сырья осложнена с переходом большей части серы в кокс, что не позволяет в дальнейшем их использование для металлургических процессов.

Низкотемпературный плазмохимический (NTP) пиролиз имеет значительные преимущества для переработки ароматического сырья по сравнению с термическими методами. Основным преимуществом NTP-пиролиза является инициирование реакций электрическими разрядами с разрывом наиболее слабых связей, что приводит к частичному разложению сераорганических веществ и снижению содержания серы в синтезируемых углеродных материалах [2].

В настоящей работе исследовалась эффективность NTP-пиролиза каменноугольных масел для получения низкосернистых углеродных материалов и нефтехимического сырья (водород, ацетилен и этилен).

В качестве сырья использовались каменноугольные масла марки В (плотность при 20°C - 1061 кг/см³, содержание серы – 0,4 мас. %) и Д (плотность при 20°C - 1113 кг/см³, содержание серы – 0,6 мас. %) производства АО «Алтай-

Кокс». Масло каменноугольное среднее марки В (поглотительное) содержит до 18% нафталина и 4% фенолов.

Процесс NTP-пиролиза масел проводился при напряжении 700В на установке, включающей плазмохимический реактор, систему генерации электрических разрядов, блок фильтрации углеродных материалов и систему отбора газообразных продуктов [3]. Масса загрузки сырья 300 г, время процесса 80 минут. Кубовый остаток процесса плазмохимического пиролиза каменноугольной смолы промывался ацетоном с дальнейшей фильтрацией и выделением углеродных структур. Углеродные структуры (УС) карбонизировали в муфельной печи при температуре 900°C в инертной атмосфере. Определение содержания С, Н, S, N, О в углеродных структурах проводилось на элементном анализаторе ЕМА 502. В табл. 1 представлены результаты NTP-пиролиза каменноугольных масел.

Таблица 1. Характеристики NTP-пиролиза.

Сырье	Масло В	Масло Д
Конверсия, мас. %	19,5	9,0
Конверсия, г/ч	43,7	20,1
Доля газа, мас. %	32,4	36,0
Доля УС, мас. %	67,6	64,0
Выход УС, мас. %	13,2	5,8
Соотношение С/Н в УС	46,1	44,9
Энергопотребление, кВтч/кг сырья	5,5	6,3
Поток газа, мл/мин	434,7	183,2

Характеристики кубовых остатков приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики кубовых остатков после NTP-пиролиза.

Сырье	Масло каменно-угольное В	Масло каменно-угольное Д
Характеристики		
Масса образовавшегося газа, г	18,9	9,7
Исходное содержание серы в сырье, %	0,4	0,6
Содержание серы в кубовых остатках, мас. %	0,3	0,6
Содержание серы в УС, мас. %	0,0	0,4
Содержание серы в УС после карбонизации, мас. %	0,0	0
Содержание УС в кубе после пиролиза, мас. %	13,9	6,4
Энергозатраты на 1 кг УС, кВтч	8,1	9,8

Наименьшие энергозатраты на переработку 1 кг сырья и на получение 1 кг твердых продуктов наблюдались при пиролизе масла марки В и составили 5,5 и 8,1 кВтч соответственно. Содержание серы в кубовых остатках пиролиза по сравнению с сырьем снижается на 8,0-8,5 %. Основными газообразными продуктами НТР-пиролиза масел В и Д являются водород 59,8 и 51,8 мол. %, ацетилен 28,6 и 37,1 мол. % и метан 6,8 и 7,2 мол. % соответственно.

В табл. 3 представлены результаты анализа CHNS-О углеродных структур после НТР-пиролиза каменноугольных масел и дальнейшей карбонизации. Содержание серы в УС для масла В снизилось с 0,4 до 0,0 %, а для масла Д с 0,6 до 0,4 %. Элементный анализ углеродных структур после карбонизации показывает увеличение содержания углерода и снижение содержания серы.

Таблица 3. Результаты элементного анализа углеродных структур.

Элементы \ Сырье	Масло каменноугольное марки В		Масло каменноугольное марки Д	
	УС после НТР-пиролиза	УС после карбонизации	УС после НТР-пиролиза	УС после карбонизации
С [%]	96,0	98,0	93,9	97,8
Н [%]	2,1	0,3	2,1	0,3
Н [%]	1,6	1,4	2,0	1,6
S [%]	0,0	0,0	0,4	0,0
О [%]	0,3	0,3	1,6	0,3
Сумма	100	100	100	100

Результаты исследования показывают высокую эффективность НТР-пиролиза каменноугольных масел с последующей термической обработкой для получения бессернистых углеродных материалов и нефтехимического сырья (водорода, ацетилена, этилена). НТР-пиролиз масла марки В характеризуется высокой конверсией при низких энергозатратах. Основным достижением является полное удаление серы из образующихся углеродных структур в результате комбинации НТР-пиролиза и последующей карбонизации при 900°C, что значительно расширяет области применения углеродного материала.

Список литературы

1. Study of properties of tar obtained from underground coal gasification trials / M. Wiatowski, K. Kapusta, R. Muzyka // *Fuel*, 2018, Vol. 228, pp. 206-214.
2. Fragmentation of thiophene and 3-methyl-2-thiophenecarboxaldehyde by direct liquid phase low-voltage discharges / I.V. Bodrikov, A.M. Kut'in, E.Y. Titov, D.Y. Titov et al. // *Plasma Processes and Polymers*, 2018, Vol. 15, e1800094.
3. Синтез пористых углеродных структур путем термообработки твердых продуктов плазмохимического пиролиза углеводородов и тяжелых нефтепродуктов / Н. Н. Гончарова, Б. С. Клеусов, В. М. Самойлов, Е. А. Данилов и др. // *Перспективные материалы*. – 2024. – № 8. – С. 72-83.

PLASMA-CHEMICAL PYROLYSIS OF COAL TAR OILS WITH POST-CARBONIZATION FOR OBTAINING SULFAR-FREE CARBON STRUCTURES

ABSTRACT

The effectiveness of plasma-chemical pyrolysis of coal tar oils (grades B and D) for producing carbon materials and petrochemical feedstock (hydrogen, acetylene, ethylene) has been studied. Plasma-chemical pyrolysis of grade B oil proceeds with low energy consumption (5,5 kWh/kg of feedstock) and a high yield of solid products (67,6 wt. %). Carbonization of the carbon structures obtained after plasma-chemical pyrolysis of coal tar oil B and D leads to a significant reduction in sulfur content to values below 0,01 %.

Keywords: carbon materials; plasma-chemical pyrolysis; polycyclic aromatic hydrocarbons; coal-derived feedstock; high-sulfur feedstock.

ФАКТОРЫ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРУ ПЕКОВОГО КОКСА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Бейлина Наталья Юрьевна*

*д.т.н., профессор,
РТУ МИРЭА,
Россия, г. Москва*

Озеренко Алексей Анатольевич

*к.ф.-м.н., ведущий эксперт,
НИТУ «МИСИС»,
Россия, г. Москва*

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

Natalia Beilina*

*DSc(Eng.), Professor,
RTU MIREA,
Moscow, Russia*

Alexey Ozerenko

*PhD, Leading Expert,
NUST MISIS,
Moscow, Russia*

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

АННОТАЦИЯ

Обобщены результаты исследования коксов различной структуры и свойств, полученных при переработке каменноугольной смолы. Выявлены факторы воздействия на смолу в процессе ее подготовки и термической обработки, которые влияют на размер и распределение структурных составляющих кокса, определяющих его микроструктуру и спектральные характеристики.

Ключевые слова: углеродные материалы; смола каменноугольная; пековый кокс; микроструктура; пиролиз.

Искусственные углеродные материалы, такие как искусственный графит, графитированные электроды, аноды и катоды электролизных производств, электрошетки, получают в промышленности из коксо-пековых композиций, включающих в качестве углеродного наполнителя специальный малосернистый кокс и природный графит, антрацит, а также различные добавки, направленно влияющие на структуру и свойства готового углеродного материала. В зависимости от требований к плотности, прочности, тепло- и электропроводности углеродных материалов необходимо в производстве применять в качестве наполнителей коксы различной структуры.

В России в настоящее время для получения графитированных электродов применяют преимущественно нефтяные прокаленные игольчатые коксы, в ос-

новном зарубежных производителей. Для получения анодных материалов для электролизных производств часто используют графитированные электроды, или обожженные аноды из нефтяного кокса рядового качества. Для производства высокопрочных и плотных графитов сегодня используют коксы изотропной структуры, получаемые из каменноугольного пека. При этом получившее широкое распространение применение при коксовании угля нефтяной спекающей добавки привело к увеличению в каменноугольной смоле и пеке на ее основе содержания серы и снижению качества смолы.

Целью нашей работы является демонстрация возможности получения из рядовой каменноугольной смолы коксов различной структуры с помощью воздействия на исходное сырье различными методами, изменяющими состав и свойства смолы и получаемых из нее коксов.

Смола, получаемая в процессе коксования каменного угля, представляет собой полидисперсную систему и содержит в своем составе углеводороды, преимущественно ароматического ряда, конденсированные «полиядерные» соединения, содержащие 3-5 ароматических колец, гетероатомные соединения. Из смолы при дистилляции по температурам кипения выделяют нафталин и его гомологи, антраценовые и поглотительную фракции, и некоторые серо- и азот-содержащие компоненты. До настоящего времени полностью состав смолы не идентифицирован из-за большого количества соединений (около 2500). Поэтому в исследовательской практике и при техническом анализе используют показатели растворимости (нерастворимости) в ароматических и других растворителях. Например, определяют содержание в смоле компонентов, нерастворимых в хинолине – α_1 -фракцию, нерастворимых в толуоле – α -фракцию. Именно эти компоненты играют существенную роль в образовании структурных составляющих различного размера. Присутствие большой концентрации этих компонентов в пеке (40-58 % масс.) способствует образованию при температурах 480-540 °С коротко-струйчатых взаимно неориентированных компонентов кокса с размерами 1-15 мкм, что характерно для изотропного кокса. Если концентрация нерастворимых в толуоле компонентов составляет 24-32 %, то обра-

зующийся кокс состоит в основном из коротко-струйчатых взаимно неориентированных структурных составляющих с размерами 15-70 мкм. При низкой концентрации α_1 и α -фракций или их полном отсутствии в смоле из нее при коксовании образуются взаимно ориентированные структурные составляющие с размерами более 70 и до 600 мкм от мелко- до крупно-игольчатых.

Для направленного регулирования состава и свойств смолы нами предлагаются физико-химический и химический способы воздействия на исходную смолу, позволяющие снижать содержание серы в исходной смоле и подготавливать ее для получения кокса определенной структуры и свойств [1-3].

Проводя обработку смол в аппарате вихревого слоя (АВС) с ферромагнитными элементами за 6 мин при 50 °С удастся снизить в смоле содержание серы от исходного на 30 до 50 %. Содержание α -фракции для низкоплотной смолы снижается на 60 отн. %, для более плотных смол – незначительно повышается. В фракционном составе при дистилляции вплоть до 270 °С различий для исходной и обработанной смолы не наблюдается. Кокс из такой смолы получается рядовой, с преимущественным содержанием структурных составляющих с размерами 15-70 мкм, пригодный для производства анодных материалов и графитированных электродов мелких сечений. Недостатком метода является невозможность регулировать концентрацию α -фракции.

Гидрирование смолы под давлением в присутствии 0,05 % наноструктурного катализатора, получаемого *in situ* из парамолибдата аммония, позволяет не только снизить на 25-50 % отн. содержание серы в смоле, снизить ее плотность, но и снизить в сырье коксования с температурой кипения выше 275 °С содержание α -фракции в 2,5-3 раза. Из гидрированной смолы получается кокс с преимущественным содержанием структурных составляющих с размерами 200-600 мкм, характерными для игольчатого кокса премиального качества.

При необходимости получения из гидрированной смолы рядового или изотропного низкосернистого кокса в состав смолы дозировано вводится определенное количество наноструктурного наполнителя или низкосернистого пекового кокса тонкого помола (фракции крупностью менее 50 мкм), которая пре-

пятствует получению крупных струйчатых структур при температурах образования мезофазы.

Для коксов разных структур, полученных при 900 °С из гидрированной смолы, были сняты КР спектры, которые позволяют наблюдать изменение соотношения, интенсивности и площади пиков в области неупорядоченного и упорядоченного углерода: 1300–1380 см⁻¹ (D) и 1560–1600 см⁻¹ (G) соответственно при росте доли игольчатых структур в составе кокса.

Изложенная концепция подготовки смолы к термической переработке открывает новые возможности получения коксов заданной структуры с низким содержанием серы, малой зольностью для их дальнейшего использования в производстве искусственных углеродных материалов.

Список литературы

1. Совершенствование технологии переработки каменноугольной смолы / Н. Ю. Бейлина, В. В. Заманов, А. А. Кричко, А. А. Озеренко и др. // Кокс и химия. – 2006. – №7. – С. 35-36.
2. Влияние условий переработки углеводородного сырья на структуру и свойства электродного кокса и графита на его основе / Н. Ю. Бейлина, Н. Н. Добрякова, А. А. Озеренко, С. Н. Антонюк и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2025. – Т. 68. – Вып. 6. – С. 106-116.
3. Влияние условий переработки каменноугольной смолы на текстуру и спектральные характеристики электродного кокса / Н. Ю. Бейлина, А. А. Озеренко, А. С. Смирнов, В. О. Фаворов и др. // Сб. тезисов 17-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – Москва: Углеродное общество, 2025. – С. 26-27.

FACTORS AFFECTING THE STRUCTURE OF PITCH COKE IN THE PROCESSING OF COAL TAR

ABSRTACT

The results of the study of cokes of various structures and properties obtained during the processing of coal tar are summarized. The factors affecting the resin during its preparation and heat treatment have been identified, which affect the size and distribution of the structural components of coke, which determine its microstructure and spectral characteristics.

Keywords: carbon materials; coal tar; baking coke; microstructure, pyrolysis.

УСИЛЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОУНТ ПУТЁМ ОДНОСТАДИЙНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Вильданова Алия Рифовна*

аспирант, стажёр-исследователь
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Астанина Полина Николаевна

аспирант
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Гольдт Анастасия Евгеньевна

к.х.н., с.н.с.,
Лаборатория Наноматериалов,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Насибулин Альберт Галийевич

д.т.н., профессор,
заведующий лабораторией
Лаборатория Наноматериалов,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: aliya.vildanova@skoltech.ru

Aliya Vildanova*

PhD Student, Research Intern,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Polina Astanina

PhD Student,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Anastasia Goldt

PhD, Senior Researcher,
Laboratory of Nanomaterials,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Albert Nasibulin

DSc(Eng.), Full Professor,
Head of Laboratory,
Laboratory of Nanomaterials,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

*Corresponding author:
E-mail: aliya.vildanova@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

Разработан модифицированный метод жидкостной экстракции в системе водных полимеров, позволяющий в один этап разделять суспензии однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) по хиральности и типу проводимости. Оптимизация концентраций полимерной матрицы (<5 %) и соотношений ПАВ-полимер, обеспечивает селективное выделение полупроводниковых фракций CoMoCat-ОУНТ (6,5) и (8,4) за один шаг. Ключевая особенность данного подхода – высокая стабильность таких суспензий выше 12 месяцев, а также усиление сигнала фотолюминесценции.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; жидкостная экстракция; фотолюминесценция.

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают уникальными оптическими свойствами в ближнем инфракрасном диапазоне (I–II окна), что делает их перспективными для применения в фотонике, биовизуализации и квантовых технологиях [1]. Однако широкое внедрение ОУНТ существенно ограничено трудностями масштабируемого разделения по хиральности, а также снижением фотолюминесценции (ФЛ), связанным с влиянием внешней среды: кислородное тушение, наличие дефектов, структурная неоднородность и присутствие металлической фракции. Традиционные двухфазные системы жидкостной экстракции основаны на использовании полиэтиленгликоля (ПЭГ) и декстрана [2]. Несмотря на эффективность разделения, такие методы имеют ряд существенных недостатков: высокая стоимость реагентов, использование концентраций выше 30%, что изменяет вязкость среды, многоэтапный процесс разделения, требующий очистки. Всё это делает процесс трудоёмким и время затратным.

В данной работе предложен усовершенствованный метод водно-двухфазной экстракции, заключающийся в использовании спиртосодержащего компонента вместо декстрана. Данный прием позволяет работать в низких концентрациях (до 5 мас.%) и упрощает процесс очистки. Оптимизация состава двухфазной системы сокращает число стадий разделения до 1–2, сохраняя высокую селективность. Такой подход обеспечивает одновременное разделение ОУНТ по проводимости и хиральности в один цикл. Было показано, что в верхней фазе концентрируются преимущественно полупроводниковые нанотрубки (6,5) и (7,3), а в нижней фазе — трубки большего диаметра, например (8,4). Дополнительно, полимерная матрица выступает в качестве защитной оболочки с толщиной $1,5 \pm 0,3$ нм (рис.1в), предотвращая тушение люминесценции, что приводит к увеличению сигнала ФЛ (рис. 1д).

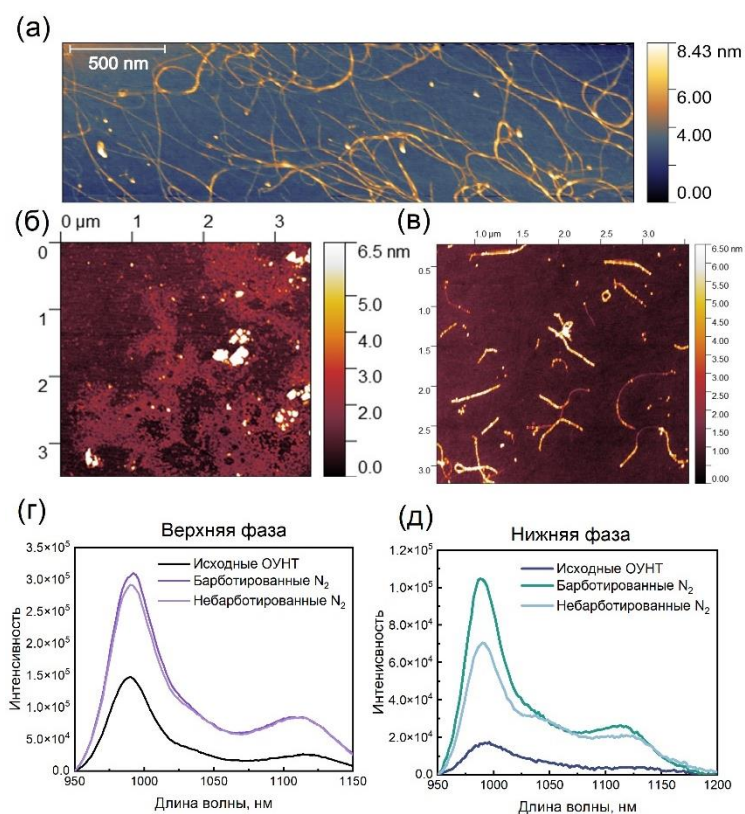


Рис.1. Изображение АСМ индивидуальных ОУНТ: (а) исходные ОУНТ, (б) верхняя фаза, (в) нижняя фаза, (г) ФЛ карты верхней и (д) нижней фазы.

Реализация данного подхода открывает новые перспективы использования ОУНТ в оптоэлектронных устройствах, фотонике и биовизуализации. Метод позволяет значительно упростить процесс разделения ОУНТ, повысить фотолюминесцентные характеристики нанотрубок и обеспечить их селективное обогащение по хиральности и проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №22-13-00436(П).

Список литературы

1. Isolation of the (6,5) single-wall carbon nanotube enantiomers by surfactant-assisted aqueous two-phase extraction / H. Li, C. M. Sims, R. Kang, F. Biedermann, J. A. Fagan, B. S. Flavel // Carbon, 2023, Vol. 204, pp. 475-483

2. Metallic and semiconducting carbon nanotubes separation using an aqueous two-phase separation technique: A review / M. Tang et al. // Nanotechnology, 2016, Vol. 27, no. 33, 332002.

ENHANCEMENT OF PHOTOLUMINESCENCE OF SWNTS BY ONE-STEP SEPARATION IN A SYSTEM OF WATER-SOLUBLE POLYMERS

ABSTRACT

A modified method of liquid extraction in a system of aqueous polymers has been developed, allowing one-stage separation of suspensions of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) by chirality and conductivity type. Optimization of polymer matrix concentrations (<5%) and surfactant-polymer ratios ensures selective isolation of semiconductor fractions of CoMoCat-SWCNTs (6.5) and (8.4) in one step. The key feature of this approach is the high stability of such suspensions for more than 12 months, as well as enhancement of the photoluminescence signal.

Keywords: carbon nanotubes; liquid extraction; photoluminescence.

ГРАФЕН: СПУСТЯ 15 ЛЕТ ПОСЛЕ НОБЕЛЕВСКОЙ ПРЕМИИ. ПРОШЛОЕ, НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

Возняковский Алексей Александрович*

к.х.н., с.н.с.,

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

Подложнюк Никита Денисович

м.н.с.,

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

Калашикова Екатерина Игоревна

м.н.с.,

ФТИ им. А.Ф. Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

Овчинников Евгений Витальевич

д.т.н., профессор,

ГрГУ им. Янки Купалы

Беларусь, 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 Laboratory

Institute for Synthetic Rubber,

Saint-Petersburg, Russia

Sergey Kidalov

DSc(Phys.–Math.), Leading Researcher,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

Nikita Podlozhnyuk

Junior Researcher,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

Ekaterina Kalashnikova

Junior Researcher,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

Evgenii Ovchinnikov

DSc(Eng.), Professor,

Yanka Kupala State University of Grodno,

Grodno, Belarus

*Corresponding (participant) author:

E-mail: alexey_inform@mail.rul

АННОТАЦИЯ

Представлен обзор развития исследований класса графеновых наноструктур с момента присуждения Нобелевской премии К. Гейму и Н. Новоселову в 2010 году по настоящий момент. Представлена история развития номенклатуры графеновых наноструктур, методик их синтеза, методов характеризации, а также областей применения. Обобщены основные достоинства и недостатки графеновых наноструктур, а также текущие вызовы для ученых и промышленности.

Ключевые слова: графен; графеновые наноструктуры; оксид графена; восстановленный оксид графена; малослойный графен; СВС.

С момента присуждения К. Гейму и Н. Новоселову в 2010 году Нобелевской премии за «передовые опыты с двумерным материалом — графеном» ученые по всему миру активно включились в исследования данного материала.

Исследователи преследовали понятную мотивацию. За счет рекордных характеристик графена, данный материал мог перевернуть многие отрасли промышленности: от микроэлектроники до сорбционных материалов и медицины.

Однако, довольно быстро выяснилось, что синтез «истинного» — однослойного графена даже в лабораторных масштабах является крайне сложной задачей. В поисках решения данной проблемы исследователи синтезировали целый класс т.н. графеновых наноструктур (ГНС) — материалов, состоящих из нескольких слоев графена. Основные методы синтеза ГНС представлены на рис. 1.

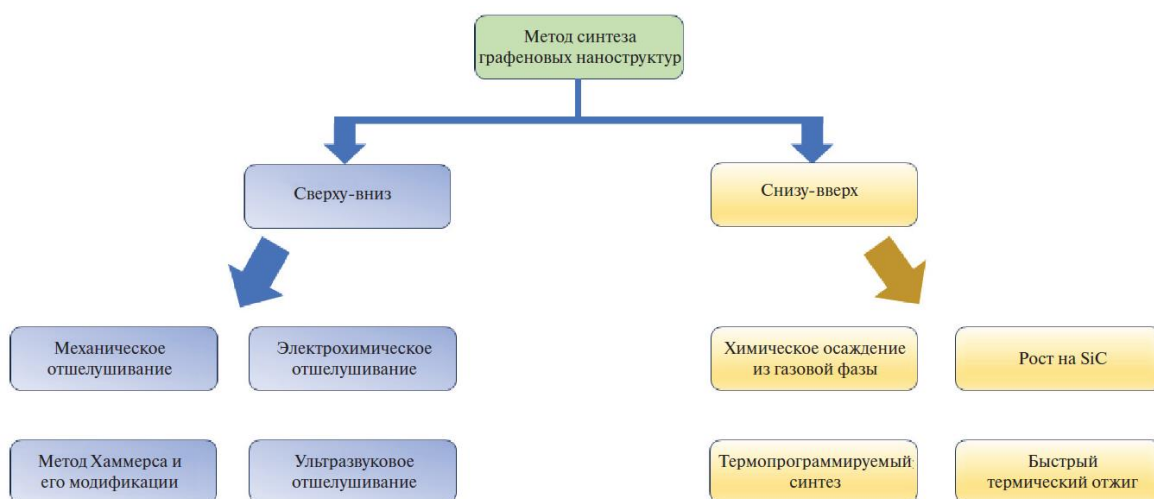


Рис. 1. Основные методы синтеза ГНС [1].

Все методы синтеза можно поделить на 2 основные группы: «сверху-вниз» и «снизу-вверх». При синтезе по методу «сверху-вниз» ГНС выделяют из материала, уже содержащего ГНС в той или иной форме (в первую очередь из графита). Данный подход является высокопроизводительным (килограммы), но не позволяет получать ГНС высокого качества. При синтезе по методу «сверху-вниз» ГНС формируются из углеродсодержащего материала (например, пропан). Данный подход является низкопроизводительным, но позволяет получать ГНС высокого качества.

В результате, несмотря на широкий выбор методик, на данный момент не существует технологии позволяющей синтезировать большие объемы ГНС высокого качества с приемлемой себестоимостью, что приводит к необходимости поиска новых подходов. Например, синтез ГНС в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) [ISO/TS 80004-13:2015].

Долгое время даже среди ученых не было единого мнения о классификации ГНС, что порождало не только споры, но и приводило к невоспроизводимости результатов. Данная проблема была решена лишь в 2015 году с принятием первого стандарта ISO [2]. Согласно данному стандарту, в качестве ключевого параметра отнесения к ГНС был выбран количество слоев графена в материале – не более 10. Также данный стандарт в качестве основных параметров ГНС выделяет элементный состав материала (в первую очередь соотношение углерода и кислорода), а также линейные размеры частиц (см. рис. 2).

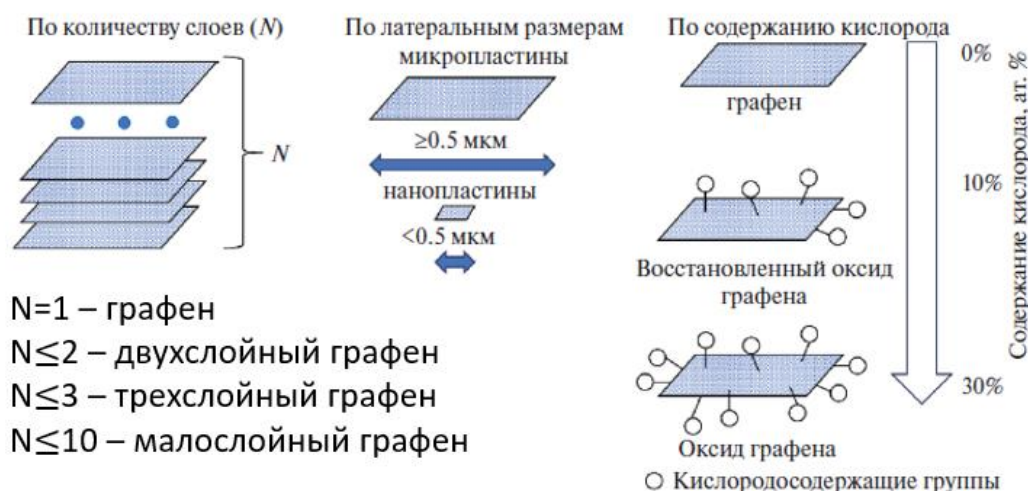


Рис.2. Классификация ГНС по стандарту ISO [1].

Также данный стандарт и его последующие версии также регламентируют и методы определения того или иного параметра ГНС. Например, для определения количества слоев в ГНС можно использовать как метод электронной микроскопии, так и спектроскопию комбинационного рассеяния или же рентгенофазовый анализ. Следует отметить 2 важных момента:

1) Выбор методики зависит от типа ГНС. Например, для графена полученного CVD методом рекомендуется использовать спектроскопию комбинацион-

ного рассеяния, в то время как для исследования ГНС в виде порошка лучше использовать рентгенофазовый анализ.

2) Исходя из стандарта ISO для отнесения материала к конкретному ГНС необходимо применить комплекс методик для определения 3 основных параметров: количество слоев, химический состав и линейные размеры частиц. Также рекомендуется определить состав поверхностных групп материала, а также его дефектность.

Результаты испытаний эффективности ГНС являются довольно противоречивыми. С одной стороны, ГНС, как сами по себе, так и в виде компонента, действительно могут показывать высокую эффективность в различных отраслях: от микроэлектроники до композитов [3, 4]. С другой стороны, экспериментально полученные результаты оказались значительно ниже теоретических ожиданий. Причиной этому является тот факт, что реальные ГНС имеют кардинально другие свойства чем у идеального однослойного графена за счет наличия нескольких слоев, дефектов структуры, склонности к агрегации и т.д.

В результате за 15 лет ожидаемого прорыва в области ГНС так и не случилось, что привело к постепенному переходу тренда на т.н. графеноподобные материалы такие как Mo_2S . Следует отметить, что и тренд ГНС произошел после разочарования как ученых, так и промышленности в других перспективных углеродных наноматериалах: фуллеренах и наноалмазах.

Однако, если принять факт, что ГНС, как и любой другой класс наноматериалов, априори не могут являться «волшебным порошком», но имеют определенный потенциал, то после решения ряда технологических задач они могут найти свою нишу как это произошло с другим углеродным наноматериалом – углеродными нанотрубками.

Работа выполнена при поддержке грантов БРФФИ № T23РНФМ и РНФ 24-49-10014.

Список литературы

1. Получение малослойного графена в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из биополимеров: синтез, свойства, применение (обзор) / А. П. Возняковский, А. А. Возняковский, С. В. Кидалов // Журнал неорганической химии. – 2024. – Т. 69. – № 3. – С. 327-224.
2. 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. V. Kidalov // Nanomaterials, 2022, Vol. 12, no.4, 657.
3. Получение защитных покрытий на основе частиц малослойного графена методом химической сшивки / А. А. Возняковский, А. П. Возняковский, С. И. Титова, О. И. Посылкина, С. В. Кидалов, А. Ю. Неверовская, Е. В. Овчинников // ЖТФ. – 2025. – Т. 95. – № 2. – С. 304-309.
4. Прочностные свойства эпоксидной смолы, модифицированной малослойным графеном / Н. Д. Подложнюк, А. А. Возняковский, С. В. Кидалов, А. П. Возняковский // ЖТФ. – 2025. – Т. 95. – № 2. – С. 239-246.

GRAPHENE: 15 YEARS AFTER THE NOBEL PRIZE. PAST, PRESENT AND FUTURE

ABSTRACT

An overview of the development of research on the class of graphene nanostructures since the Nobel Prize was awarded to K. Geim and N. Novoselov in 2015 to the present day is presented. The history of the development of the nomenclature of graphene nanostructures, methods of their synthesis, methods of characterization, and areas of application is presented. The main advantages and disadvantages of graphene nanostructures, as well as current challenges for scientists and industry, are summarized.

Keywords: graphene; graphene nanostructures; graphene oxide; reduced graphene oxide; few-layer graphene; SHS.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ КОЛЛОИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА И САЖИ

Гончарова Наталья Николаевна*

руководитель направления,
Проектный офис по новым материалам и
технологиям,
Частное учреждение «Наука и инновации»,
Россия, г. Москва

Госкорпорация «Росатом»,
Россия, г. Москва

Самойлов Владимир Маркович

д.т.н., г.н.с.,
АО «НИИГрафит» им. С.Е. Вяткина,
Россия, г. Москва

Данилов Егор Андреевич

к.т.н., начальник управления
функциональных материалов,
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва

Находнова Анастасия Васильевна

к.т.н., начальник испытательного центра,
АО «НИИГрафит»,
Россия, г. Москва

Клеусов Борис Сергеевич

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

Гудков Максим Владимирович

к.х.н., с.н.с.,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Новосадов Николай Иванович

м.н.с.,
ФИЦ ХФ РАН,
Россия, г. Москва

Гончарова Влада Андреевна

студент,
Колледж архитектуры, дизайна и
реинжиниринга № 26,
Россия, г. Москва

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

Natalia Goncharova*

Head of the Project,
Office for New Materials and Technologies,
Private Institution
«Science and Innovation»,
Moscow, Russia

State Corporation «Rosatom»,
Moscow, Russia

Vladimir Samoilov

DSc(Eng), Chief Researcher,
JSC «NIIGrafit»,
Moscow, Russia

Egor Danilov

PhD, Head of the Functional Materials
Department,
JSC «NIIGrafit»,
Moscow, Russia

Anastasia Nakhodnova

PhD, Head of the Test Center,
JSC «NIIGrafit»,
Moscow, Russia

Boris Kleusov

Senior Researcher,
JSC «NIIGrafit»,
Moscow, Russia

Maksim Gudkov

PhD, Senior Researcher,
FRCCP RAS,
Moscow, Russia

Nikolai Novosadov

Junior Researcher,
FRCCP RAS,
Moscow, Russia

Vlada Goncharova

Student,
College of Architecture, Design and
Reengineering No. 26,
Moscow, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты сопоставительного исследования кристаллической структуры углеродных составляющих нанодисперсных жидких коллоидных препаратов на основе естественного природного графита (ЕГ) и сажи, полученных методом измельчения в сочетании с химическим расщеплением (окисление смесью азотной и серной кислот). В результате исследований установлено существование принципиальных различий как по структуре углеродных составляющих коллоидных растворов на основе ЕГ и сажи, так и по свойствам изготовленных из них покрытий.

Ключевые слова: коллоидные растворы; естественный графит; сажа; кристаллическая структура; рентгеноструктурный анализ; рамановская спектроскопия; динамическое светорассеяние.

Цель работы настоящей работы состоит в сопоставительном исследовании кристаллической структуры углеродных составляющих коллоидных растворов на основе естественного графита (ЕГ) и сажи, а также свойств коллоидных препаратов на их основе.

Для получения коллоидных растворов на основе ЕГ был использован природный графит марки «ГСМ-2», в коллоидном растворе на основе сажи -марку «Т-900». Определение концентрации углеродной составляющей в коллоидных растворах проводили по массе сухого остатка. Определение динамической вязкости коллоидно-сажевых и коллоидно-графитовых растворов проводилось на шпиндельном ротационном вискозиметре. Удельная поверхность порошка графита и сажи определялась методом физической адсорбции азота на поверхности твёрдого тела и расчётом количества адсорбата по методу БЭТ. Размер частиц и их распределение определяли на приборе Malvern Instrument Zen 1600 методом динамического светорассеяния. Для определения оптической плотности коллоидных растворов графита использовали спектрофотометр «СФ-2000». Для исследования пробы сухого остатка водной суспензии ЕГ и сажи методом рамановской спектроскопии использовали конфокальный рамановский микро-

спектрометр Renishaw inVia Reflex. Рентгеноструктурный анализ графита (исходного, измельчённого и окисленного) и сажи (исходной, измельчённой и окисленной) проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия). Определение поверхностного электрического сопротивления (УЭС) покрытия проводилось четырехэлектродным методом по ГОСТ IEC/TS 62607-2-1-2017.

Основные параметры рамановских спектров ЕГ и сажи: положение основных пиков G,D и 2D (ω_D , ω_G и ω_{2D}), а также соотношения их интегральных интенсивностей (I_D/I_G , I_G/I_{2D}), приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные параметры рамановских спектров ЕГ и сажи.

Образец	Положение пика D, см ⁻¹	Положение пика G, см ⁻¹	Положение пика 2D, см ⁻¹	I_D/I_G , отн.ед	I_G/I_{2D} , отн.ед
Графит ГСМ-2, исходный	1352	1579	2705	0,163	0,626
Графит ГСМ-2, измельчённый	1352	1575	2695	0,495	0,378
Графит ГСМ-2, измельчённый, после расщепления	1351	1576	2691	0,528	0,412
Сажа Т900, исходная	1366	1589	-	2,265	-
Сажа Т900, измельчённая	1364	1590	-	2,135	-
Сажа Т900, измельчённая, после расщепления	1362	1590	-	2,070	-

На дифрактограммах сажи наблюдается 2 линии: 002 и 011. Широкие линии соответствуют высокой дефектности структуры сажи. По данным рентгеноструктурного анализа было вычислено межплоскостное расстояние d_{002} , размеры L_c (в направлении 001), а также степень графитации. Полученные значения представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного анализа ЕГ и сажи.

Образец	d_{002} , нм	g, %	L_c , нм	N*
Графит ГСМ-2 исходный	0,3355	99	164	460
Графит ГСМ-2 измельчённый	0,3358	96	45	130
Графит ГСМ-2 измельчённый с последующим химическим расщеплением	0,3358	96	26	70
Сажа Т900 исходная	0,3683	0	1,3	4
Сажа Т900 измельчённая	0,3688	0	1,3	4
Сажа Т900 измельчённая с последующим химическим расщеплением	0,3690	0	1,4	4

Согласно данным табл. 2, интенсивное расщепление ЕГ наблюдается уже на образцах, подвергнутых интенсивному измельчению, по-видимому, за счёт преобладания истирающее-раздавливающих нагрузок, и продолжается в процессе химического расщепления. Так, исходя из значений L_c и d_{002} (см. табл.2), если для исходного ЕГ количество графеновых слоёв в кристаллите (N*) составляет порядка 460, то после измельчения оно составляет порядка 130 слоёв, а после химического расщепления порядка 70 слоёв. При этом следует отметить, что последняя оценка относится к крупным частицам графита, в наименьшей степени подвергнутой химическому расщеплению, поскольку при полном расщеплении ЕГ линия (002) перестаёт наблюдаться [1-2]. Также следует отметить, что признаки образования графит-оксайда после химического расщепления в виде интенсивного пика при 2θ порядка $13-15^\circ$ [3] на дифрактограммах отсутствуют.

В результате проведенных исследований установлено, что предварительное измельчение в сочетании с химическим расщеплением позволяет получать нанодисперсные коллоидные растворы на основе ЕГ и сажи, отвечающие современным требованиям к среднему размеру частиц (менее 500 нм), содержанию сухого остатка (55 г/л), кинематической вязкости суспензий (1,3-3,2 Па·с). Данные факты способствуют хорошей диспергируемости полученных раство-

ров, при этом их стабильность достаточно высока, и превосходит стабильность коллоидных растворов, содержащих более крупные частицы.

Список литературы

1. Эффективность применения поверхностно-активных веществ и органических добавок при получении водных суспензий графена из природного графита под воздействием ультразвука / А. В. Николаева, В. М. Самойлов, Е. А. Данилов, Д. В. Маякова и др. //Перспективные материалы. – 2015. – № 2. – С. 44-56.
2. Получение водных суспензий графена под воздействием ультразвука в присутствии фторсодержащего ПАВ / В. М. Самойлов, А. В. Николаева, Е. А. Данилов, Г. А. Ерпулева и др. // Неорганические материалы. – 2015. – Т.51. – № 2. – С. 137-145
3. Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches / Z. Zhang, H. C. Schniepp, D. H. Adamson // Carbon, 2019, Vol. 154, pp. 510-521.

INVESTIGATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF CARBON COMPONENTS OF COLLOIDAL PREPARATIONS BASED ON NATURAL GRAPHITE AND SMOKE

ABSTRACT

The results of a comparative study of the crystal structure of the carbon components of nanodispersed liquid colloidal preparations based on natural graphite (NG) and soot, obtained by grinding in combination with chemical cleavage (oxidation with a mixture of nitric and sulfuric acids), are presented. The studies have revealed fundamental differences in the structure of the carbon components of colloidal solutions based on NG and soot, as well as in the properties of the coatings made from them.

Keywords: colloidal solutions; natural graphite; soot; crystal structure; X-ray structure analysis; Raman spectroscopy; dynamic light scattering.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ГРАФЕНОВЫМИ СТРУКТУРАМИ

Дьячкова Татьяна Петровна*

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

Дегтярев Андрей Александрович

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

Пасько Анастасия Александровна

аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Линкер Оксана Сергеевна

аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Баклыкова Мария Александровна

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

Титов Георгий Анатольевич

студент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Туголуков Евгений Николаевич

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

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: dyachkova_tp@mail.ru

Tatyana Dyachkova*

DSc(Chem.), Full Professor,
TSTU,
Tambov, Russia

Andrey Degtyarev

PhD, Associate Professor,
TSTU,
Tambov, Russia

Anastasiya Pas'ko

PhD Student,
TSTU,
Tambov, Russia

Oksana Linker

PhD Student,
TSTU,
Tambov, Russia

Mariya Baklykova

Master's Student,
TSTU,
Tambov, Russia

Georgiy Titov

Student,
TSTU,
Tambov, Russia

Evgeny Tugolukov

DSc(Eng.), Full Professor,
TSTU,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: dyachkova_tp@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Проведена оценка влияния качественного и количественного состава поверхностных функциональных групп на поверхности конических и цилиндрических углеродных нанотрубок (УНТ) на взаимодействие с графеновыми материалами при самосборке и формировании гибридных частиц. Для этого получены и исследованы методами динамического рассеяния света, электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК- и КР-спектроскопии экспериментальные образцы с в которых массовое соотношение графенового компонента к

УНТ составляло от 1:1 до 4:1. Установлены условия получения гибридных частиц заданной морфологии.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; оксид графена; графеновые нанопластинки; гибридные частицы.

В качестве исходных компонентов для формирования гибридных частиц посредством самосборки использованы: 1) карбоксилированные УНТ диаметром 20-40 нм со степенью функционализации, равной 0.2 - 0.7 ммоль/г; 2) многослойные графеновые нанопластинки; 3) оксид графена. Приготовлены смеси «УНТ:графеновый материал» с массовыми соотношениями от 1:1 до 1:4. Методом динамического рассеяния света (на анализаторе NICOMP 380 ZLS) определены размеры частиц дисперсной фазы в водных суспензиях после УЗ-обработки исходных компонентов. Установлено влияние степени функционализации УНТ, типа графенового компонента, массового соотношения «УНТ : графеновый компонент» на эффективные размеры частиц дисперсной фазы. Параллельно проанализированы изображения крупных агломератов этих частиц в оптическом микроскопе, определены их форма и размеры. Установлено, что дисперсный состав суспензий преимущественно определяется содержанием графенового компонента, в меньшей мере – степенью функционализации углеродных нанотрубок.

Для получения гибридных частиц водные суспензии смесей исходных материалов подвергались лиофильной сушке (Scientz-10N Freeze Dryer) и механическому измельчению в лопастной мельнице «WF-20B» при режимах, установленных на предыдущем этапе.

Получены и проанализированы электронные изображения, рентгеновские дифрактограммы, ИК- и КР-спектры, ТГ/ДСК-кривые гибридных материалов. Получены микрофотографии дисперсий (на оптическом микроскопе) гибридных частиц в эпоксидной смоле при различных режимах смешения. Определены размеры и морфологические особенности агломератов, установлены режимные параметры смешения, обеспечивающие наиболее эффективное распределе-

ние различных типов смешанных наполнителей в полимерной матрице. Показано, что применение функционализированных УНТ и графеновых материалов без предварительного смешения и компактирования нецелесообразно ввиду выраженных явлений агломерации, что, в целом соответствует предположениям, высказанным на этапе моделирования систем, когда было показано, что эпоксидная смола может образовывать прослойки между УНТ-СООН и ОГ (или ГНП), что будет способствовать увеличению размеров агрегатов.

В качестве одного из дополнительных вариантов предложена и апробирована функционализация смесей «УНТ-графеновый материал» без предварительного компактирования и после него аминпропилтриэтоксисиланом (АГМ-9). Показано, что в данном случае предварительное совмещение УНТ и ОГ до функционализации не требуется. Полученная форма гибридного наполнителя равномерно диспергируется в полимерной матрице.

Для объяснения наблюдаемых закономерностей было осуществлено моделирование образования гибридных частиц методами квантовой химии. При этом определяющим фактором явился учет слабых нековалентных взаимодействий. Выбран полуэмпирический метод сильной связи GFN2-хТВ, позволяющий рассчитывать достаточно большие системы (порядка тысяч атомов). При моделировании формирования гибридных систем, включающих функционализированные углеродные наноматериалы, между фрагментами которых возможно формирование донорно-акцепторных связей (водородных или tetrel bond) применялась модель ONIOM, где часть комплекса с образующимися связями описана на уровне теории функционала плотности (DFT), а остальная часть - GFN2-х. Расчеты проводились в программном пакете ORCA с применением ХТВ-метода для оптимизации структур и расчета энергий данных структур. Оптимизация проводилась в режиме L-opt, линейной свободной молекулы.

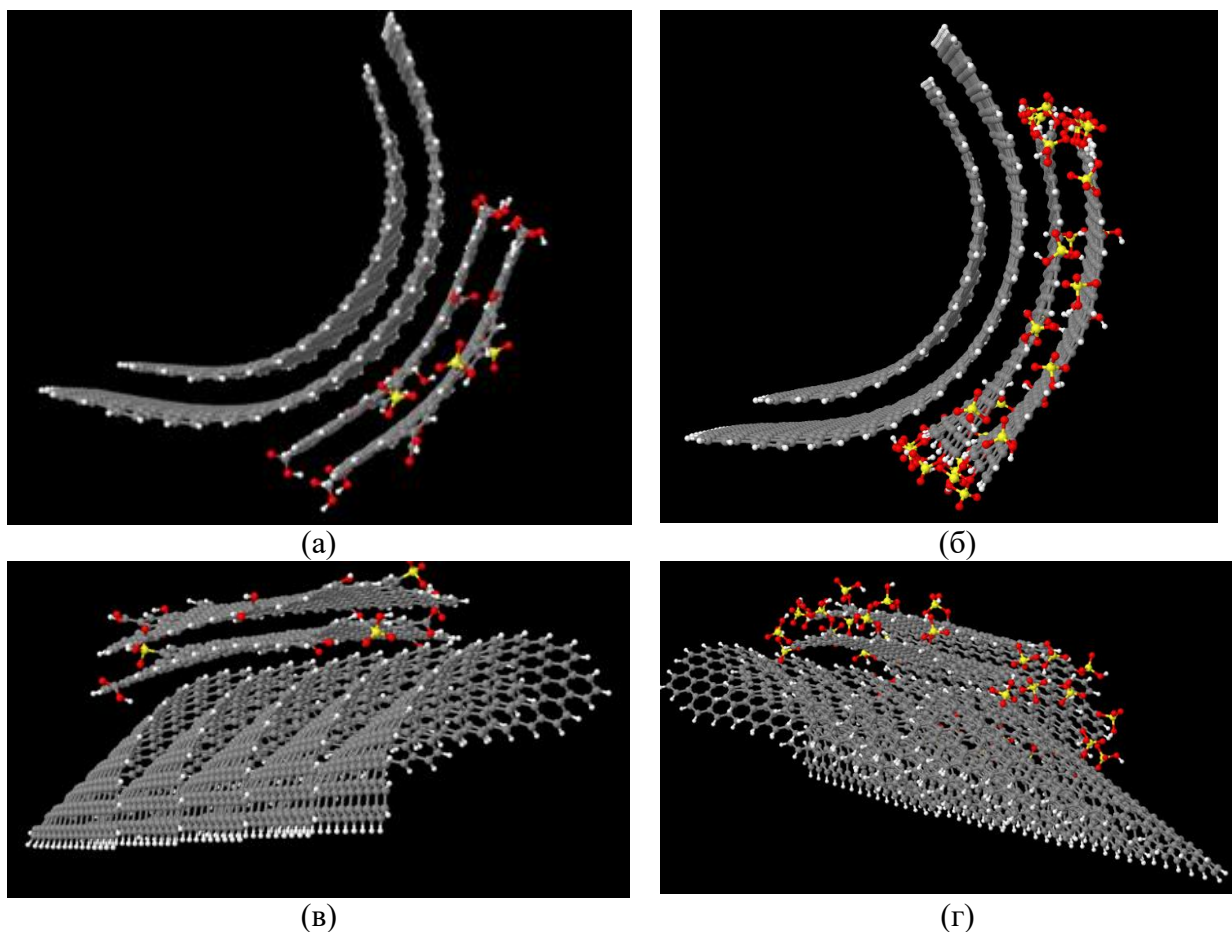


Рис. 1. Результаты расчета взаимодействия цилиндрических (а, б) и конических (в, г) УНТ с двухслойными графеновыми фрагментами с различной степенью функционализации кислород- и серосодержащими группами (метод ХТВ, программа ORCA).

По результатам расчетов (рис. 1) при сближении цилиндрических углеродных нанотрубок (цУНТ) с графеновым компонентом происходит искривление поверхности последнего. В случае с коническими углеродными нанотрубками (кУНТ) этот эффект проявляется в несколько меньшей степени. Расчет энергий показал, что системы, включающие цУНТ, более термодинамически устойчивы по сравнению с системами на основе кУНТ. Увеличение степени функционализации графенового компонента приводит к увеличению выигрыша энергии (ΔE) и, соответственно, стабильности системы. При введении эпоксидной смолы (ЭС) ΔE сначала понижается, а затем начинает расти по мере добавления мономеров. Исходная конфигурация гибридной частицы при взаимодействии с макромолекулами полимерной матрицы не изменяется. Функциональные группы

на поверхности графенового компонента оказывают ориентирующее действие на расположение мономеров ЭС.

Результаты расчетов по математическим моделям позволили установить требуемые показатели дефектности графеновых слоев, а также качественный и количественный состав поверхностных функциональных групп на УНТ и графеновом компоненте, обеспечивающие формирование наиболее устойчивых структур, ориентирующее действие на расположение макромолекул полимерной матрицы и армирующий эффект.

INFLUENCE OF FUNCTIONALIZATION OF CARBON NANOTUBES ON THEIR INTERACTION WITH GRAPHENE STRUCTURES

ABSTRACT

The influence of the qualitative and quantitative composition of surface functional groups on the surfaces of conical and cylindrical carbon nanotubes (CNTs) on the interaction with graphene materials during self-assembly and formation of hybrid particles has been evaluated. For this purpose, experimental samples with a mass ratio of graphene component to CNT ranging from 1:1 to 4:1 were obtained and studied using dynamic light scattering, electron microscopy, X-ray phase analysis, IR and Raman spectroscopy. The conditions for obtaining hybrid particles of a given morphology were established.

Keywords: carbon nanotubes; graphene oxide; graphene nanoplatelets; hybrid particles.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ВОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ

Калашикова Екатерина Игоревна*
аспирант, м.н.с.,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург
Возняковский Алексей Александрович
к.х.н., с.н.с.,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург
Кидалов Сергей Викторович
д.ф.-м.н., с.н.с.,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург
Возняковский Александр Петрович
д.х.н., заведующий сектором,
ФГУП «НИИСК»,
Россия, г. Санкт-Петербург
*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: kalashnikatja@bk.ru

Ekaterina Kalashnikova*
PhD Student, Junior Researcher,
Ioffe Institute,
Saint Petersburg, Russia
Aleksei Vozniakovskii
PhD, Senior Researcher,
Ioffe Institute,
Saint Petersburg, Russia
Sergey Kidalov
DSc(Phys.–Math.), Senior Researcher,
Ioffe Institute,
Saint Petersburg, Russia
Alexander Vozniakovskii
DSc(Chem), Sector Manager,
FSUE «NIISK»,
Saint Petersburg, Russia
*Corresponding (participant) author:
E-mail: kalashnikatja@bk.ru

АННОТАЦИЯ

В нашем исследовании малослойный графен (МГ), синтезированный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, использовался в качестве модифицирующей добавки для улучшения теплофизических характеристик воды. Для получения стабильной суспензии в воде МГ подвергали УЗ обработке. Концентрация МГ в суспензии составляла 0,25, 0,5, 1 и 1,5 мас. %. Использование МГ в качестве добавки позволило добиться увеличения теплопроводности в 2 раза с повышением вязкости всего в 0,5 раз по сравнению с чистой водой. Полученная наножидкость может быть использована в качестве охлаждающей жидкости.

Ключевые слова: графен; наножидкость; вязкость; теплопроводность; самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

С развитием технологий в таких высокоточных отраслях, как микроэлектроника, где процессы протекают на масштабах менее 100 нанометров и харак-

теризуются высокой скоростью и интенсивностью, возрастает необходимость в использовании мощных двигателей с повышенной тепловой нагрузкой. При этом увеличение производительности и плотности компонентов устройств сопровождается ростом тепловыделения, что ограничивает эффективность традиционных методов теплоотвода. В связи с этим актуализируется поиск новых, более эффективных решений для охлаждения. Одним из перспективных направлений в данной области стало применение наножидкостей (НЖ) - устойчивых суспензий наночастиц в жидкости, которые рассматриваются как инновационные теплоносители с повышенными теплопередающими характеристиками [1,2]. Среди различных наноматериалов особый интерес представляют графеновые наноструктуры, благодаря их высокой теплопроводности, но их применение ограничено из-за сложности синтеза и высокой стоимости производства.

В данной работе исследовались свойства (вязкость, теплопроводность) НЖ на основе воды, модифицированные малослойным графеном (МГ), синтезированный из глюкозы (восстановитель) и нитрата калия (окислитель) в соотношениях 90/10, 85/15 и 80/20 в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Данная методика позволяет синтезировать большие объемы материала (кг и более) без использования сложного оборудования [3]. На рис. 1 представлено СЭМ изображения порошка графена при различных соотношениях биополимер-окислитель.

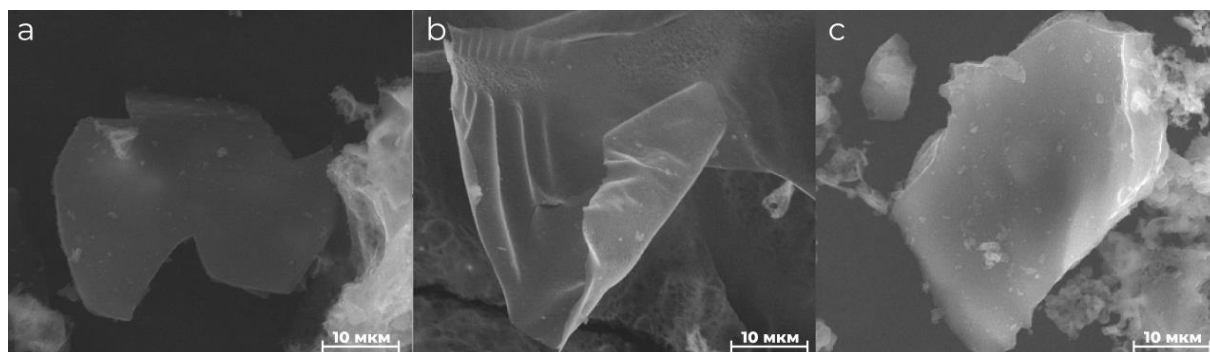


Рис.1. Изображение СЭМ порошка графена, синтезированного методом СВС из глюкозы в соотношении биополимер-окислитель (а) 90/10, (б) 85/15 и (с) 80/20.

Как видно из рис. 1, синтезированный графен характеризуется микрометровыми размерами частиц в планарном направлении.

Для получения устойчивых суспензий в воде МГ подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 минут при температуре 50°C. Концентрация МГ в суспензии составляла 0,25, 0,50, 1,00 и 1,50 мас. %.

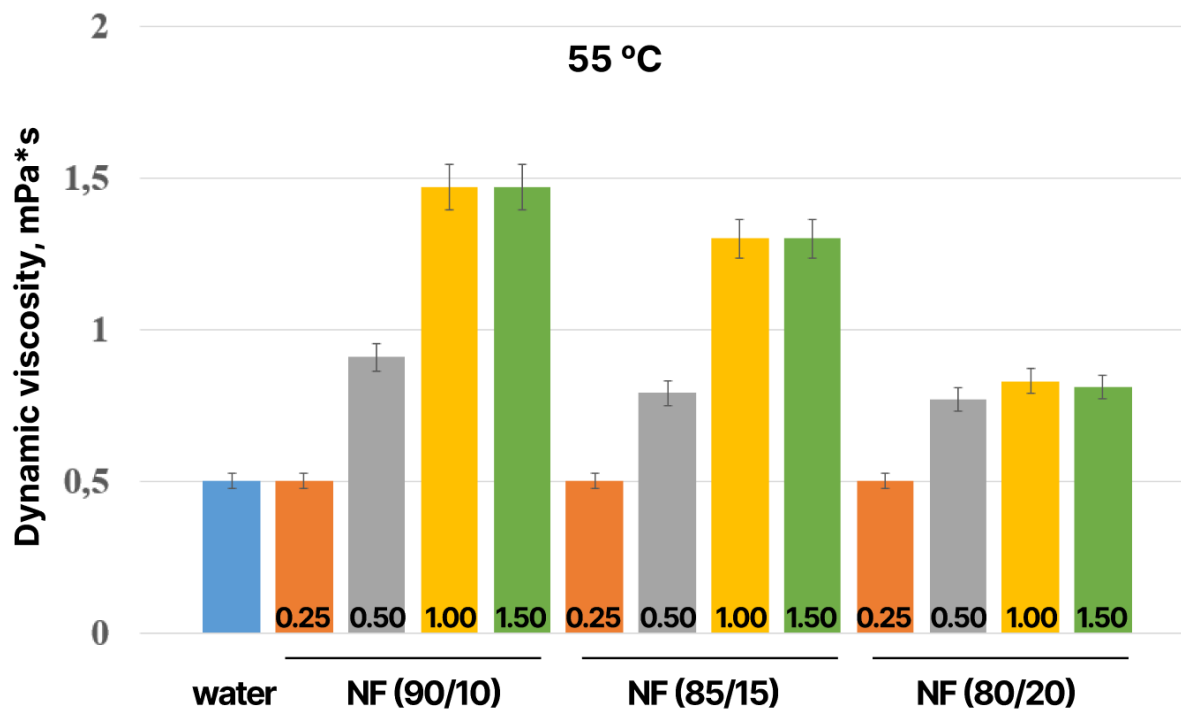


Рис.2. Результаты измерения вязкости наножидкостей в зависимости от доли окислителя при синтезе МГ при 55 °C.

Как видно из рис. 2, наблюдается закономерное увеличение динамической вязкости НЖ с ростом концентрации МГ. При концентрации МГ 0,25 мас. % вязкость практически не отличается от вязкости воды, независимо от доли окислителя. При увеличении содержания МГ до 0,5 мас. % вязкость возрастает примерно в 1,5 раза, а при 1 и 1,5 мас. % — в 2,5 раза. Однако на фоне общего тренда, при 20 % окислителя рост вязкости не так велик для всех концентраций МГ, что говорит о лучшей дисперсности частиц в НЖ.

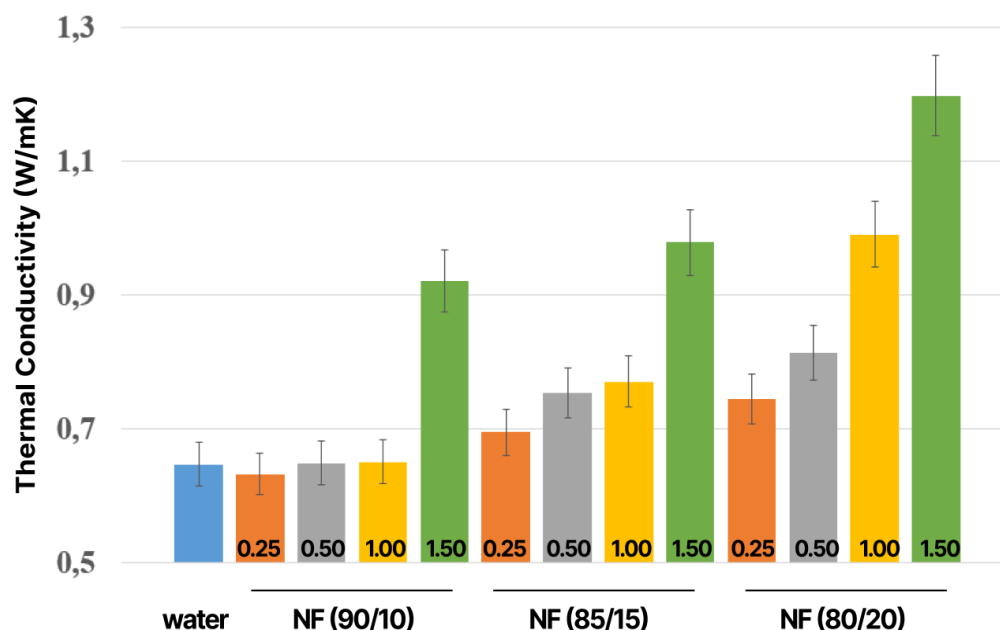


Рис.3. Результаты измерения теплопроводности наножидкостей в зависимости от концентрации МГ при 55 °С.

Как видно из рис. 3, введение МГ в жидкость приводит к заметному увеличению теплопроводности: при концентрации 1,5 мас. % МГ и доле окислителя 20 % теплопроводность при 55 °С выросла в 2 раза по сравнению с исходной водой. Такая наножидкость может быть использована в качестве эффективного теплоносителя в различных областях, включая системы охлаждения электроники.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ №24-29-00252.

Список литературы

1. Recent advances in thermal conductivity and thermal applications of graphene and its derivatives nanofluids / H. Lin, Q. Jian, X. Bai, D. Li et al. // Applied Thermal Engineering, 2023, Vol. 218, 119176.
2. Critical review on the stability and thermal conductivity of water-based hybrid nanofluids for heat transfer applications / M. Manimaran, M. N. Norizan, M. H. M. Kassim, M. R. Adam et al. // RSC Advances, 2025, Vol. 15, pp. 14088-14125.

3. 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, 657.

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF WATER-BASED NANOFLUIDS MODIFIED WITH FEW-LAYER GRAPHENE

ABSTRACT

In this study, few-layer graphene (FLG) synthesized via self-propagating high-temperature synthesis was used as a modifying additive to improve the thermophysical properties of water. FLG was ultrasonically treated to obtain stable aqueous suspensions at concentrations of 0.25, 0.5, 1, and 1.5 wt. %. The addition of FLG doubled the thermal conductivity while increasing viscosity only by 0.5 times compared to pure water. The resulting nanofluid can be applied as a coolant.

Keywords: graphene; nanofluid; viscosity; thermal conductivity; self-propagating high-temperature synthesis.

ГАЗОФАЗНЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И ЛЕГИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ОЗОНОМ

Королева Елизавета Алексеевна*

аспирант, стажер-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

Насибулин Альберт Галийевич

д.т.н., профессор,
научный руководитель,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: Elizaveta.Koroleva@skoltech.ru

Elizaveta Koroelva*

PhD Student, Research Intern,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Dmitry Krasnikov

PhD, Senior Lecturer,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Albert Nasibulin

DSc(Eng.), Full Professor,
Research Supervisor,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: Elizaveta.Koroleva@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

Разработан метод газофазных функционализации и легирования углеродных нанотрубок (УНТ) озоном. Суть метода заключается в процессе окисления поверхности УНТ потоком сухого озонированного воздуха. Полученные материалы обладают улучшенными оптоэлектрическими и гидрофильными свойствами.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; газофазная функционализация; легирование.

Углеродные нанотрубки (УНТ) вызывают огромный интерес в большинстве областей науки и техники благодаря своим выдающимся физическим и химическим свойствам. Более того, их свойства могут быть варьированы в процессе синтеза [1]. Однако, к лимитирующим факторам их широкомасштабных применений относят гидрофобность и химическую инертность поверхности. Эта проблема остается актуальной в различных областях, например, композитных материалов, для которых данные свойства приводят к низкой дисперсии в полимерной матрице и слабым межфазным связям [2].

Поскольку каждый атом углерода в УНТ расположен на поверхности и, следовательно, открыт для воздействия окружающей среды, окружение нанотрубки электронно-акцепторными или электронно-донорными молекулами модулирует электронное состояние нанотрубки. Было обнаружено, что правильное легирование УНТ может значительно увеличить проводимость. К таким способам относят азотную кислоту, тионилхлориды и хлориды золота и другие соединения [3, 4]. Однако, данные методы легирования относятся к «мокрым» и не подходят для промышленного использования, поскольку сопровождаются большим количеством вредных жидких и газовых отходов, многоступенчатыми промывкой и сушкой. Более того, впоследствии обработки жидкостью тонких пленок материала его трехмерная сетка меняет свою морфологию – формирует высокоупакованную двумерную пленку. В то же время, в процессе сушки, после жидкофазного легирования порошков, исходная пористость и тонкая электронная структура отдельных УНТ исчезает из-за образования крупных пучков. В настоящее время установлено, что газо-фазные функционализация и легирование многослойных (МУНТ) и однослойных (ОУНТ) углеродных нанотрубок является эффективным способом преодоления этих ограничений, что поможет повысить их реакционные способности и проводимости, которые найдут свои применения в множестве областей.

В данной работе предлагается сухая технология обработки ОУНТ и МУНТ озоном, которая позволяет не только повысить проводимость, но и функционализировать их поверхность. Обработка пленок ОУНТ озоном проводилась при комнатной температуре в условиях окружающего освещения в кварцевой трубке диаметром 11 см (внутренний диаметр), через которую пропусклся сухой воздух с выходом озона 300 мг/ч. Для обработки порошков МУНТ вышеуказанное устройство было использовано в качестве реактора кипящего слоя. В ходе работы было установлено оптимальное время обработки УНТ озоном, а также определены преимущественно сформированные функциональные группы в процессе окисления. Было установлено, что количество групп и структурных дефектов увеличивается с продолжительностью окисления. Образцы были ис-

следованы методами ИК-Фурье-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, УФ-видимой и ближней ИК-области спектра для подтверждения результатов работы. Обработанные озоном образцы демонстрируют повышенную гидрофильность с увеличением времени обработки, что позволяет внедрять полученные образцы УНТ в различные области науки.

В работе была описана технология газофазного сухого легирования и функционализации УНТ озонированием, которая обеспечивает многократное улучшение оптоэлектрических свойств. Установлено, что обработка озоном изменяет поверхность УНТ и, следовательно, их свойства с гидрофильных на гидрофобные.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-13-00436(П)).

Список литературы

1. Review of applications of polymer/carbon nanotubes and epoxy/CNT composites / A. Kausar, I. Rafique, B. Muhammad // Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016, Vol. 55, no. 11, pp. 1167-1191.
2. Functionalization of multiwall carbon nanotubes by ozone at basic pH. Comparison with oxygen plasma and ozone in gas phase / F. Morales-Lara et al. // The Journal of Physical Chemistry C, 2013, Vol. 117, no. 22, pp. 11647-11655.
3. A facile and efficient gas phase process for purifying single-walled carbon nanotubes / H. Rong et al. // Current Applied Physics, 2010, Vol. 10, no. 4, pp. 1231-1235.
4. High conductivity transparent carbon nanotube films deposited from superacid / D. S. Hecht et al. // Nanotechnology, 2011, Vol. 22, no. 7, 075201.

GAS-PHASE FUNCTIONALIZATION AND OZONE DOPING OF CARBON NANOTUBES SURFACE

ABSTRACT

A method of gas-phase functionalization and doping of carbon nanotubes (CNT) with ozone has been developed. The essence of the method lies in the process of oxidation of the CNT surface with a flow of dry ozonized air. The obtained materials have improved optoelectric and hydrophilic properties.

Keywords: carbon nanotubes; gas-phase functionalization; doping.

ИНТЕРФЕЙСНЫЕ ЭФФЕКТЫ И МАГНИТОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ГРАФЕН/ФЕРРОМАГНЕТИК/ТЯЖЕЛЫЙ МЕТАЛЛ

Куркина Ирина Ивановна*

к.ф.-м.н., с.н.с.,

СВФУ,

Россия, г. Якутск

Николаев Данил Валериевич

к.ф.-м.н., директор ФТИ,

СВФУ,

Россия, г. Якутск

Неустроев Ефим Петрович

к.ф.-м.н., доцент,

СВФУ,

Россия, г. Якутск

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: ii.kurkina@s-vfu.ru

Irina Kurkina*

PhD, Senior Researcher,

NEFU,

Yakutsk, Russia

Danil Nikolaev

PhD, Director of the Institute of

Physics and Technologies

NEFU,

Yakutsk, Russia

Efim Neustroev

PhD, Associate Professor,

NEFU,

Yakutsk, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: ii.kurkina@s-vfu.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлено комплексное исследование магнитных и электронных свойств гетероструктур на основе графена, кобальта и тяжелых металлов (Pt, Pd) с использованием DFT-расчетов и экспериментальных методов. Проанализированы структурные параметры, распределение магнитных моментов и плотности электронных состояний. Экспериментально исследовано влияние интерфейсов и плазмохимического травления графена на магнитные свойства. Результаты открывают перспективы для разработки новых спинтронных устройств.

Ключевые слова: графен; спинтроника; магнитокристаллическая анизотропия; DFT-расчеты; тонкие пленки.

Спинтроника, использующая спин электрона в дополнение к его заряду для хранения, обработки и передачи информации [1]. Ключевыми материалами для спинтроники являются гетероструктуры с перпендикулярной магнитной анизотропией (ПМА), обеспечивающей высокую стабильность данных [2].

Особый интерес представляют системы графен/ферромагнетик/тяжелый металл (ТМ), где интерфейсные эффекты доминируют [3, 4]. Тяжелые металлы (Pt, Pd) индуцируют ПМА на интерфейсе с ферромагнетиком (Co) [5], а графен (Gr), с его уникальными свойствами, может влиять на магнитные характеристики [6, 7]. Несмотря на значительный прогресс, фундаментальное понимание взаимодействия между графеном, ферромагнетиками и тяжелыми металлами на атомном уровне остается неполным. В частности, детальное изучение влияния интерфейсных эффектов на магнитные моменты и магнитокристаллическую анизотропию требует как теоретических, так и экспериментальных подходов.

В данной работе представлено комплексное исследование интерфейсных эффектов и магнитных свойств в гетероструктурах типа графен/ферромагнетик/тяжелый металл с использованием экспериментальных методов и расчетов из первых принципов. В работе было проведено экспериментальное исследование магнитных свойств пленок Co/ТМ на подложках диоксида кремния (SiO_2) и SiO_2/Gr , с акцентом на формирование перпендикулярной магнитной анизотропии. Изучено влияние различных режимов подготовки поверхности графена (травление в Ar плазме) на магнитные свойства осажденных на нее ферромагнитных пленок. Были проведены DFT-расчеты для изучения структурных, электронных и магнитных свойств пленок C/Co/X (C – слой графена, X=Pt, Pd), включая анализ магнитных моментов атомов кобальта и магнитокристаллической анизотропии. Полученные результаты способствуют более глубокому пониманию физических процессов, происходящих на интерфейсах в многослойных магнитных структурах, и открывают новые возможности для разработки материалов с заданными свойствами для перспективных спинтронных приложений.

Экспериментально были изготовлены две серии из образцов с разной толщиной слоя Co (0,5 - 1,1 нм) и составом Co/тяжелый металл, осажденные на кремниевые подложки, покрытые слоем SiO_2 толщиной 200 нм с целью оценки возможности получения ПМА в подобных структурах и подбора оптимальной толщины слоя Co. Затем на пленки графена, полученные CVD-методом и пере-

несенные на SiO₂-подложки (SiO₂/Gr), были осаждены ферромагнитные пленки состава Co (0.7 нм)/TM (3-6 нм). Перед напылением магнитных слоёв на SiO₂/Gr были протестированы разные методы подготовки поверхности. Магнитные свойства полученных образцов в виде сплошных ферромагнитных пленок были исследованы с помощью вибромагнитометра.

Установлено, что в образцах с составом SiO₂/Co/TM перпендикулярной магнитной анизотропии, приводящей к существованию оптически различимых доменов, не наблюдается при любом выборе толщины слоя Co. В пленках с составом Co (0,7 нм)/TM (3-6 нм), осажденных на поверхность SiO₂/Gr не наблюдается значительного усиления перпендикулярной магнитной анизотропии по сравнению с образцами, осажденных на поверхность SiO₂. Предпринятые меры подготовки / модификации поверхности графена с помощью высокотемпературного отжига в вакууме и ионно-плазменного травления перед напылением на данные поверхности ферромагнитных пленок не привели к увеличению перпендикулярной магнитной анизотропии.

Процесс очистки тонких пленок графена ионно-плазменным травлением сложно контролировать, а если речь идет о моноатомном слое графена – практически невозможно. Поэтому в качестве функциональных поверхностей, предназначенных для последующей очистки, предпочтительнее использовать пленки толщиной хотя бы в несколько десятков атомных слоев.

Для глубокого анализа данных расчеты из первых принципов проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием программного пакета VASP. Структуры представляли из себя пленки C/Co/X, где C – слой графена, Co – от 3 до 5 слоев кобальта, X – 2 слоя платины/палладия. Так как графен и кобальт обладают близкими значениями постоянной кристаллической решетки ($a_C = 2.467 \text{ \AA}$, $a_{Co} = 2.484 \text{ \AA}$), то для расчетной суперъчейки была выбрана постоянная решетки графена. Результаты расчетов показали возможность наблюдения значительной перпендикулярной магнитной анизотропии в структурах Gr/Co(0,6 нм)/Pd, однако в экспериментально полученных образцах в структурах Gr/Co(0,5 нм)/Pd(Pt) даже с меньшей толщиной слоев Co эффектив-

ная ПМА оказалась близкой к нулевому значению. Мы связываем недостаточную перпендикулярную анизотропию в реальных образцах с несовершенством технологии изготовления структур. Расчеты были выполнены при условиях эпитаксиального роста и идеально чистых и ровных интерфейсах. Эпитаксиальный рост возможен как правило только при экстремально чистой поверхности подложки и в условиях сверхвысокого вакуума. Образцы SiO₂/Gr перед нанесением на них состава Co/TM, подвергались транспортировке, что разделяло во времени технологические этапы приготовления образцов.

Таким образом проведено комплексное исследование гетероструктур Gr/Co/TM. Теоретически и экспериментально подтверждено значительное влияние интерфейсов на магнитные свойства. Осаждение на графен увеличивает намагниченность насыщения. Процесс травления графена требует дальнейшей оптимизации. Результаты вносят вклад в понимание фундаментальных аспектов взаимодействия в данных системах и важны для разработки новых спинтронных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (No 23-79-00065, <https://rscf.ru/en/project/23-79-00065/>). При выполнении работы использовалось оборудование междисциплинарного центра коллективного пользования в области нанотехнологий и новых функциональных материалов ДВФУ (ЦКП ДВФУ, Владивосток, Россия).

Список литературы

1. Spintronics: Fundamentals and applications / I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma // Rev. Mod. Phys., 2004, Vol. 76, no. 2, 323.
2. Predictive materials and structures design of perpendicular magnetic anisotropy in magnetic tunnel junctions / W. Du, M. Liu, F. Han, H. Su et al. // Acta Materialia, 2022, Vol. 233, 117968
3. Spin injection in metals and semiconductors / M. Johnson // Semicond. Sci. Technol., 2002, Vol. 17, no. 4, 298

4. Graphene spintronics / W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, J. Fabian // Nature nanotechnology, 2014, Vol. 9, no. 10, pp. 794-807
5. Magnetic anisotropy in metallic multilayers / M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder, J. J. de Vries // Rep. Prog. Phys., 1996, Vol. 59, 1409.
6. Ultrathin epitaxial cobalt films on graphene for spintronic investigations and applications / C. Vo-Van, Z. Kassir-Bodon, H. Yang, J. Coraux et al. // New J. Phys., 2010, Vol. 12, no. 10, 103040.
7. Large perpendicular magnetic anisotropy in nanometer-thick epitaxial graphene/Co/heavy metal heterostructures for spin-orbitronics devices / M. Blanco-Rey, P. Perna, A. Gudín, J. M. Diez et al. // ACS Appl. Nano Mater., 2021, Vol. 4, no. 5, pp. 4398-4408.

INTERFACE EFFECTS AND MAGNETOCRYSTALLINE ANISOTROPY IN GRAPHENE/FERROMAGNET/HEAVY METAL HETEROSTRUCTURES

ABSTRACT

This work presents a comprehensive study of the magnetic and electronic properties of graphene/cobalt/heavy metal (Pt, Pd) heterostructures using a combination of density functional theory (DFT) calculations and experimental methods. The structural parameters, distribution of magnetic moments, and electronic density of states were analyzed. The influence of interfaces and the plasma-chemical etching of graphene on the magnetic properties was investigated experimentally. The results open promising prospects for the development of novel spintronic devices.

Keywords: graphene; cobalt; heavy metals; spintronics; magnetocrystalline anisotropy; DFT calculations; thin films.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРФОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА

Мальгин Кирилл Элманович*

аспирант,

Сколковский Институт Науки и Технологий,
Россия, г. Москва

Красников Дмитрий Викторович

к.х.н., профессор,

Сколковский Институт Науки и Технологий,
Россия, г. Москва

Насибулин Альберт Галийевич

д.т.н., заведующий лабораторией,
научный руководитель,

Сколковский Институт Науки и Технологий,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: Kirill.Malgin@skoltech.ru

Kirill Malgin*

PhD Student,

Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Dmitry Krasnikov

PhD, Professor,

Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Albert Nasibulin

DSc(Eng.), Head of the Laboratory,
Research Supervisor,

Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: Kirill.Malgin@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения однослойного перфорированного графена. Суть метода заключается в использовании реакции Будуара для роста графеновой пленки и обратной реакции Будуара для ее травления. Метод синтеза характеризуется одностадийностью и масштабируемостью.

Ключевые слова: графен; перфорированный графен; реакция Будуара.

Исследователи проявляют все больший интерес к перфорированному графену (ПГ) в связи с его высокой проводимостью, эластичностью и механической прочностью [1]. Он может применяться в таких устройствах, как газовые и оптические сенсоры [1]. Простота, настраиваемость и масштабируемость процесса синтеза играет ключевую роль в доступности и применимости разработанных образцов, но все еще являет собой трудность. В данном исследовании разработан метод производства однослойного ПГ с использованием реакции Будуара, одношагового и масштабируемого метода [2]. При введении концентрации CO_2 , равной 2% от смеси CO/CO_2 при 1000°C , реакция Будуара происходила в обратном направлении, позволяя травить графеновую пленку. На рис.

1 представлена краткая схема роста графеновой пленки и ее последующее травление. На рис. 2 представлено СЭМ изображение перфорации в графеновой пленке.

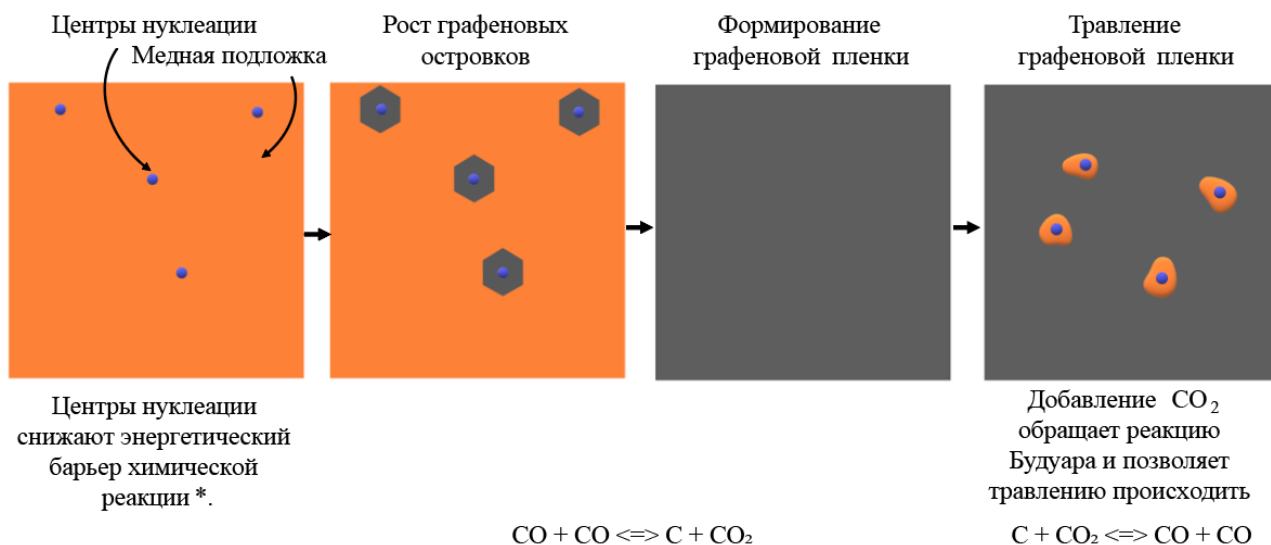


Рис.1. Схема получения перфорированного графена при помощи реакции Будуара.

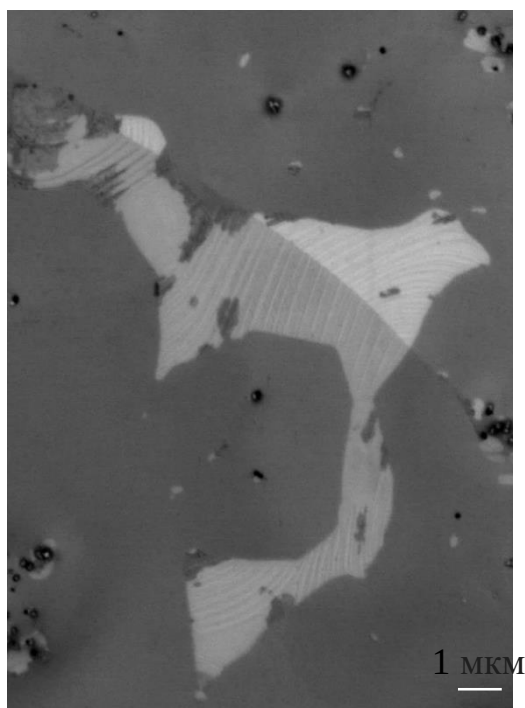


Рис.2. Изображение СЭМ перфорации в графеновой пленке на медной подложке.

Используя методы спектроскопии комбинационного рассеяния, оптической и сканирующей электронной микроскопии, мы получили характеристику

полученных образцов, включающую изменения морфологии с увеличением времени травления. Образцы ПГ демонстрируют последовательные изменения плотности перфораций и доли протравленной поверхности вместе с более длительным травлением.

Основным результатом проведенного исследования является многообещающий метод масштабируемого, простого и настраиваемого синтеза ПГ.

Список литературы

1. Holey graphene: An emerging versatile material / A. C. Lokhande et al. // Journal of Materials Chemistry A, 2020, Vol. 8, no. 3, pp. 918–977.
2. High-quality graphene using Boudouard reaction / A. K. Grebenko et al. // Advanced Science, 2022, Vol. 9, no. 12, e2200217.

ONE STEP METHOD OF HOLEY GRAPHENE ENGINEERING

ABSTRACT

Holey monolayer graphene synthesis method was developed. The essence of method is the utilization of the Boudouard reaction for graphene film growth and reverse one for its etching. Synthesis method is characterized as one-step and scalable.

Keywords: graphene; graphene oxide; the Boudouard reaction.

ОБРАЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СКЛАДОК НА БАЗОВОЙ ПЛОСКОСТИ ГРАФИТОВЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ УМЕРЕННОМ ОТЖИГЕ

Саад Мухаммад*

аспирант, н.с.,

КФУ,

Россия, г. Казань

Никитин Сергей Иванович

к.ф.-м.н., доцент,

КФУ,

Россия, г. Казань

Таяурский 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

Наночастицы графита были получены из макрообразцов высокоориентированного пиролитического графита путем длительного механического измельчения. Часть образца подверглась отжигу на воздухе при 670 К в течение 24 часов. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в сочетании с анализом на основе двумерного быстрого преобразования Фурье (2D-FFT) выявили перестройку морфологии поверхности базальной плоскости в образцах, подверженных отжигу. Это проявилось в радиальных профилях интенсивности 2D-FFT, выявивших частичную потерю периодичности структуры в плоскости, и появлении дополнительных признаков, соответствующих формированию складок.

Ключевые слова: графитовые наночастицы; 2D-FFT; отжиг.

В последние годы стало известно, что поверхностные дефекты, имеющие характер складок (wrinkles), оказываются источниками разнообразных физических явлений, которые могут значительно изменять электронные и магнитные свойства графита. Например, в работе [1] было заявлено о наблюдении сверхпроводимости при комнатной температуре на образце высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) с поверхностными складками при измерении электрического сопротивления четырехконтактным методом между электродами, нанесенными перпендикулярно складкам. В предшествующих исследованиях наблюдалось уменьшение сопротивления образцов графена в зависимости от структуры складок. То есть, проявлялась корреляция между увеличением количества складок и уменьшением сопротивления. Образование складок на плоских поверхностях может быть вызвано различными факторами, такими как релаксация напряжений, термические флуктуации или несоответствие между слоями [2, 3]. Однако прямое доказательство формирования складок на поверхности частиц графита остается более сложной задачей из-за высокой степени упорядоченности его многослойной структуры.

Исследования показывают, что просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM) является мощным методом для прямой визуализации наноструктур графита/графена [2–4]. Тем не менее, для более глубокого понимания структурных изменений на нано- или мезоскопическом масштабе, двумерный быстрый Фурье-анализ (2D-FFT) микроскопических изображений остается единственным способом выявления и изоляции локальных структурных перестроек, которые часто трудно обнаружить только путем визуализации в реальном пространстве.

В данной работе мы получили тонкодисперсные наночастицы графита путем длительного, в течение 30 часов, измельчения монокристалла ВОПГ. Часть полученного порошка затем подвергали отжигу на воздухе при 670 К в течение 24 часов, после чего охлаждали до комнатной температуры с контролируемой скоростью 10 К/мин. На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения большого масштаба свежеприготовленных и отожженных нанопорошков графита наряду

с картинами дифракции электронов (SAED) и двумерного фурье-преобразования (2D-FFT). Образец до отжига проявляет четкую структуру дифракционных максимумов, отражающую хорошо упорядоченную структуру ориентированных графитовых слоев. После отжига картина SAED становится более диффузной, характеризуемой уменьшенной интенсивностью максимумов. FFT при этом демонстрирует гало-подобное распределение интенсивности с плохо выраженными максимумами, что указывает на структурную перестройку в базисной плоскости тонких графитовых частиц. Образование локализованных складок подтверждается наблюдением радиально-симметричных профилей 2D-FFT изображений HRTEM.

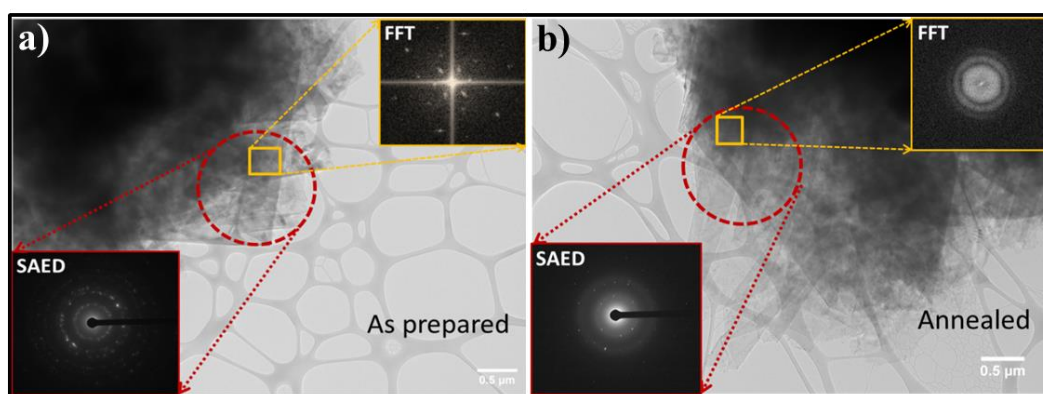


Рис.1. ПЭМ-изображения: а) свежеприготовленного и б) отожженного на воздухе образцов наночастиц графита. На нижних вставках представлены картины дифракции электронов (SAED) на областях, обозначенных красными пунктирными линиями, а на верхних – результаты двумерного фурье-преобразования для областей, ограниченных желтыми квадратами.

Распределение интенсивности результатов 2D-FFT, полученных на ПЭМ-изображениях высокого разрешения (рис. 2), в отличие от данных для большого масштаба, уже не проявляет изотропности в плоскости, как на рис. 1(б). Это может отражать наличие локальных деформаций на мезоскопическом масштабе единиц и десятков нанометров, как до, так и после отжига.

Термический отжиг, однако, приводит к модификации морфологии поверхности частиц графита. Это видно и на изображениях HRTEM напрямую

(рис. 2а и 2b), и в сечениях радиальных профилей интенсивности 2D-FFT. В результате отжига происходит уширение профилей, а также появляются дополнительные плечи в них (рис. 2с и 2d).

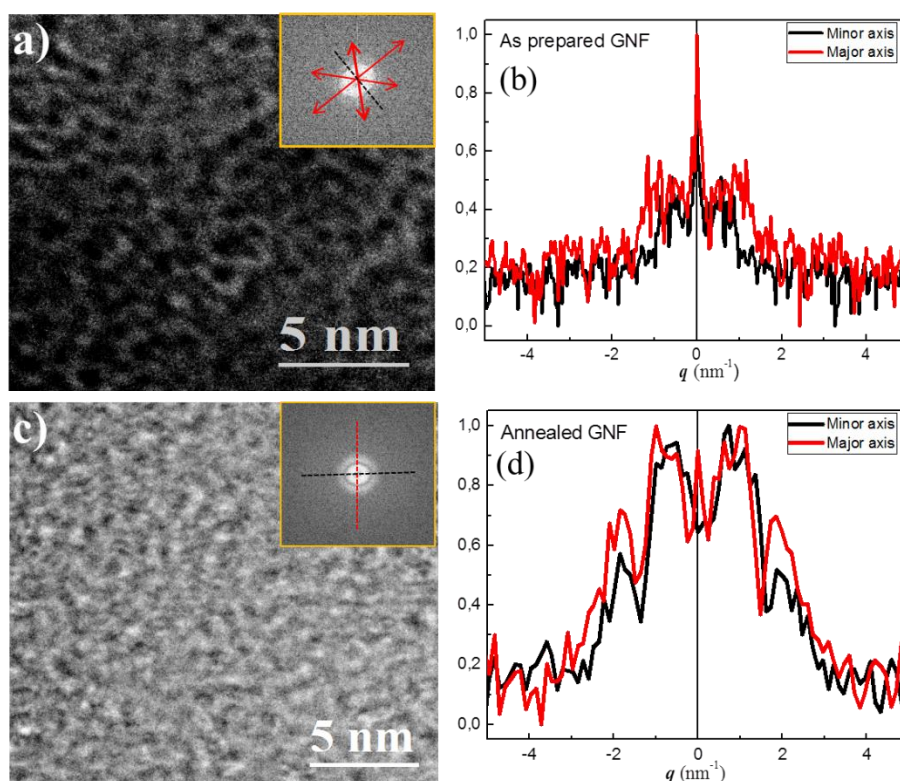


Рис.2. HRTEM-изображения а) свежеприготовленного и с) отожженного нанопорошков графита; на вставках – распределения интенсивности 2D-FFT. b и d – сечения этих распределений.

Увеличение значений полной ширины на половине высоты (FWHM) сечений интенсивности в обратном пространстве, проявившееся на рис. 2b и 2d, в отожженном образце по сравнению со свежеприготовленным наблюдается на всех исследованных областях образцов (рис. 3). Такие спектральные изменения указывают на частичную потерю плоского кристаллического порядка и образование локализованных морщин на базовой плоскости GNF.

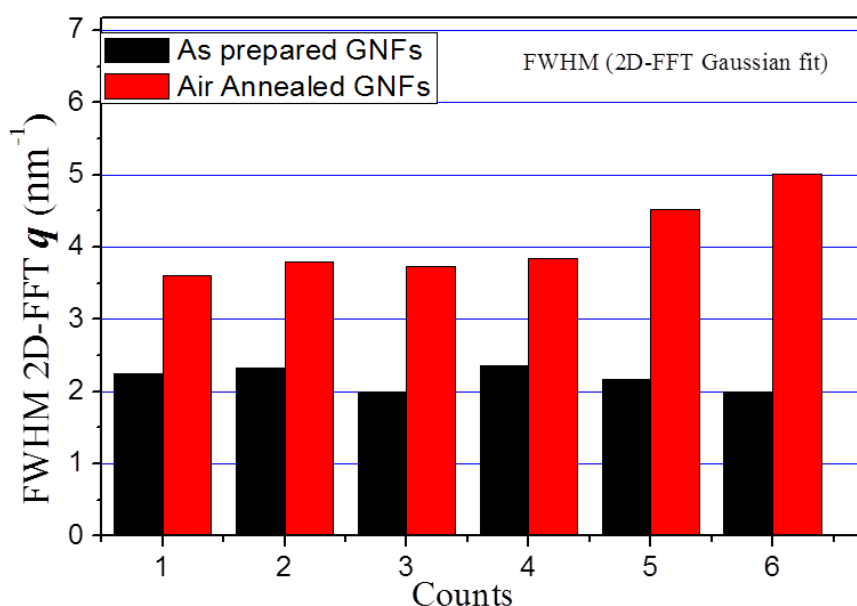


Рис.3. Гистограмма, на которой сравнивается FWHM, полученная в результате подгонки по Гауссу профилей интенсивности 2D-FFT для свежеприготовленных и отожженных образцов графита в различных областях базовой плоскости.

Список литературы

1. Global room-temperature superconductivity in graphite / Y. Kopelevich, J. Torres, R. da Silva, F. Oliveira et al. // *Advanced Quantum Technologies*, 2024, Vol. 7, 2300230.
2. Wrinkle formation in synthesized graphene and 2D materials / C. Zhao, L. Shan, R. Sun, X. Wang et al. // *Materials Today*, 2024, Vol. 81, pp.104-117.
3. Wrinkling in graphene sheets and graphene oxide papers / X. Shen, X. Lin, N. Yousefi, J. Jia et al. // *Carbon*, 2014, Vol. 66, pp. 84-92.
4. Mesoscopic scale rearrangements of graphite nanoflake open edges under mild annealing treatments / M. Saad, A.M. Rogov, A.G. Kiiamov, S.I. Nikitin et al. // *Vacuum*, 2022, Vol. 199, 110977.

WRINKLES FORMATION ON GRAPHITE NANOFLAKE BASAL PLANE UNDER MILD ANNEALING

ABSTRACT

Graphite nanoflakes (GNFs) were prepared from bulk highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) via an extended grinding, followed by annealing in the air at 670 K for 24 hours. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM), combined with two-dimensional fast Fourier transform (2D-FFT) analysis, revealed localized restructuring of the basal plane morphology in the annealed samples. Radial intensity profiles of the 2D-FFT patterns indicated a partial loss of in-plane isotropy and the emergence of additional features consistent with wrinkles formation.

Keywords: graphite nanoflakes; 2D-FFT; annealing.

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНИМОСТИ ЗАКОНА ВИДЕМАНА-ФРАНЦА ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Самойлов Владимир Маркович*

д.т.н., г.н.с.,

АО «НИИГрафит» им. С.Е Вяткина,
Россия, г. Москва

Данилов Егор Андреевич

к.х.н, начальник управления функциональных
материалов,

АО «НИИГрафит» им. С.Е Вяткина,
Россия, г. Москва

Клеусов Борис Сергеевич

с.н.с.,

Испытательный центр,

АО «НИИГрафит» им. С.Е Вяткина,
Россия, г. Москва

Находнова Анастасия Васильевна

к.т.н., начальник испытательного центра.

АО «НИИГрафит» им. С.Е Вяткина,
Россия, г. Москва

Богомолов Павел Иванович

заместитель начальника отдела
композиционных материалов,

АО «Центральный научно-
исследовательский институт материалов»
им. Д.И.Менделеева

Россия, г. Санкт-Петербург

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: VMSamoylov@rosatom.ru

Vladimir Samoilov*

DSc(Eng), Chief Researcher,

JSC «NIIGrafit»,
Moscow, Russia

Egor Danilov

PhD, Head of Functional Materials
Department,

JSC «NIIGrafit»,
Moscow, Russia

Boris Kleusov

Senior Researcher,
Test Center,

JSC «NIIGrafit»,
Moscow, Russia

Anastasia Nakhodnova

PhD, Head of the Test Center,

JSC «NIIGrafit»,
Moscow, Russia

Pavel Bogomolov

Deputy Head of the Composite Materials
Department,

JSC «Central Research Institute
of Materials» named after D.I. Mendeleev
St. Petersburg, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: VMSamoylov@rosatom.ru

АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрена применимость закона Видемана-Франца, существующего для металлов, и указывающего на линейную взаимосвязь между тепло и электропроводностью, для углеродных материалов, в том числе углеродных волокон на основе различных прекурсоров. Показано, что применительно к углеродным материалам, в отличие от чистых металлов, корреляционная взаимосвязь между тепло- и электропроводностью существует, хотя и с некоторыми ограничениями, связанными с чрезвычайно высокой вариацией параметров кристаллической структуры при выраженной анизотропии транспортных свойств.

Дан анализ наблюдаемых значений коэффициентов пропорциональности между тепло- и электропроводностью с точки зрения структурных характеристик углеродных волокон (размеры кристаллитов и микротекстура). Для высокотекстурированных углеродных волокон, пироуглерода с различными температурами осаждения и поликристаллических графитов найдена линейная зависимость теплопроводности от электропроводности. Однако для низкотекстурированных углеродных волокон и стеклоуглерода наблюдается степенная зависимость теплопроводности от электропроводности, при существенных отклонениях от закона Видемана-Франца, что связано, по-видимому, с незначительными размерами кристаллитов. Результаты работы показывают возможность упрощенного метода прогнозирования теплопроводности углеродных волокон по их электропроводности, и представляют интерес при разработке новых композиционных материалов, предназначенных для управления тепловыми потоками, а также для развития представлений о взаимосвязи структуры и свойств углеродных материалов.

Ключевые слова: углеродное волокно; теплопроводность; удельная электропроводность; удельное электрическое сопротивление; размер кристаллитов; микротекстура; закон Видемана-Франца.

Целью данной работы является поиск возможностей корректной оценки теплопроводности УВ с использованием взаимосвязи между теплопроводностью и электропроводностью УВ, а также более широкое рассмотрение применимости закона ВФ по отношению к другим углеродным материалам (УМ) с графитоподобной поликристаллической структурой.

Закон Видемана-Франца (закон ВФ), однозначно связывающий тепло- и электропроводность чистых металлов, является важной закономерностью, позволяющей не только делать важные выводы о механизме теплопроводности и природе носителей тепла и заряда, но и определять теплопроводность из гораздо более легко экспериментально определяемого свойства (электропроводности) [1-7]. Эмпирически закон ВФ был сформулирован впервые еще в 1853 году

для ряда металлов и сплавов [8], затем подвергся уточнению в работах Лоренца [9] и Друде [10]; а современная формулировка этого закона была предложена Зоммерфельдом в 1928 г. [11].

Однако, если в металлах теплоперенос осуществляется электронами, то в нелегированных полупроводниках, являющихся по сути диэлектриками, теплоперенос осуществляется за счёт колебаний решётки, а электронная составляющая практически отсутствует. В случае графитоподобных УМ, являющихся полуметаллами, фононная составляющая является преобладающей, а электронная проявляется в значительно меньшей степени, чем для металлов.

Многочисленные экспериментальные данные указывают, что для значительной части современных УМ закон В-Ф выполняется (см. рис.2). К данной группе относятся сверхвысокомодульные УВ на основе МФП, частично-высокомодульные УВ на основе ПАН, частично пирографиты с высокими температурами осаждения, включая ВОПГ. Для этой группы УМ, $\lambda > 120$ Вт/м.К и $\sigma > 100$ пС/м), эмпирическая зависимость является линейной, с хорошим коэффициентом корреляции порядка 0,95:

$$\lambda = 1,245\sigma \quad (1)$$

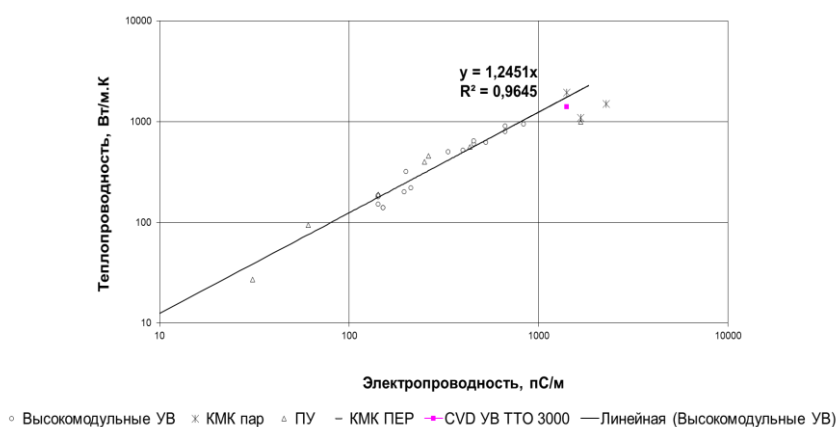


Рис.1. Зависимости теплопроводности от электропроводности для углеродных материалов с высокой микротекстурированностью.

Следует отметить, что значения λ от σ , найденные для монокристалла и квазимонокристалла графита в направлении оси «а» удовлетворительно ложатся на найденную нами эмпирическую зависимость в виде крайних точек.

Из табл. 1 видно, что для всех рассмотренных выше УМ характерными являются размеры кристаллитов, L_a , более 20 нм и высокая микротекстурированность, характеризующая степень взаимной ориентации микрокристаллитов вдоль выбранного направления, называемого осью текстуры. Выполнение закона ВФ для данной группы УМ связано, по-видимому, с общим для электронов и фононов характером дефектов, ограничивающих значения λ и σ по сравнению со значениями, достижимыми для монокристалла графита [15,16].

Таблица 1. Значения λ , σ , L_a и θ для различных классов УМ.

Материал	λ , Вт/м.К	σ , кС/м	L_a , нм	θ , град
Монокристалл	1000-2000	1700-2200	> 1000	~ 0,3-1,5
УВМ углеродные волокна	110-1100	110-850	20-50	2- 4
ВМ углеродные волокна	70-155	110-830	10-20	4-12
ВП углеродные волокна	10-40	40-100	5-10	12-25
НМ углеродные волокна	3-8	25-40	<5	25-35
Пирографиты	30 -560	30-350	> 1000	20-25
Изотропные ИГ	70-130	50-110	80-150	45±10
Стеклоуглерод	4-7	20-25	7-10	~ 45
Монокристалл ⊥	3-15	0,02-0,05	> 100	~90

Однако некоторые классы УМ высокой микротекстурированностью не обладают. К таким УМ относятся высокопрочные среднемодульные УВ на основе ПАН, низко модульные УВ на основе вискозы и изотропных пеков, искусственные графиты, а также ПУ, осаждённые при температурах порядка 2200 °С и менее. Для данной группы УМ наблюдаются очевидные отклонения соотношения λ/σ от зависимости (2) (см. рис. 2).

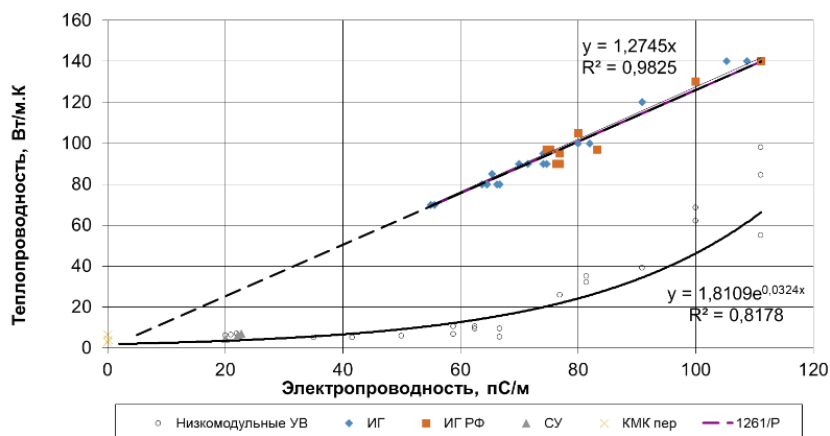


Рис.2. Зависимости теплопроводности от электропроводности для углеродных материалов со структурой, близкой к квазиизотропной.

Тем не менее, для искусственных графитов и ПУ с квазиизотропной структурой не имеющих выраженной микротекстурированности, но имеющих значительные размеры кристаллитов (см. табл.1), закон В-Ф выполняется (см. рис. 2).

В целом результаты работы показывают возможность практического использования закона ВФ для достаточно точной оценки теплопроводности рассмотренных УМ. Однако точность прогнозирования можно существенно повысить путём построения калибровочных зависимостей с учётом анализа данных по тепло- и электропроводности, в сочетании с количественными структурными характеристиками конкретных материалов.

Список литературы

1. Физика твердого тела / И. К. Верецагин, С. М. Кокин, В. А. Никитенко и др. – М.: Высшая школа, 2001. 240 с.
2. Физика твердого тела: Электроны в кристалле. Металлы. Полупроводники. Диэлектрики. Магнетики. Сверхпроводники/А. И. Морозов. – М.: МИРЭА, 2008. 183 с.
3. Основы теории металлов / А. А. Абрикосов. – М.: Физматлит, 2010. 600 с.

4. Кинетические и электрические явления в твёрдых телах и металлах. Заметки к лекциям по общей физике / В. Н. Глазков. – М.: Московский физико-технический институт, 2017. 34 с.
5. The Wiedemann-Franz Law for Electrical and Thermal Conduction in Metals / V. Devanathan // Journal of Chennai Academy of Sciences, 2021, no. 4, pp. 1-26.
6. Электрические свойства металлов и полупроводников / В. И. Кудин, В. А. Мартинович. – Минск: БНТУ, 2008. 46 с.
7. Revisiting Wiedemann-Franz law through Boltzmann transport equations and ab-initio density functional theory/ A. Nag, A.Kumari, J. Kumar // AIP Conference Proceedings, 2018, no. 1953, 030163-1-5.
8. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle / R. Franz, G. Wiedemann // Annalen der Physik, 1853, Vol. 165, no. 8, pp. 497-531.
9. Ueber das Leitungsvermögen der Metalle für Wärme und Elektrizität / L. Lorenz // Annalen der Physik, 1881, vol. 249, pp. 422-447.
10. Zur Elektronentheorie der Metalle /P. Drude //Annalen der Physik, 1900, Vol. 306, pp. 566-613.
11. Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik / Z. Sommerfeld // Zeitschrift Fur Physik, 1928, vol. 47, no. 1-2, pp. 1-32.
12. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник // Под ред. А. В. Новосёлова и В. Б. Лазарева. – М.: Наука, 1979. 340 с.
13. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Edited by W. M. Haynes. – Boca Raton: CRC Press, 2014. 2704 p.
14. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справочник / Под ред. В. П. Соседова. – М.: Metallurgia, 1975. 335 с.
15. Carbon fibers and their composites/ P. Morgan. – Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. 1200 p.
16. The properties of carbon fibers. Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres / B. A. Newcomb, H. G. Chae. – Amsterdam: Elsevier, 2018. 1052 p.

ON THE QUESTION OF THE APPLICABILITY OF THE WIDEMANN-FRANZ LAW TO CARBON MATERIALS

ABSTRACT

The paper considers the applicability of the Wiedemann-Franz law, which exists for metals and indicates a linear relationship between thermal and electrical conductivity, to carbon materials, including carbon fibers based on various precursors. It is shown that, as applied to carbon materials, in contrast to pure metals, a correlation relationship between thermal and electrical conductivity exists, although with some limitations associated with an extremely high variation in the parameters of the crystal structure with pronounced anisotropy of transport properties. An analysis of the observed values of the proportionality coefficients between thermal and electrical conductivity is given from the point of view of the structural characteristics of carbon fibers (crystallite sizes and microtexture). For highly textured carbon fibers, pyrolytic carbon with different deposition temperatures and polycrystalline graphites, a linear dependence of thermal conductivity on electrical conductivity is found. However, for low-textured carbon fibers and glassy carbon, a power-law dependence of thermal conductivity on electrical conductivity is observed, with significant deviations from the Wiedemann-Franz law, which is apparently due to the insignificant sizes of crystallites. The results of the work show the possibility of a simplified method for predicting the thermal conductivity of carbon fibers based on their electrical conductivity, and are of interest in the development of new composite materials designed to control heat flows, as well as for developing ideas about the relationship between the structure and properties of carbon materials.

Keywords: carbon fiber; thermal conductivity; specific electrical conductivity; specific electrical resistance; crystallite size; microtexture; Wiedemann-Franz law.

АМФИФИЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЧНО ОКИСЛЕННОГО ГРАФЕНА

Пахаруков Юрий Вавилович

д.ф-м.н, профессор,

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

Шабиев Фарид Канафеевич

к.ф-м.н., доцент,

ТюмГУ,

Россия, г. Тюмень

ТИУ,

Россия, г. Тюмень

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: ruslan.safargaliev@mail.ru

Yuriy Pacharukov

DSc(Phys.–Math.), 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

Farid Shabiev

PhD, Associate Professor,

University of Tumen,

Tumen, Russia

Tumen Industrial University,

Tumen, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: ruslan.safargaliev@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Предложен новый способ получения частично окисленного графена (ЧОГ). Показано, что окисление происходит по краям листа. Частицы графена окисленные по краям обладают амфифильностью. Это позволяет использовать такие частицы в технологиях отмыва пленочной нефти из коллекторов с малой проницаемостью или с высокой обводненностью. Разработана методика применения флюидов на основе ЧОГ в технологиях повышения нефтеотдачи.

Ключевые слова: частично окисленный графен; наножидкости на основе графена; повышение нефтеотдачи.

Частично окисленный графен (ЧОГ) представляет собой гибридный материал, занимающий промежуточное положение между графеном и оксидом гра-

фена (ОГ) [1]. Подобно ОГ, он содержит на своей поверхности кислородсодержащие функциональные группы, такие как гидроксильные (-ОН), эпоксидные (-О-) и карбоксильные (-COOH). Ключевое отличие ЧОГ заключается в его гетерогенной структуре, состоящей из двух типов наноразмерных доменов (2–10 нм): окисленных участков и незатронутых окислением графеновых областей, сохраняющих первоначальную кристаллическую решетку [2].

Амфифильная природа ЧОГ делает его перспективным материалом для повышения нефтеотдачи [3-5]. Как показано в работах [5, 6], механизм действия основан на самоорганизации графеновых чешуек на границе раздела фаз «нефть-вода» [6]. Однако применение данной технологии в низкопроницаемых коллекторах ограничено из-за явления коагуляции [4]. Хотя интуитивно причиной видится размер частиц, коагуляция наблюдается и в высокопроницаемых средах, и при использовании графена с уменьшенным размером чешуек. Это позволяет предположить, что проблема вызвана резким ростом вязкости нефти даже при низких концентрациях графена [7].

В связи с этим, цель данной работы – синтез многослойных графеновых частиц с селективным окислением преимущественно по краям. Такой подход позволит сохранить основную часть поверхности листа идеально гладкой, что, согласно литературным данным, способствует снижению вязкости нефти [8].

Синтез ЧОГ по краям осуществлялся гидротермальным способом по методике, описанной в работе [9]. Для этого многослойный графен нагревался в печи в атмосфере азота до температуры 800°C, после чего помещался в дистиллированную воду при комнатной температуре. Далее углеродный материал извлекался и подвергался жидкофазной эксфолиации в присутствии N-метилпирролидона. В качестве исходного углеродного материала использовался многослойный графен со средним диаметром частиц ~10 мкм и толщиной ~15 нм. («НаноТехЦентр», Тамбов, Россия).

На рис. 1 приведены СЭМ изображения, окисленного по краям многослойного графенового листа и полностью окисленного графена. Как можно видеть окисленная часть имеет так называемую «сморщенную» структуру (рис. 1 об-

ласть 1). Не окисленная часть (на СЭМ изображении более темная) имеет плоскую структуру, но при этом содержит и окисленную часть (рис. 1 область 2).

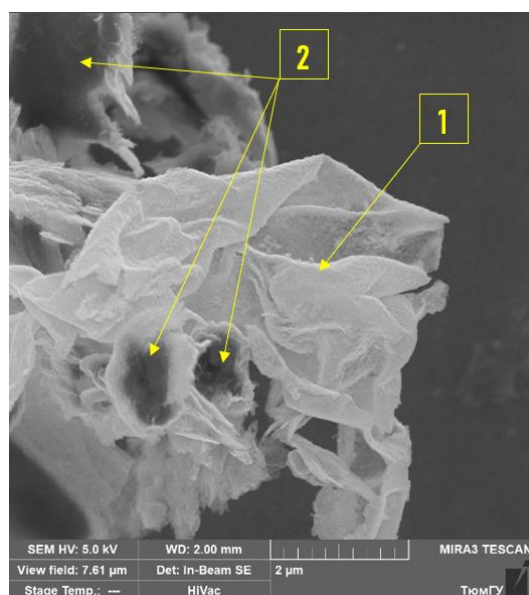


Рис.1. СЭМ изображение углеродного материала после гидротермальной обработки.

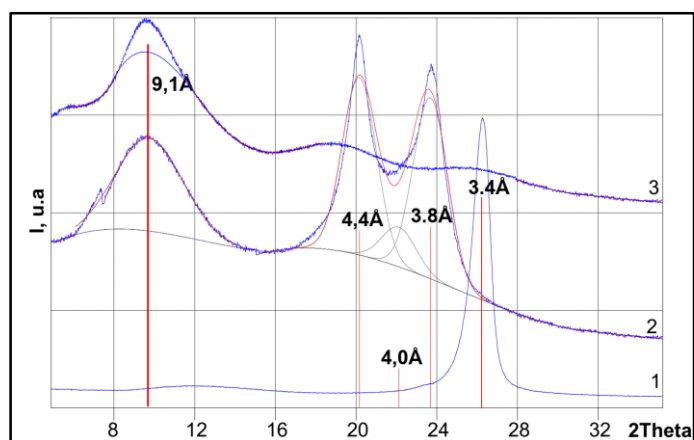


Рис.2. Дифрактограмма углеродного материала после гидротермальной обработки (линия 1 – исходный материал, линия 2 – материал после обработки, линия 3 – материал после разделения).

По результатам рентгеновской дифракции, видно, что в углеродном материале содержатся и полностью окисленный графен пик которого находится на 10 двойных градусах (рис. 2 линия 2) и расщепленный графен и отсутствует типичное для графита 26 двойных градусов, соответствующий межплоскостному

расстоянию в 3.4 Å (рис. 2 линия 1). После разделения фаз можно получить отдельно полностью окисленный ОГ (рис. 2 линия 3).

Таким образом был получен материал, содержащий как полностью окисленные структуры ОГ так и ЧОГ по краям.

По завершению синтеза из полученных наночастиц приготовили наножидкость с содержанием наночастиц 0,005 % от массы базовой жидкости. Провели фильтрационный эксперимент на кернх нефтяного пласта средней проницаемости (300 мД) и установили прирост вытесненной нефти по сравнению с водой на 10%

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-71-00047.

Список литературы

1. Chemical vapor deposition of partially oxidized grapheme / Z. Mutlu, I. Ruiz, R.J. Wu, R. Ionescu, S. Shahrezaei, S. Temiz, C.S. Ozkan // RSC Advances, 2017, Vol.7, no. 51, pp. 32209-32215.
2. Химическое модифицирование графена / И. И. Кулакова, Г. В. Лисичкин // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90. – №. 10. – С. 1601-1626.
3. Вытеснение нефти из пористой среды с использованием графитовой суспензии / Ю.В. Пахаруков, Ф.К. Шабиев, Р.Ф. Сафаргалиев / Письма в ЖТФ. – 2018. – Т.44, № 4. – С.3-8.
4. Фильтрация нефти в пористой среде при наличии наночастиц графена / Ю.В. Пахаруков, Ф.К. Шабиев, Б.В. Григорьев, Р.Ф. Сафаргалиев, И.Р. Поточняк // ПМТФ. – 2019. – Т.60, № 1. – С.37-40.
5. Формирование волновой структуры на поверхности графеновой пленки / Ю. В. Пахаруков, Ф.К. Шабиев, В. В. Мавринский, Р. Ф. Сафаргалиев // Письма в ЖЭТФ. – 2019. – Т. 109, №9. – С.634-638.

6. Quenching of graphene suspension photoluminescence with saturated hydrocarbons / Y.V. Pakharukov, F.K. Shabiev, R.F. Safargaliev, S.S. Volkova // Colloids and Interface Science Communications, 2021, Vol. 42, pp. 100431.

7. The mechanism of oil viscosity reduction with the addition of graphene nanoparticles / Y. Pakharukov, F. Shabiev, R. Safargaliev, V. Mavrinskii, S. Vasiljev, B. Ezdin, B. Grigoriev, R. Salihov // Journal of Molecular Liquids, 2022, Vol. 361, pp. 119551.

8. Preparation of graphene based nanofluids: Rheology determination and theoretical analysis of the molecular interactions of graphene nanoparticles / I. Ali, Yu.V. Pakharukov, F.K. Shabiev, E.V. Galunin, R.F. Safargaliev, и др. // Journal of Molecular Liquids, 2023, Vol. 390, pp. 122954.

9. Структура свиткообразных углеродных нанотрубок, полученных в результате гидротермального синтеза / Е.А. Беленков, Ф.К. Шабиев // Письма о материалах. - 2015. - Т.5. - №4. - С.459-462.

AMPHIPHILIC STRUCTURES BASED ON PARTIALLY OXIDIZED GRAPHENE

ABSTRACT

A novel method for synthesizing partially oxidized graphene (POG) is proposed. It is demonstrated that oxidation occurs primarily at the sheet edges. Graphene particles oxidized at the edges exhibit amphiphilic properties. This enables the use of such particles in technologies for washing film oil from low-permeability reservoirs or those with high water cut. A methodology for the application of POG-based fluids in enhanced oil recovery (EOR) techniques has been developed.

Keywords: partially oxidized graphene; graphene-based nanofluids; enhanced oil recovery; graphene.

СЕКЦИЯ 2
НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

СИНТЕЗ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ ПЛОДОВ ПЕРСИКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Бадин Дмитрий Александрович*

аспирант

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Буракова Ирина Владимировна

к.т.н., доцент

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Кадум Али Хуссейн Кадум

аспирант

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Дьячкова Татьяна Петровна

д.х.н., профессор

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Бураков Александр Евгеньевич

к.т.н., доцент

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: badin.dima97@gmail.com

Dmitriy Badin

PhD student

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Irina Burakova

PhD, Associate Professor,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Ali Kadum

PhD student

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Tatiana Dyachkova

DSc(Chem.), Professor

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Alexander Burakov

PhD, Associate Professor,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: badin.dima97@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения активированного угля из отходов персика, модифицированного углеродными нанотрубками. Проведены сорбционные исследования на синтетических красителях — малахитовый зеленый и конго красный, для выявления эффективного соотношения исходных компонентов.

Ключевые слова: активированный уголь; углеродные нанотрубки; биоуголь; отходы персика.

Вода является самым ценным ресурсом на земле. Она играет незаменимую роль в мировой экономике. Потребность в чистой воде постоянно увеличивается с ростом населения и индустриализацией. Загрязнение воды является проблемой, вызывающей беспокойство во всем мире. Большое количество неорга-

нических и органических загрязнителей в составе сточных вод ухудшают качество водных ресурсов.

Существуют различные методы очистки сточных вод, например, адсорбция. Метод эффективен, экологичен, прост в эксплуатации и экономически выгоден. С помощью данного метода удаляют ряд загрязняющих веществ, таких как органические, неорганические и биологические вещества, включая растворимые и нерастворимые соединения из сточных вод, не производя токсичных побочных продуктов [1-3]. В качестве сорбентов наиболее часто применяют активированные угли различного происхождения. Широко распространено использовать отходы растительного происхождения для получения биоуглей, которые в свою очередь могут быть модифицированы с помощью различных физических процессов, таких как измельчение, термическая сушка, карбонизация, в процессе которых изменяется размер частиц и площадь поверхности адсорбента. Химическая модификация включает использование различных реагентов: щелочные растворы, минеральные и органические кислоты. Такая обработка приводит к добавлению функциональных групп поверхности сорбента, что повышает эффективность адсорбции.

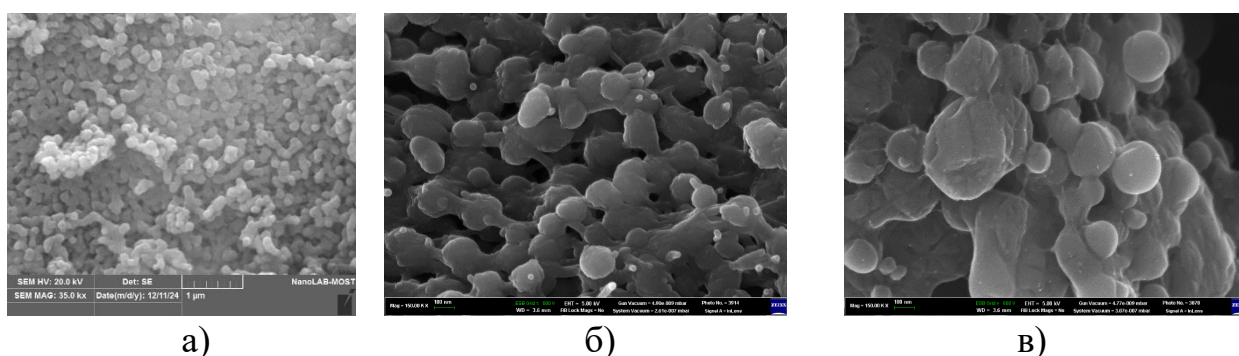
Одним из модификаторов являются углеродные нанотрубки (УНТ), они представляют собой функциональные материалы с выдающимися физико-механическими и физико-химическими свойствами. Они привлекают внимание благодаря своим перспективам применения в различных областях: в радиоэлектронике, в энергетике и химии, решении экологических, в строительстве, медицине, сельском хозяйстве и многих других [4].

Целью работы является повышения адсорбционной способности биоугля путем модифицирования растительных отходов углеродными нанотрубками в условиях гидротермальной карбонизации.

Способ получения композитного материала заключался в подготовке исходного сырья – персиковых выжимок и УНТ, ГТК-синтезе исходного биоугля с добавлением различной массовой доли УНТ. Для получения гидротермально карбонизированного угля проводили смешение исходного сырья, затем смесь

помещали в автоклав, добавляли дистиллированную воду (соотношение «исходное сырье : вода» составляло 1:3 по массе). Обработку смеси в автоклаве проводили при температуре 180°C в течение 12 часов. Полученный ГТК-биоуголь промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили его до постоянной массы при 90°C, с последующей его высокотемпературной обработкой и щелочной активацией.

СЭМ-изображения биоуглей (рис. 1, а-в) показывают, что все материалы вне зависимости от способа обработки имеют шероховатую и в различной степени пористую структуру. Форма образцов, прошедших ГТК-обработку (рис. 1, а), в основном представлена вытянутыми зернами (волокнами) и микросферами. Установлено, что внесение УНТ на стадии гидротермальной карбонизации приводит к уменьшению диаметра микросфер с диапазона размеров 200-250 нм до 100-200 нм (для ГТК-угля, модифицированного УНТ).



а)

б)

в)

Рис.1. СЭМ-изображения исходного ГТК-угля (а), ГТК-угля с добавкой 0,05 мас.% УНТ (б) и АУ с добавкой 0,05 мас.% УНТ (в).

Величины удельной поверхности и удельного объема микропор рассматриваемых биоуглей представлены в таблице 1.

Образец, содержащий 0,05 мас. % УНТ, демонстрирует максимальные значения удельной поверхности и удельного объема микропор. Снижение параметров поверхности и пористости при увеличении показателей дефектности можно объяснить неблагоприятным влиянием включений аморфной фазы на характеристики сорбента. При этом рост содержания УНТ выше определенного

значения способствует формированию экранирующих поры частиц аморфной фазы.

Таблица 1. Удельная поверхность и удельный объем микропор образцов биоуглей.

№	Массовая доля УНТ в композите, %	БЭТ, $\text{M}^2/\text{Г}$	micro, $\text{M}^3/\text{Г}$
	-		

Для определения сорбционной активности разработанных образцов были проведены исследования по сорбции органических красителей малахитового зеленого (МЗ) и конго красного (КК) при следующих фиксированных параметрах: начальная концентрация модельного раствора красителя – 1500 мг/л, pH=6, масса сорбентов – 0,01 г, время сорбции – 30 мин. Оптическую плотность растворов синтетического красителя определяли на спектрофотометре ПЭ-5400В при длине волны $\lambda(\text{МЗ})=810$ нм, $\lambda(\text{КК})=612$ нм.

Результаты исследований жидкофазной сорбции органических красителей на разработанных материалах в статическом режиме приведены на рис. 2.

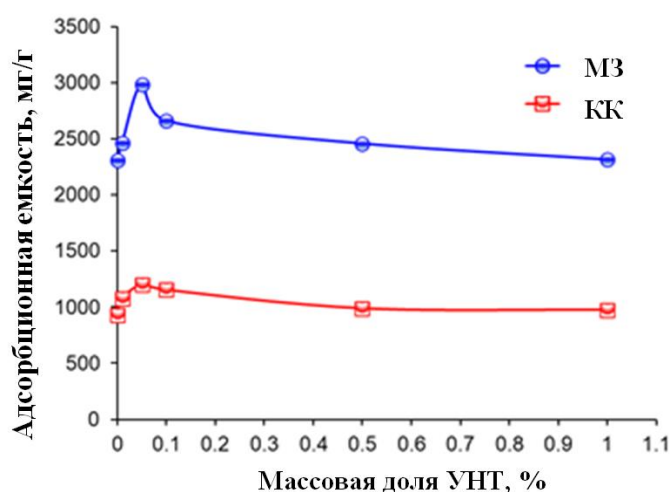


Рис.2. Сравнительная адсорбционная емкость активированных углей из персика по красителям МЗ и КК.

Согласно рис. 2, максимальную сорбционную способность показывает образец с 0.05 мас.% УНТ, при этом величина емкости этого материала на 25% выше, чем у исходного АУ без УНТ. Дальнейшее увеличение массовой доли УНТ в составе угля не приводит к положительному эффекту и, следовательно, нецелесообразно.

Список литературы

1. Application of magnetic graphene oxide for water purification: heavy metals removal and disinfection / M. U. Farooq et al. // Journal of Water Process Engineering, 2020, Vol. 2020, no. 33, pp. 101044.
2. Critical review of magnetic biosorbents: their preparation, application, and regeneration for wastewater treatment / M. Hassan et al. // Science of the Total Environment, 2020, Vol. 2020, no. 702, pp. 134893.
3. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review / Z. Shamsollahi, A. Partovinia // Journal of environmental management, 2019, Vol. 2019, no. 246, pp. 314-323.
4. Углеродные материалы: свойства, технологии, применения / С. Н. Колокольцев // Долгопрудный, Московская обл., Интеллект, 2012. 295 с.

SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBON FROM PEACH FRUITS MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES FOR THE REMOVAL OF ORGANIC DYES

ABSTRACT

A method for obtaining activated carbon from peach waste modified with carbon nanotubes has been developed. Sorption studies have been conducted on synthetic dyes - malachite green and Congo red, to identify the effective ratio of the original components.

Keywords: activated carbon; carbon nanotubes; biochar; peach waste.

РАЗРАБОТКА АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ ОКСИДА ГРАФЕНА

Балабанов Роман Дмитриевич*

аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Сергеев Максим Максимович

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

Титов Георгий Анатольевич

студент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Туголуков Евгений Николаевич

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

Дьячкова Татьяна Петровна

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

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

Roman Balabanov*

PhD student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Maksim Sergeev

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

Georgy Titov

student
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Evgeny Tugolukov

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

Tatyana Dyachkova

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

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

АННОТАЦИЯ

Показана возможность улучшения прочностных свойств антифрикционного композита за счет введения добавок оксида графена. Экспериментальные образцы исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК- и КР-спектроскопии. Показано, что при введении оксида графена происходит изменение объемной и поверхностной морфологии композитного материала, что в результате приводит к значительному улучшению его прочностных и эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: графит; оксид графена; нитрид бора; антифрикционный материал.

Обеспечение работоспособности узлов трения машина в экстремальных условиях эксплуатации (высокие температуры и скорости скольжения, вакуум,

осушенный газ, агрессивные среды) зачастую не может организовано применением традиционных смазок. В связи с этим возникает острая необходимость в разработке антифрикционных самосмазывающихся материалов, дополнительно обеспечивающих герметичность узлов трения.

Одним из материалов, имеющих способности смазывания, является графит, дополнительно обладающий такими полезными свойствами, как высокая тепло- и электропроводность, низкая химическая активность. Однако в условиях низких давлений и в сухих газах коэффициент трения этого материала может увеличиваться до 0,5, что делает неприемлемым его применение. Для решения данной проблемы графит совмещают с различными добавками (h-BN, MoS₂, WS₂ и др.) [1] и получают композиционные материалы с улучшенными триботехническими параметрами и расширенным диапазоном условий эксплуатации.

Одним из популярных направлений материаловедения в настоящее время является использование наноструктур в составе композитов. Данный подход используется и в триботехнике. Так, например, в работе [2] описан метод получения композита с увеличенной смазывающей способностью из оксида графена и нитрида бора. В [3] показано, что применение оксида графена, декорированного оксидом алюминия в составе композита на основе медной матрицы позволяет не только минимизировать скорость износа, но и повысить прочностные характеристики материала.

Целью данного исследования явилась разработка композиционного материала с антифрикционными свойствами посредством совмещения графита, нитрида бора и оксида графена. Для диагностики экспериментальных образцов на разных стадиях приготовления композитов применяли методы сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, КР- и ИК-спектроскопии. Кроме того, определяли удельную поверхность различных вариантов наполнителей и их адсорбционную емкость по связующему. Для конечных продуктов были определены физико-механические характеристики (плотность, предел прочности при сжатии, пористость).

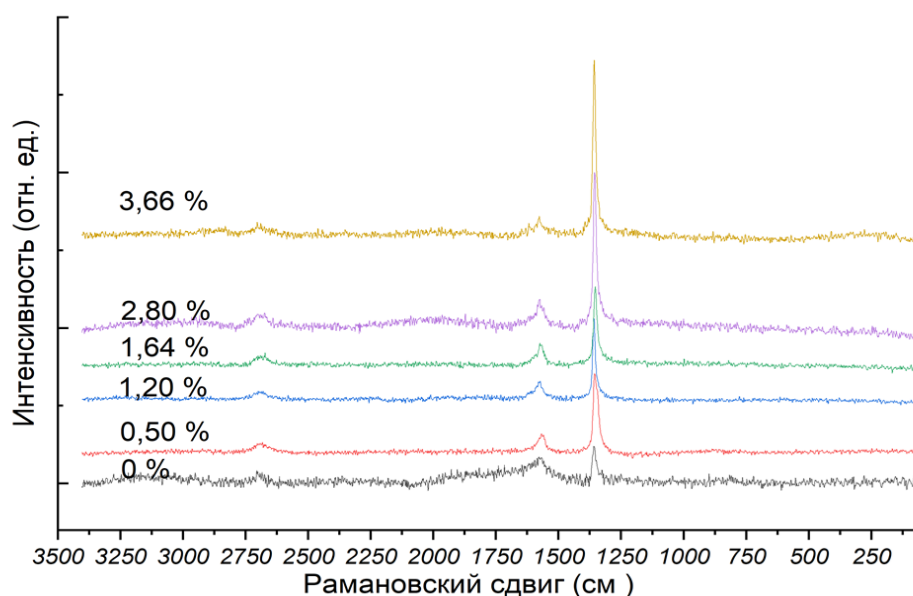


Рис.1. Спектры комбинационного рассеяния образцов наполнителей с разным содержанием суспензии ОГ.

Анализ спектров КР, приведенных на рис. 1, показывает, что введение оксида графена способствует изменению структуры наполнителя. По мере роста концентрации модификатора увеличивается интенсивность пика G. Согласно информации, полученной при деконволюции основных пиков, образец, содержащий 1,64 % оксида графена, характеризуется максимальным отношением интенсивностей D/D', что указывает на наибольшую долю sp^3 -дефектов в поверхностных слоях этого материала. Интересно, что именно эта разновидность наномодифицированного наполнителя демонстрирует самую высокую адсорбционную емкость по связующему, а изготовленный конечный продукт имеет на 25% увеличенный по сравнению с контрольным образцом предел прочности при сжатии.

Для объяснения наблюдаемых изменений, можно предположить, что оксид графена адсорбируется на поверхности частиц исходных компонентов и способствует их связыванию в единый монолит при дальнейшей переработке. Это подтверждается снижением значений удельной поверхности конечного продукта. Исследования морфологии модифицированных наполнителей, содержащих нитрид бора, показывают наличие на поверхности h-BN чешуек оксида графе-

на. В дальнейшем за счет этого нитрид бора прочно связывается с графитовым компонентом.

Помимо данных о физико-химических характеристиках наполнителей в работе представлены результаты исследований влияния добавок оксида графена на триботехнические свойства конечного продукта и на состав следа износа композита.

Список литературы

1. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Уббелоде, Ф.А. Льюис // М.: МИР, 1965. 257 с.
2. Boosting lubricity and wear resistance via graphene oxide and graphene oxide-boron nitride composite systems / R. Sharma et al. // Surfaces and Interfaces, 2025, Vol. 63, 106292.
3. The mechanical and friction properties of 3D skeleton-reinforced copper matrix composites with Al₂O₃ decorated graphene oxide as the reinforcements / P. Zhao et al. // Materials Characterization, 2024, Vol. 210, 113835.

DEVELOPMENT OF ANTI-FRICTION MATERIALS CONTAINING GRAPHENE OXIDE ADDITIVES

ABSTRACT

The possibility of improving the strength properties of the antifriction composite by introducing graphene oxide additives is shown. Experimental samples were studied using scanning electron microscopy, X-ray phase analysis, IR and Raman spectroscopy. It is shown that when graphene oxide is introduced, the volume and surface morphology of the composite material changes, which results in a significant improvement in its strength and performance characteristics.

Keywords: graphite; graphene oxide; boron nitride; antifriction material.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Валиева Диляра Маратовна*

магистр,
ФГБОУ ВО КГАСУ,
Россия, г. Казань

Абдрахманова Ляйля Абдулловна

д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО КГАСУ,
Россия, г. Казань

Хозин Вадим Григорьевич

д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО КГАСУ,
Россия, г. Казань

Низамов Рашит Курбангалиевич

д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО КГАСУ,
Россия, г. Казань

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: valieva.rec@gmail.com

Dilyara Valieva*

master's degree,
Kazan State University
of Architecture and Engineering
Kazan, Russia

Lyailya Abdrakhmanova

DSc(Eng), Professor,
Kazan State University
of Architecture and Engineering
Kazan, Russia

Vadim Khozin

DSc(Eng), Professor,
Kazan State University
of Architecture and Engineering
Kazan, Russia

Rashit Nizamov

DSc(Eng), Professor,
Kazan State University
of Architecture and Engineering
Kazan, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: valieva.rec@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработаны и изучены рецептуры и технология производства эпоксидных композиций с нанодисперсными модификаторами органической и неорганической природы. Установлено, что наиболее эффективными методами распределения частиц оксида графена и наноксида цинка в эпоксидной матрице является их введение в эпоксидную смолу и распределение в отвердителе с ультразвуковой обработкой. Проведена оценка влияния нанодобавок на структуру и физико-механические свойства эпоксидных полимеров.

Ключевые слова: эпоксидный полимер; наноксид цинка; оксид графена; наномодификация.

При решении задач усиления эпоксидных полимеров наибольший практический интерес приходится на физико-химические методы модификации [1]. К

последним относится применение нанодисперсных наполнителей различной химической природы, выполняющие роль модифицирующих добавок в области низких концентраций [2]. Однако склонность таких наполнителей к агломерации ввиду высокой поверхностной энергии вызывает необходимость оптимизации технологических процессов их введения в полимерную матрицу за счет использования различных методов интенсификации процессов [3].

В данной работе в качестве основных компонентов применялись эпоксидиановая смола марки «ЭД-2» и отвердитель триэтилентетрамин (ТЭТА).

Модификация проводилась путем введения наноксид цинка и оксид графена (производитель ООО «Русграфен», г. Москва), отличающиеся как морфологией, так и размером частиц (рис. 1).

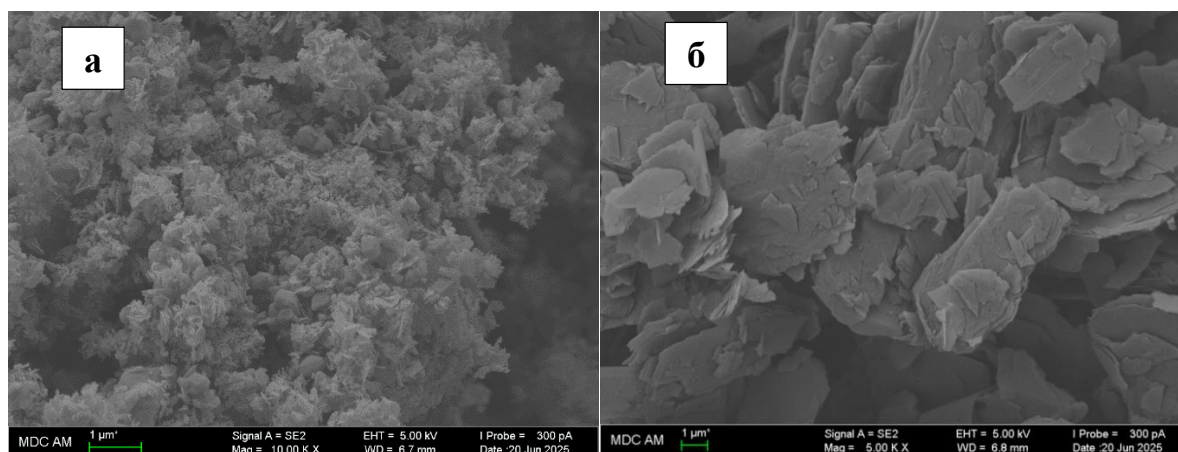


Рис.1. Микрофотографии частиц наноксид цинка (а) и оксид графена (б).

Исследование гранулометрического состава и результаты электронный микроскопии показали, что наночастицы оксид цинка представлены в виде агломератов сферических частиц размером 3,5-5 мкм. Оксид графена образует пакеты из плоских слоев, которые объединены в достаточно устойчивые агрегаты размером 8-10 мкм.

Эффективность проводимой модификации в значительной степени зависит от технологии совмещения компонентов. В данной работе рассматривались различные методы введения наночастиц (НЧ), среди которых были отобраны

два наиболее эффективных: введение НЧ в смолу и введение НЧ в отвердитель с ультразвуковой обработкой (УЗО) в течении 5 минут.

Относительно взятого критерия прочности при сжатии по указанным методам были установлены оптимальные концентрации каждого наполнителя (наноксид цинка – 1 %, оксид графена – 0,1%), а также режим отверждения композиций (24 часа при 16-19°C с последующей термообработкой в течении 6 часов при 80°C).

Для анализа структуры образующихся композитов, что определяет их механическое поведение, в работе использованы термомеханический метод анализа и метод электронной микроскопии.

Наноксид цинка при введении в смолу образует более однородную топологическую структуру сетки, обуславливая более узкий интервал стеклования. Влияние оксида графена практически не зависит от способа введения его в композицию, а показатели по температуре стеклования несколько ниже, чем в присутствии наноксида цинка. При этом во всех случаях в модифицированных образцах выше эффективная плотность химических и физических узлов сетки по сравнению с немодифицированными.

Данные подтверждаются и структурными измерениями модифицированных композитов (рис. 2).

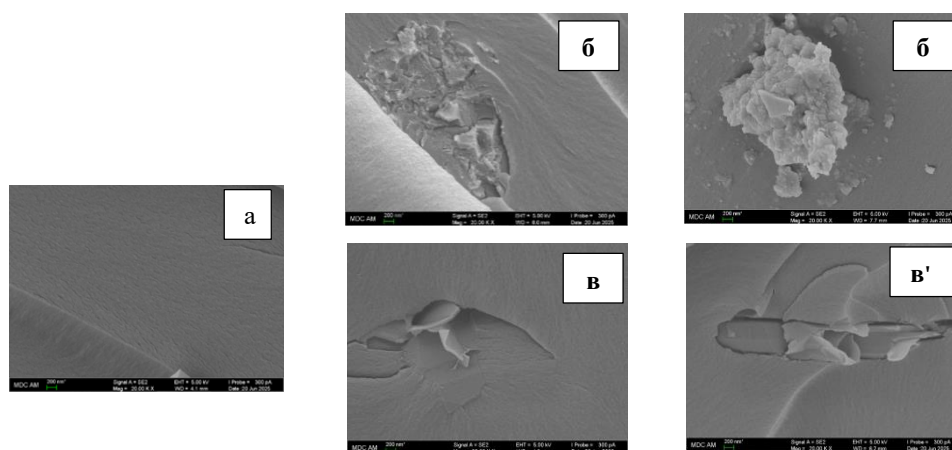


Рис.2. Микрофотографии структуры полимеров. 1% наноксида цинка: б – введение в смолу, б' – введение в отвердитель с УЗО; 0,1% оксида графена: в – введение в смолу, в' – введение в отвердитель с УЗО.

Из представленных рисунков видно, что в случае введения наноксида цинка в отвердитель частицы образуют агрегаты. Способ введения оксида графена практически не оказывает влияние на структуру. Ввиду того, что агрегаты оксида графена достаточно устойчивы, они распределяются в матрице эпоксидного полимера в виде отдельных включений.

Степень сшивки, особенно, для случая введения добавок в отвердитель выше, чем для контрольного образца. В случае наноксида цинка образование комплексов с двухвалентным атомом цинка в большей степени связано с эпоксидным кольцом, поэтому введение в отвердитель повышает степень конверсии. Оксид графена содержит большое количество функциональных групп на поверхности слоев графена, а именно гидроксильных и карбоксильных, которые тоже более эффективно образуют водородные связи с кислородом эпоксидного кольца.

По результатам физико-механических испытаний можно отметить, что введение нанодобавок ведет к росту твердости, прочности при сжатии и снижению истираемости модифицированных полимеров. В присутствии оксида графена наблюдается повышение адгезионной прочности при отрыве.

Основным результатом проведенной работы стала разработка методов получения эпоксидных полимеров, модифицированных наноразмерными добавками. Полученные образцы характеризуются повышенной температурой стеклования и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Список литературы

1. Усиление эпоксидных полимеров / В.Г. Хозин // Казань: ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
2. Структурообразование и физико-механические характеристики эпоксидных нанокомпозитов / И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Пыхтин, С.А. Смотров, А.Н. Ковалева // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – № 2. – С. 2–7.
3. Перспективы применения наномодифицированных эпоксидных

композитов в промышленности / М. А. Лишних // Вестник науки. – 2021. – Т. 1. – №5 (38). – С. 138-143.

PHYSICO-CHEMICAL MODIFICATION OF EPOXY POLYMERS WITH NANOSIZED ADDITIVES

ABSTRACT

Formulations and production technologies of epoxy compositions with nanodispersed modifiers of organic and inorganic nature have been developed and investigated. It has been determined that the most effective methods for the distribution of graphene oxide and nano-zinc oxide particles in the epoxy matrix are their introduction into epoxy resin and their distribution in the hardener with ultrasonic treatment. An evaluation has been conducted of the impact of nano-additives on the structure and physico-mechanical properties of epoxy polymers.

Keywords: epoxy polymer; nano-zinc oxide; graphene oxide; nanomodification.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО НАНОПОЛНИТЕЛЯ В ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЕ

Воронина Нина Сергеевна*

аспирант,

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Лишних Михаил Алексеевич

аспирант,

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Блохин Александр Николаевич

к.т.н., доцент,

научный руководитель,

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

E-mail: conyahina.nina@yandex.ru

Nina Voronina*

PhD student,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Mikhail Lishnikh

PhD student,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Alexander Blokhin

PhD, Associate Professor,

Research Supervisor,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

E-mail: conyahina.nina@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние механической обработки на распределение углеродных нанонаполнителей в эпоксидной смоле. Анализируются ключевые параметры обработки, и их воздействие на однородность дисперсии наночастиц. Результаты работы имеют значение для оптимизации процессов получения композиционных материалов с улучшенными механическими и физическими свойствами и оптимального использования нанонаполнителей, с точки зрения экономической целесообразности.

Ключевые слова: механическая обработка; нанонаполнитель; эпоксидная смола.

Распределение углеродного нанонаполнителя (нанотрубки / графен / квантовые точки и т.д.) оказывает непосредственное влияние на физико-механические, прочностные, электро- и теплопроводящие свойства конечного продукта [1]. За распределение нанонаполнителя по эпоксидному связующему отвечают разные способы обработки материала. В данной работе мы рассмотрим влияние механической обработки на распределение нанотрубок в эпоксидной смоле.

Физико-механическая обработка на трёхвалковой мельнице – это вид воздействия, при котором усилие сдвига, создаваемое тремя горизонтально расположенными валками, вращающимися в противоположных направлениях с разной скоростью, приводит к диспергированию и объёмному распределению наночастиц. Механическая энергия перемешивания способствует разделению агрегатов углеродных нанотрубок (УНТ) [2-3].

Для распределения наноуглеродного материала в эпоксидной смоле было использовано полупромышленное оборудование – трёхвалковая мельница Ехакт. На рис. 1 представлено изображение описанного оборудования.

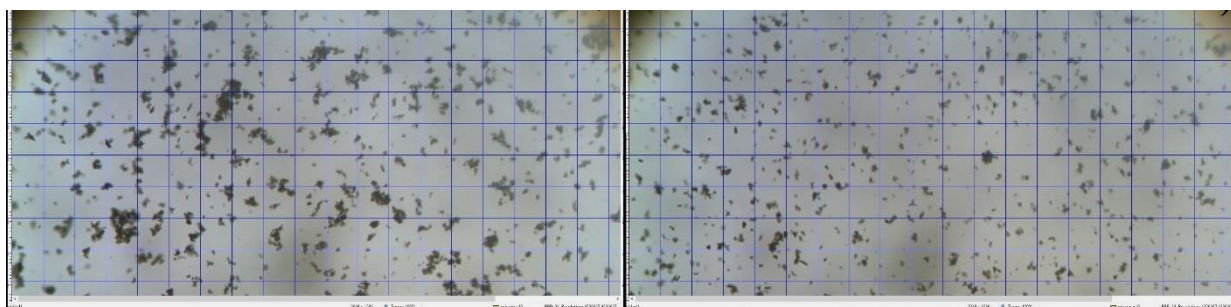


Рис. 1. Трёхвалковая мельница Ехакт.

К преимуществам данного оборудования относятся: сохранение структуры первичных частиц, стабильное распределение частиц, однородное распределение частиц по размерам, обработка вязких и высоковязких материалов. Использование данного вида оборудования может быть эффективным как отдельный вид механической обработки материала, так и как стадия предварительной обработки, например, перед ультразвуковым диспергированием углеродных наночастиц в смоле [4].

Процесс обработки материала осуществляется по выработанной технологии. Осуществляется несколько режимов обработки, при которых меняется зазор между валками. Самый минимальный рабочий зазор между 1 и 2 валками – 15 микрон, между 2 и 3 валками – 5 микрон.

В данной работе было изучено распределение углеродных нанонаполнителей, отличающихся друг от друга по своим характеристикам, в эпоксидной смоле BFE-170 при одном и том же режиме обработки на трёхвалковой мельнице. На рисунках 2, 3 представлены изображения материала после механической обработки, полученные с помощью оптического микроскопа (увеличение $\times 400$).

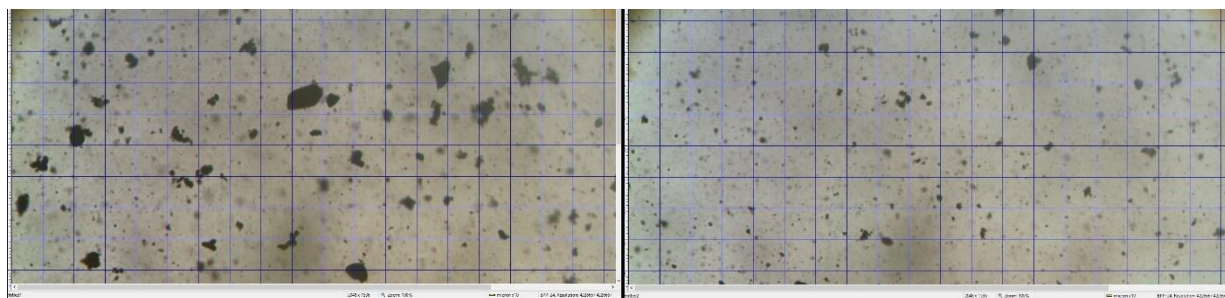


а)

б)

Рис. 2. Распределение окисленного графена: а) наполнитель размешен в эпоксидной смоле вручную; б) наполнитель перемешан в эпоксидной смоле на 3-х валковой мельнице.

При получении данного материала, механическая обработка на 3-х валковой мельнице была предварительной операцией перед ультразвуковой обработкой, но, несмотря на это, сразу видно её влияние – это уменьшение размера частиц и положительное влияние на уменьшение дисперсности системы.



а)

б)

Рис. 3. УНТ Таунит-М: а) размер частиц наполнителя после первого прохода на 3-х валковой мельнице; б) размер частиц после полного цикла обработки на 3-хвалковой мельнице.

Размер отдельно взятых частиц после обработки уменьшается с 15 до 8-6 микрон, это непосредственно влияет на физико-механические показатели материала, так как чем меньше частицы наполнителя, тем лучше он распределяется по структуре эпоксидного связующего, и тем выше показатели прочности конечного продукта. Прочность исходной эпоксидной смолы составляет 128,8 Н/мм² и 71,8 Н/мм² на изгиб и разрыв соответственно. Эпоксидная смола включением УНТ – 106,4 Н/мм² и 62,7 Н/мм², без обработки на Exkat. С обработкой на трёхвалковой мельнице 137,5 Н/мм² и 79,1 Н/мм².

Конструкция мельницы обеспечивает сохранение структуры и стабильное распределение УНТ в эпоксидной матрице, что положительно влияет на прочностные свойства полученного нанокompозита.

Список литературы

1. Исследование влияния наноуглеродных наполнителей на морфологию эпоксидного связующего / В.Н. Ильина, С.В. Ильин, Г.Р. Халикова, В.А. Гафарова, И.Р. Кузеев // Нанотехнологии в строительстве. – 2023. – Т. 15, № 4. – С. 328–336.
2. Упрочнение эпоксидных смол углеродными наноматериалами / И. А. Зайцев, А. Н. Блохин // Материаловедение. Энергетика. – 2021. – Т. 27, № 1. – С. 74-86.
3. Влияние одностенных нанотрубок на свойства синтетических пеков из тяжелой смолы пиролиза / Е. П. Мартюшева, А. Л. Абатуров, Д. М. Кисельков, И. В. Москалев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2019. – № 4. – С. 73-86.
4. Polymer composites based on epoxy resin with added carbon nanotubes / A. N. Blokhin, T. P. Dyachkova, R. A. Stolyarov // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. – Vol. 28, No. 1. – P. 45-49.

EFFECT OF MACHINING ON DISTRIBUTION OF CARBON NANOFILL IN EPOXY RESIN

ABSTRACT

The effect of machining on the distribution of carbon nanofillers in epoxy resin has been investigated. Key processing parameters are analyzed, and their effect on the degree of agglomeration and uniformity of dispersion of nanoparticles. The results of the work are important for optimizing the processes of obtaining composite materials with improved mechanical and physical properties.

Keywords: machining; nano-filler; epoxy resin.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Дударев Владимир Иванович*

*д.т.н., профессор,
ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»
Россия, г. Иркутск*

Васильева Ева Константиновна

*магистрант,
ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»
Россия, г. Иркутск*

Иринчинова Надежда Владимировна

*соискатель,
ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»
Россия, г. Иркутск*

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

Vladimir Dudarev*

*DSc(Eng), Full Professor,
Irkutsk National Research Technical University
Irkutsk, Russia*

Eva Vasilieva

*master's student,
Irkutsk National Research Technical University
Irkutsk, Russia*

Nadejda Irinchinova

Applicant,

*Irkutsk National Research Technical University
Irkutsk, Russia*

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

АННОТАЦИЯ

Рассмотрено влияние обработки на сорбционные свойства углеродной поверхности пористых материалов, синтезированных на основе природных ископаемых углей. Анализ проведен на основе изучения ЭПР-спектров исходных, активированных и синтетических углеродных материалов. Установлено, что наноуглеродные сорбенты, полученные послойной компоновкой пиролитического углерода с двумерной упорядоченностью атомов углерода и образующие блоки-графены практически не содержат свободных радикалов, которые могли бы образоваться по месту возникновения структурных дефектов и проявлять парамагнетизм. Причиной сорбционной активности углеродной поверхности может быть донорно-акцепторное взаимодействие π -электронов полисопряженной системы сорбента и d -электронов сорбируемых атомов металла.

Ключевые слова: углеродная поверхность; парамагнетизм; сорбция.

Ископаемый природный уголь, использованный нами для получения углеродных сорбентов, является носителем сложной органо-минеральной структуры, содержащей в том числе функциональные группировки атомов активные к ионам металлов [1]. Исследование исходных и активированных углей выполне-

но нами методом ЭПР-спектроскопии [2]. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ELEXSYS E580 Bruker в X-диапазоне в непрерывном режиме при комнатной температуре. Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали методом двойного интегрирования с использованием калиброванных стандартов дифенилпикрилгидразила (ДФПГ). Точность определения g-фактора узких сигналов составляла ± 0.0002 , широких линий ± 0.002 . Анализ результатов показал, что угли обладают значительной концентрацией неспаренных электронов – от 10^{17} до 10^{18} спин/г. Ширина сигналов 5-8 Гс свидетельствует, что парамагнетизм обусловлен наличием свободных радикалов, стабилизированных делокализацией электронов по системе сопряжения ароматического характера.

Сравнительное изучение углеродных поверхностей разных по своей природе сорбентов [3] позволило установить, что у образцов, полученных из ископаемых углей, проявляется стабильная сорбционная активность, которая претерпевает изменения при термо- и активационной обработке. Сорбент, полученный активированием образца водяным паром с углекислым газом, дает в спектре ЭПР широкую линию поглощения с g-фактором, сдвинутым в сторону низких полей, представляющую собой наложение двух широких сигналов. Изменение узкого сигнала в этом случае может быть связано как с межмолекулярной сшивкой, так и с нейтрализацией свободных радикалов при взаимодействии их с активирующими агентами. Дальнейшая конденсация проходит при 950°C с образованием большего количества графитоподобных структур, что приводит к уменьшению времени спин-решеточной релаксации и еще большему уширению сигнала. Наноуглеродный сорбент, полученный послойной компоновкой пиролизического углерода [4] представляющий собой упорядоченные образования плоских полиароматических молекул с двумерной упорядоченностью атомов углерода, образующих блоки-графены [5] использован нами для сравнения. На его поверхности наличие большого числа функционально-активных группировок маловероятно. Однако, допустимо образование на воздухе кислородсодержащих группировок за счет окисления ненасыщенных ато-

мов углерода в углеродных кластерах. Возможно и существование в структуре конденсированных ароматических фрагментов разного размера, где π - электроны делокализованы по единой полисопряженной системе (ПСС), от размеров которой во многом зависит концентрация и стабильность свободных радикалов. Исследование [3] показало, что в спектрах образцов таких сорбентов ЭПР – сигналы отсутствуют. Это указывает на то, что в составе его регулярной полиароматической структуры нет функциональных групп и свободных радикалов, которые могли бы образоваться по месту возникновения структурных дефектов и проявлять парамагнетизм. Незначительная сорбция ионов металлов может быть объяснена донорно-акцепторным взаимодействием π -электронов полисопряженной системы сорбента и d-электронов атомов металла. Таким образом, можно заключить, что одним из механизмов сорбционной активности углеродных материалов по отношению к ионам переходных металлов может быть донорно-акцепторное взаимодействие. При этом, на первом этапе сорбционного процесса работает электростатическое притяжение положительно заряженной углеродной поверхности и анионных ассоциатов металлов.

Список литературы

1. Химия и переработка угля / В. Г. Липович, Г. А. Калабин, И. В. Калечиц и др. // М.: Химия, 1988. 336 с.
2. On the nature of active centers during sorption of cyanide complexes of noble metals on carbon sorbents / O. I. Randin, T. Y. Afonina, V. I. Dudarev, N. Yu. Moskaeva, Yu. S. Syrykh // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2008, Vol. 49, no. 4, pp. 237-240.
3. On the mechanism of sorption of nickel (II) ions by modified carbon sorbents / G. N. Dudareva, O. I. Randin, G. A. Petukhova, T. I. Vakul'skaya // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2015, Vol. 51, no. 6, pp. 939-943.
4. Углеродные материалы семейства сибунит и некоторые методы регулирования их свойств / Г. В. Плаксин, О. Н. Бакланова, А. В. Лавренов, В. А. Лихолобов // Химия твердого топлива. – 2014. – № 6. – С. 26-32.

5. Пористые углеродные материалы типа Сибунит / Г. В. Плаксин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Т.9. – № 5. – С. 609-620.

STUDY OF THE ADSORPTION ACTIVITY OF THE CARBON SURFACE

ABSTRACT

The effect of processing on the sorption properties of the carbon surface of porous materials synthesized on the basis of natural fossil coals is considered. The analysis is carried out on the basis of the study of EPR-spectra of initial, activated and synthetic carbon materials. It is established that nanocarbon sorbents obtained by layer-by-layer arrangement of pyrolytic carbon with two-dimensional ordering of carbon atoms and forming blocks-graphenes practically do not contain free radicals that could form at the site of structural defects and exhibit paramagnetism. The reason for the sorption activity of the carbon surface may be the donor-acceptor interaction of the π -electrons of the polyconjugated sorbent system and the d-electrons of the sorbed metal atoms.

Keywords: carbon surface; paramagnetism; sorption.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Запороцкова Ирина Владимировна
д.ф.-м.н., профессор, директор институ-
та приоритетных технологий,
ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград

Элбакян Лусине Самвеловна
к.ф.-м.н., доцент,
ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград

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

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

Lusine Elbakyan
PhD, Associate Professor,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Выполнен обзор работ, посвященных способам получения полимерных композитов на основе полипропилена (ПП), модифицированного углеродными нанотрубками (УНТ), исследованию влияния УНТ на механические, термические, реологические, проводящие характеристики полимерного материала. Представлены результаты моделирования процессов взаимодействия фрагментов ПП с нанотрубками различных типов, диаметров и слойности. Выявлены механизмы создания полимерного нанокомпозита. Исследованы некоторые основные механические характеристики композита на основе полипропилена и установлено оптимальное количество УНТ, необходимое для создания материала с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: полипропилен; углеродные нанотрубки; механические характеристики; теоретические DFT исследования

Полипропилен является одним из самых широко используемых термопластичных полимеров в мире [1]. Ожидается, что к 2026 году производство полипропилена может достичь 88 миллионов тонн. Несмотря на широкое применение чистого ПП, существует необходимость улучшения его свойств, так как со-

временная промышленность запрашивает материалы с такими характеристиками, которые не достижимы для обычных полимеров.

Нами проанализировано более 150 работ, посвященных вопросам модифицирования полипропилена углеродными нанотрубками и изучения механических, термических, реологических проводящих и других характеристик получаемого полимерного материала [2]. Для объяснения возможного механизма создания композита на основе матрицы полипропилена с введенными углеродными нанотрубками нами выполнены теоретические исследования процессов взаимодействия полипропилена с УНТ различных типов, диаметров и слойности.

Рассмотрен процесс адсорбции структурной единицы полипропилена на поверхности однослойных углеродных нанотрубок (6,0), (7,1), (6,6), используемых для модификации ПП и создания нового композиционного материала. Моделирование процесса адсорбции осуществлялось посредством пошагового приближения пропилен к внешней поверхности УНТ вдоль нормали, проведенной к атому углерода, находящемуся в центре кластера. Были построены профили потенциальной энергии взаимодействия УНТ с пропиленом, анализ которых установил: 1) во всех рассматриваемых случаях наблюдается минимум энергии в отрицательной области, что подтверждает реализацию адсорбционного взаимодействия пропилена с углеродными кластерами рассматриваемых типов нанотрубок; 2) взаимодействие, осуществляемое на расстоянии 3,1 - 3,3 Å между УНТ и мономером полипропилена, соответствует случаю физической адсорбции.

Далее было изучено взаимодействие и проанализированы энергетические характеристики процессов адсорбции одного мономерного звена (C_3H_6) полипропилена, а также фрагмента ПП $(-C_3H_6-)_{15}$, состоящего из 15-ти структурных единиц, на поверхности однослойных УНТ ахирального вида «arm-chair» (9,9) и двухслойных УНТ ахирального вида «arm-chair» с индексами хиральности (6,6) у внутренней нанотрубки и (9,9) у внешней (рис. 1). Полученные расстояния адсорбции позволяют утверждать, что при

взаимодействии мономера пропилена с однослойной УНТ и с двухслойной трубкой реализуется физическая адсорбция мономера.

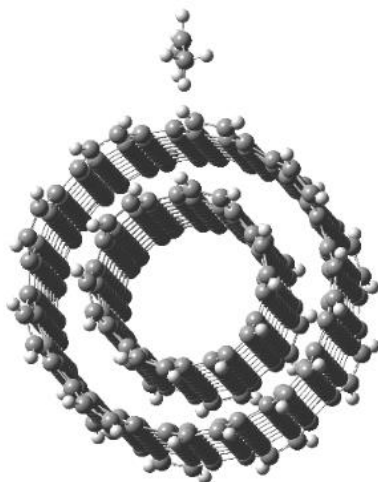


Рис. 1. Модели вариантов ориентации мономера относительно УНТ, которые рассматриваются в исследовании, на примере: а) однослойной УНТ; б) двухслойной УНТ.

Установленный факт взаимодействия полимера ПП с поверхностью ахиральных одно- и двухслойных углеродных нанотрубок позволяют прогнозировать возможность создания стабильных комплексов композитного полимерного материала на основе полипропилена, армированного нанотрубками. При этом значение энергии адсорбции принципиально не зависит от слойности УНТ.

Выполнен анализ электронно-энергетического строения комплексов, образованных одно- и двухслойными углеродными нанотрубками и фрагментом полипропилена $[-CH_2CH(CH_3)-]_{15}$. Анализ ширины запрещенной зоны ΔE_g комплексов, определяемой как разность энергий верхней заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей, обнаружил, что система по типу проводимости представляет собой полупроводник (величина ΔE_g для комплексов из однослойных УНТ составила 0,42 эВ, из двухслойных - 0,36 эВ). Таким образом, введение рассматриваемых нанотрубок в полимерную матрицу полипропилена, являющуюся по типу проводимости диэлектриком, приводит к

появлению полупроводящих свойств у полученного полимерного нанокompозита.

Список литературы

1. Campo E. A. Selection of Polymeric Materials. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2008. P. 21-50.
2. A review of the interfacial characteristics of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes / J. Chen, B. Liu, X. Gao, D. Xu // RSC Adv, 2018, Vol. 8, pp. 28048–28085.

POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYPROPYLENE MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The article presents a review of works devoted to methods for producing polymer composites based on polypropylene modified with carbon nanotubes, and to the study of the influence of CNTs on the mechanical, thermal, rheological, and conductive characteristics of the polymer material. The results of modeling the processes of interaction of PP fragments with nanotubes of various types, diameters, and ply are presented. The mechanisms of creating a polymer nanocomposite are clarified. Some basic mechanical characteristics of a composite based on polypropylene are studied, and the optimal amount of CNTs required to create a material with improved performance characteristics is determined.

Keywords: polypropylene; carbon nanotubes; mechanical characteristics; theoretical DFT studies.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ACF/AlOOH/Ag

Ложкомоев Александр Сергеевич*

д.т.н., в.н.с.,
ИФПМ СО РАН,
Россия, г. Томск

Казанцев Сергей Олегович

к.т.н., научный сотрудник,
ИФПМ СО РАН,
Россия, г. Томск

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

Aleksandr Lozhkomoev*

DSc(Eng), Leading Researcher,
ISPMS SB RAS,
Tomsk, Russia

Sergey Kazantsev

PhD, Researcher,
ISPMS SB RAS,
Tomsk, Russia

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

АННОТАЦИЯ

В работе были получен композит на основе активированных углеродных волокон (ACF), модифицированных наноструктурами AlOOH/Ag. Проведены исследования кинетики адсорбции метиленового голубого и эозина. Получены изотермы адсорбции красителей и проведена математическая обработка экспериментальных данных с использованием классических моделей адсорбции.

Ключевые слова: активированный углерод; волокна; наноструктуры бемита; серебро; адсорбция.

Одной из проблем развития промышленности является загрязнение окружающей среды. Большое количество загрязняющих веществ попадают в воздух, почву и особенно в воду [1]. Одними из распространенных загрязнителей воды являются органические красители, используемые в текстильной промышленности [2]. Наиболее эффективным методом удаления красителей является адсорбция различными адсорбентами [2,3]. В настоящее время для очистки воды используются различные сорбенты, такие как активированный уголь, цеолит и др. [4]. Однако для более эффективной очистки ведутся разработки гибридных адсорбентов, способных адсорбировать широкий спектр загрязнителей, а также препятствовать биообрастанию.

На рис. 1 показано, что наноструктуры AlOOH/Ag, полученные при окислении водой наночастиц Al в присутствии ACF, достаточно равномерно рас-

пределись по поверхности углеродного волокна. При этом по данным элементного анализа показано, что частицы AlOOH/Ag находятся не только на поверхности волокна, но и закрепились в порах. Величина удельной поверхности композита $\text{ACF}/\text{AlOOH}/\text{Ag}$ достаточно высока и составила порядка $530 \text{ м}^2/\text{г}$.

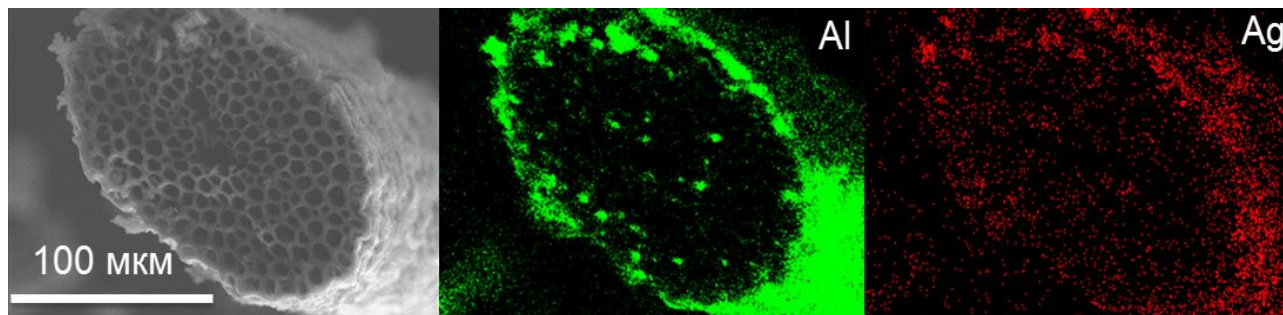


Рис 1. Изображения композита $\text{ACF}/\text{AlOOH}/\text{Ag}$, полученных с помощью растровой электронной микроскопии с интегрированной системой энергодисперсионного анализа.

На рис. 2 представлены экспериментальные и расчетные кинетические кривые адсорбции метиленового голубого и эозина на полученном композите в зависимости от времени контакта. Равновесие при адсорбции метиленового голубого достигается после 72 часов контакта (рис. 2 а). В случае с эозином (рис. 2 б) равновесие наступает после 48 часов контакта.

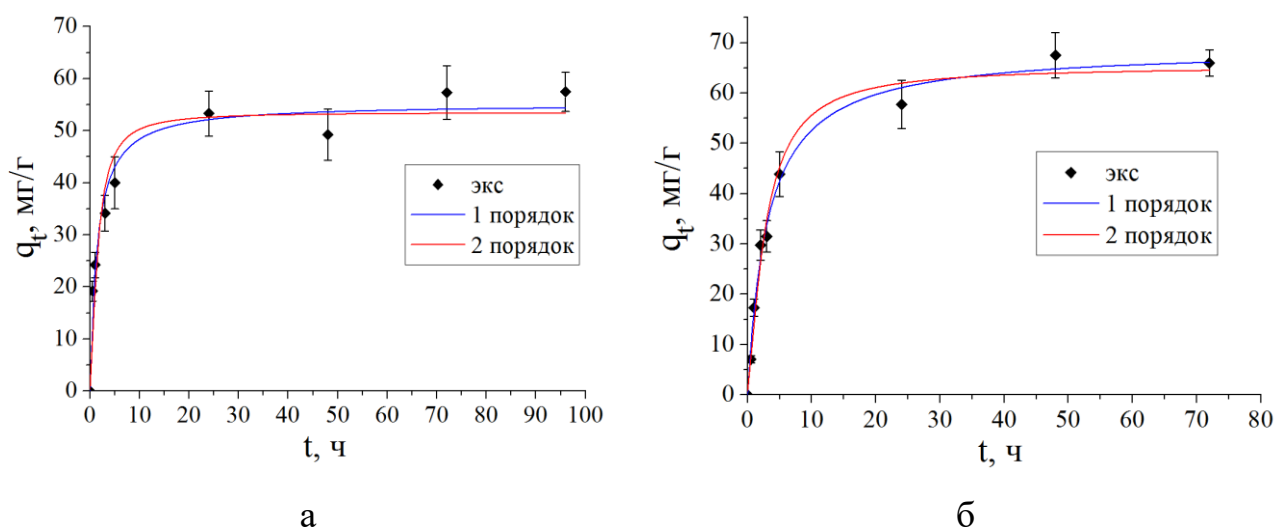


Рис 2. Экспериментальные и расчетные кинетики адсорбции метиленового голубого (а) и эозина (б) на композите $\text{ACF}/\text{AlOOH}/\text{Ag}$.

Расчет кинетических параметров по уравнениям псевдопервого и псевдовторого порядка (табл. 1), показал, что в соответствии с коэффициентом достоверности R^2 , экспериментальные данные адсорбции красителей на композите лучше описываются моделью псевдовторого порядка, когда скорость адсорбции определяется в большей мере доступностью адсорбционных центров на поверхности адсорбента.

Таблица 1. Кинетические параметры адсорбции красителей на композите ACF/AlOOH/Ag.

Параметр	Порядок реакции	
	I	II
Метиленовый голубой		
q_e , мг/г	53,03	55,19
k	0,4256	0,0129
R^2	0,8522	0,9452
Эозин		
q_e , мг/г	63.54	68.22
k	0.2576	0.0047
R^2	0.9739	0.9887

На рис. 3 представлены экспериментальные и расчетные изотермы адсорбции красителей на поверхности композита. Для математического описания экспериментальных данных использовали следующие модели: Лэнгмюра, Фрейндлиха и Сипса.

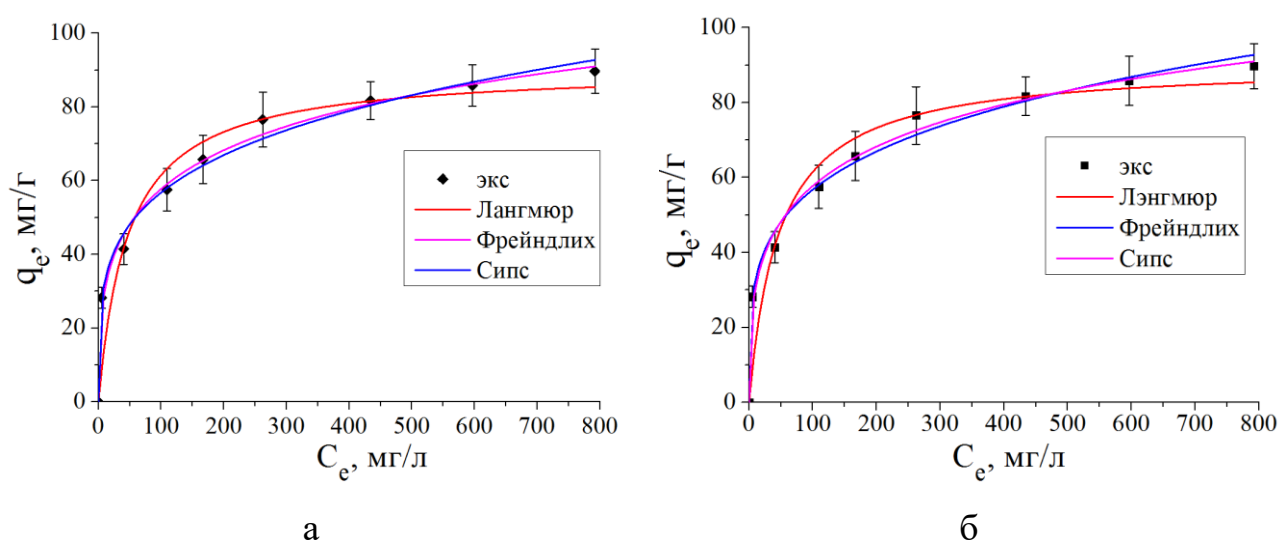


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные изотермы адсорбции метиленового голубого (а) и эозина (б) на композите ACF/AlOOH/Ag

Исходя из величин коэффициента R^2 наиболее адекватно адсорбция всех красителей описывается уравнением Сипса (табл. 2). Это свидетельствует о том, что поверхность сорбентов энергетически однородна, возможна многослойная адсорбция красителей на поверхности сорбентов. Максимальная адсорбция метиленового голубого на композите составляет 116,88 мг/г, а для эозина 188,22 мг/г.

Таблица 2. Параметры адсорбции красителей на композите ACF/AlOOH/Ag.

Модель	Параметр	Единица измерения	Краситель	
			Метиленовый голубой	Эозин
Лэнгмюр	$q_{\max}$	мг/г		
	K_L	л/мг		13
	R^2	-	0.8866	0.8692
Фрейндлих	K_F	л/мг	30.73	19.00
	$1/n$	-	0.1791	0.2375
	R^2	-	0.9176	0.9822
Сипс	$q_{\max}$	мг/г	116.88	188.22
	K_S	л/мг	0.1788	0.0839
	β	-	0.4980	0.3613
	R^2	-	0.9626	0.9858

Таким образом, был синтезирован композит на основе углеродных волокон, наночастиц бемита и серебра с удельной поверхностью около 530 м²/г. Композит имеет высокую адсорбционную емкость по отношению к метиленовому голубому и эозину и может эффективно применяться для очистки сточных вод как от анионных, так и катионных красителей. Предполагается, что серебро в составе композита будет препятствовать его биообрастанию патогенной микрофлорой.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0002.

Список литературы

1. Synthesis of Al_2O_3 /carbon composites from wastewater as superior adsorbents for Pb (II) and Cd (II) removal / H. Chen, J. Luo, X. Wang, X. Liang *et al.* // Microporous and Mesoporous Materials, 2018, Vol. 255, pp. 69-75
2. Synthesis of alumina-carbon framework for efficient sorption of methyl orange from wastewater with factorial design and mechanisms / S. Rahim, R. Ullah, M. Tuzen, S. Ullah *et al.* // Groundwater for Sustainable Development, 2023, Vol. 22, 100950.
3. Synthesis of amine-modified graphene integrated membrane as protocols for simultaneous rejection of hydrocarbons pollutants, metal ions, and salts from water / A. Alkenani, T.A. Saleh // Journal of Molecular Liquids, 2022, Vol. 367, 120291.
4. Preparation and properties of novel activated carbon doped with aluminum oxide and silver for water treatment / R. Al-Gaashani, D. Almasri, B. Shomar, V. Kochkodan // Journal of Alloys and Compounds, 2021, Vol. 858, 158372.

ADSORPTION PROPERTIES OF ACF/ALOOH/AG COMPOSITE

ABSTRACT

In this work, a composite based on activated carbon fibers (ACF) modified with AlOOH/Ag nanostructures was obtained. The kinetics of methylene blue and eosin adsorption were studied. Dye adsorption isotherms were obtained and mathematical processing of experimental data was performed using classical adsorption models.

Keywords: activated carbon; fibers; boehmite nanostructures; silver; adsorption.

СИНТЕЗ КРИОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, ДЕКОРИРОВАННОГО ЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Кузнецова Татьяна Сергеевна*

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

Дьячкова Татьяна Петровна

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

Буракова Ирина Владимировна

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

Бураков Александр Евгеньевич

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

Рыбакова Софья Олеговна

студент,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: kuznetsova-t-s@yandex.ru

Tatiana Kuznetsova*

PhD, Senior Lecturer,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Tatyana Dyachkova

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

Irina Burakova

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

Alexander Burakov

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

Sophia Rybakova

student
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: kuznetsova-t-s@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

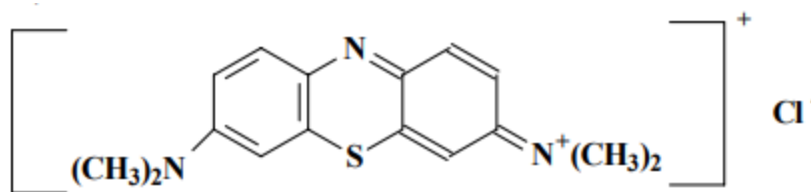
Разработана методика получения криогеля на основе оксида графена, декорированного частицами железа. Криогель получен методом сублимационной сушки в вакууме. Проведены кинетические исследования адсорбции в ограниченном объеме. Выявлено, что 95% загрязнителя сорбируется в течение первых 15 мин, при этом достигается адсорбционная емкость по метиленовому синему красителю - 1770 мг/г, метаниловому жёлтому - 476 мг/г.

Ключевые слова: оксид графена; криогель; адсорбент; краситель.

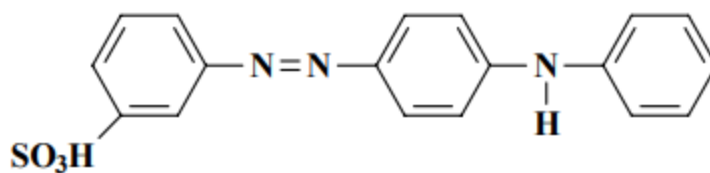
Загрязнение вод органическими загрязняющими веществами является одной из важнейших проблем экологической безопасности. Одним из опаснейших загрязнителей водных ресурсов планеты являются отходы химических произ-

водств, в том числе органические и синтетические красители. Сточные воды, содержащие красители, обладают высокой токсичностью (ПДК менее 0,001 мг/дм³) [1]. Актуальна разработка эффективных и экологически безопасных способов очистки сточных вод до их попадания в естественные гидравлические системы от синтетических и органических красителей.

Адсорбция – перспективный метод удаления загрязняющих веществ. Это наиболее селективный и эффективный способ очистки сточных вод, который прост в эксплуатации [2]. Главным преимуществом адсорбционного процесса является предотвращение образования вторичных загрязняющих веществ из токсичных продуктов. Согласно литературным данным [3], наиболее информативным при изучении геометрической величины и физико-химического состояния углеродной поверхности является метод определения адсорбции из водных растворов красителей метиленового синего (МС) и метанилового желтого (МЖ), структурная формула которых представлена на рисунке 1.



Метиленовый синий (МС)



Метаниловый желтый (МЖ)

Рис.1. Структурная формула используемых красителей.

Цель работы заключается в исследовании кинетики процесса извлечения органических загрязнителей в статических условиях на новом сорбционном материале на основе оксида графена, декорированного частицами железа, кото-

рый рассматривается как сорбент для извлечения токсичных поллютантов из загрязненных в результате техногенной деятельности человека гидросистем.

Для получения гидрогеля проводили смешение суспензии оксида графена и водного раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 20 мин для равномерного распределения компонентов смеси по объему. Затем путем добавления водного раствора гидроксида натрия, изменяли значение pH до 10. Далее смесь переносили на магнитную мешалку и при постоянном перемешивании проводили нагрев до 80°C . После набора необходимой температуры, выдерживали смесь в течение 10 мин при постоянной температуре. После охлаждения приготовленного гидрогеля, проводили восстановление ОГ аскорбиновой кислотой и NaOH. Для этого реакционную зону продували аргоном 1 л/мин в течение 5 мин для удаления воздуха. Далее гидрогель помещали в термошкаф (80°C , 7 часов). Затем влажный продукт переносили на фильтр, промывали дистиллированной водой и вакуумировали на фильтре в течение 5 минут для удаления влаги. Далее материал подвергали лиофилизации.

На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения криогеля.

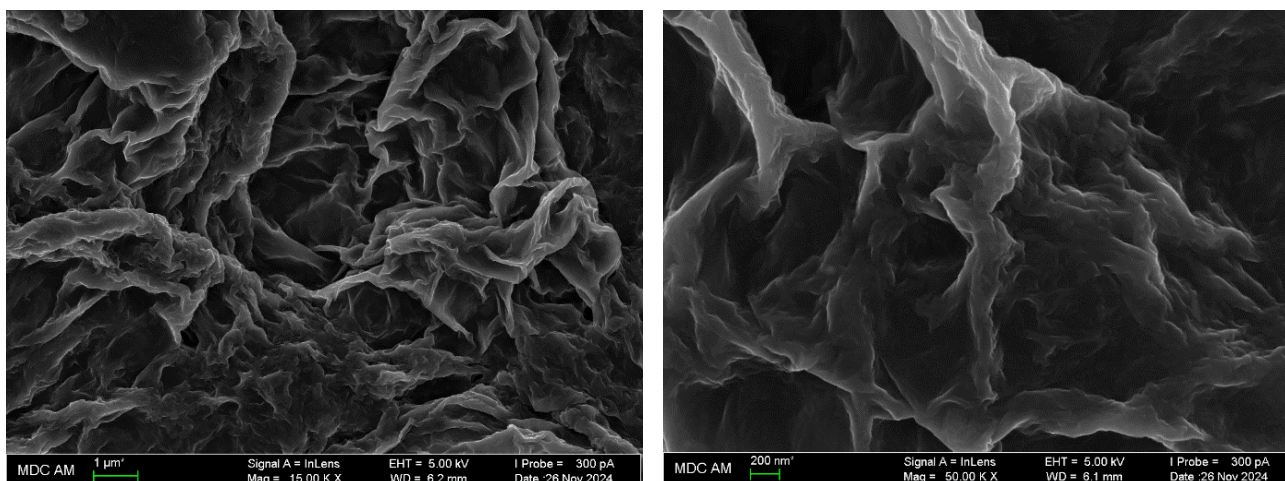


Рис.2. СЭМ-изображения криогеля на основе оксида графена, декорированного частицами железа.

Определение сорбционной способности производилось по отношению к молекулам синтетического органического красителя – метиленового синего (МС) и метанилового жёлтого (МЖ) в ограниченном объеме в статическом ре-

жине. Начальная концентрация модельного раствора для красителей – 1500 мг/л, вес сорбента – 0,01 г. Время сорбции – 5, 10, 15, 30, 60 мин. Оптическую плотность растворов синтетического красителя определяли на спектрофотометре ПЭ-5400В при длине волны $\lambda(\text{МС})=815$ нм, $\lambda(\text{МЖ})=565$ нм.

На рисунке 3 представлены результаты сравнительного исследования по определению кинетических параметров сорбционных процессов извлечения метиленового синего и метанилового жёлтого красителей из модельных водных растворов синтезированным образцом.

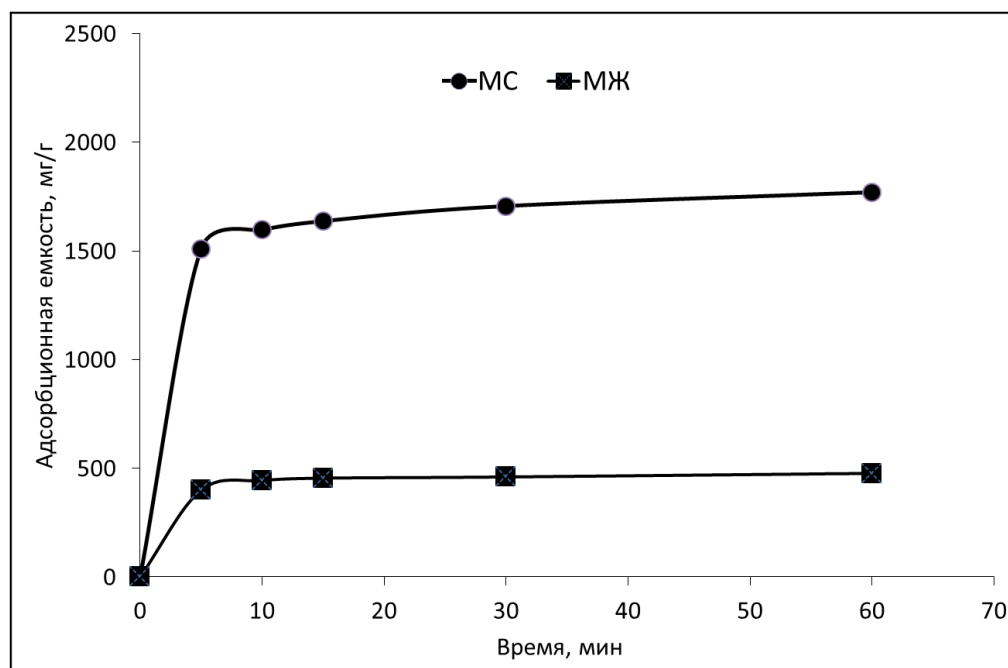


Рис.3. Кинетические кривые адсорбции молекул МС и МЖ красителей разработанным криогелем.

Во всех случаях процесс адсорбции протекает активно, и около 95% загрязнителей поглощается в течение 15 мин, при этом достигается адсорбционная емкость по метиленовому синему красителю – 1770 мг/г, метаниловому жёлтому – 476 мг/г.

Адсорбция метанилового желтого в аналогичных условиях значительно ниже адсорбции метиленового синего, что обусловлено различиями в кислотно-основных свойствах этих индикаторов и в природе взаимодействующих с ними активных центров поверхности криогеля.

Список литературы

1. Химически модифицированный растительный сорбент для очистки сточных вод от красителя «метиленовый голубой» / Е. В. Локтионова, О. К. Сыса, И. Ю. Морева // Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. – 2024. – №. 3. – С. 44-54.
2. Technology of nanocomposites preparation for sorption purification of aqueous media / T. S. Kuznetsova, I. V. Burakova, T. V. Pasko, A. E. Burakov, A. V. Melezhik, E. S. Mkrtchyan, A. V. Babkin, E. A. Neskromnaya, A. G. Tkachev // Inorganic Materials: Applied Research, 2022, Vol. 13, pp. 434–441.
3. Адсорбция метиленового синего и метанилового желтого на углеродной поверхности / В. П. Балыкин, О. А. Ефремова, А. В. Булатов // Вестник Челябинского государственного университета. – 2004. – Т. 4. – №. 1. – С. 46-57.

SYNTHESIS OF CRYOGEL BASED ON GRAPHENE OXIDE DECORATED WITH IRON PARTICLES FOR SORPTION OF ORGANIC DYES

ABSTRACT

A method for obtaining cryogel based on graphene oxide decorated with iron particles has been developed. The cryogel was obtained by sublimation drying in a vacuum. Kinetic studies of adsorption in a limited volume have been conducted. It has been found that 95% of the pollutant is sorbed within the first 15 minutes, while the adsorption capacity for methylene blue dye is 1770 mg/g, and for metanil yellow dye - 476 mg/g.

Keywords: graphene oxide; cryogel; adsorbent; dye.

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СВЕТОВЫЕ ПУЛИ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Трофимов Ренат Рамильевич*

аспирант,

ФГАОУ ВО «ВолГУ»,

Россия, г. Волгоград

Конобеева Наталия Николаевна

д.ф.-м.н., профессор,

научный руководитель,

ФГАОУ ВО «ВолГУ»,

Россия, г. Волгоград

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: r.trofimov@volsu.ru

Renat Trofimov*

PhD student,

Volgograd State University,

Volgograd, Russia

Natalia Konobeeva

DSc(Phys.–Math.), Professor,

Research Supervisor,

Volgograd State University,

Volgograd, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: r.trofimov@volsu.ru

АННОТАЦИЯ

Проведено исследование динамики световых пуль в нелинейной среде на основе полимерной матрицы, легированной углеродными нанотрубками, под воздействием внешнего пространственно-неоднородного электрического поля, которое используется как управляющий фактор для модуляции нелинейных свойств композита. Показано, что приложение внешнего электрического поля позволяет эффективно управлять характеристиками световой пули. Установлены ключевые зависимости динамики двумерных импульсов от параметров электрического поля и концентрации полимера в композите.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; полимерный композит; электрическое поле; пространственная неоднородность.

Одним из векторов развития современной оптоэлектроники является поиск новых сред в целях контроля параметров световых импульсов. Одним из наиболее перспективных направлений является создание компактных и перестраиваемых устройств, способных контролировать не только пространственное распространение света, но и его временную динамику. В этом контексте особый интерес представляют «световые пули» [1,2] — локализованные в про-

странстве и/или времени пакеты излучения, распространяющиеся без искажения формы благодаря балансу между дисперсией и нелинейностью среды.

Для практической реализации устройств на основе световых пуль необходимы среды с управляемыми и сильными нелинейными свойствами. Перспективным классом таких материалов являются полимерные композиты [3] с углеродными нанотрубками (УНТ) [4]. УНТ обладают исключительными свойствами, высокой поляризуемостью и быстрым откликом, что позволяет эффективно модифицировать показатель преломления полимерной матрицы под воздействием лазерного излучения. Однако ключевой задачей остается внешнее управление динамикой световых пуль после их генерации. Эффективным инструментом для такого управления может выступать внешнее электрическое поле. В частности, пространственно-неоднородное электрическое поле позволяет модулировать нелинейный отклик в объеме среды.

На рис. 1 представлены продольные профили световой пули в полимерном композите под действием неоднородного электрического поля.

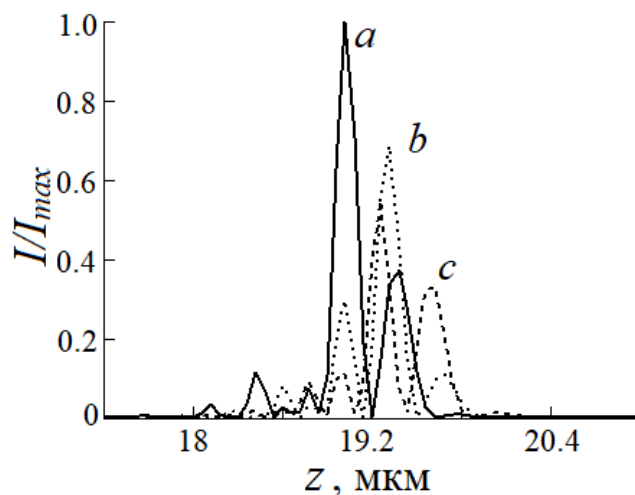


Рис.1. Срезы вдоль максимума интенсивности для разной амплитуды внешнего поля E_1 (10^6 В/см): а) $E_1=0$; (b) $E_1=0.5$; (c) $E_1=1$.

Результаты исследования демонстрируют перспективность использования гибридных полимер-УНТ материалов в сочетании с электрическим полем для создания перестраиваемых элементов управления световыми импульсами в оптоэлектронике и фотонике.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема «FZUU-2023-0001»).

Список литературы

1. Stabilization of light bullets in nonlinear metamaterial waveguides / A.K. Shafeeque Ali, A. Govindarajan, M. Lakshmanan // Physical Review A, 2022. Vol. 105, 033516.
2. Двумерные световые пули в массиве углеродных нанотрубок / М.Б. Белоненко, Н.Г. Лебедев, А.С. Попов // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 91. – Вып. 9. – С. 506-510.
3. Carbon nanotube/polymer composites for functional applications / Y.-J. Yim, Y.-H. Yoon, S.-H. Kim, J.-H. Lee, D.-C. Chung, B.-J. Kim // Polymers, 2025, Vol. 17(1), 119.
4. Carbon nanotubes and related structures / P.J.F. Harris // Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 293 p.

INFLUENCE OF SPATIALLY INHOMOGENEOUS ELECTRIC FIELD ON LIGHT BULLETS IN POLYMER MATRIX WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The dynamics of light bullets in a nonlinear medium based on a polymer matrix doped with carbon nanotubes under the influence of an external spatially non-uniform electric field, which is used as a control factor for modulating the nonlinear properties of the composite, is studied. It is shown that the application of an external electric field allows one to effectively control the characteristics of a light bullet. The key dependences of the dynamics of two-dimensional pulses on the parameters of the electric field and the concentration of the polymer in the composite are established.

Keywords: carbon nanotubes; polymer composite; electric field; spatial heterogeneity.

МЕХАНИЧЕСКИ ПРОЧНЫЙ ГРАФЕН-ГИДРОГЕЛЕВЫЙ КОМПОЗИТ С НЕТКАНОЙ ПОДЛОЖКОЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ ВОДЫ

Чан Куок Тхинь*

аспирант, м.н.с.,

НИУ «МЭИ»,

Россия, г. Москва

Михайлова Инна Александровна

к.т.н., доцент,

НИУ «МЭИ»,

Россия, г. Москва

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: tranqth.96@gmail.com

Quoc Thinh Tran*

PhD student, Junior Researcher,

NRU “MPEI”,

Moscow, Russia

Inna Mikhailova

PhD, Associate Professor,

NRU “MPEI”,

Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: tranqth.96@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработана мембрана на основе графен-гидрогелевого композита с высокой водопоглощающей способностью и повышенной механической устойчивостью за счёт армирования нетканым материалом. Мембрана продемонстрировала отличные тепловые характеристики, солестойкость и способность к самоочищению. При солнечном облучении 1 кВт/м^2 прототип испарителя с площадью $\sim 20 \text{ см}^2$ обеспечивал стабильное парообразование в течение 8 ч с плотностью потока $\sim 2,2 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{ч)}$ при испарении солевого раствора с массовой концентрацией 3,5 %.

Ключевые слова: графен-гидрогелевый композит; нетканый материал; интерфейсная солнечная генерация пара; эффективность фототермического преобразования; очистка и опреснение.

Глобальная нехватка воды и растущие потребности в энергии требуют инновационных решений для устойчивой очистки и опреснения воды. В этом контексте солнечная дистилляция является перспективной, экологически чистой технологией, способной эффективно использовать возобновляемую солнечную энергию для производства пресной воды, особенно в отдаленных и засушливых регионах, где доступ к традиционной инфраструктуре ограничен. Интер-

фейсная солнечная генерация пара является перспективным методом извлечения солнечной энергии для производства пресной воды из морской и сточных вод, поскольку такой метод позволяет минимизировать тепловые потери путем локализации преобразования солнечной энергии в тепло на границе воздух–жидкость [1]. Эффективный межфазный солнечный испаритель должен обладать следующими свойствами, включая превосходное свето-поглощение, тепловое управление, быстрая транспортировка воды, отталкивание соли, механическая долговечность, масштабируемость и экономичность. В этой области исследованы различные процессы изготовления натуральных пористых материалов, а также композиты на основе гидрогелей и аэрогелей для создания эффективного межфазного солнечного испарителя [2, 3]. Помимо свойств материала поверхности испарения важно отметить, что скорость парообразования сильно зависит от рабочей площади и параметров окружающей среды. При повышении площади испарения с $0,008 \text{ см}^2$ до 7854 см^2 скорость парообразования снижается примерно на 40% [4]. Для минимизации влияния этого геометрического параметра на измеряемые скорости испарения при лабораторных испытаниях испарительных материалов было рекомендовано использовать площадь испарения не менее $12,6 \text{ см}^2$.

В предыдущем нашем исследовании была показана высокая эффективность графена в фототермическом преобразовании солнечного излучения [5]. На этой основе разработан прототип солнечного испарителя, включающий многослойные графеновые структуры и нетканый материал с капиллярными каналами для подачи воды. Прототип обеспечивал быстрый выход на стационарный режим (3–5 мин) и эффективность до 98% [4]. Основным недостатком была ненадёжная фиксация графена, что приводило к его вымыванию при очистке. Настоящее исследование направлено на устранение этой проблемы: графеновые хлопья (GF) прочно закреплены в гидрогелевой матрице на основе поливинилового спирта (PVA-1799) и полиэтиленгликоля (PEG-6000). Схематическая иллюстрация подготовки материала представлена на рис. 1.

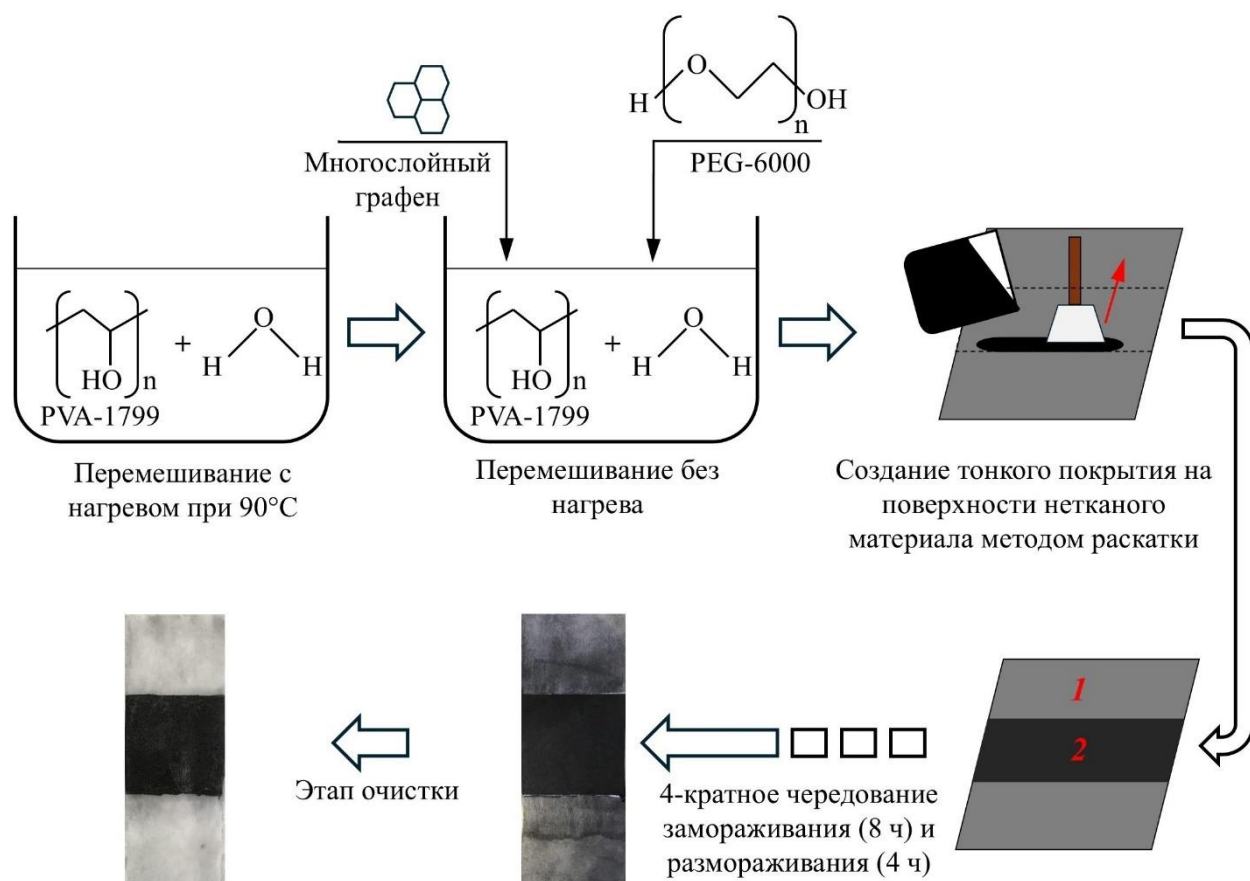


Рис.1. Схема подготовки графен-гидрогелевого композита с нетканой подложкой: 1 – область нетканого материала, обработанного графеновой суспензией; 2 – область, покрытая графен-гидрогелевым композитом.

Разработан композит в виде мембраны толщиной ~ 300 мкм (сухое состояние) и ~ 350 мкм (влажное). Подготовлены три образца, различающиеся массовой долей графеновых хлопьев, введенных в матрицу PVA-PEG гидрогеля. Для повышения механической прочности мембраны были армированы нетканым материалом с диаметром волокон ~ 16 мкм, что также способствовало ускоренной транспортировке воды внутрь структуры гидрогеля. Проведены испытания на гидрофильность поверхности и скорость впитывания воды. Установлено, что увеличение содержания графена в композиционном материале приводит к снижению скорости поглощения воды. При этом образец с массовым соотношением компонентов PVA:PEG:GF = 8:8:0,1 продемонстрировал высокогидрофильную поверхность с контактным углом около 18° и способен полностью впитывать каплю воды объемом 5 мкл в течение 30 секунд (рис. 2).

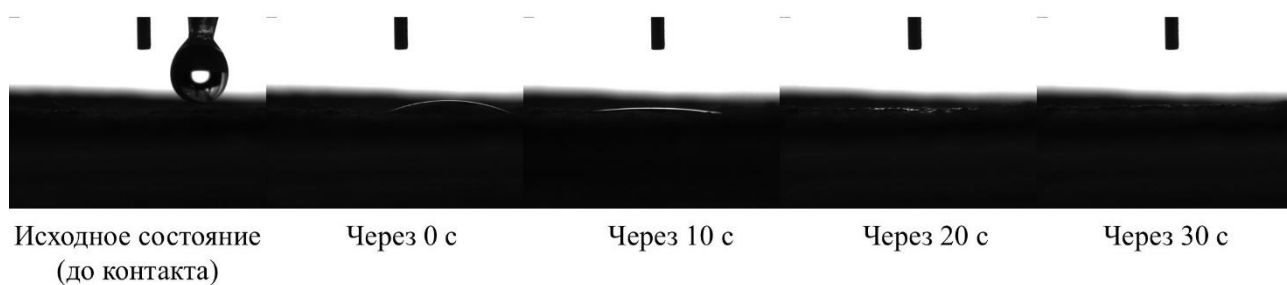


Рис. 2. Смачивание и впитывание капли на композитной поверхности.

Разработанная мембрана обеспечивала стабильное парообразование ($\sim 2,2 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$) в течение 8 ч при солнечном облучении 1 кВт/м^2 , демонстрируя солестойкость, самоочищение и высокую тепловую эффективность (рис. 3).

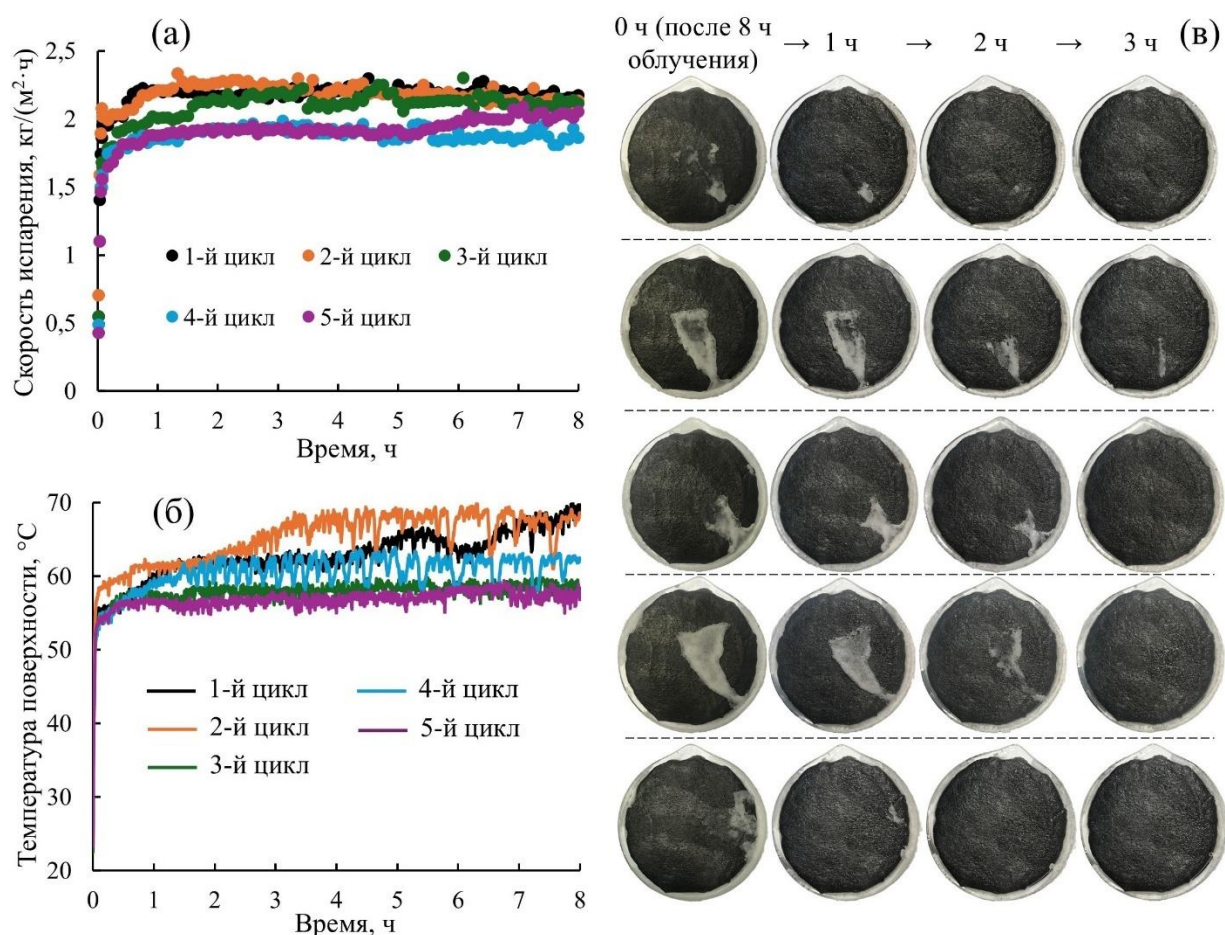


Рис. 3. Парообразование (а), температурное поведение поверхности (б) и визуализация самоочистки поверхности испарения (в).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-19-00840).

Список литературы

1. Преобразование солнечного излучения в пар – новые возможности на основе наноматериалов (обзор) / А. С. Дмитриев, А. В. Клименко // Теплоэнергетика. – 2020. – № 2. – С. 3-19.
2. Reviewing wood-based solar-driven interfacial evaporators for desalination / Y. Dong, Y. Tan, K. Wang, Y. Cai et al. // Water Research, 2022, Vol. 223, 119011.
3. Review of the progress of solar-driven interfacial water evaporation (SIWE) toward a practical approach / Srishti, A. Sinhamahapatra, A. Kumar // Energy Advances, 2023, Vol. 2, no. 5, pp. 574-605.
4. Cost-effective graphene-based 2D solar evaporator for high-efficiency water purification and desalination / Q. T. Tran, I. A. Mikhailova // Solar Energy, 2025, Vol. 298, 113736.
5. Influence of the spectral composition of solar radiation on the heating and evaporation processes of graphene nanofluids / Q. T. Tran, I. A. Mikhailova, V. V. Mikhailov, P. G. Makarov // Solar Energy, 2024, Vol. 282, 112977.

MECHANICALLY ROBUST GRAPHENE–HYDROGEL COMPOSITE WITH A NONWOVEN SUBSTRATE FOR SOLAR WATER DISTILLATION

ABSTRACT

A membrane based on a graphene-hydrogel composite with high water absorption capacity and increased mechanical strength due to reinforcement with nonwoven material has been developed. The membrane demonstrated excellent thermal characteristics, salt resistance, and self-cleaning ability. Under solar irradiation of 1 kW/m², a prototype evaporator with an area of ~20 cm² provided stable vaporization over 8 hours with a flux density of ~2.2 kg/ (m²·h) when evaporating a salt solution with a mass concentration of 3.5%.

Keywords: graphene-hydrogel composite; nonwoven material; interface solar vapor generation; photothermal conversion efficiency; purification and desalination.

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ОЛОВА В ОТНОШЕНИИ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Эль Занин Антон Раджабович*

*магистрант, инженер лаборатории
спектральных методов анализа
ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград*

Борознин Сергей Владимирович

*д.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой
судебной экспертизы и физического
материаловедения,
ФГАОУ ВО «ВолГУ»,
Россия, г. Волгоград*

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

Anton El Zanin *

*Master's Student, Engineer of the spectral
analysis methods laboratory,
Volgograd State University,
Volgograd, Russia*

Sergey Boroznin

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

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

АННОТАЦИЯ

Методами теории функционала плотности проведено моделирование процессов формирования композитов на основе УНТ и оксидов церия и олова, а также сенсорной активности полученных гибридных композитов в отношении ацетона, метана, угарного и углекислого газов. Предложен ряд механизмов детектирования факта взаимодействия рассматриваемых наносистем и газов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; оксид церия; оксид олова; углеродосодержащие газы; газовые сенсоры.

Композитные материалы на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и оксидов металлов имеют высокий потенциал применения в качестве основы для газовых сенсоров. Сочетание уникальных механических и электронно-проводящих свойств УНТ [1, 2] и сенсорных свойств оксидов металлов, в частности, оксидов церия CeO_2 и олова SnO_2 , в отношении ряда газовых веществ [3–5] позволяет преодолеть недостатки углеродной и металлооксидной технологической платформы, взятых по отдельности, и достигать наиболее оптимальных технических характеристик детектирующих устройств. Целью настоящей работы являлось исследование сенсорной активности композитов на основе

УНТ(6,6) и УНТ(6,0) и оксидов церия CeO_2 и олова SnO_2 в отношении углеродосодержащих газов: ацетона, метана, угарного газа и углекислого газа.

Проведение модельных экспериментов проводилось методами теории функционала плотности на уровне теории B3LYP/SDD. Были построены два молекулярных кластера УНТ с индексами хиральности (6,6) и (6,0), оборванные концы которых были насыщены псевдоатомами водорода для исключения влияния граничных эффектов. Также были оптимизированы геометрии оксидов металлов. Далее было проведено пошаговое приближение кластеров оксидов вдоль перпендикуляра к поверхности УНТ в трех положениях адсорбции: 1) над атомом углерода, 2) над центром связи углерод-углерод, 3) над центром гексагона. В каждой точке приближения фиксировалась полная энергия системы, на основании чего были построены профили поверхности потенциальной энергии (ПППЭ), по которым определялось наиболее оптимальное положение адсорбции. После определения наиболее энергетически выгодного положения адсорбции оксидная часть наносистемы подвергалась оптимизации. Адсорбция углеродосодержащих газов нанокompозитами УНТ/ CeO_2 и УНТ/ SnO_2 в рамках аналогичного подхода, посредством пошагового приближения. Величина атомных парциальных зарядов рассчитывалась по схеме Малликена. Ширина запрещенной зоны ΔE_g определялась как разность между энергией нижней вакантной молекулярной орбитали E_{LUMO} и верхней заполненной молекулярной орбитали E_{HOMO} .

В ходе проведенного компьютерного моделирования были построены ПППЭ (рис. 1), на основании которых удалось установить, что наиболее энергетически выгодным положением адсорбции является положение над атомом углерода, что справедливо для всех рассмотренных наноструктур. Об этом свидетельствует наибольшая глубина минимумов потенциальной энергии на ПППЭ, соответствующих данному положению адсорбции.

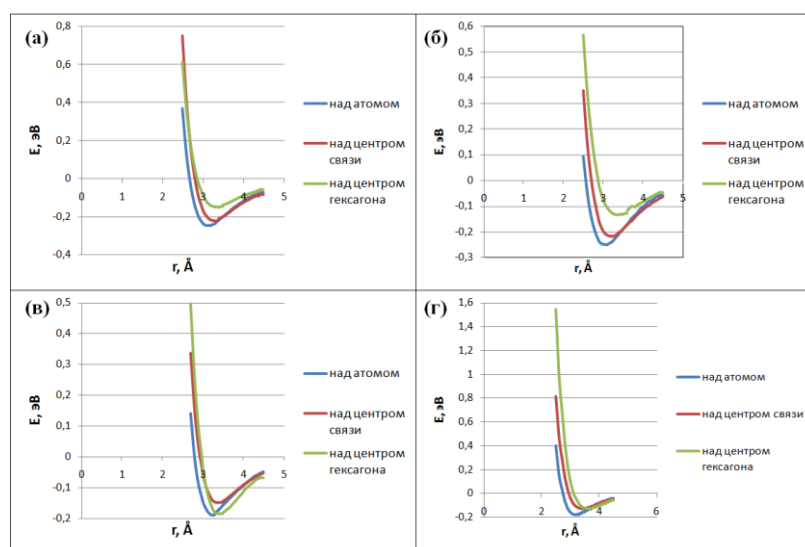


Рис.1. ПППЭ для случаев поверхностного модифицирования УНТ (6,0) оксидом церия CeO_2 (а), оксидом олова SnO_2 (б), УНТ (6,6) оксидом церия CeO_2 (в), оксидом олова SnO_2 (г).

Влияние поверхностного модифицирования оксидами CeO_2 и SnO_2 на ширину запрещенной зоны зависит от типа геометрии УНТ: в случае структуры типа «зигзаг» (6,0) ширина запрещенной зоны увеличивается на 10,7% при адсорбции CeO_2 и на 8,1% при адсорбции SnO_2 по сравнению с исходной структурой. Напротив, в случае структуры типа «кресло» (6,6) ширина запрещенной зоны уменьшалась на 0,3% при адсорбции CeO_2 и на 10,8% при адсорбции SnO_2 . Приведенные сведения справедливы для положения адсорбции над атомом углерода, после оптимизации геометрии оксидной части.

Следующим шагом являлось изучение адсорбции углеродосодержащих газов на поверхности полученных гибридных нанокомпозитов. Полученные ПППЭ (рис. 2) позволили установить, что ацетон вступает в адсорбционное взаимодействие со всеми рассмотренными наносистемами за исключением УНТ (6,0)/ CeO_2 . Метан адсорбируется только системами, содержащими CeO_2 , независимо от типа геометрии УНТ. Угарный и углекислый газы адсорбируются всеми рассматриваемыми нанокомпозитами.

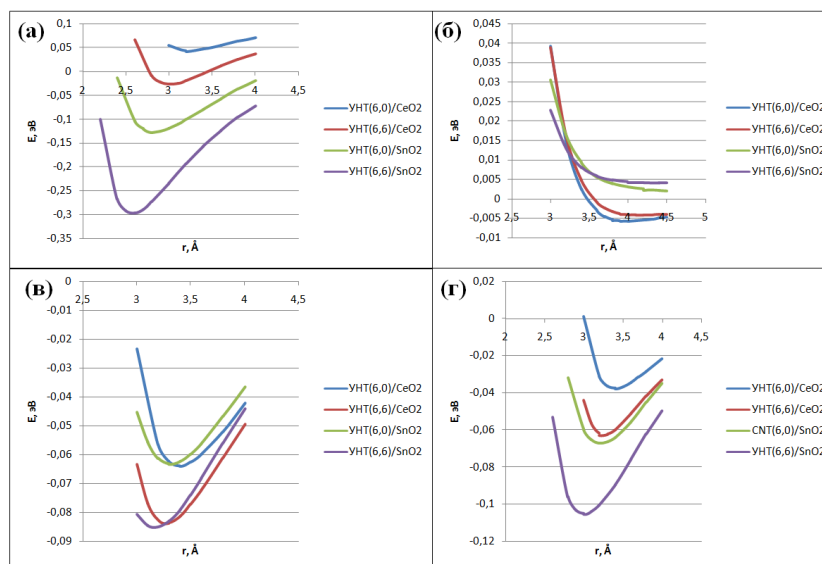


Рис. 2. ПППЭ взаимодействия композитов УНТ/CeO₂ и УНТ/SnO₂ с ацетоном (а), метаном (б), угарным газом (в) и углекислым газом (г).

Было установлено, что взаимодействие нанокompозитов УНТ/CeO₂ и УНТ/SnO₂ и ацетона, угарного и углекислого газов может регистрироваться за счет изменения ширины запрещенной зоны. При этом для метана подобный алгоритм не подходит, поскольку изменения ширины запрещенной зоны в этом случае не наблюдается. Изменение зарядового распределения в той или иной степени наблюдается для всех рассмотренных сочетаний наносистем и газов, что также выступает возможным механизмом регистрации факта взаимодействия. Несмотря на отсутствие изменений в ширине запрещенной зоны нанокompозитов в случае адсорбции метана, было установлено, что дополнительные энергетические уровни возникают в глубине валентной зоны.

Полученные в работе результаты могут быть полезны для разработки высокоэффективных, сверхчувствительных и селективных газовых сенсоров.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема «FZUU-2023-0001»).

Список литературы

1. Critical challenges and advances in the carbon nanotube–metal interface for next-generation electronics / F. Daneshvar, H. Chen, K. Noh, H. J. Sue, // *Nanoscale advances*, 2021, Vol. 3, no. 4, pp. 942-962.
2. Mechanical properties of carbon nanotubes (CNTs): A review / M. N. Rashko, S. M. Hamad, A. A. Barzinjy, A. H. Hamad // *Eurasian Journal of Science and Engineering*, 2022, Vol. 8, no. 2, pp. 54-68.
3. Pure and Ni₂O₃-decorated CeO₂ nanoparticles applied as CO gas sensor: Experimental and theoretical insights / R. A. C. Amoresi, R. C. de Oliveira, L. Jr. Cichetto, P. M. Desimone *et al.* // *Ceramics International*, 2022, Vol. 48, no. 10, pp. 14014-14025.
4. A novel CeO₂ Hollow-Shell sensor constructed for high sensitivity of acetone gas detection / L. Lyu, Q. Xie, Y. Yang, R. Wang *et al.* // *Applied surface science*, 2022, Vol. 571, 151337.
5. Highly sensitive ethanol gas sensors based on Co-doped SnO₂ nanobelts and pure SnO₂ nanobelts / Y. Tan, J. Zhang // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2023, Vol. 147, 115604.

SENSORY PROPERTIES OF THE COMPOSITES BASED ON CARBON NANOTUBES AND CERIUM AND TIN OXIDE TOWARDS CARBON-CONTAINING GASES

ABSTRACT

The processes of formation of composites based on CNTs and cerium and tin oxides, as well as the sensory activity of the obtained hybrid composites towards acetone, methane, carbon monoxide and carbon dioxide, have been modeled using methods of density functional theory. A number of mechanisms for detection of the interaction of the considered nanosystems and gases are proposed.

Keywords: carbon nanotubes; cerium oxide; tin oxide; carbon-containing gases; gas sensors.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ДОБАВКОЙ НАНОПЛАСТИНОК ГРАФИТА

Дмитриев Антон Владимирович*

к.т.н., с.н.с.,

ООО «СИЛУР»,

Россия, г. Челябинск

Ахмедьянов Ренат Магафурович

к.т.н., заместитель директора,

УРАЛСТРОМ,

Россия, г. Челябинск

Лукьянов Никита Сергеевич

н.с.,

ООО «СИЛУР»,

Россия, г. Пермь

*Автор корреспондент (участник):

E-mail: avdm@ya.ru

Anton Dmitriev*

PhD, Senior Researcher,

LLC SILUR,

Chelyabinsk, Russia

Renat Akhmedyanov

PhD, Deputy Director,

URALSTROM,

Chelyabinsk, Russia

Nikita Lukyanov

Researcher,

LLC SILUR,

Perm, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: avdm@ya.ru

АННОТАЦИЯ

Предложена ячеистая структурированность в цементном камне при добавке нанопластинок графита. Ячейки образуются вокруг крупных частиц порошка цемента, мелкие частицы растворяются. Общие стенки ячеек образуют сотовый каркас – основу для упорядоченной структурированности отложений кристаллогидратов. В начальный период гидратации каркас увеличивает вязкость и снижает укладываемость бетона. После отверждения каркас упрочняет цементный камень и снижает его проницаемость.

Ключевые слова: графитовые нанопластинки; частицы порошка цемента; распределение; гидратация; сотовая структура; каркас; цементный камень.

Бетон модифицируют микродобавками для упрочнения и снижения проницаемости [1, 2]. Механизм действия добавки рассматривают как модификацию структуры цементного геля. Многочисленными опытами установлено, что наночастицы ускоряют гидратацию и уплотняют структуру цементного камня. Использование графитовых нанопластинок (ГНП) приводит к увеличению прочности и снижению проницаемости бетона при добавке в диапазоне 0.02–0.1% [3 - 6]. Поэтому важно характеризовать модифицирование гидратации в

устойчивой взвеси (суспензии) порошка цемента соответственно с размерами дисперсных частиц и наличием нанодобавок. Особенностью нанопластинок графита (ГНП) является образование устойчивой взвеси в щелочной среде цементного раствора. В начальный момент гидратации быстро растворяются мелкие частицы порошка цемента, гидратация крупных задерживается. Их окружает раствор с нанопластинками графита, взаимное отталкивание компонент суспензии приводит к структурированию взвеси из ГНП. Для анализа структурирования использовали построение элементарной ячейки структурно неоднородной среды с частицами порошка цемента и ГНП в составе водного раствора. Для трансляционной симметрии ячейку выбрали в виде куба.

При расчете использовали результаты экспериментального модифицирования бетона нанопластинками графита. Изготовление лабораторных образцов бетонов выполнено с использованием стандартных материалов. Состав шихты включал порошок цемента, крупнозернистый наполнитель и ГНП. Для изготовления лабораторных образцов использовался состав из шлака 600 г и шамота 3000 г, а также цементного порошка 1400 г и воды 800 мл. Удельная поверхность цементного порошка составляла 3200 см²/г.

Для модификации цементного камня применяли ГНП производства «СИЛУР», полученные ультразвуковым диспергированием терморасширенного графита (ТРГ) в газовой среде. Размеры частиц порошка ГНП составляют менее 10 микрон в параллельном слоям направлении. Толщина частиц ГНП при использовании метода адсорбции составила 25-30 нм по ТУ 23.99.14–029–93978201–2022 «МАТЕРИАЛ ГРАФЕНОВЫЙ». При использовании метода на основе утолщения стенок сот ТРГ, получено, что толщина стенок сот ТРГ составляет 5,3 нм [7]. Добавка 0,06% ГНП приводит к упрочнению, при большей и меньшей концентрациях ГНП прочность не возрастает, см. табл. 1.

В малом количестве добавка ГНП увеличивает прочность материала бетона. Ее влияние можно отнести к модификации структуры цементного камня, что связано с изменением условий гидратации. При гидратации распределение

ГНП определяется взаимным отталкиванием частиц порошка цемента и ГНП в начальный момент гидратации.

Таблица 1. Механические свойства образцов бетона с добавками ГНП.

№	ГНП. вес. %	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа
1	0.0	65.0	4.51
2	0.006	66.5	5.35
3	0.06	78.0	6.34
4	0.6	66.0	4.54

Для расчета использовали элементарную ячейку в виде куба с центральным ядром из частицы порошка цемента, также с формой куба. Это обеспечило моделирование гидратации с учетом окружающих частицы порошка цемента прослоек водного раствора, в котором силами отталкивания упорядоченно распределены ГНП. При оптимальной концентрации пластинчатые ГНП образуют однослойные стенки сот. Для ячейки поверхностный слой из частиц ГНП является оболочкой, на которой образуются слои кристаллогидратов. Для вычисления веса добавки использовали ячейку с ребром $D_{я}$, в ее центре частицы порошка цемента с ребром $D_{ц}$. Поверх частицы расположен слой водного раствора, поверхность ячейки состоит из одного слоя ГНП. При расчете принимали плотность цемента $\rho_{ц} = 3 \text{ г/см}^3$, плотность графита $\rho_{г} = 2.24 \text{ г/см}^3$, плотность воды $\rho_{в} = 1.24 \text{ г/см}^3$, отношение веса воды и порошка цемента $\eta = 0.4$ взяли 20 мкм и 15 мкм, а также вычисленный размер унимодальных частиц в виде кубиков при удельной поверхности $3200 \text{ см}^2/\text{г}$. При вычислениях толщина ГНП $H_{г}$ взяли равной 5.3 нм и 25 нм. При гидратации объем ячейки включает объем частицы цемента и объем воды. Соответственно размер ячеек составляет $D_{я} = D_{ц}(1 + \rho_{ц}\eta / \rho_{в})^{1/3}$, при заданном весе добавки нанопластинок графита $P_{г}$, толщине отдельных пластинок графита $H_{г}$, и при навеске цемента $P_{ц}$ размер частицы порошка цемента будет:

$$D_{ц} = 3P_{г}H_{г}\rho_{г}(1 + \eta\rho_{ц} / \rho_{в})^{2/3} / P_{ц}\rho_{ц}. \quad (1)$$

Результаты вычислений $D_{ц}$ по формуле 1 составляют 33.6 мкм для $H_c = 5.3$ нм, и 160 мкм для $H_c = 25$ нм. При среднем размере частиц порошка цемента 15 – 20 мкм, количество крупных частиц в порошке цемента характеризуется остатком на сите 0.08 мкм не более 15% [1]. Вычисления выполнены для модельной ячейки цементного камня в начальный момент гидратации. Добавка нанопластинок распределяется с однослойным заполнением стенок сот вокруг крупных частиц, и $D_{я} = 57$ мкм при толщине нанопластинок 5,3 нм. При неполном покрытии нанопластинками поверхности ячеек расчетный размер снижается.

Толщина ГНП оказывается важным параметром для расчетов при характеристике структурирования цементного камня. Добавка оптимального количества ГНП в состав цементного камня приводит к образованию сотовой структуры из ячеек с общими стенками. Ячейки формируются вокруг крупных частиц порошка цемента с образованием сотовой структуры, как внутреннего каркаса, в составе цементного камня, что увеличивает его прочность. Дополнительно прочность цементного камня увеличивается вследствие закрытия не полностью растворенных крупных частиц порошка цемента внутри сот. Стенки сот также перекрывают сплошные каналы из пор внутри цементного камня, что снижает его проницаемость и увеличивает стойкость при воздействии активных химических реагентов.

Список литературы

1. Технология бетона / Ю.М. Баженов // М.: Высш. шк., 2002. 485 с.
2. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов. // М.: Издательство АСВ, 2003. 192 с.
3. Enhancing concrete and mortar properties and durability using pristine graphene particles / K. Chetty, M. Watson, T. Raine, T. McGurgan et al. // Coatings, 2022, no. 12, pp. 1703-1717.

4. High-performance graphene-based cementitious composites / M. Krystek, D. Pakulski, V. Patroniak, M. Gorski et al. // *Advanced Science*, 2019, no. 6. pp. 1801195-1801207.

5. Effect of grapheme nano sheets reinforcement on the physical properties of cement paste / M. M. Mokhtar, C. A. Abo-El-Enein, M. Ю. Hassaan, M. C. Morsy, M. X. Khalil // *Intellect. Sist. Proizv.*, 2018, Vol. 16, no. 3, pp. 160-168.

6. Модифицирование цемента малослойным графеном / К. А. Альшиблави, В. Ф. Першин, Т. В. Пасько // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. – 2018. – Т. 46. – № 4. – С. 6-11.

7. Особенности микроструктуры углеродных материалов на основе каменноугольного пека, отвержденного на поверхности листочков ТРГ / А. В. Дмитриев // *ХТТ*. – 2013. – № 6. – С. 48-54.

STRUCTURING CEMENT STONE BY ADDITION OF GRAPHITE NANOPlates

ABSTRACT

A cellular structure of cement stone with the addition of graphite nanoplatelets is proposed. Cells are formed around large particles of cement powder, and small particles dissolve. The framework forms an ordered structure of crystal hydrate deposits and isolates large particles of cement powder. In the initial period of hydration, the cellular framework increases viscosity and reduces concrete placement. After hardening, the framework strengthens the cement stone and reduces its permeability.

Keywords: graphite nanoplatelets; cement powder; hydration; stable suspension; cells; framework.

ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ АНТИОТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ КОСМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Жукова Мария Николаевна*

аспирант, м.н.с.

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

Парфимович Иван Дмитриевич

к.ф.-м.н., с.н.с.,

НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ,
Беларусь, г. Минск

Новиков Лев Симонович

д.ф.-м.н., профессор,

с.н.с.,

НИИЯФ им. Д.В. Скобельщина,
МГУ,

Россия, г. Москва

Черник Владимир Николаевич

к.ф.-м.н., доцент,

с.н.с.,

НИИЯФ им. Д.В. Скобельщина,
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 of BSU,
Minsk, Belarus

Fadey Komarov

Academician of the NAS of Belarus,

DSc(Phys.-Math.), Professor,

Head of laboratory,

IAPP named after A.N. Sevchenko of BSU,
Minsk, Belarus

Ivan Parfimovich

PhD, Senior Researcher,

IAPP named after A.N. Sevchenko of BSU,
Minsk, Belarus

Lev Novikov

DSc(Phys.-Math.), Professor,

Senior Researcher,

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
MSU,

Moscow, Russia

Vladimir Chernik

PhD, Associate Professor,

Senior Researcher,

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
MSU,

Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: Maryliss.lab@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты исследования лазерно-плазменной модификации поверхности эпоксидных композитов с углеродными нанотрубками для создания антиотражающих покрытий космического назначения. Показано, что введение нанотрубок снижает отражение по сравнению с исходной матрицей, лазерное структурирование дополнительно уменьшает отражение в УФ-видимом диапазоне, а обработка кислородной плазмой уменьшает коэффициент суммар-

ного отражения до 0,1%, обеспечивая стойкость покрытия к воздействию космической среды.

Ключевые слова: композитные материалы; углеродные нанотрубки; лазерное структурирование; кислородная плазма; антиотражающие покрытия.

Создание материалов с пониженным коэффициентом отражения является актуальной задачей современной оптики, фотоники и космической техники. В условиях околоземного космического пространства наличие бликов и паразитных отражений приводит к снижению точности работы оптических приборов, ухудшению качества изображений и искажению измерительных данных. Для минимизации этих эффектов необходимы антибликовые покрытия, обладающие одновременно низким отражением и высокой устойчивостью к воздействию экстремальных факторов космической среды, включая ультрафиолетовое излучение, радиацию и температурные перепады [1].

Одним из перспективных подходов является использование полимерных композитов, модифицированных углеродными нанотрубками (Таунит-М). Добавление нанотрубок к эпоксидной матрице позволяет снизить коэффициент отражения за счёт эффективного поглощения и рассеяния света в широком диапазоне длин волн. Дополнительные возможности открывает лазерное структурирование поверхности, формирующее регулярный рельеф, способный управлять распространением электромагнитного излучения и усиливать эффект антибликовости [2]. Завершающим этапом обработки выступает воздействие кислородной плазмы с флюенсом 3×10^{21} ат/см², которое приводит к модификации химического состава поверхности и формированию наноразмерной шероховатости [3]. Совокупность этих методов обеспечивает последовательное снижение отражения и формирование стойкого матового покрытия (рис. 1).

Анализ спектра показал, лазерная обработка формирует регулярный микрорельеф, снижая среднее отражение в УФ- и видимой областях спектра, снижая отражение за счёт плавного изменения эффективного показателя преломления с минимальными значениями в УФ-области спектра. Однако в ИК-

области (>800 нм) наблюдается рост отражения, что объясняется переходом от антиотражательного эффекта к интерференционному режиму работы рельефа. Но последующая обработка кислородной плазмой приводит к дополнительному уменьшению коэффициента отражения: для необработанного лазером образца до $\sim 0.17\%$, а для предварительно структурированного лазером — до $\sim 0.10\%$ (рис. 2).



Рис.1. Схема уменьшения отражения при структурировании поверхности.

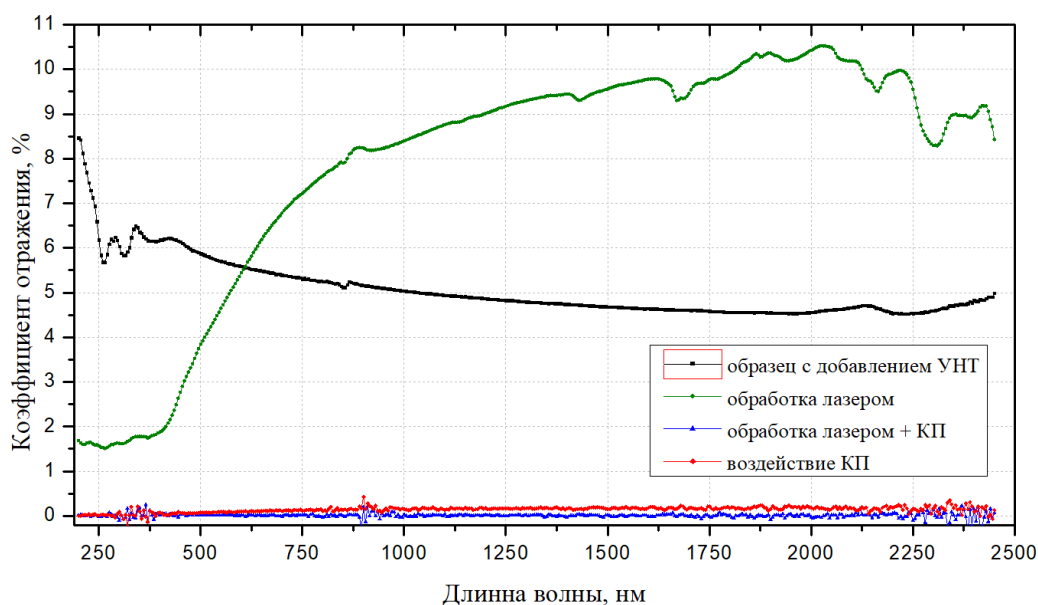


Рис.2. Спектры суммарного отражения композита с углеродными нанотрубками с исходной и структурированной лазером поверхностью до и после облучения кислородной плазмой.

Таким образом, в работе продемонстрировано, что предложенный комбинированный метод модификации поверхности, включающий лазерное структурирование и обработку кислородной плазмой, позволяет существенно снизить

коэффициент отражения композитов. Показан синергетический эффект от последовательного применения двух методов. Установлено, что лазерное структурирование формирует антиотражающий микрорельеф, а плазменная обработка закрепляет этот эффект, обеспечивая стабильность поверхности. Полученные материалы являются перспективными для применения в качестве стойких к факторам ОКП антибликовых покрытий для оптических систем космических аппаратов.

Список литературы

1. Low Earth orbital atomic oxygen interactions with spacecraft materials / B. A. Banks, K. K. de Groh, S. K. Miller // MRS Proc., 2004, Vol. 851, pp. 426-437
2. Optical characteristics of antireflective materials based on polymers with carbon nanomaterials / M. N. Zhukava, F. F. Komarov // Solid State Phenomena, 2025, Vol. 369, pp. 87-93.
3. Erosion of carbon nanotube-based polymer nanocomposites exposed to oxygen plasma / L. S. Novikov, E. N. Voronina, V. N. Chernik, N. G. Chechenin et al. // J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech., 2016, Vol. 10, pp. 617-622.

LASER-PLASMA MODIFICATION OF CARBON NANOSTRUCTURE REINFORCED COMPOSITE MATERIALS FOR SPACE ANTI-REFLECTIVE COATINGS

ABSTRACT

The results of a study on laser–plasma surface modification of epoxy composites reinforced with carbon nanotubes aimed at creating antireflective coatings for space applications are presented. It is shown that the incorporation of nanotubes reduces reflection compared to the pristine matrix, laser structuring further decreases reflection in the UV–visible range, and oxygen plasma treatment reduces the total reflection coefficient to 0.1%, ensuring the coating’s resistance to space environment conditions.

Keywords: composite materials; carbon nanotubes; laser structuring; oxygen plasma; antireflective coatings.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДА ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Ибрагимова Виктория Руслановна*

*старший лаборант-исследователь,
Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова РАН,
Россия, г. Москва
студент,
Факультет наук о материалах,
Московский государственный университет,
имени М. В. Ломоносова,
Россия, г. Москва*

Иони Юлия Владимировна

*к.х.н., н.с.,
Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова РАН,
Россия, г. Москва*

**Автор-корреспондент (участник):
E-mail: vika.ibragimova.2002@bk.ru*

Viktoria Ibragimova*

*Senior Laboratory Assistant Researcher,
Kurnakov Institute of General and Inorganic
Chemistry of the RAS,
Moscow, Russia
Student,
Department of Material Science,
Moscow State University,
Moscow, Russia*

Yulia Ioni

*PhD, Researcher,
Kurnakov Institute of General and Inorganic
Chemistry of the RAS,
Moscow, Russia*

**Corresponding (participant) author:
E-mail: vika.ibragimova.2002@bk.ru*

АННОТАЦИЯ

Разработаны новые сорбционные материалы на основе оксида графена (ОГ) и магнетита с различным массовым содержанием магнитной фазы (25-50 масс. %). Установлена корреляция между содержанием магнитной фазы и кинетикой сорбции на примере модельного катионного красителя метиленового голубого (МГ). Также отмечена высокая способность к повторному использованию материалов на протяжении 9 циклов поглощения без потери эффективности.

Ключевые слова: углеродные материалы; оксид графена; магнитные композиты; сорбенты; водоочистка; рециклинг; красители.

Углеродные материалы давно привлекают внимание исследователей благодаря своим выдающимся сорбционным характеристикам и широкому применению в качестве основных материалов для очистки воздуха и воды [1]. Их высокая удельная поверхность, пористая структура и наличие на поверхности

кислородсодержащих функциональных групп обеспечивают более эффективную адсорбцию по сравнению с другими сорбентами (цеолиты, каолин, органические смолы). Поглощение вредных химических веществ происходит за счёт электростатических взаимодействий или химического, или координационного взаимодействий между молекулами сорбата и поверхностью сорбента [2].

В настоящее время особый интерес представляют углеродные наноматериалы семейства графена: оксид графена, восстановленный оксид графена, углеродные нанотрубки и их гибриды. ОГ, в отличие от чистого графена, является гидрофильным ввиду большого числа кислородсодержащих групп и отрицательного поверхностного заряда. Это позволяет использовать его для селективной адсорбции катионных красителей (например, метиленового голубого, бриллиантового зеленого), тяжёлых металлов и органических растворителей, а также эффективно взаимодействовать с ионами переходных и непереходных металлов через образование ковалентных или координационных комплексов.

Ранее было отмечено, что физико-химические характеристики ОГ, полученного по методу Хаммерса, находятся в сильной корреляции с используемыми параметрами синтеза [3]. ОГ не является веществом с постоянным стехиометрическим составом, поэтому изменение условий синтеза (увеличение/уменьшение окислителя, изменение концентрации серной кислоты и др.) способно привести к изменению его структуры и свойств [4].

Модифицирование его поверхности различными способами способно привести к увеличению площади поверхности и улучшению сорбционной емкости [5]. Таким образом, поверхностная модификация ОГ является актуальным направлением для улучшения сорбционных свойств. Одним из направлений модификации углеродных материалов является допирование их поверхности наночастицами различного типа. С этой целью, например, могут быть использованы магнитные наночастицы: магнетит (Fe_3O_4), ферриты-шпинели (MeFe_2O_4) и др. [6]. Например, при модификации поверхности МУНТ наночастицами магнетита, была отмечена высокая сорбционная емкость и способность к рециклизации сорбента в водном растворе [7].

Введение наночастиц в структуру углеродсодержащих сорбентов приведет к появлению магнитных свойств, благодаря которым полученные материалы будут реагировать на приложенное магнитное поле, легче выводиться из реакционной смеси, что способствует удешевлению общего процесса водоочистки (из технологического процесса будут выведены такие стадии как отстаивание растворов, центрифугирование, фильтрация и т.п.).

Поэтому целью настоящей работы являлось изучение процессов поверхностной модификации оксида графена наночастицами магнетита при использовании метода совместного диспергирования. Для исследуемых структур варьировали содержание магнитной фазы от 25 до 50 мас. % с шагом 5 мас.%. Полученные образцы были изучены комплексом методов физико-химического анализа и апробированы в сорбционных экспериментах по определению максимальной сорбционной емкости по отношению к красителю МГ.

По результатам сорбционных испытаний отмечено, что содержание магнитной фазы влияет на скорость извлечения красителя. Увеличение содержания магнетита способствовало увеличению эффективности удаления МГ из водного раствора. Также получены экспериментальные изотермы адсорбции, поведение которых можно описать с использованием уравнений Ленгмюра (нелинейная форма) и Сипса ($R^2 \sim 0,989; 0,996$)

Для кинетических кривых поглощения выбрана модель псевдо-второго порядка, которая наилучшим образом описывает процесс насыщения. В этой модели лимитирующей стадией является поверхностная адсорбция, которая включает в себя хемосорбцию, при которой удаление из раствора происходит за счёт физико-химических взаимодействий. Таким образом, полученные результаты после проведения дополнительных испытаний могут послужить основой для создания прототипного материала для водоочистки.

Таким образом, по результатам данной работы разработаны новые композиционные материалы на основе оксида графена, модифицированные наночастицами магнетита (Fe_3O_4) с содержанием 25–50 мас. %. Все композиты продемонстрировали полное удаление метиленового голубого из водных растворов.

Введение Fe_3O_4 положительно сказалось на кинетике сорбции и позволило легко извлекать сорбент из раствора с помощью магнитного поля. Композиты успешно прошли до 9 циклов сорбции-десорбции без значительных потерь эффективности.

Список литературы

1. Carbon-based sorbents with three-dimensional architectures for water remediation / B. Chen, Q. Ma, C. Tan, T. Lim et al. // *Journal of Nanomaterials*, 2015, Vol. 11, no. 27, pp. 3319-3336.
2. Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types / M. Benjelloun, Y. Miyah, G. Evrendilek, F. Zerrouq et al. // *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, Vol. 14, no. 4, 103031.
3. The role of oxidation level in mass-transport properties and dehumidification performance of graphene oxide membranes / E. Chernova, D. Petukhov, A. A. Chumakov, A. Kirianova et al. // *Carbon*, 2021, Vol. 183, pp. 404-414.
4. Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence / N. Zaaba, K. Foo, U. Hashim, S. Tan et al. // *Procedia engineering*, 2017, Vol. 184, pp. 469-477.
5. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide / H. Saleem, M. Haneef, H. Abbasi // *Materials Chemistry and Physics*, 2018, Vol. 204, pp. 1-7.
6. Flame modified graphene oxide: Structure and sorption properties / Y. Ioni, I. Sapkov, M. Kirsanova, A. Dimiev // *Carbon*, 2023, Vol. 212, 118122.
7. Magnetic nanoparticles: From design and synthesis to real world applications / J. Kudr, Y. Haddad, L. Richtera, Z. Heger et al. // *Nanomaterials*, 2017, Vol. 7, no. 9, 243.
8. Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions / M. Fard, B. Barkdoll // *Journal of Molecular Liquids*, 2018, Vol. 249, pp. 193-202.

INVESTIGATION OF THE SORPTION ACTIVITY OF GRAPHENE OXIDE MODIFIED WITH MAGNETIC PARTICLES

ABSTRACT

New sorbent materials based on graphene oxide (GO) and magnetite with varying mass fractions of the magnetic phase (25–50 wt.%) were developed. A correlation between the magnetic phase content and the sorption kinetics was established using the model cationic dye methylene blue (MB). The materials also demonstrated high reusability over nine sorption cycles without loss of efficiency.

Keywords: carbon materials; graphene oxide; magnetic composites; sorbents; water purification; recycling; dyes.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ИЗ СЕТОК ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ФЕНОЛОВ И ДОФАМИНА

Иванова Наталья Владимировна*

к.х.н., доцент,
Кемеровский государственный университет,
Россия, г. Кемерово

Свалова Анастасия Анатольевна

ассистент,
Кемеровский государственный университет,
Россия, г. Кемерово

Вершинина Анна Игоревна

к.ф.-м.н., с.н.с.,
ЛУНМ НИУ,
Кемеровский государственный университет,
Россия, г. Кемерово

Гордая Олеся Руслановна

м.н.с.,
ЛУНМ НИУ,
Кемеровский государственный университет,
Россия, г. Кемерово

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

Natalia Ivanova*

PhD, Associate Professor,
Kemerovo State University,
Kemerovo, Russia

Anastasia Svalova

Assistant,
Kemerovo State University,
Kemerovo, Russia

Anna Vershinina

PhD, Senior Researcher,
Laboratory of Carbon Nanomaterials,
Kemerovo State University,
Kemerovo, Russia

Olesya Gordaya

Junior Researcher,
Laboratory of Carbon Nanomaterials,
Kemerovo State University,
Kemerovo, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Показана возможность использования миниатюрных сенсоров на основе свободностоящих волокон из сеток однослойных углеродных нанотрубок для вольтамперометрического определения содержания летучих фенолов и дофамина в растворах на уровне 0,2 и 0,01 мг/л, соответственно. Оптимизированы условия проведения электрохимических измерений: электролиты – буферные фосфатные среды, диапазон потенциалов 0 – 1,0 В, скорость сканирования в анодном направлении от 50 до 250 мВ/с. Сенсоры демонстрируют высокую стабильность работы в течение длительного времени.

Ключевые слова: однослойные углеродные нанотрубки; волокна; электрохимический сенсор; фенолы; дофамин.

Разработка миниатюрных электрохимических сенсорных систем для биомедицинских и экологических приложений является одним из важнейших

направлений развития современной аналитической химии. Миниатюризации сенсоров способствует использование наноматериалов, в частности, углеродных нанотрубок (УНТ), которые обладают необходимыми электрохимическими характеристиками. Однако в большинстве случаев, для создания электроактивной поверхности, нанотрубки в виде порошка или суспензии закрепляют на проводящей подложке с использованием различных модификаторов. В нашей работе мы рассматриваем возможность использования «свободностоящих» волокон из сеток однослойных УНТ, изготовленных методом мокрого вытягивания, для определения летучих фенолов и дофамина вольтамперометрическими методами. Сетки ОУНТ получали аэрозольным CVD-методом из этанола (либо монооксида углерода) и ферроцена в качестве прекурсоров [1].

Электрохимические измерения проводили на потенциостатах/гальваностатах Versastat 3 и Parstat MC в трехэлектродной ячейке, электрод сравнения хлоридсеребряный Ag, AgCl/ 0,1 М KCl. Процедуры изготовления и предварительной подготовки волоконных сенсоров из сеток ОУНТ рассмотрены в работе [2]. Очистку и модификацию поверхности сетки/волокна для снижения гидрофобности проводили физическими (отжиг при 330-350° С) и химическими (обработка сильными неорганическими кислотами, а также растворителями) методами. Волокна длиной 5 мм и среднего диаметра от 50 до 150 мкм использовались в исходном виде без скручивания. Для создания индикаторного электрода-сенсора конец волокна прикреплялся к медной фольге и контакт изолировался полимером.

Исследование электрохимического поведения дофамина и летучих фенолов (фенола, *о*-, *м*-, *п*-крезолов) выполнено методом циклической вольтамперометрии с предварительным концентрированием, фоновыми электролитами являлись 0,05 М растворы фосфатного буфера (рН 6,86) для дофамина и гидрофосфата калия для летучих фенолов. В этих условиях потенциалы редокс-пигов дофамина составляют (E_{an}/E_{cat}): 0,12/0,10; для фенолов характерны необратимые процессы окисления исходного соединения, протекающие в области потенциалов 0,45 ÷ 0,55 В с формированием единственного пика окисления.

При варьировании параметров регистрации вольтамперных (ВА) кривых установлено, что время и потенциал предварительного накопления не влияет на величину сигналов указанных веществ, следовательно сорбция аналита на поверхности волокна из УНТ происходит достаточно быстро. Зависимости токов пиков от скорости развертки потенциала прямолинейны в интервале от 50 до 250 мВ/с. Особенностью электрохимического поведения фенолов является появление на ВА-кривых редокс-пиков, соответствующих превращениям продуктов окисления фенола: гидрохинона и пирокатехина, причем установлен факт необратимой сорбции последних на поверхности волокна. К примеру, в присутствии фенола зарегистрировано 3 пары анодно-катодных пиков при потенциалах ($E_{\text{ан}}/E_{\text{кат}}$), мВ: $-120/-160$, $133/90$, $464/420$, токи которых зависят от концентрации фенола.

Циклирование потенциала в растворе, содержащем дофамин также приводит к необратимой модификации поверхности волокна из ОУНТ, в результате этого меняются характеристики вольтамперных кривых, в том числе, вследствие повышения сопротивления волокна. Выводы подтверждены методом электрохимической импедансной спектроскопии.

Показана возможность аналитического применения сенсоров из свободностоящих волокон ОУНТ, для этого получены линейные зависимости токов и площадей аналитических анодных пиков дофамина и фенолов от концентрации указанных веществ в диапазонах, мг/л: $0,01 - 1,5$ для дофамина; и $0,2 - 5,0$ для фенола, *o*-, *m*-, *p* - крезолов (при скорости сканирования 50 мВ/с). Коэффициенты чувствительности сенсоров к указанным веществам находятся в пределах от 40 до 80 нА·мг/л.

Исследована стабильность отклика сенсоров, которая имеет величину 99,5% (при $n = 20$), проведена оценка правильности методики анализа. Сравнение с «классическими» электродами из графита и стеклоуглерода показало более высокую чувствительность ОУНТ-сенсоров, аналитические пики имеют значительно меньшую полуширину, связанную с особенностями стадии ад-

сорбционного концентрирования определяемых веществ на поверхности УНТ, это обуславливает высокую селективность сенсоров.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZSR-2024-0005).

Список литературы

1. Electromechanical properties of fibers produced from randomly oriented SWCNT films by wet pulling technique/ S. Shandakov, A. Kosobutsky, A. Vershinina, O. Sevostyanov et al. // Materials Science and Engineering: B, 2021, Vol. 269, 115178.
2. SWCNT fibers decorated with Au nanoparticles as voltammetric sensors for arsenic (III) determination/ N. Ivanova, A. Vershinina, M. Lomakin, D. Russakov et al. // Microchemical Journal, 2024, Vol. 206, 111482.

ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED ON SINGLE-WALL CARBON NANOTUBE NETWORK FIBERS FOR DETERMINING VOLATILE PHENOLS AND DOPAMINE

ABSTRACT

The miniature sensors based on free-standing fibers from single-walled carbon nanotube films for the voltammetric determination of volatile phenols and dopamine at concentration levels of 0.2 and 0.01 mg L⁻¹, respectively, have been developed. The conditions of electrochemical measurements have been optimized: electrolytes - aqueous buffered phosphate media, with a potential range of 0-1.0 V, and the scan rate in the anodic direction is between 50 and 250 mV/s. The sensors exhibit high stability and repeatability over a long time.

Keywords: Single-walled carbon nanotubes; fibers; electrochemical sensor; phenols; dopamine.

АЭРОЗОЛЬНО-НАНОСИМЫЕ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГРАФЕН-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Иншаков Егор Алексеевич*

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

Рабчинский Максим Константинович

к.ф.-м.н., заведующий лабораторией,
Физико-технический институт
имени А.Ф.Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург

Савельев Святослав Даниилович

м.н.с.,
Физико-технический институт
имени А.Ф.Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург

Нгуен Диана Заневна

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

Гирина Светлана Алексеевна

лаборант,
Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Россия, г. Москва

Шиянова Ксения Алексеевна

к.х.н., н.с.,
Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Россия, г. Москва

Шаповалова Оксана Вячеславовна

советник директора,
заведующая лабораторией,
Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Россия, г. Москва

Павлов Сергей Игоревич

к.ф.-м.н., с.н.с.,
Физико-технический институт
имени А.Ф.Иоффе,
Россия, г. Санкт-Петербург

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: inshakov_04@mail.ru

Egor Inshakov*

Laboratory Assistant,
Ioffe Institute,
Saint-Petersburg, Russia

Maxim Rabchinsky

PhD, Head of the Laboratory,
Ioffe Institute,
Saint-Petersburg, Russia

Svyatoslav Savelyev

Junior Researcher,
Ioffe Institute,
Saint-Petersburg, Russia

Diana Ngyen

Laboratory Assistant,
Ioffe Institute,
Saint-Petersburg, Russia

Svetlana Girina

Laboratory Assistant,
N.N. Semenov Federal Research Center for
Chemical Physics of RAS,
Moscow, Russia

Ksenia Shiyanova

PhD, Researcher,
N.N. Semenov Federal Research Center for
Chemical Physics of RAS,
Moscow, Russia

Oksana Shapovalova

Advisor to the Director, Head of the Laborato-
ry,

N.N. Semenov Federal Research Center for
Chemical Physics of RAS,
Moscow, Russia

Sergey Pavlov

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

*Corresponding (participant) author:

E-mail: inshakov_04@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Электронагревающиеся покрытия представляют собой перспективное направление в создании энергоэффективных материалов, способных заменить традиционные металлические и керамические системы. Однако существующие решения сталкиваются с ключевыми ограничениями: высокой себестоимостью вакуумных методов напыления, недостаточной адгезией к гибким подложкам и необходимостью высокотемпературного спекания. В работе предложен инновационный подход создания электронагревающихся покрытий на основе полимер-графеновых нанокомпозитов: синтез гибридного композита «аминированный графен - углеродные нанотрубки – поливинилбутираль» и его аэрозольное нанесение на различные типы подложек. Полученные покрытия демонстрируют тепловую мощность 500-2500 Вт/м² в рабочем диапазоне напряжений 24-48 В при высокой устойчивости к различным поверхностям и износостойкости, что открывает перспективы для их применения в области энергетики, транспорта и авиационных систем.

Ключевые слова: электронагревающиеся покрытия; полимер-графеновые композиты; аминированный графен; углеродные нанотрубки; поливинилбутираль; аэрозольное напыление; тепловая мощность; удельное сопротивление.

Современный рынок электронагревательных покрытий включает два основных типа: металлические системы и углеродные композиты. Медные нагреватели (400-800 Вт/м²) имеют высокий расход материала (до 2,5 кг/м²), большую массу, низкую гибкость и склонность к коррозии [1]. Углеродные наноматериалы (500-1200 Вт/м²) требуют сложных процессов: вакуумного напыления (10⁻³–10⁻⁴ Торр) или высокотемпературного спекания (280-320°C), что увеличивает стоимость и ограничивает выбор подложек [2, 3].

В работе предложена стратегия создания покрытий с гибридным наполнителем из аминированного графена (АмГ) и функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ) с аэрозольным нанесением. Установлена корреляция между степенью функционализации графена и распределением наполнителя в

поливинилбутиральной матрице. Аэрозольное нанесение позволяет формировать покрытия на различных подложках при 50-80°C и 2-4 атм, исключая энергоемкие вакуумные установки и необходимость в праймерах.

Основу композита составляет поливинилбутиральная матрица с гибридным углеродным наполнителем, включающим аминированный графен (содержание аминогрупп ≥ 5 ат.%) и модифицированные УНТ. Аминированный графен улучшает диспергируемость УНТ в полимерной матрице благодаря амфифильным свойствам, способствует формированию проводящей перколяционной сети при меньших концентрациях наполнителя, повышает износостойкость за счет ковалентных связей с полимерными цепями и обеспечивает высокую теплопроводность. УНТ формируют трехмерную проводящую сеть благодаря высокой электропроводности и одномерной структуре, улучшая теплоперенос.

Композит получают жидкофазным смешиванием в изопропанолe с ультразвуковой активацией (20-40 кГц) при комнатной температуре, сокращая процесс до 3 часов против 8-12 часов для традиционных методов. Качество дисперсии контролировали лазерной дифракцией (рис. 1а).

Аэрозольное напыление формирует покрытия толщиной 5-100 мкм с хорошей адгезией. СЭМ-анализ показал равномерное распределение с толщиной 30 мкм (рис. 1б). Удельное поверхностное сопротивление менее 1,5 мОм·м подтверждает формирование сплошной проводящей сети. Тепловые испытания показали мощность 500-2500 Вт/м² при 24-48 В с равномерным распределением температуры (рис. 2).

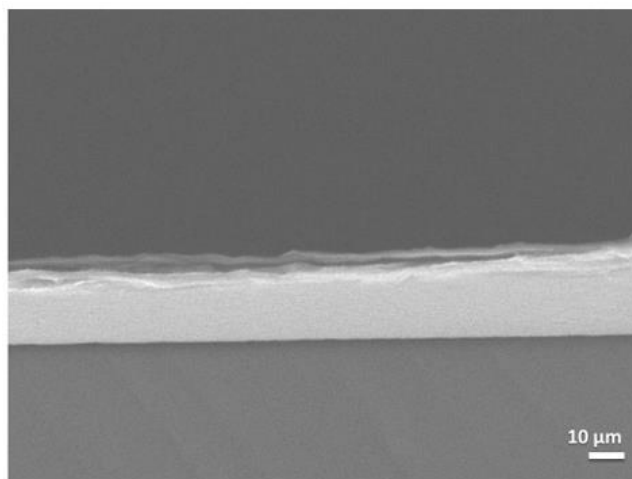
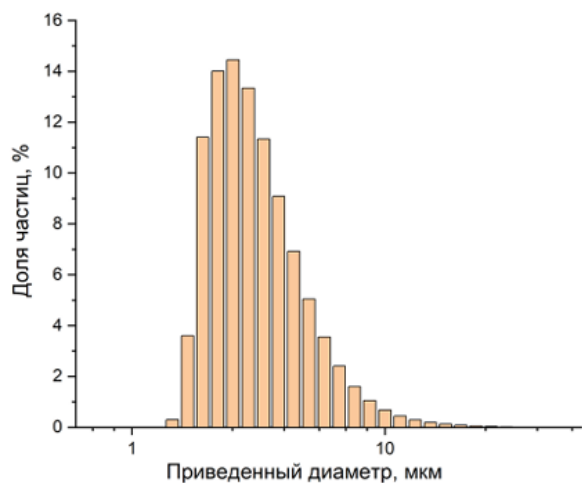


Рис.1. а) Диспергация аминированного графена и УНТ в полимерной матрице; б) СЭМ изображение толщины слоя покрытия.



Рис.2. Детектирование нагрева покрытия при подаче тока.



а) б) в)

Рис.3. Формирование покрытия на поверхностях: а) ПВХ; б) дюраль; в) дерево.

Ресурсные испытания включали стойкость к истиранию по ГОСТ 20911-75, составляющую менее 8% потери массы, и адгезию покрытия к разным материалам: ПВХ, дюраль, дерево (рис. 3).

Работа выполнена в рамках выполнения Государственного задания № FFUG-2025-0004.

Список литературы

1. Патент CN111194105B. Япония. Теплогенерирующий лист с превосходной гибкостью и способ его изготовления: № JP2019131646A: заявл. 17.07.2019: опубл. 25.03.2024
2. Патент WO2014014376A1. Великобритания, Отопление с использованием нагревательных элементов на основе углеродных нанотрубок: № PCT/RU2012/000587: заявл. 21.06.2012: опубл. 27.12.2013
3. Патент CN111194105B. Китай. Разновидность электрической нагревательной пластины и электронагревательного устройства на основе графена, легированного квантовыми точками платины: № CN202010297304.4A: заявл. 15.04.2020: опубл. 31.07.2020
4. From graphene oxide towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties / M. K. Rabchinskii, S. A. Ryzhkov, D. A. Kirilenko et al. // Scientific Reports, 2020, Vol. 10, 6902.

AEROSOL-APPLIED ELECTROHEATING COATINGS BASED ON GRAPHENE-POLYMER COMPOSITES

ABSTRACT

Electric heating coatings are a promising type of energy-efficient materials that can replace traditional metal and ceramic systems. However, existing solutions face key limitations: high cost of vacuum deposition methods, poor adhesion to flexible substrates, and the need for high-temperature sintering. This work proposes an inno-

vative approach to create electric heating coatings based on polymer-graphene nanocomposites. The method involves synthesizing a hybrid composite of "aminated graphene - carbon nanotubes - polyvinyl butyral" and applying it to different types of substrates using aerosol spraying. The resulting coatings show a heating power of 500-2500 W/m² when operating at voltages of 24-48 V. They also demonstrate high durability on different surfaces and good resistance to wear. These properties make them suitable for use in energy, transportation, and aviation systems.

Keywords: electric heating coatings; polymer-graphene composites; aminated graphene; carbon nanotubes; aerosol spraying; heating power; electrical resistance.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Иони Юлия Владимировна*

к.х.н., н.с.,

ИОНХ РАН,

Россия, г. Москва

Ибрагимова Виктория Руслановна

магистрант,

Факультет наук о материалах,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

Ефремова Екатерина Игоревна

к.х.н., доцент,

РТУ МИРЭА,

Россия, г. Москва

Амосов Алексей Германович

к.т.н., главный инженер,

МАИ,

Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: Acidladj@mail.ru

Yulia Ioni*

PhD, Researcher,

IGIC RAS,

Moscow, Russia

Victoria Ibragimova

Master's Student,

Faculty of New Materials,

MSU,

Moscow, Russia

Ekaterina Efremova

PhD, Associate Professor,

RTU MIREA,

Moscow, Russia

Alexey Amosov

PhD, Chief Engineer,

MAI,

Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: Acidladj@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В исследовании были получены образцы материалов на основе оксида графена с различным соотношением С/О и восстановленного тремя различными способами, а также модифицированного в газовом пламени. Полученные порошкообразные материалы были использованы в качестве сорбентов в модельных экспериментах по удалению катионного и анионного красителей из водного раствора. Показано, что графеновые материалы могут использоваться с высокой степенью эффективности в процессах водоочистки от примесей органических красителей.

Ключевые слова: оксид графена; восстановленный оксид графена; адсорбция; водоочистка; органические красители.

Оксид графена (ОГ) является одним из самых ярких представителем 2D материалов графенового семейства. Он представляет собой монослой атомов углерода, связанных в гексагональную решетку и находящихся в sp^2 и sp^3 -гибридизованном состоянии, покрытый большим количеством кислородсодер-

жащих функциональных групп и дефектов. ОГ относится к бертоллидам и не имеет постоянного стехиометрического состава: его структура и свойства сильно зависят от способа получения [1]. Наиболее часто для его синтеза применяется модифицированный метод Хаммерса, при котором для окисления поверхности графита применяется большое количество концентрированной H_2SO_4 и $KMnO_4$ [2]. Кроме того, функциональные кислородсодержащие группы можно удалить с поверхности ОГ при использовании химической или термической обработки. Это приводит к получению нового материала, структура которого идентична немногослойному графену и который имеет название восстановленный оксид графена (ВОГ). Сорбционные свойства полученных материалов на основе оксида графена и восстановленного оксида графена сильно зависят от количества и типа поверхностных функциональных групп и дефектов, поэтому подбор соответствующих условий синтеза (количество реагентов, природа исходного графита и др.) является важной задачей.

В данной работе был проведен синтез материалов на основе ОГ с различным соотношением C/O; также ОГ восстановили тремя разными методами: термической обработкой, гидразином и обработкой в сверхкритическом изопропиловом спирте. Также проводилась поверхностная модификация оксида графена путем обработки в газовом пламени. Все полученные образцы были комплексно охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа (методами рентгенофазового анализа, ИК- и КР- спектроскопии, рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии). Площадь поверхности всех образцов была исследована при использовании модели Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с на основе изотерм адсорбции азота в диапазоне относительного давления (P/P_0) от 0,05 до 0,3 Па. Модификация ОГ путем сверхбыстрого пропускания порошка через пропан-кислородное пламя приводит к поверхностному расширению слоев и частичному удалению некоторых функциональных групп оксида графена, однако в целом не изменяет его качественный и количественный состав. Восстановление ОГ разными методами привело к получению ВОГ с различным соотношением C/O, качественным составом и структурой.

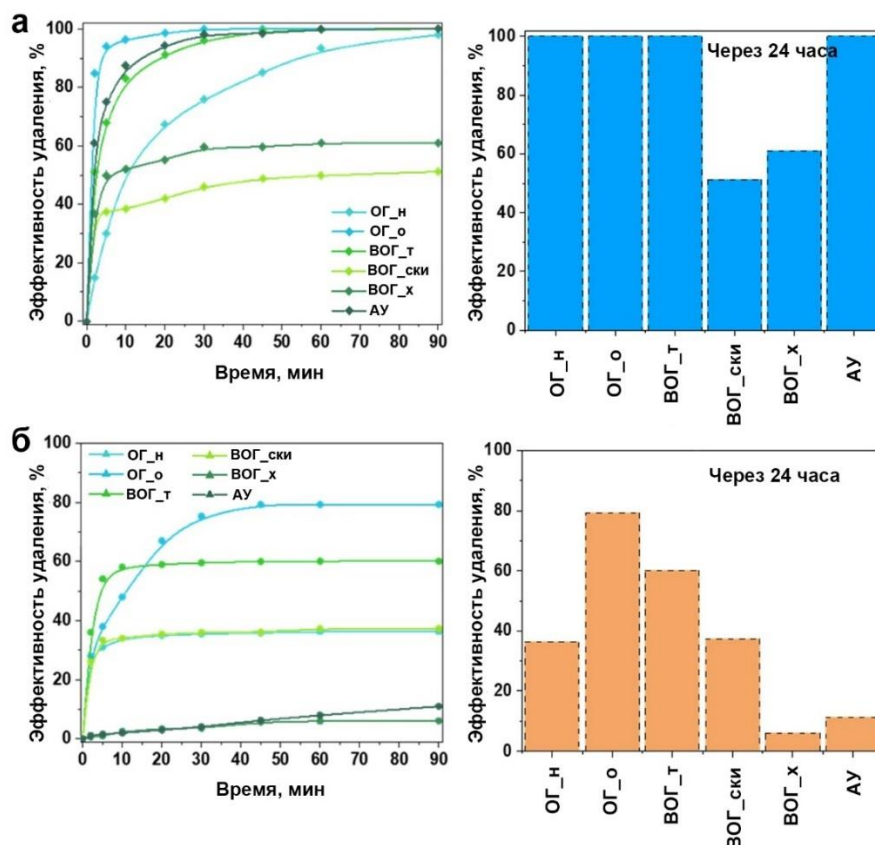


Рис.1. Результаты адсорбционных экспериментов по отношению к красителю метиленовому голубому (а) и метиловому оранжевому (б).

Все полученные материалы на основе ОГ и ВОГ использовались для модельной сорбции красителей двух разных типов (катионного – метиленового голубого и анионного – метилового оранжевого) из водных растворов. В сорбционных испытаниях ОГ с разной степенью окисления показали максимальную эффективность для катионных красителей: 98–100% удаления метиленового голубого благодаря электростатическому притяжению к отрицательно заряженной поверхности, с максимальной емкостью ($Q_{\max}$) 192 мг/г (рис. 1а). Восстановленный оксид графена, полученный температурной обработкой, проявил также высокие сорбционные показатели ($Q_{\max}$) 183 мг/г при удалении красителя метиленового голубого. Для анионного метилового оранжевого переоксиленный оксид графена продемонстрировал высокую сорбционную емкость – 151 мг/г, восстановленный оксид графена продемонстрировал среднюю сорбционную способность (рис. 1б). Активированный уголь, выступающий в качестве

образца сравнения, имеет более низкие сорбционные показатели по скорости и емкости по отношению ко всем красителям. Процессы сорбции были описаны моделями Ленгмюра-Фрейндлиха и кинетической моделью псевдо-второго порядка, что описывает процесс как мономолекулярную адсорбцию и хемосорбцию с участием карбоксильных/сульфогрупп и π - π взаимодействий.

Таким образом, материалы на основе оксида графена с различным содержанием кислорода и термически восстановленный оксид графена могут выступать как эффективные сорбенты для органических красителей, что может в дальнейшем найти применение для создания фильтрационных систем нового поколения для очистки сточных вод предприятий легкой, химической и фармацевтической промышленности.

Список литературы

1. Preparation of graphitic oxide / W. S. Hummers, R. E. Offeman // Journal of the American Chemical Society, 1958, Vol. 149, pp. 1339-1339.
2. Graphene oxide with different oxygen content produced from natural and synthetic graphite sources for methylene blue sorption / Y. Ioni, V. Ibragimova, I. Sapkov, A. Dimiev // Diamond and Related Materials, 2024, Vol. 149, 111550.

SORPTION PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON GRAPHENE OXIDE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE

ABSTRACT

In this study, samples of materials based on graphene oxide with different oxidation states and reduced by three different methods, as well as modified in a gas flame, were obtained. The obtained powdered materials were used as sorbents in model experiments on the removal of cationic and anionic dyes from an aqueous solution. It was shown that graphene materials can be used with a high degree of efficiency in water purification processes from organic dye impurities.

Keywords: graphene oxide; reduced graphene oxide; adsorption; water treatment; organic dyes.

СОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ: AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ

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, Associate 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 водорода на графеновых наноструктурах. В качестве графеновых наноструктур рассматривались двухслойный графен и графеновые наноленты. С помощью программного пакета SIESTA были получены оптимизированные модели графеновых нанолент двух видов: «кресло» и «зигзаг», а также двухслойного графена трех конфигураций: AA , AB и $A(B)$. В работе рассчитаны энергии сорбции водорода с чистыми и с декорированными атомами лития и кальция графеновыми наноструктурами.

Ключевые слова: графеновые наноструктуры; теория функционала электронной плотности; водородная энергетика.

В настоящее время активно изучается водородная энергетика как альтернатива современным источникам энергии. Водород является экологически чистым, легко получаемым источником энергии. Одной из ведущих проблем водородной энергетики является создание компактных и мобильных водородных хранилищ. Для решения этой проблемы, прибегают к исследованию физиче-

ской сорбции водорода на материалах сорбентах, в частности, в качестве таких материалов рассматриваются разного вида графеновые наноструктуры [1].

В данной работе исследовалась сорбция молекулярного водорода на двухслойном графене (bilayer graphene, BLG) и на графеновых нанолентах (graphene nanoribbons, GNR). Расчеты проводились на основе теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета SIESTA [2], базисный набор которого реализован в качестве псевдоатомных орбиталей. Двухслойный графен рассматривался в трех конфигурациях: AA, AB и A(B), каждая структура состояла из 64 атомов углерода (по 32 атома на каждый слой). Ко всем структурам добавлялась молекула водорода и рассчитывалась энергия связи системы водород плюс двухслойный графен. Аналогичным образом рассматривались графеновые наноленты пассивированные по краям водородом, ниже на рис. 1 представлены GNR типа «зигзаг» и «кресло».

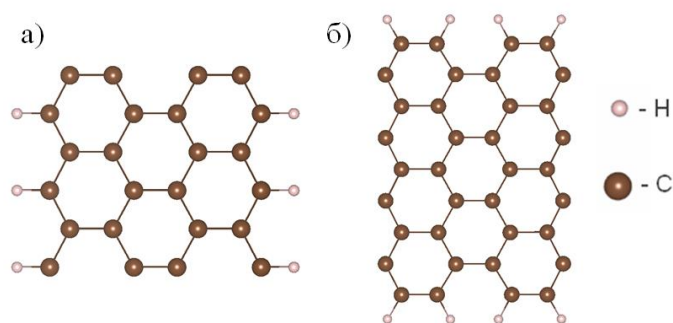


Рис.1. Структуры графеновых нанолент: а) - «зигзаг», б) - «кресло».

Следующим этапом проходило исследование сорбции водорода на графеновых структурах с добавлением Ca и Li. К декорированным графеновым наноструктурам добавлялась молекула водорода и для каждого типа системы отслеживалась энергия адсорбции водорода с учетом поправок Бойса-Бернарди к ошибке суперпозиции базисного набора.

В результате работы была проанализирована энергия сорбции водорода, а также массовая водородная ёмкость для каждой из систем. При этом, как показывают расчеты, использование графеновых структур, декорированными

металлами дают лучшую сорбционную способность для водорода, чем «чистые» системы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-22-20023, <https://rscf.ru/project/25-22-20023/>

Список литературы

1. Graphene and graphene-like materials for hydrogen energy / O. K. Alekseeva, I. V. Pushkareva, A. S. Pushkarev et al. // 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 et al. // Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, Vol. 14, no. 11, pp. 2745-2779.

HYDROGEN SORPTION ON GRAPHENE NANOSTRUCTURES: AB INITIO MODELING

ABSTRACT

Hydrogen sorption on graphene nanostructures was studied using the density functional theory method. Bilayer graphene and graphene nanoribbons were considered as graphene nanostructures. Using the SIESTA software package, optimized models of two types of graphene nanoribbons were obtained: «armchair» and «zigzag», as well as bilayer graphene of three configurations: AA, AB and A(B). The study calculates the sorption energies of hydrogen with pure and decorated lithium and calcium atoms in graphene nanostructures.

Keywords: graphene nanostructures; density functional theory; hydrogen energy.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Парфимович Иван Дмитриевич *

к.ф.-м.н., с.н.с.,

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

Жукова Мария Николаевна

аспирант., м.н.с.

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*

PhD, Senior Researcher,

IAPP named after A.N. Sevchenko of BSU,

Minsk, Belarus

Fadey Komarov

Academician of the NAS of Belarus,

DSc(Phys.–Math.), Professor,

Head of laboratory,

IAPP named after A.N. Sevchenko of BSU,

Minsk, Belarus

Mary Zhukova

PhD Student, Junior Researcher

IAPP named after A.N. Sevchenko of BSU,

Minsk, Belarus

Alexey Tkachev

DSc(Eng), Professor,

Head of the Department,

TSTU,

Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: idparfimovich@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Проведен цикл исследований влияния факторов воздействия околоземного космического пространства: термоциклирование, УФ-излучение, воздействие атомарного кислорода, на структурных и функциональных характеристики композитных материалов на основе полимеров, модифицированных углеродными наноструктурами.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; эпоксидный полимер; кремний органический полимер; спектры отражения; коэффициент эрозии.

Композиты на основе полимеров давно нашли свое место в качестве конструкционных материалов для аэрокосмических систем и аппаратов. Например, в качестве структурных элементов космических аппаратов (КА) используются сотовые конструкции на основе армированной алюминиевой фольгой и угле-

родными волокнами эпоксидной матрицы, различные гибридные металло-полимерные композиции и волоконно-полимерные композиции. Полимерные материалы и их модификации активно используются в изоляционных и терморегулирующих покрытиях, а также элементах полезной нагрузки [1].

В условиях космического пространства, особенно в области низких околоземных орбит, КА постоянно подвергаются воздействию различных внешних факторов – радиации, температурным колебаниям, вакууму, УФ-излучению, воздействию атомарного кислорода (АК). На скоростях космического корабля воздействие, например, АК способствует разрыву полимерных связей с последующим присоединением кислорода. Для большинства полимеров продукты окисления являются газообразными видами; поэтому происходит обширная эрозия материала. Таким образом для низкоорбитальных космических приложений необходимо заранее получать информацию о влиянии факторов воздействия околоземного пространства на применяемые материалы.

В работе проведено комплексное исследование влияния термоциклирования (15 – 150 °С) и ультрафиолетового облучения при плотности потока энергии 0,44 Вт/см² на оптические свойства нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы, модифицированной графеном и многостенными углеродными нанотрубками. Показано, что добавление всего 1% углеродных нанонаполнителей улучшает тепловые и оптические свойства эпоксидной смолы, повышая её устойчивость к термическим нагрузкам (рис. 1). Графен, в частности, продемонстрировал более выраженный стабилизирующий эффект, что делает его предпочтительным при создании полимерных покрытий и конструкционных элементов для использования в космосе.

Обработка композитов АК с эквивалентным флюенсом $3 \cdot 10^{21}$ атом/см² приводит к растравливанию верхнего слоя полимера и формированию развитого эрозионного микрорельефа, ориентированного навстречу потоку кислородной плазмы. Глубина эрозии варьируется в пределах 30-70 мкм, коэффициент эрозии $\sim 4-4,3 \cdot 10^{-24}$ атом/см².

А

Б

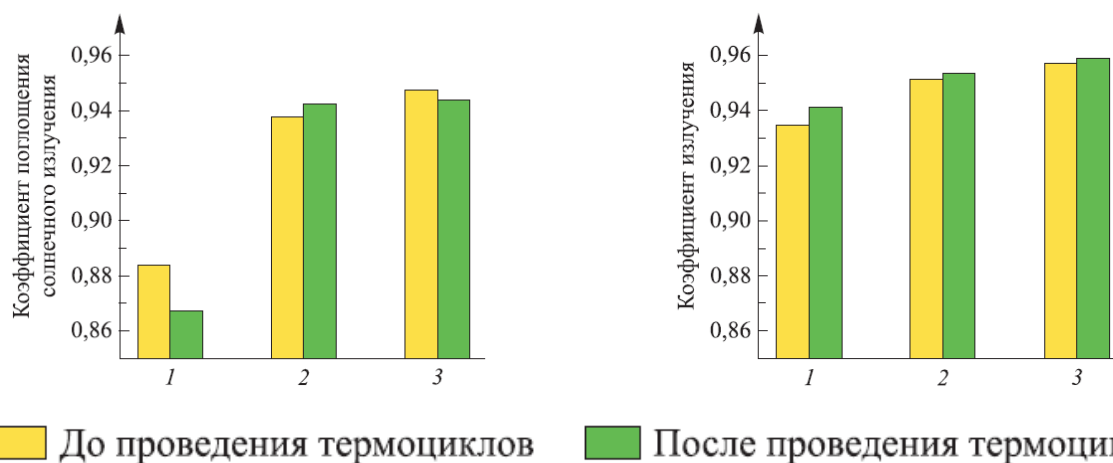


Рис.1. Действие термической нагрузки на коэффициент поглощения солнечного излучения (а) и коэффициент излучения (б) образцов на основе эпоксидной смолы без наполнителей (1) и с углеродными наполнителями графен (2) и нанотрубки (3).

Обработка эпоксидных композитов в кислородной плазме также приводит к заметному снижению отражательной способности композитов с углеродными наполнителями. Диффузное отражение облученных композитов с наполнителями «графен» и «нанотрубки» в области 0,2–2,5 мкм не превышает 2 и 1% соответственно. Коэффициенты зеркального отражения меньше 0,04 и 0,02%. Последние показатели говорят о перспективности применения данных нанокомпозитов в качестве антибликовых поглощающих покрытий в оптических и оптоэлектронных системах как космических аппаратов, так и наземных применений.

Одними из стойких к воздействию низкоорбитального атомарного кислорода являются различные силиконовые полимеры. Воздействие атомарного кислорода на силиконовые полимеры приводит к потере органических компонент и образованию оксида SiO_2 , действующего как защитный слой и замедляющего дальнейшее окисление материала [2]. В этой связи, кремний органические полимеры, модифицированные различными проводящими наполнителями, могут быть достаточно эффективны в качестве различных функциональных покрытий КА, например, систем терморегулирования.

В табл. 1 представлены результаты теплофизических исследований образцов электрических нагревателей на основе кремний органических композитов, модифицированных МУНТ и металлическими частицами до и после воздействия атомарного кислорода. Представлены такие параметры, как время выхода на рабочий режим (t , с), потребляемая мощность при запуске и потребляемая мощность в рабочем режиме (Q , Вт), начальная температура электронагревателя, температура при выходе на рабочий режим (T , °C). Запуск образцов электрических нагревателей осуществлялся при напряжении 10 В и температуре 25 °C, удельная площадь поверхности образцов составляла ~ 4 см².

Таблица 1. Режимы работы электрических нагревателей до и после облучения атомарным кислородом.

Образцы	t , с	Q , Вт		T , °C		Q_{AK} , Вт		T_{AK} , °C	
		пуск	раб. режим	нач.	раб. режим	пуск	раб. режим	нач.	раб. режим
МУНТ 2 вес.% + 10 вес.% алюминий	210	0,42	0,041	25	30,6	0,41	0,04	25	30,6
МУНТ 4 вес.% + 10 вес.% алюминий	220	1,05	0,11	25	31,2	1,06	0,1	25	31,1
МУНТ 2 вес.% + 10 вес.% бронза	200	1,05	0,11	25	31	1,05	0,1	25	31,1
МУНТ 4 вес.% + 10 вес.% бронза	180	1,21	0,12	25	32,9	1,21	0,12	25	31,9

Облучение в кислородной плазме приводит к незначительным, на уровне погрешности измерений, изменениям характеристик t , T_{AK} , Q_{AK} , что может быть

объяснено двумя факторами. Во-первых, структурно весь объем композита является функционирующим материалом без каких-либо чувствительных микро-размерных элементов, вывод из строя которых приводит к потере работоспособности. Во-вторых, кремнийорганические матрицы являются одними из стойких к воздействию АК полимеров, с коэффициентом эрозии $2,9-4,1 \cdot 10^{-25}$ атом/см², что на порядок меньше, чем для широко применяемого в космической отрасли полиимидного полимера и рассмотренного выше эпоксидного полимера.

Список литературы

1. Electrically conducting polymers and composites for applications in space exploration / E. A. Ryan, Z. D. Seibers, J. R. Reynolds, M. L. Shofner // Journal of Applied Polymer Science, 2024, Vol. 141, no. 15, 55225.
2. Low Earth orbital atomic oxygen and ultraviolet radiation effects on polymers / J.A. Dever // NASA Technical Memorandum, 1991.

FUNCTIONAL COMPOSITE MATERIALS BASED ON NANOMODIFIED POLYMERS FOR AEROSPACE APPLICATIONS

ABSTRACT

A series of researches of influence of factors of influence of near-Earth space: thermocycling, UV-radiation, influence of atomic oxygen, on structural and functional characteristics of composite materials based on polymers modified by carbon nanostructures has been carried out.

Keywords: carbon nanotubes; epoxy polymer; silicon organic polymer; reflection spectra; erosion coefficient.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Смовж Дмитрий Владимирович*

д.ф.-м.н., в.н.с.,

ИТ СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

Андрющенко Владимир Андреевич

к.ф.-м.н., с.н.с.,

ИТ СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

Нерушев Олег Алексеевич

к.ф.-м.н., с.н.с.,

ИТ СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

Бойко Евгений Викторович

к.ф.-м.н., м.н.с.,

ИТ СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

Сорокин Дмитрий Владимирович

инженер-исследователь,

НГУ, ИТ СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

Богомолова Александра Ильинична

инженер-исследователь,

НГУ, ИТ СО РАН,

Россия, г. Новосибирск

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: smovzh@itp.nsc.ru

Dmitry Smovzh *

DSc(Phys.–Math.), Leading Researcher,

IT SB RAS,

Novosibirsk, Russia

Vladimir Andryushchenko

PhD, Senior Researcher,

IT SB RAS,

Novosibirsk, Russia

Oleg Nerushev

PhD, Senior Researcher,

IT SB RAS,

Novosibirsk, Russia

Evgeny Boyko

PhD, Junior Researcher,

IT SB RAS,

Novosibirsk, Russia

Dmitry Sorokin

Research Engineer,

NSU, IT SB RAS,

Novosibirsk, Russia

Alexandra Bogomolova

Research Engineer,

NSU, IT SB RAS,

Novosibirsk, Russia

*Corresponding author (participant):

E-mail: smovzh@itp.nsc.ru

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена развитию методов синтеза графеновых материалов в электрической дуге и термического разложения углеводородов. Определена взаимосвязь режимных параметров синтеза с морфологией и свойствами графеновых структур. Исследованы свойства полученных графеновых композитов, такие как гидрофильность, термоакустическая эффективность, электрохимическая и каталитическая активность. Проведен анализ влияния структурных параметров получаемых графеновых материалов на процессы тепло- и массообмена в системах на их основе, предложены новые применения графеновых материалов в современной энергетике.

Ключевые слова: графен; смачиваемость; барьерные покрытия; термоакустика.

Уникальные свойства графена позволяют его эффективное применение в различных приложениях микроэлектроники, электрохимии, катализа, материаловедения и т.д. Основными современными методами получения графена, кроме микромеханического расщепления, являются методы растворной химии и химическое осаждение из газовой фазы. Среди методов растворной химии наиболее популярен метод Хаммерса, позволяющий получать окись графена и, после восстановления, стопки графеновых листов с количеством слоев от одного до нескольких десятков, с размером в графеновой плоскости до 10 мкм. Главным недостатком метода является наличие в продукте следов химических веществ, используемых в процессе и остатков оксида графена. Альтернативой данному методу, лишенной указанных недостатков, является физический метод – электродуговое распыление графита, позволяющий получать графен с подобными параметрами. Развитие методов электродугового синтеза и химического осаждения из газовой фазы, основанных на конденсации углеродных паров в условиях высоких градиентов температур и, росте графеновых кристаллов в стационарных условиях, при термической диссоциации углеводородов необходимо для получения графеновых материалов с широким спектром параметров (количество слоев, размер, количество дефектов), варьируя их химические и физические свойства.

Синтез материалов проводился методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) и электродугового синтеза. Перенос CVD графена реализовывался через жидкость. Дуговой графен диспергировался в жидкостях и осаждался/наносился на различные поверхности. В полученных композитных материалах исследовались лиофильные свойства, электропроводность, сенсорные свойства, химические свойства, электромагнитные свойства.

В результате проведенных исследований показано, что прозрачность графена для смачиваемости изменяется с изменением плотности прилегания гра-

фенового покрытия к подложке; плотность прилегания, при переносе через воду, зависит от гидрофильности поверхности; испарение жидкости для гидрофобной поверхности происходит через дефекты в графеновом покрытии. Проведены оценки сил, поверхностного натяжения при высыхании жидкости, заключенной между графеном и подложкой, показано, что давление Лапласа достаточно для деформации графенового покрытия [1]. Исследованы электромагнитные характеристики однослойного CVD графена, показано, что для эффективного использования графена в устройствах для электромагнитной защиты требуется корректное расположение графена в максимуме электрического поля, что позволит добиться поглощения от 50% до 75% на слой. Исследованы термоакустические свойства графеновой пленки и ее влияние на конвективный и лучистый теплообмен. С использованием атомно-силовой микроскопии, показано, что амплитуда механических колебаний термоакустического преобразователя не превышает 161 нм при уровне звукового давления 65 дБ на расстоянии 2 см и частоте 3 кГц. Механические колебания с такой амплитудой на указанной частоте не могут обеспечить наблюдаемый уровень звукового давления. Следовательно, первичным механизмом генерации звука в исследуемой системе является термоакустический эффект, а не механические колебания подложки [2].

Предложен способ создания датчиков NO_2 , работающих при комнатной температуре, основанный на комбинации проводящей графеновой подложки с сажей дугового разряда, содержащей наночастицы металлов (Mn, Al и Sn). Датчики были созданы путем аэрозольного осаждения суспензии сажи на поверхность графена. Показано, что сочетание проводящего поликристаллического графенового слоя с сажей дугового разряда с металлическими наночастицами позволяет достичь синергетического эффекта. Относительно высокая проводимость графитовых частиц позволяет использовать сенсор при комнатной температуре, что является преимуществом по сравнению с твердотельными сенсорами на основе оксидов металлов. Чувствительность сильно зависит от типа металлической добавки, при этом наилучшие характеристики по детектирова-

нию NO_2 в диапазоне 10-50 ppm демонстрирует сажа дугового разряда с наночастицами олова. В то же время использование графенового подслоя демонстрирует значительное улучшение отклика и времени восстановления по сравнению с образцами, содержащими только сажу дугового разряда. Предложенный подход имеет значительные перспективы развития, поскольку технология синтеза в дуговом разряде может быть использована для получения нанокомпозитов сажи дугового разряда с различными металлическими добавками, что позволяет добиться селективности к различным анализам и разрабатывать мультисенсорные системы на основе одного графенового чипа.

Исследована кинетика сорбции водорода на металлических подложках из циркониевого сплава Э110 с однослойными барьерными графеновыми покрытиями, полученными методом химического осаждения из газовой фазы. Показано, что сорбция водорода ниже для образцов сплава Э110 с графеновым покрытием по сравнению с образцами без покрытия. При этом при температуре 550°C образец с покрытием графена, начинает поглощать водород спустя 20 минут после начала наводороживания, это связано с появлением дефектов на поверхности покрытия графена из-за роста объема циркониевого сплава при фазовом переходе в гидрид циркония, вследствие чего наблюдается увеличение скорости сорбции водорода. Энергия активации сорбции водорода выше для образцов с покрытием графена (72 кДж/моль) по сравнению с образцами без покрытия (61 кДж/моль), таким образом, нанесение графеновых покрытий на металлические подложки, в том числе и на циркониевый сплав Э110, перспективно для повышения их стойкости к водороду в условиях эксплуатации в водородосодержащих средах [3].

Разработана технология синтеза графенового покрытия на массивных образцах меди. Исследовано влияние графенового слоя на излучательную способность медной поверхности, нагретой на воздухе. Показано, что химическая инертность и газонепроницаемость графенового слоя препятствуют диффузии кислорода к поверхности металла и тем самым подавляют окисление на воздухе до 300°C . Данный метод защиты поверхности может быть применён и к раз-

личным металлам или их сплавам. Графеновые покрытия также могут быть использованы для снижения теплотерь с нагретых поверхностей. Например, показано, что графеновое покрытие снижает потери мощности излучения с медной поверхности в шесть раз при температуре 290 °С.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2025-572.

Список литературы

1. Control of graphene adhesion to substrate during transfer through liquid / V. A. Andryushchenko et al. // Journal of Molecular Liquids, 2024, Vol. 395, 123827.
2. Thermoacoustics of CVD graphene / E. V. Boyko et al. // Applied Acoustics, 2025, Vol. 240, 110920.
3. Graphene protective coatings for hydrogen resistance improving of E110 zirconium alloy / V. N. Kudiiarov et al. // Physica B: Condensed Matter, 2024, Vol. 694, 416391.

CARBON NANOMATERIALS FOR THERMOPHYSICAL APPLICATIONS

ABSTRACT

The work is devoted to the development of methods for the synthesis of graphene materials in an electric arc and thermal decomposition of hydrocarbons. The relationship between the synthesis mode parameters and the morphology and properties of graphene structures is determined. The properties of the obtained graphene composites, such as wettability, thermoacoustic efficiency, electrochemical and catalytic activity, are studied. An analysis of the influence of the structural parameters of the obtained graphene materials on the processes of heat and mass transfer in systems based on them is carried out. New applications of graphene materials in modern energy are proposed.

Keywords: graphene; wettability; barrier coatings; thermoacoustic.

ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ СОЛОНОВОЙ ВОДЫ

Тимиргалиев Алексей Николаевич*

аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Яркин Владимир Олегович

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

Бадин Дмитрий Александрович

аспирант,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Блохин Александр Николаевич

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

Бураков Александр Евгеньевич

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

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: timirgalievas31@mail.ru

Alexey Timirgaliev *

PhD Student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Vladimir Yarkin

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

Dmitry Badin

PhD Student,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Alexander Blokhin

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

Alexander Burakov

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

*Corresponding (participant) author:
E-mail: timirgalievas31@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработан состав и методика получения графен-содержащих высокопористых электродных композитов на основе растительного сырья. Определена сорбционная эффективность разработанного материала в процессе емкостной мембранной деионизации засоленной воды, проведено сравнение с мировыми аналогами.

Ключевые слова: графен; ультрапористый углерод; электродные композиты; емкостная деионизация.

В настоящее время во многих странах мира ощущается нехватка опресненной и обессоленной воды для питья, бытовых нужд и сельского хозяйства, особенно важно решение проблемы с пресной водой в регионах, располагаю-

щих значительными площадями морских и океанических побережий. Поэтому актуальной задачей является разработка эффективного и низкоэнергозатратного процесса удаления солей из воды. Существует множество традиционных методов, таких как дистилляция, выпарка, мембранные методы (обратный осмос или ультрафильтрация), ионообменный способ. В мировой практике обратный осмос наиболее широко применим, в то же время метод емкостной деионизации в сравнении с обратным осмосом является более энергоэффективным и потенциально востребованным. Емкостная деионизация воды обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами: не требуется высокого давления как в обратном осмосе, используется низкое напряжение, не превышающее несколько вольт, что делает его эксплуатационно безопасным. В установке емкостной деионизации поток опресняемой воды проходит между двумя пористыми электродами с высокой площадью удельной поверхности ($300\text{--}2500\text{ м}^2/\text{г}$), между которыми задается разность потенциалов $\leq 1,2\text{ В}$. В процессе емкостной деионизации происходит разделение и поглощение зарядов.

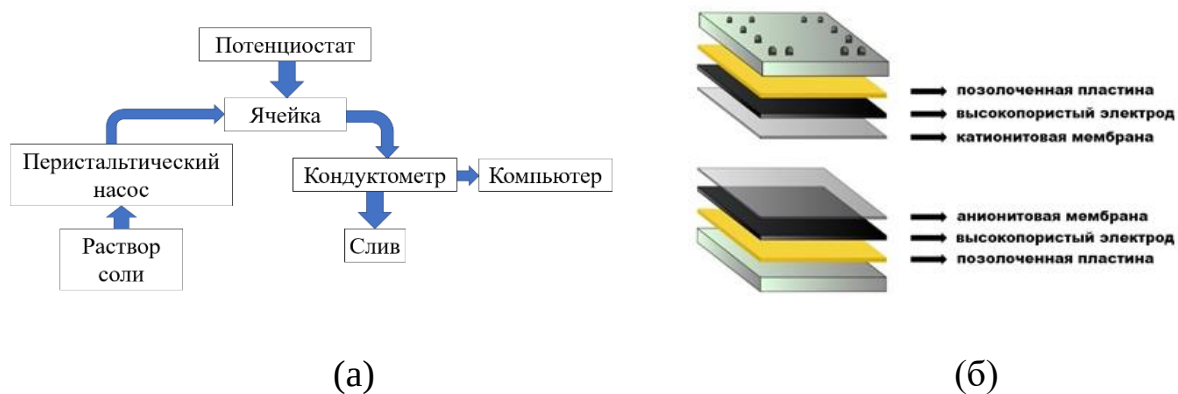


Рис. 1. Схема лабораторной установки (а) и электрохимической ячейки (б).

Важнейшим элементом установки ЕМДВ являются пористые электроды, которые должны соответствовать ряду требований, в частности, обладать развитой пористой структурой и высокими физико-механическими свойствами.

В данной работе предложена методика получения графен-содержащих высокопористых электродных композитов из ультрапористого углерода (УПУ) собственной разработки на основе отходов подсолнечника и оксида графена

(ОГ) [1] (удельная поверхность по БЭТ 3260 м²/г, удельный объем пор по DFT 1,868 см³/г) с целлюлозным связующим (Ц). Предварительным этапом методики является получение раствора комплекса меди с этилендиамином, смешение с гидроксидом натрия. В качестве целлюлозосодержащего сырья использовалась обеззоленая бумага, которую вносили в раствор медного комплекса при постоянном перемешивании. Следующим этапом смешивали предварительно измельченный ультрапористый углерод с раствором целлюлозы. Полученную пастообразную смесь формовали в специальных формах, после чего электроды погружали в 3% раствор соляной кислоты на сутки для отверждения целлюлозы, затем промывали водой для удаления остатков кислоты, солей меди и этилендиамина. После промывки электроды оставляли сохнуть при комнатной температуре.

Эффективность полученных электродов оценивалась в процессе емкостной мембранной деионизации модельного солевого раствора (0,3% NaCl в дистиллированной воде). В результате проведенных экспериментов установлена сорбционная емкость электродного композита от 13 до 30 мг/г, а емкость десорбции от 12 до 25 мг/г (рис. 2, а, б).

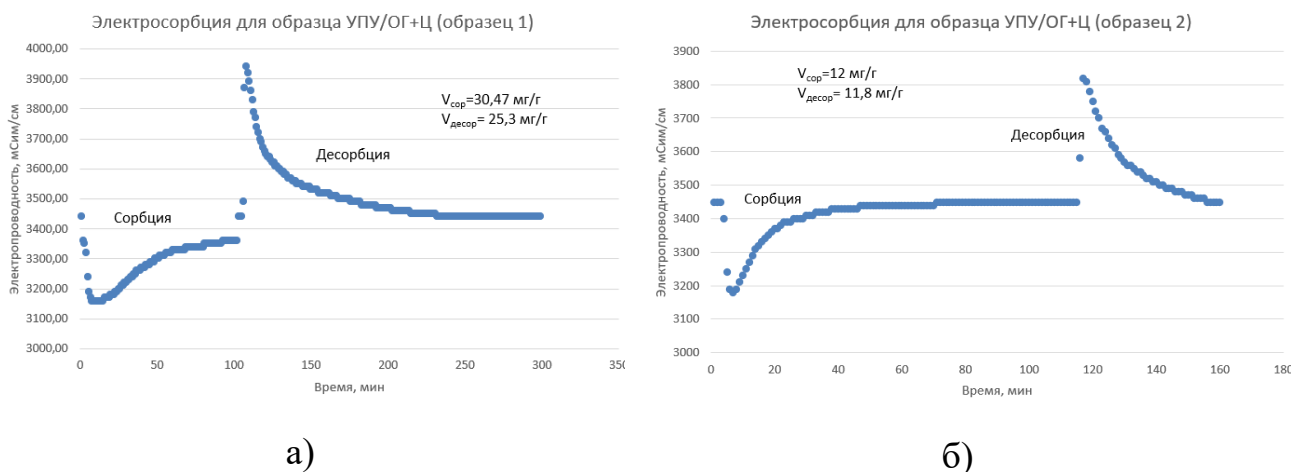


Рис. 2. Кинетика сорбции модельного солевого раствора (а - соотношение УПУ/ОГ:Ц 3:1, б - соотношение УПУ/ОГ:Ц 1:1).

Таблица 1. Сравнение сорбционной емкости по модельному солевому раствору разработанного материала с мировыми аналогами.

№	Наименование материала	Сорбционная емкость (мг/г)
1	Упорядоченные мезопористые угли (1400 м ² /г) [2]	6-10
2	Ткань из активированного угля (Zorflex FM-100) (1200 м ² /г) [3]	9
3	Электроды из активированного угля на осно-ве скорлупы кокосового ореха (2105 м ² /г) [4]	9,72
4	Высокопористые активированные угли из древесины <i>Leucaena leucosephala</i> (1900-2326 м ² /г) [5]	0,41-2,1
5	Активированный уголь, импрегнированный серебром, с добавлением УНТ [6]	5,3
6	Композит из ультрапористого углерода (на основе подсолнечника и оксида графена) и целлюлозы	13-30

Сравнение эффективности полученного ультрапористого углеродного нанокompозита с представленными в мировой научной литературе аналогами показано в табл. 1. Установлено, что сорбционная способность по модельному солевому раствору разработанного композитного материала в 1,5-3 раза превосходит мировые аналоги.

Список литературы

1. Мезопористый углерод для удаления органических соединений из жидких сред: кинетика и равновесие / А.Е. Бураков, И.В. Буракова, Д.А. Курносов, Э.С. Мкртчян, А.Е. Кучерова, Е.А. Нескоромная, А.В. Бабкин // Перспективные материалы. – 2018. – № 5. – С. 5-16.
2. Desalination stability of capacitive deionization using ordered mesoporous carbon: Effect of oxygen-containing surface groups and pore properties. / F. Duan, X. Du, Y. Li, H. Cao, Y. Zhang // Desalination, 2015, Vol. 376, pp. 17–24.

3. Desalination and disinfection of inland brackish ground water in a capacitive deionization cell using nanoporous activated carbon cloth electrodes / K. Laxman, M. T. Z. Myint, M. Al Abri, P. Sathe, S. Dobretsov, J. Dutta // *Desalination*, 2015, Vol. 362, pp. 126–132.
4. Improved performance in capacitive deionization of activated carbon electrodes with a tunable mesopore and micropore ratio / C. L. Yeh, H.C. Hsi, K. C. Li, C. H. Hou // *Desalination*, 2015, Vol. 367, pp. 60–68.
5. Highly porous activated carbons from resource-recovered *Leucaena leucocephala* wood as capacitive deionization electrodes / C. H. Hou, N. L. Liu, H.C. His // *Chemosphere*, 2015, Vol. 141, pp. 71–79.
6. Effect of increasing electrical conductivity and hydrophilicity on the electro-sorption capacity of activated carbon electrodes for capacitive deionization / T. Alencherry, N. A.R., S. Ghosh, J. Daniel, R. Venkataraghavan // *Desalination*, 2017, Vol. 415, pp. 14–19.

GRAPHENE-CONTAINING HIGHLY POROUS ELECTRODE COMPOSITES FOR CAPACITIVE DEIONIZATION OF BARBENE WATER

ABSTRACT

The composition and method of obtaining graphene-containing highly porous electrode composites based on plant raw materials have been developed. The sorption efficiency of the developed material in the process of capacitive membrane deionization of saline water has been determined, and a comparison with world analogues has been made.

Keywords: graphene; ultraporous carbon; electrode composites; capacitive deionization.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ИОНОВ СВИНЦА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД НА ОКСИДЕ ГРАФЕНА С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ

Тулупов Илья Вадимович*

студент,

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный
университет»,
Россия, г. Тюмень

Сосновских Любовь Евгеньевна

бакалавр по химии,

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный
университет»,
Россия, г. Тюмень

Исаев Алексей Юрьевич

старший преподаватель,

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный
университет»,
Россия, г. Тюмень

Шабиев Фарид Канафеевич

к.ф.-м.н., профессор,

Школа естественных наук,

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный
университет»,
Россия, г. Тюмень

Галунин Евгений Валерьевич

к.х.н., профессор,

Школа естественных наук,

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный
университет»,
Россия, г. Тюмень

Шигабаева Гульнара Нургаллаевна

к.т.н., профессор,

заведующий кафедрой органической
и экологической химии,

Школа естественных наук,

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный
университет»,
Россия, г. Тюмень

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: tulupovila958@gmail.com

Ilya Tulupov*

Student,

University of Tyumen,
Tyumen, Russia

Lyubov Sosnovskikh

Bachelor's Degree in Chemistry,
University of Tyumen,
Tyumen, Russia

Alexey Isaev

Senior Lecturer,

University of Tyumen,
Russia, Tyumen

Farid Shabiev

PhD, Professor,

School of Natural Sciences,
University of Tyumen,
Tyumen, Russia

Evgeny Galunin

PhD, Professor,

School of Natural Sciences,
University of Tyumen,
Tyumen, Russia

Gulnara Shigabaeva

PhD, Professor, Head of the Department

of Organic and Ecological,
Chemistry,

School of Natural Sciences,
University of Tyumen,
Tyumen, Russia

Gulnara Shigabaeva

PhD, Professor, Head of the Department

of Organic and Ecological,

Chemistry,

School of Natural Sciences,

University of Tyumen,

Tyumen, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: tulupovila958@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В данной работе была изучена кинетика сорбции ионов свинца из модельных водных растворов на оксиде графена (ОГ), полученного из синтетического графита с разной степенью окисления. Полученные результаты были сопостав-

лены с эмпирическими уравнениями кинетики псевдо-первого, псевдо-второго порядков и Еловича, а также с уравнениями внешне- и внутривещной диффузии. Было установлено, что по сравнению с недоокисленным материалом переокисленный ОГ обладает более высокой сорбционной емкостью, равной 138 мг/г (для недоокисленного ОГ - 57 мг/г), и сорбционное равновесие на нем устанавливается быстрее, за 5 мин (на недоокисленном ОГ - за 30 мин).

Ключевые слова: оксид графена, свинец, сорбция, кинетика, диффузия, наноматериалы, водные среды.

На сегодняшний день одной из самых актуальных экологических проблем является очистка сточных вод от токсичных ионов тяжелых металлов, таких как свинец, который попадает в такие среды вследствие работы предприятий, специализирующихся на гальваническом и металлургическом производствах, а также предприятий по производству удобрений и пестицидов на основе неорганических соединений [1]. Для удаления ионов тяжелых металлов из загрязненных водных сред используются различные сорбенты, в том числе, современные, основанные на нанотехнологиях, и одним из таких материалов является оксид графена (ОГ). Он нетоксичен и обладает высокой сорбционной емкостью, что говорит о возможности использования его для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (в частности, от Pb^{2+}) [2, 3].

В качестве исследуемых материалов были взяты: недоокисленный ОГ, (3,0 масс. экв. $KMnO_4$) - GO_S3 и переокисленный ОГ, (4,5 масс. экв. $KMnO_4$) - GO_S4.5 полученные из синтетического графита. Материалы были предоставлены ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН» (Москва, РФ). Их синтез описан в статье [4].

Кинетические сорбционные эксперименты проводились следующим образом. Пробирки, содержащие 0,01 г сорбента и 30 мл модельного раствора $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией 100 мг/л, встряхивали на ротаторе Multi Bio RS-24 (BioSan Ltd., Riga, Latvia) в течении 5-240 мин. После отделения фаз центрифугированием и фильтрованием концентрация Pb^{2+} в растворе определялась на

атомно абсорбционном спектрофотометре с пламенной атомизацией (ContrAA 700, Analytic Jena GmbH., Jena, Germany). После получения значений концентраций до и после сорбции (встряхивания) рассчитывали сорбционную емкость по следующей формуле:

$$Q_e^{(exp)} = \frac{(C_{in} - C_t) * V}{m} \quad (1)$$

где C_{in} – начальная концентрация поллютанта мг/л, C_t – концентрация поллютанта в момент времени t мг/л, V – объем раствора, мл и m – масса сорбента, г.

Далее строили график зависимости сорбционной емкости от времени контакта фаз. Экспериментально полученные данные обрабатывали с помощью эмпирических моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков, Еловича, а также внешне- (Бойда) и внутричастичной (Морриса-Вебера) диффузии.

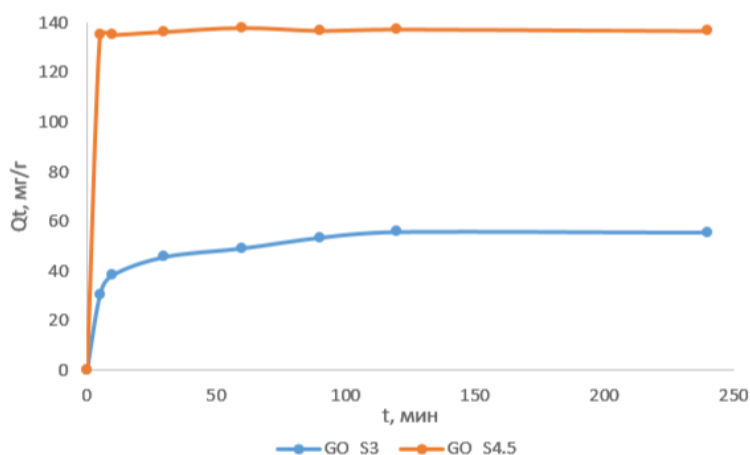


Рис. 1. Зависимости сорбционной емкости образцов от времени.

На рисунке 1 видно, что равновесие (выход на плато) у материала GO_S3 наступает в течении 30 мин после начала сорбции, а у GO_S4.5 – в течении 5 мин. Значения сорбционной емкости $Q_e^{(exp)}$ составили 57 мг/г для GO_S3 и 138 мг/г для GO_S4.5.

Из таблицы 1 видно, что данные описываются кинетическим уравнением псевдо-второго порядка, поскольку у него коэффициент $R^2 > 0,9$. По уравнению Еловича видно, что у обоих образцов начальная скорость сорбции (α) во много

раз больше скорости десорбции (β). Кроме того, модель Морриса-Вебера имеет один участок для GO_S3 и два участка для GO_S4.5. В случае GO_S3 протекает объемная диффузия. У материала GO_S4.5 первый участок связан с объёмной диффузией, а второй со стадией равновесия. В модели Бойда прямая не проходит через начало координат (значение b).

Таблица 1. Параметры кинетических моделей для процесса сорбции Pb^{2+} на различных образцах.

Образец	Эксперимент	Модель Бойда			Модель Морриса-Вебера		
GO_S3	$Q_e^{(exp)} \approx 57$ мг/Г ¹	R ²	k	b	k _{id}	C	R ²
		0,97	1,9*10 ⁻²	0,5	2,68	28	0,94
		Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
		k ₁	Q _e	R ²	k ₂	Q _e	R ²
		6,9*10 ⁻⁴	124	0,42	2,9*10 ⁻³	57	0,99
		Модель Еловича					
		β		α		R ²	
	0,17		427	0,95			
Образец	Эксперимент	Модель Бойда			Модель Морриса-Вебера		
GO_S4.5	$Q_e^{(exp)} \approx 138$ мг/Г	R ²	k	b	k _{id}	C	R ²
		0,99	3,0*10 ⁻²	3,05	0,57	133	0,99
		1,0*10 ⁻⁵	-1,0*10 ⁻⁵	4,44	2,1*10 ⁻⁴	137	0,0004
		Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
		k ₁	Q _e	R ²	k ₂	Q _e	R ²
		-1,2*10 ⁻³	0,7071	0,0015	-0,27	136	1,00
		Модель Еловича					
β		α		R ²			
	1,44	2,16*10 ⁸³		0,67			

Следовательно, по результатам настоящего исследования можно предварительно сделать вывод о пригодности использования наноматериала (ОГ) для извлечения Pb^{2+} из водных сред. Для подтверждения использования данного наноматериала будут проведены дальнейшие сорбционные исследования с построением и анализом изотерм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00318, <https://rscf.ru/project/25-23-00318/>.

Список литературы

1. Heavy metal contents in the Tyumen city residential area soils / Y. M. Chichigina, G. N. Shigabaeva, E. A. Emelyanova, E. V. Galunin et al. // Journal of Advanced Materials and Technologies, 2023, Vol. 8, no. 2, pp. 141-156.
2. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites / P. Weijun, L. Hongqiang, S. Shaoxian // Journal of Molecular Liquids, 2017, Vol. 230, pp. 496-504.
3. Патент № 2018134006 Российская Федерация, МПК C01B 32/198 (2017.01) B82B 3/00 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01). Способ получения оксида графена : № 2709594 : заявл. 26.09.2018 : опубл. 18.12.2019 / А. Г. Ткачев, А. В. Мележик, А. А. Осипов, М. А. Ткачев.
4. Graphene oxide with different oxygen content produced from natural and synthetic graphite sources for methylene blue sorption / Y. Ioni, V. Ibragimova, I. Sapkov, A. Dimiev // Diamond and Related Materials, 2024, Vol. 149, 111550.

A KINETIC STUDY ON THE SORPTION OF LEAD IONS FROM AQUATIC MEDIA USING GRAPHENE OXIDE WITH DIFFERENT OXIDATION DEGREES

ABSTRACT

In this work, the kinetics of the lead ion sorption from model aqueous nitrate solutions on graphene oxides (GO) obtained from synthetic graphite with different degrees of oxidation by potassium permanganate was studied. The results were compared with the empirical equations of pseudo-first, pseudo-second order and Elovich kinetics, as well as with the equations of external and internal particle diffusion. It was found that, compared to the under-oxidized material, the over-oxidized GO has a higher sorption capacity equal to 138 mg/g (for the under-oxidized GO - 57 mg/g), and the sorption equilibrium on it is established faster, in 5 min (on the under-oxidized GO - in 30 min).

Keywords: graphene oxide, lead, sorption, kinetics, diffusion, nanomaterials, aquatic media.

ПРОИЗВОДНЫЕ ГРАФЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БИООЛИГОМЕРАМИ, ДЛЯ ЗАДАЧ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ И СЕНСОРИКИ

Червякова Полина Демидовна*

лаборант,

Физико-технический институт

имени А.Ф.Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

Савельев Святослав Данилович

м.н.с., научный руководитель,

Физико-технический институт

имени А.Ф.Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

Антонов Григорий Алексеевич

м.н.с.,

Физико-технический институт

имени А.Ф.Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

Рабчинский Максим Константинович

к.ф.-м.н., заведующий лабораторией,

Физико-технический институт

имени А.Ф.Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: polcher007@gmail.com

Polina Chervyakova *

Laboratory Assistant,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

Sviatoslav Saveliev

Junior Researcher, Research Supervisor,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

Grigorii Antonov

Junior Researcher,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

Maxim Rabchinskii

PhD, Scientific Director of the Laboratory,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: polcher007@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В работе представлены перспективные решения для задач регенеративной медицины и биосенсорики. Разработаны воспроизводимые методы ковалентной функционализации аминированного графена (АмГ) олигомерами глутаминовой кислоты (олиго(Glu)) для улучшения диспергируемости наполнителя в матрице поликапролактона (ПКЛ), механических свойств и биосовместимости получаемых композитов. Параллельно разработана биосенсорная платформа на основе АмГ с иммобилизованными антителами, показавшая высокую чувствительность (до 10 пкг/мл) и быстрое время отклика (5-6 мин) для диагностики инфекционных заболеваний.

Ключевые слова: аминированный графен; олигомеры глутаминовой кислоты; биоконпозиты; регенеративная медицина; биосенсоры; ковалентная модификация; поликапролактон.

В области исследований материалов для регенеративной медицины и биосенсорики химически модифицированные производные графена (ХМГ) вызывают значительный интерес благодаря уникальному сочетанию свойств, включая высокую удельную поверхность, исключительные механические характеристики и функциональную химическую активность [1]. Однако практическое применение ХМГ сталкивается с серьезными ограничениями, связанными с их склонностью к агрегации в полимерных матрицах и сложностями контролируемой иммобилизации биомолекул.

Ярким примером служит поведение наполнителя в матрице поликапролактона (ПКЛ): при содержании более 1 мас.% начинается активная агрегация частиц, что катастрофически сказывается на механических свойствах композита. Кроме того, вводимые наполнители должны демонстрировать высокую биосовместимость, что особенно критично при разработке скаффолдов для тканевой инженерии [2].

В сфере биосенсорики сохраняется актуальная задача разработки методов создания стабильных сенсорных платформ с регенерационными свойствами. Перспективным направлением представляется создание композитов на основе ХМГ и биологически активных лигандов, обладающих специфической аффинностью к целевым биомолекулам. Таким образом, центральной проблемой становится разработка воспроизводимых методов контролируемой ковалентной модификации производных графена для придания им новых функциональных свойств [3].

В данной работе в качестве платформы предложено использовать аминированный графен (АмГ), у которого как края, так и базальная плоскость модифицированы аминогруппами. По анализу РФЭС-спектров установлено: содер-

жание азота составило $\sim 2,63$ ат.%, что соответствует плотности аминогрупп $\sim 7,1$ ммоль/г (рис. 1).

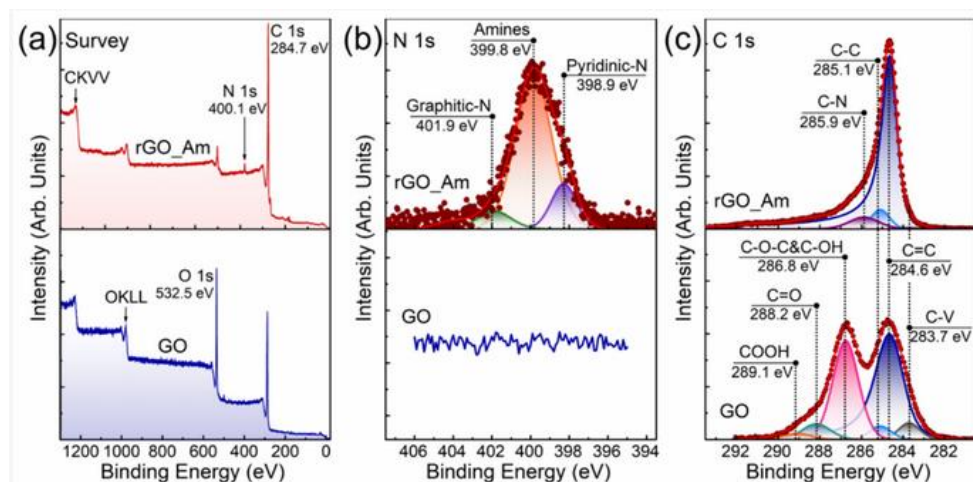


Рис. 1. РФЭС АмГ (сверху) и оксида графена (снизу).

Для модификации поверхности АмГ разработаны два основных метода: стратегия «grafting from» для ковалентного присоединения олигомеров глутаминовой кислоты и метод иммобилизации моноклональных антител мыши к IgG и IgM человека с использованием карбодиимидной химии. В первом случае проводили полимеризацию N-карбоксиангидрида γ -бензилового эфира глутаминовой кислоты с последующим снятием защитных бензильных групп. Для иммобилизации антител применяли стандартную карбодиимидную химию с активацией карбоксильных групп антител.

После модификации АмГ олигомерами глутаминовой кислоты относительное содержание азота увеличилось до $\sim 3,5$ ат.%, что убедительно подтверждает успешность проведенной функционализации. Важно отметить, что полученный модифицированный наполнитель продемонстрировал равномерное распределение в матрице ПКЛ даже при содержании до 3 мас. %.

Биосовместимость материала оценивали на клеточной линии человека MG-63. Исследования показали, что чистый АмГ проявлял нетоксичность до концентрации 500 мкг/мл, в то время как модифицированный композит сохранял биосовместимость во всем тестируемом диапазоне концентраций вплоть до

1000 мкг/мл. Эти результаты свидетельствуют о перспективности использования разработанного материала в качестве скаффолда для костной ткани.

Иммобилизация антител IgG и IgM осуществлена с эффективностью 55-62%. Созданные на основе модифицированного АМГ-ABd биосенсорные платформы продемонстрировали выдающиеся характеристики: предел чувствительности 10-50 пкг/мл, величину хеморезистивного отклика 1,9-3,4% и время отклика 5-6 минут. Эти параметры соответствуют или превосходят характеристики современных коммерческих аналогов.

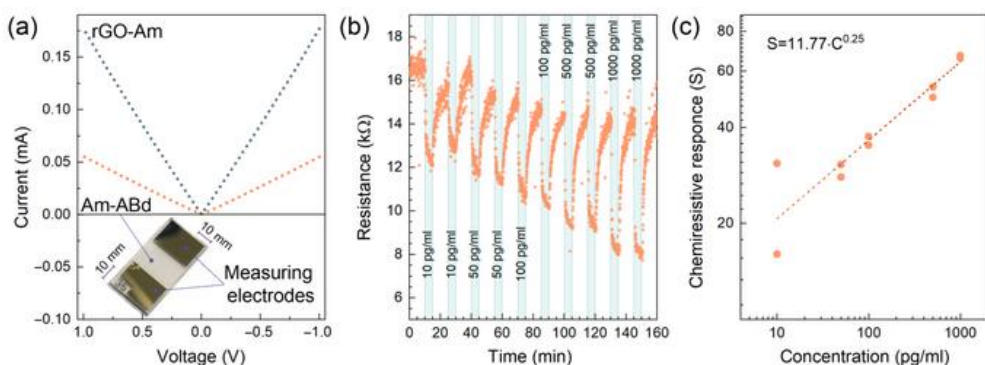


Рис. 2. (a) Вольт–амперные кривые для слоев АМГ и Am-ABd, снятые при обоих направлениях постоянного электрического поля в условиях сухого воздуха; на вставке показана фотография изготовленного биосенсорного чипа. (b) Временная резистентность, зарегистрированная при воздействии раствора PBS с иммуноглобулинами IgM различных концентраций в диапазоне 10-1000 пг/мл. (c) Зависимость хеморезистивного отклика от концентрации иммуноглобулинов IgM.

Таким образом, разработанные подходы на основе аминированного графена представляют универсальную платформу для создания перспективных композитов как для регенеративной медицины, так и для медицинской диагностики. Показана возможность контролируемой модификации поверхности графена для придания ему заданных функциональных свойств. Полученные результаты открывают новые возможности для создания биокompозитов с улучшенными механическими характеристиками и биосовместимостью, а также высокочувствительных сенсорных платформ для ранней диагностики заболеваний.

Работа выполнена в рамках выполнения Государственного задания № FFUG-2025-0004.

Список литературы

1. Nanohybrids: future materials for biomedical applications / S. Muniandy, C.W. Lai, T. Pulingam, B.F. Leo // Journal of Materials Science, 2021, Vol. 87, pp. 69-102.
2. Aminated graphene-graft-oligo(glutamic acid)/poly(ϵ -caprolactone) composites: preparation, characterization and biological evaluation / M. Stepanova, O. Solomakha, M. Rabchinskii, I. Averianov et al. // Polymers, 2021, Vol. 13, no. 16, 2628.
3. Graphene amination towards its grafting by antibodies for biosensing applications / M. K. Rabchinskii, N. A. Besedina, M. Brzhezinskaya, D. Y. Stolyarova et al. // Nanomaterials, 2023, Vol. 13, no. 11, 1730.

GRAPHENE DERIVATIVES MODIFIED WITH BIOOLIGOMERS FOR THE TASKS OF REGENERATIVE MEDICINE AND SENSORICS

ABSTRACT

The paper presents promising solutions for the tasks of regenerative medicine and biosensorics. Reproducible methods of covalent functionalization of aminated graphene (AmG) with glutamic acid (oligo(Glu)) oligomers have been developed to improve the dispersibility of the filler in the polycaprolactone matrix (PCL), the mechanical properties and biocompatibility of the resulting composites. In parallel, a biosensor platform based on AmH with immobilized antibodies was developed, which showed high sensitivity (up to 10 pg/ml) and fast response time (5-6 minutes) for the diagnosis of infectious diseases.

Keywords: aminated graphene; glutamic acid oligomers; biocomposites; regenerative medicine; biosensors; covalent modification; polycaprolactone.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Насибулин Альберт Галийевич *

д.т.н., профессор РАН,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Хассаан А. Батт

PhD, н.с.,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Шадров Сергей Павлович

аспирант,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Красников Дмитрий Викторович

к.х.н., старший преподаватель,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: a.nasibulin@skoltech.ru

Albert Nasibulin *

DSc(Eng.), Professor of RAS
Skolkovo Institute of Science and Technology
Moscow, Russia

Butt Hassaan

PhD, Researcher,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Sergei Shadrov

PhD Student,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Dmitry Krasnikov

PhD, Senior Lecturer,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: a.nasibulin@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе приводятся результаты использования нового метода получения композитов - за счет прямого синтеза углеродных наноматериалов на поверхности частиц порошка матрицы (цемента и меди). В работе также представлены результаты получения многофункциональных полимерных композитов с использованием однослойных углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы; нанотрубки; нановолокна; цемент; нанобетон; полимеры; медные частицы.

Углеродные наноматериалы (однослойные и многослойные нанотрубки, графен, углеродные нановолокна) зарекомендовали себя как перспективная добавка для создания композитных материалов с улучшенными свойствами. В докладе рассматриваются три вида композитных материалов на основе: цемента, металла и полимеров. Показано улучшение свойств композитов при введении в матрицу углеродных наноматериалов.

Одной из самых больших проблем для получения прочного, электрически или термически проводящего композитного материала на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ) является получение равномерной дисперсии углеродных наноматериалов в матрице. В данной работе мы предлагаем новый метод синтеза УНТ/УНВ непосредственно на поверхности частиц порошка матрицы.

В работе предложен метод синтеза гибридного материала на основе цемента, где углеродные нанотрубки и нановолокна (УНТ/УНВ) непосредственно связаны с его частицами (рис. 1) [1]. Данный подход реализуем благодаря тому, что состав цемента изначально включает катализатор роста углеродных наноструктур и носитель. Синтез гибридного материала проводили методом химического осаждения из газовой фазы в реакторах двух типов. Данный метод легко интегрируется в существующую технологию промышленного производства цемента без существенного увеличения себестоимости. Комплексный анализ с использованием просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрии и спектроскопии комбинационного рассеивания, подтвердил высокую эффективность предложенного метода, характеризующуюся большим выходом УНТ/УНВ при низких температурах синтеза. Механические свойства цементной пасты показали увеличение прочности на сжатие в 2 раза и увеличение электрической проводимости в 40 раз после 28 дней выдерживания в воде.

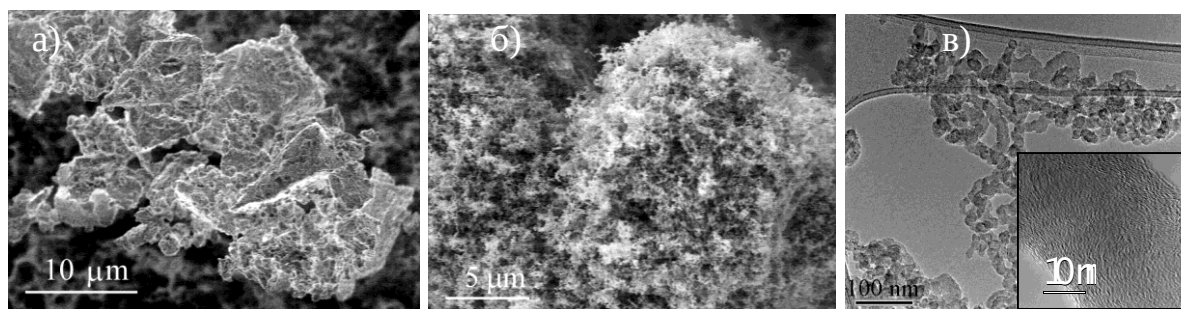


Рис. 1. (а) РЭМ снимки исходных частиц цемента; (б) РЭМ снимки цементных частиц после синтеза углеродных наноматериалов при температуре 650 °С и (в) ПЭМ снимки УНВ.

Во-втором случае, в качестве матрицы был выбран медный порошок. В работе предложен метод получения композита медь–УНВ, в котором хорошая дисперсия нановолокон достигается за счёт их синтеза непосредственно на поверхности частиц меди без введения катализатора (рис. 2) [2]. Прочность полученного материала почти вдвое превышает прочность чистой меди при незначительном снижении электропроводности. Исследование кинетики роста УНВ на медных частицах с использованием водород-ацетиленовой смеси в интервале 570–820 °С показало, что процесс образования УНВ лимитируется процессом с кажущейся энергией активации 144 кДж/моль. Последующий рост УНВ описывается кинетическим уравнением первого порядка. Использование синтезированных УНВ в количестве до 3 мас. % приводит к существенному росту механической прочности при сохранении высокой электропроводности получаемых материалов. По сравнению с традиционными медно-углеродными композитами, материал медь–УНВ демонстрирует более высокий комплекс физико-механических свойств, характеризующийся одновременным увеличением твёрдости, пластичности и электропроводности.

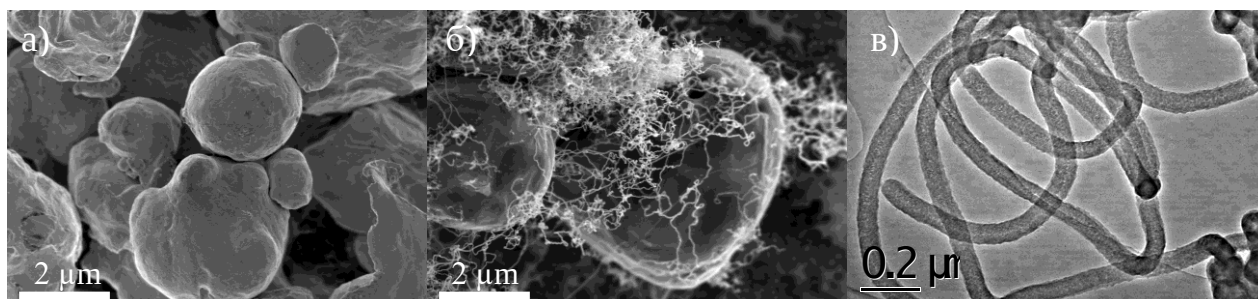


Рис.2. (а) РЭМ снимки исходных частиц меди; (б) РЭМ и (в) ПЭМ снимки медных частиц после синтеза углеродных наноматериалов при температуре 750°С.

Получение многофункциональных полимерных композитов было осуществлено с использованием однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Известно, что ОУНТ имеют высокие значения отношения длины к диаметру [3], что в сочетании с малым весом и одной из наиболее сильных химических связей С-С, делают их одними из наиболее прочных материалов. При гомоген-

ном распределении ОУНТ в матрице полимера показано, что порог перколяции для ОУНТ достигается уже при $\sim 0,001$ мас. % (рис. 3) [4, 5]. Сочетание низкого значения порога перколяции и высокого аспектного соотношения ОУНТ позволяет создавать на их основе материалы с более высокой электропроводностью по сравнению с многослойными углеродными нанотрубками при равных концентрациях [4]. Помимо увеличения электропроводности термопластичных и терморезистивных полимерных систем, введение ОУНТ также способствует повышению теплопроводности и улучшению прочностных и адгезионных характеристик. Улучшение механических характеристик получаемых материалов обусловлены сочетанием высокого модуля упругости вводимых ОУНТ, их прочностью на разрыв, а также подавлением стандартных механизмов разрушения в полимерной матрице. Свойства ОУНТ используются для создания высокочувствительных, умных и самодиагностирующихся материалов. При этом заявленные коэффициенты чувствительности (тензорезистивности) достигают ~ 20 для терморезистивных и ~ 80 для термопластичных матриц, соответственно [5, 6]. Данная работа направлена на освещение различных механизмов, лежащих в основе multifunctional улучшения свойств полимерных матриц при введении ОУНТ, а также на обсуждение перспектив их дальнейшего применения.

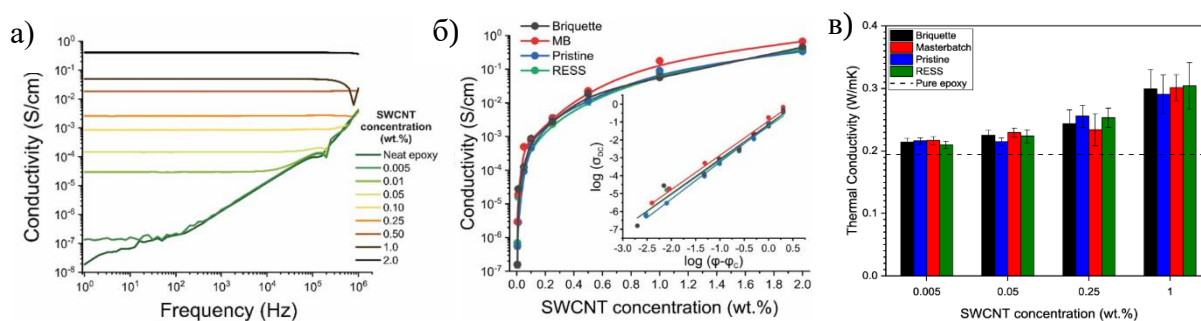


Рис.3. Свойства ОУНТ/эпоксидных нанокомпозитов с различными концентрациями ОУНТ: (а) Диаграммы Боде (спектры импеданса). (б) Электропроводность нанокомпозитов для различных серий композитов. (в) Теплопроводность нанокомпозитов, изготовленных из различных типов ОУНТ: pristine - исходный порошок; briquette - прессованный порошок; RESS - быстрое вспенивание сверхкритических суспензий; masterbatch – суперконцентрат [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00436 (П)).

Список литературы

1. A novel cement-based hybrid material / A. Nasibulin et al. // New Journal of Physics, 2009, Vol. 11, no. 2, 023013.
2. Direct synthesis of carbon nanofibers on the surface of Copper Powder / L. Nasibulina et al. // Carbon, 2010, Vol. 48, no. 15, pp. 4559-4562.
3. Binder-free, pre-consolidated single-walled carbon nanotubes for manufacturing thermoset nanocomposites / H. A. Butt et al. // Carbon, 2023, Vol. 202, pp. 450-463.
4. Self-diagnostic carbon nanocomposites manufactured from industrial epoxy masterbatches / H. A. Butt et al. // Composite Structures, 2021, Vol. 259, 113244.
5. Multifunctional Elastic Nanocomposites with Extremely Low Concentrations of Single-Walled Carbon Nanotubes / I. V. Novikov et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2022, Vol. 14, pp. 18866-18876.
6. Multifunctional nanocomposite assessment using carbon nanotube fiber sensors / H. A. Butt et al. // Carbon, 2025, Vol. 240, 120368.

MULTIFUNCTIONAL NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON CARBON NANOMATERIALS

ABSTRACT

This paper presents the results of a new method for obtaining composites by direct synthesis of carbon nanomaterials on the surface of matrix powder particles (cement and copper). The results of obtaining multifunctional polymer composites using single-walled carbon nanotubes are also presented.

Keywords: carbon nanomaterials; nanotubes; nanofibers; cement; nanoconcrete; polymers; copper particles.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МАЛОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ, ПОЛУЧЕННЫМ МЕТОДОМ СВС

Подложнюк Никита Денисович*

м.н.с.,

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,

Россия, г. Санкт-Петербург

Возняковский Алексей Александрович

к.х.н., с.н.с.,

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,

Россия, г. Санкт-Петербург

Кидалов Сергей Викторович

д.ф.-м.н., в.н.с.,

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,

Россия, г. Санкт-Петербург

Возняковский Александр Петрович

д.х.н., заведующий лабораторией,

ФГБУ «НИИСК»,

Россия, г. Санкт-Петербург

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: podloznuknikita@gmail.com

Nikita Podlozhnyuk*

Junior Researcher,

Ioffe institute RAS,

St. Petersburg, Russia

Aleksei Vozniakovskii

PhD, Senior Researcher,

Ioffe institute RAS,

St. Petersburg, Russia

Sergey Kidalov

DSc(Phys.–Math.), Leading Researcher,

Ioffe institute RAS,

St. Petersburg, Russia

Alexander Voznyakovskii

DSc(Chem.), Head of the Sector,

FGBU NIISK,

St. Petersburg, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: podloznuknikita@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В работе показана возможность использования малослойного графена полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в качестве упрочняющего наполнителя для эпоксидной смолы. В результате с помощью малослойного графена можно увеличивать прочность на сжатие и изгиб, а также значительно увеличивать износостойкость эпоксидной смолы.

Ключевые слова: графен; малослойный графен; полимерные композиты; прочность; износостойкость.

Графеновые наноструктуры могут использоваться в качестве эффективных наполнителей при создании полимерных композиционных материалов [1]. Такие композиты могут быть применены в качестве конструкционных материалов или защитных покрытий за счет увеличенной прочности, ударной вязкости и износостойкости. Для модификации полимерных композитов достаточно использовать небольшие концентрации графеновых наноструктур – до 5-10 мас.

%. Но несмотря на перспективность использования графеновых наноструктур в качестве наполнителей для полимеров, способ синтеза и свойства конечного композита сильно зависят от: химического состава функциональных групп, количества слоев, размеров и дефектности частиц [2]. На эти свойства графена и его производных влияет – метод синтеза углеродного наноматериала, способ его введения в полимерную матрицу, а также последующая обработка самого полимерного композита. Кроме того, для исследований композитов модифицированных графеновыми наноструктурами последние синтезируются малопродуктивными методиками, подходящими лишь для лабораторных исследований. Это обстоятельство сильно ограничивает развитие полимерных композитов наполненных графеном и его производными. Таким образом, целью исследования являлось выяснить механические свойства полимерных материалов модифицированных малослойным графеном, полученным в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

В нашей работе для модификации полимерной матрицы (эпоксидной смолы) использовался малослойный графен, полученный методом СВС [3].

Малослойный графен может уменьшать коэффициент трения пары сталь/эпоксидная смола и увеличивать ее износостойкость. На рис. 1А представлены зависимости коэффициента трения (μ) от времени испытания композитов на основе эпоксидной смолы модифицированной малослойным графеном. При введении 1 мас. % малослойного графена коэффициент трения пары сталь/эпоксидная смола уменьшается с 0,4 до 0,3. Так как эпоксидная смола является термореактивным полимером, то ее разрушение при трении обусловлено механическим разрушением поверхности. На рис. 1Б представлены зависимости аксиального давления и температуры от времени трения для чистой эпоксидной смолы и модифицированной 1 мас. % малослойного графена. Видно, что введение 1 мас. % малослойного графена увеличивает время до разрушения эпоксидной смолы с 190 секунд до 670 секунд. Также разрушение чистой эпоксидной смолы происходит в диапазоне температур от 95 до 100 °С, а эпоксидная смола модифицированная малослойным графеном в диапазоне от 110 до

115 °С. Таким образом, фактическое разрушение чистой эпоксидной смолы происходит в промежутке от 160 до 190 с при температуре от 80 до 95 °С, а эпоксидной смолы модифицированной 1 мас. % малослойного графена в промежутке от 600 до 670 с при температуре от 88 до 110 °С.

Увеличение концентрации малослойного графена приводит к небольшому уменьшению прочности на разрыв эпоксидной смолы (рис. 2А), что с учетом погрешности является статистически незначимым. Также увеличивается модуль упругости разрыва эпоксидной смолы и при концентрации малослойного графена 1 мас. % модуль упругости разрыва увеличивается на 30 % (рис. 2Г). Малослойный графен увеличивает прочность на сжатие эпоксидной смолы. При концентрации малослойного графена 1 мас. % прочность на сжатие увеличивается на 40 % (рис. 2Б) и модуль Юнга на 20 % (рис. 2Г). Прочность на изгиб эпоксидной смолы увеличивается на 70 % (рис. 2В) при концентрации малослойного графена равной 0,1 мас. %. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя прочность композита снижается до исходных значений чистой эпоксидной смолы.

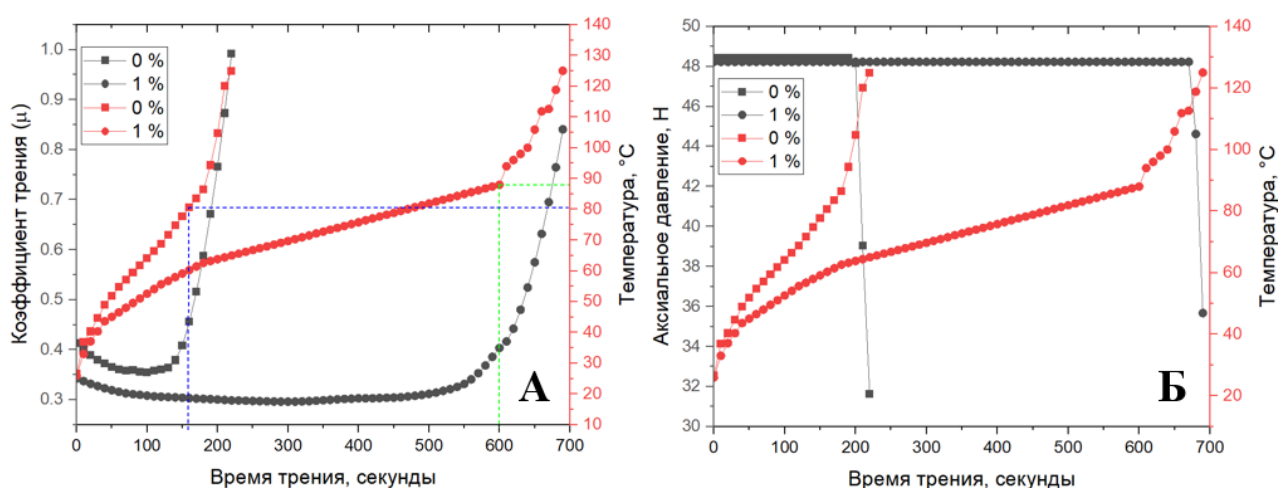


Рис.1. (А) зависимость коэффициента трения и температуры вблизи зоны трения от времени трения композитов на основе эпоксидной смолы при 0 и 1 мас.% малослойного графена; (Б) зависимость аксиального давления и температуры вблизи зоны трения от времени трения композитов на основе эпоксидной смолы при 0 и 1 мас.% малослойного графена.

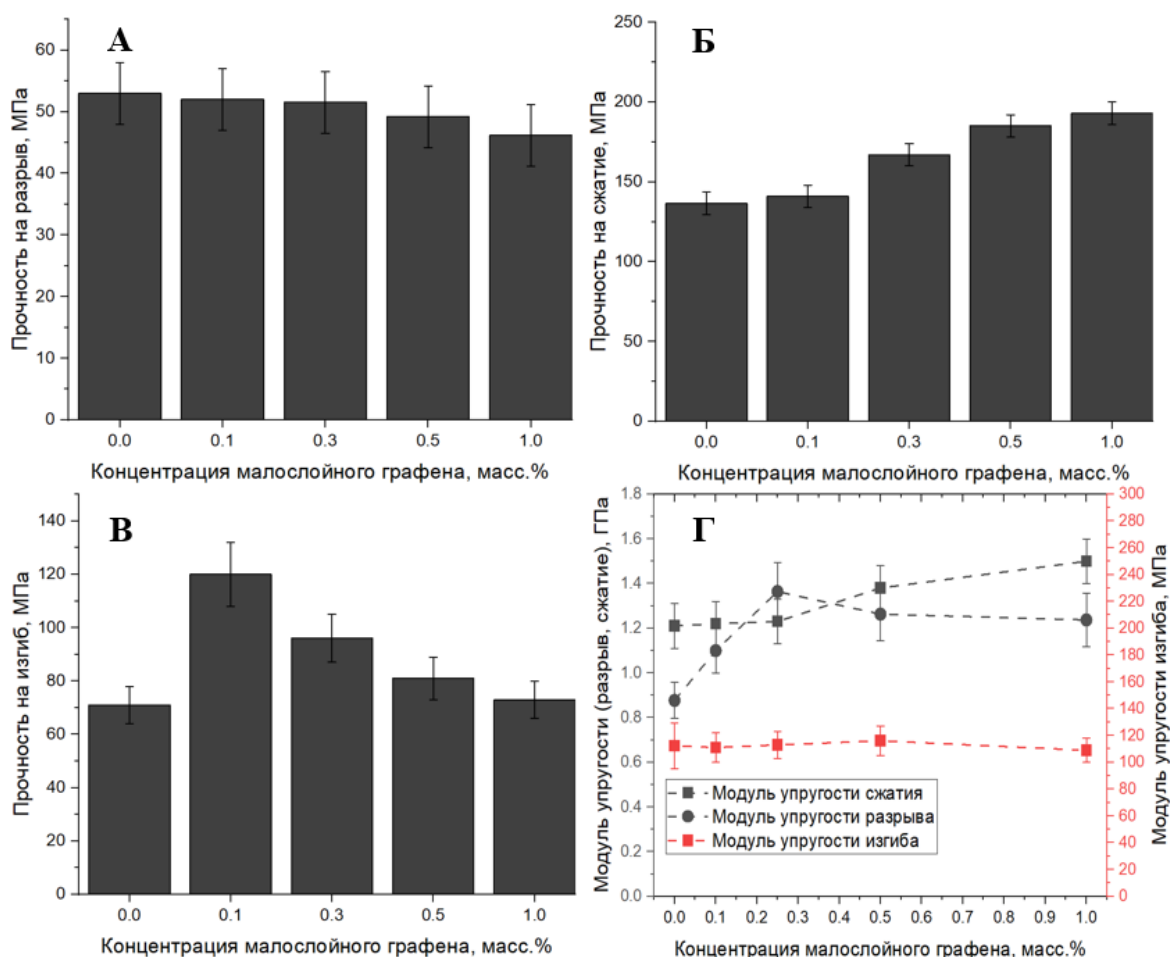


Рис.2. (А), (Б), (В) зависимость прочности на разрыв, сжатие и изгиб соответственно эпоксидной смолы от концентрации малослойного графена; (Г) Модули упругости эпоксидной смолы от концентрации малослойного графена.

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

Список литературы

1. Unprecedented enhancement of wear resistance for epoxy-resin graphene composites / Z. Zhang, Y. Du, C. Zhu, L. Guo et al. // *Nanoscale*, 2021, Vol. 13, pp. 2855-2866.
2. Effect of graphene filler structure on electrical, thermal, mechanical, and fire-retardant properties of epoxy-graphene nanocomposites - a review / U. Szeluga, S. Pusz, B. Kumanek, K. Olszowska et al. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2021, Vol. 46, no. 2, pp. 152-187.

3. New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self-propagating high-temperature synthesis method from biopolymers / A. A. Voznyakovskii, A. S. Vozniakovskii, S. V. Kidalov // *Nanomaterials*, 2022, Vol. 12, no. 4, 657.

MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY RESIN MODIFIED WITH FEW-LAYER GRAPHENE OBTAINED BY SHS METHOD

ABSTRACT

We demonstrate the possibility of using few-layer graphene obtained by self-propagating high-temperature synthesis as a reinforcing filler for epoxy resin. As a result, using few-layer graphene, it is possible to increase the compressive and bending strength, as well as significantly increase the wear resistance of epoxy resin.

Keywords: graphene; few-layer graphene; polymer composites; strength; wear resistance.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ГИДРОКСИАПАТИТ - МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Пономарев Александр Николаевич*

д.ф.-м.н., заведующий лабораторией,
ИФПМ СО РАН,
Россия, г. Томск

Резванова Анастасия Евгеньевна

м.н.с.,
ИФПМ СО РАН,
Россия, г. Томск

Кудряшов Борис Сергеевич

инженер-исследователь,
ИФПМ СО РАН,
Россия, г. Томск

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

Alexander Ponomarev *

DSc(Phys.–Math.), Head of the Laboratory,
ISPMS SB RAS,
Tomsk, Russia

Anastasiya Rezvanova

Junior Researcher,
ISPMS SB RAS,
Tomsk, Russia

Boris Kudryashov

Research Engineer,
ISPMS SB RAS,
Tomsk, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Выявлены закономерности изменения структуры и механических свойств керамического композитного материала на основе гидроксиапатита в зависимости от концентрации многостенных углеродных нанотрубок. В частности, установлено влияние структуры композитов ГА-МУНТ на твердость, прочность и модуль упругости.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки; гидроксиапатит; механические свойства.

Создание биологически активных имплантатов для эффективного восстановления костной ткани требует глубокой проработки структурных факторов, определяющих их механические и функциональные свойства. Гидроксиапатит (ГА), являясь основным неорганическим компонентом костной ткани, обладает высокой биосовместимостью и остеоиндуктивностью, что делает его перспективной основой для керамических имплантатов. Успешное применение ГА обусловлено способностью индуцировать регенерацию и рост костей через пористую структуру имплантатов. Возможности непосредственного имплантирова-

ния конструкции, изготовленной из биоактивного керамического материала, для замещения поврежденных костных тканей и дефектов, остаются ограниченными в силу того, что механические свойства имплантатов на основе ГА существенно ниже, чем у естественной костной ткани. Добавление многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в матрицу ГА позволит модифицировать механические и тепловые свойства керамики благодаря таким уникальным характеристикам нанотрубок, как высокая прочность (до 1000 ГПа), жесткость, теплопроводность и эффективная передача нагрузок. В то же время, противоречивые результаты экспериментов, свидетельствующие как о повышении, так и о снижении механических характеристик композитных материалов ГА-МУНТ из-за склонности нанотрубок к агрегации, приводящей к снижению общей прочности материала, остаются малоизученными и требуют тщательного анализа. Нами был проведен комплекс исследований механических свойств композитной керамики ГА-МУНТ таких как микротвердость, модуль упругости и прочность на сжатие в зависимости от концентрации нанотрубок.

Согласно рис. 1 с увеличением количества МУНТ в образцах увеличивается как твердость по Виккерсу, так и прочность керамики на сжатие. Образцы ГА с содержанием 0,5 мас.% МУНТ имеют наибольшую твердость по Виккерсу и прочность на сжатие. Прочность на сжатие ГА с добавками 0,2 и 0,5 мас.% МУНТ сравнима с прочностью на сжатие эмали зубной ткани (95–370 МПа). Для керамических образцов зависимости микротвердости и прочности на сжатие от пористости описываются линейным графиком. Низкие значения твердости по Виккерсу и прочности на сжатие ГА керамики могут быть связаны с более высокими напряжениями в ГА керамике без МУНТ по сравнению с керамическим композитом ГА-МУНТ.

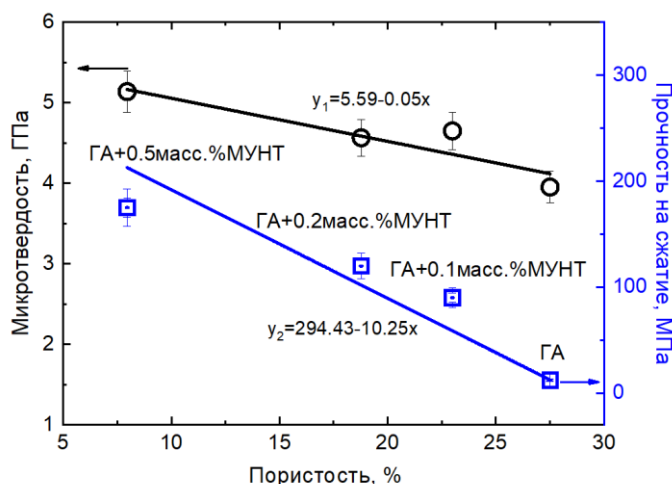


Рис.1. Зависимости микротвердости по Виккерсу и прочности на сжатие от пористости для ГА керамики с различным содержанием МУНТ.

На рис. 2 существенная разница между модулем Юнга спеченных композитов ГА-МУНТ и ГА керамики без добавок не наблюдается. В то же время модуль Юнга спеченных композитов сравним с модулем Юнга эмали. Снижение модуля Юнга керамики может происходить из-за наличия МУНТ большого диаметра и неоднородного распределения МУНТ в образцах. Увеличение модуля упругости композита ГА–МУНТ можно объяснить двумя основными факторами: высоким значением модуля Юнга МУНТ малого диаметра и уменьшением пористости матрицы ГА с увеличением добавок МУНТ. Увеличение количества добавок МУНТ приводит к увеличению модуля Юнга за счет снижения пористости ГА. Это может привести к меньшему модулю Юнга МУНТ и композитной керамики ГА-МУНТ.

Основным результатом проведенной работы стала разработка методики получения композита ГА-МУНТ с концентрациями нанотрубок до 0,5 мас. %.

Большая пористость в керамике ГА связана с более высоким температурным градиентом по сравнению с керамикой ГА-МУНТ. Углеродные нанотрубки уменьшают температурные градиенты в керамике во время спекания из-за высокой теплопроводности МУНТ. Компенсация факторов с противоположным действием в образце приводит к слабому изменению модуля Юнга при увеличении концентрации МУНТ.

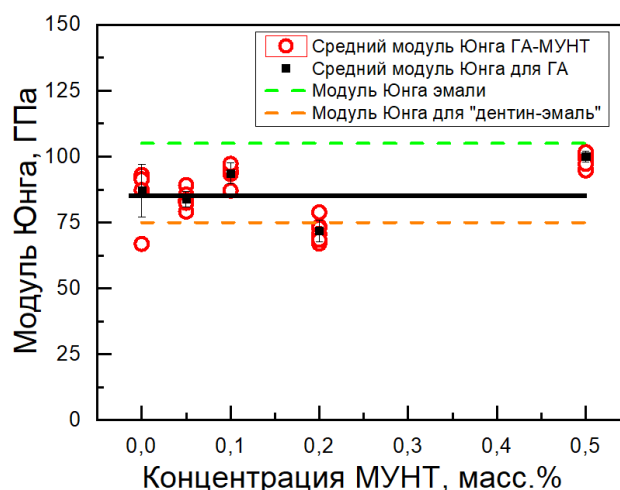


Рис. 2. Графики зависимости модуля Юнга от концентрации МУНТ.

Работа выполнена в рамках гранта № 25-23-00493 при поддержке Российского научного фонда.

MECHANICAL PROPERTIES OF THE COMPOSITE MATERIAL HYDROXYAPATITE - MULTI-WALL CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

The regularities of changes in the structure and mechanical properties of a ceramic composite material based on hydroxyapatite depending on the concentration of multi-walled carbon nanotubes have been revealed.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes; hydroxyapatite; mechanical properties.

СРАВНЕНИЕ АВТОЭМИССИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕТЛЕВЫХ И ВЕРТИКАЛЬНЫХ ВОЛОКОН УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Sai Thwin Naing Zo*

аспирант,

Московский физико-
технологический институт (МФТИ),
Россия, г. Долгопрудный

Шешин Евгений Павлович

д.ф.-м.н., профессор,
МФТИ,

Россия, г. Долгопрудный

* Автор-корреспондент (участник):

E-mail: saithwinnaingzaw84@gmail.com

Sai Thwin Naing Zaw*

PhD Student,

Moscow Institute of Physics
and Technology (MIPT),
Dolgoprudny, Russia

Evgenii Sheshin

DSc(Phys.–Math.), Professor,
MIPT,

Dolgoprudny, Russia

* Corresponding (participant) author:

E-mail: saithwinnaingzaw84@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В этом исследовании сравниваются характеристики автоэлектронной эмиссии традиционных вертикальных волоконных эмиттеров из углеродных нанотрубок (УНТ) с новой конструкцией в форме петли. В то время как вертикальные эмиттеры демонстрируют более высокое усиление поля ($\beta = 21\,651$) благодаря острым кончикам, петлевые эмиттеры обеспечивают более равномерную эмиссию с гладких поверхностей, уменьшая локальный нагрев. Эксперименты с использованием волокон УНТ мокрого формования в сверхвысоком вакууме (5×10^{-8} Торр) показывают, что обе конфигурации достигают токов на уровне миллиампер с долговременной стабильностью (300 минут при 1,5 мА для петель). Анализ Фаулера-Нордхайма показывает, что петлевые эмиттеры требуют более высоких полей (0,53 В/мкм против 0,32 В/мкм при 2 мА), но обеспечивают лучшую однородность эмиссии, что делает их подходящими для приложений, в которых стабильность важнее минимального напряжения.

Ключевые слова: волокна из углеродных нанотрубок; автоэлектронная эмиссия; катод; петлевой эмиттер; анализ Фаулера-Нордхайма.

Волокна углеродных нанотрубок (УНТ) продемонстрировали значительный потенциал в качестве катодов для автоэлектронной эмиссии благодаря их

исключительно высокому соотношению сторон и превосходной электропроводности [1,2]. Традиционно автоэлектронные эмиттеры УНТ изготавливаются в вертикально выровненной геометрии, что повышает концентрацию электрического поля на остром кончике волокна. Однако такие кончики, обычно сформированные механической или лазерной резкой, могут демонстрировать структурные неровности, которые приводят к неравномерной эмиссии, локальному перегреву и нестабильности устройства.

В этом исследовании мы изучаем альтернативную геометрию излучателя: петлеобразное волокно УНТ. Используя присущую волокнам УНТ гибкость, эта конфигурация способствует эмиссии с гладкой, изогнутой поверхности, потенциально предлагая улучшенную однородность и термическую стабильность. Характеристики автоэлектронной эмиссии петлеобразных излучателей сравниваются с обычными вертикальными волокнами посредством систематических экспериментов.

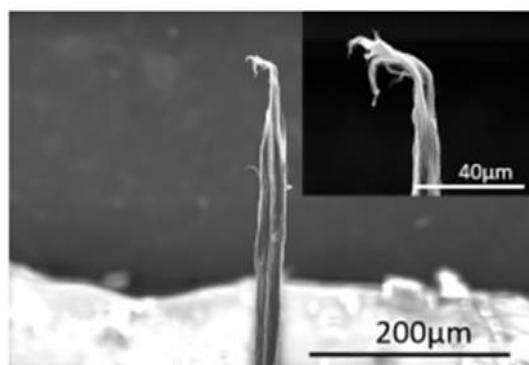


Рис.1. Изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), типичного одиночного вертикального волокна углеродной нанотрубки (УНТ).

Волокна УНТ были изготовлены методом мокрого прядения из суперкислотных дисперсий (2–8 мас. %) очищенных УНТ [3]. Пасту выдавливали через матрицы (диаметром 65–130 мкм) в коагулянт (ацетон или воду), образуя плотные, хорошо выровненные волокна, состоящие в основном из двухслойных УНТ (диаметр ~2,4 нм, соотношение сторон ~2600–2800). Известно, что высо-

кая ориентация и чистота этих волокон улучшают как производительность автоэлектронной эмиссии, так и долговечность.

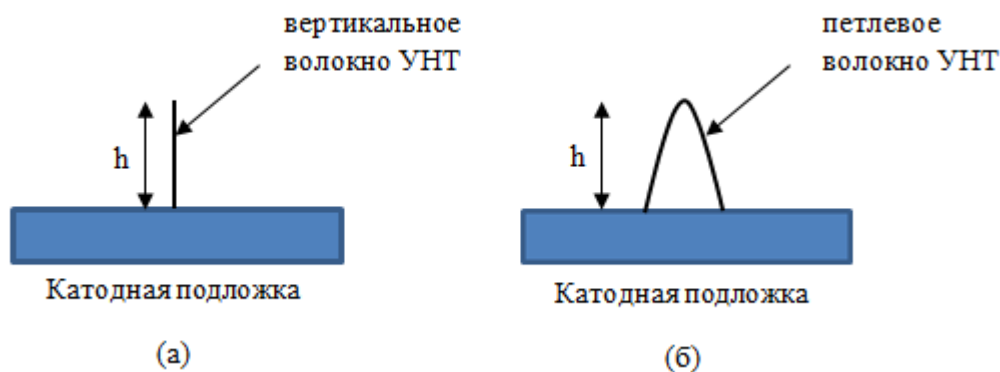


Рис.2. Схема конфигураций автоэлектронных эмиттеров (а) одиночное вертикальное волокно УНТ, (б) петлевое волокно УНТ.

Измерения автоэлектронной эмиссии проводились в сверхвысоковакуумной диодной камере ($5,0 \times 10^{-8}$ Торр). Были изучены два типа эмиттеров: вертикально установленные одиночные волокна УНТ и петлеобразные волокна УНТ с обоими концами, закрепленными на подложке, с сохранением высоты ~ 4 мм. Средний диаметр волокна составил 21,3 мкм. Ток эмиссии измерялся путем размещения анода из нержавеющей стали (диаметром 7 мм) на фиксированном расстоянии (1,5 мм для вертикальных и 2 мм для петлевых эмиттеров) с напряжением до 1 кВ, подаваемым через измеритель источника Keithley 2410.

Оба типа эмиттеров продемонстрировали сильные токи эмиссии в диапазоне миллиампер, что подтверждает эффективность волокон УНТ. Однако петлеобразный излучатель требовал более сильного электрического поля (0,53 В/мкм) по сравнению с вертикальным (0,32 В/мкм) для достижения того же тока 2 мА из-за его более низкого коэффициента усиления поля и отсутствия острых кончиков. Анализ Фаулера–Нордхайма выявил коэффициенты усиления 21 651 для вертикального и 15 820 для петлевого излучателя, что коррелирует с их соответствующими геометриями.

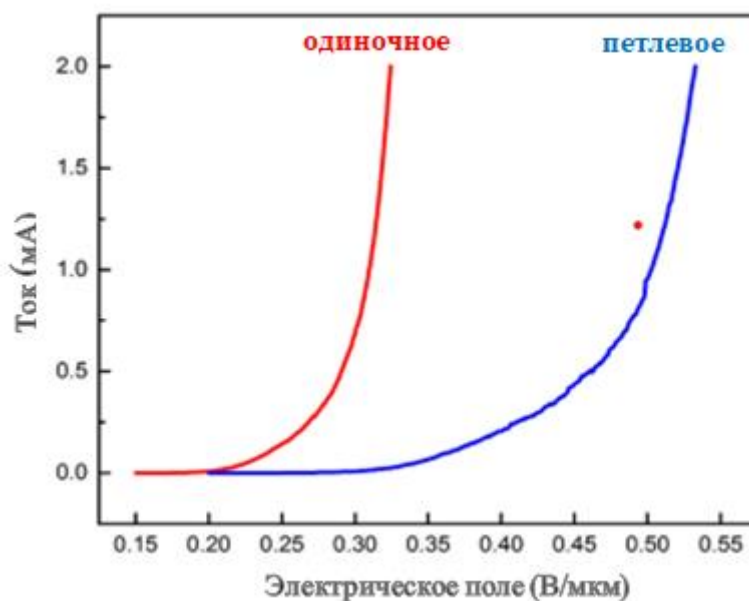


Рис.3. Вольтамперные кривые как для одиночного вертикального волокна УНТ, так и для петлевых волокон УНТ-эмиттеров.

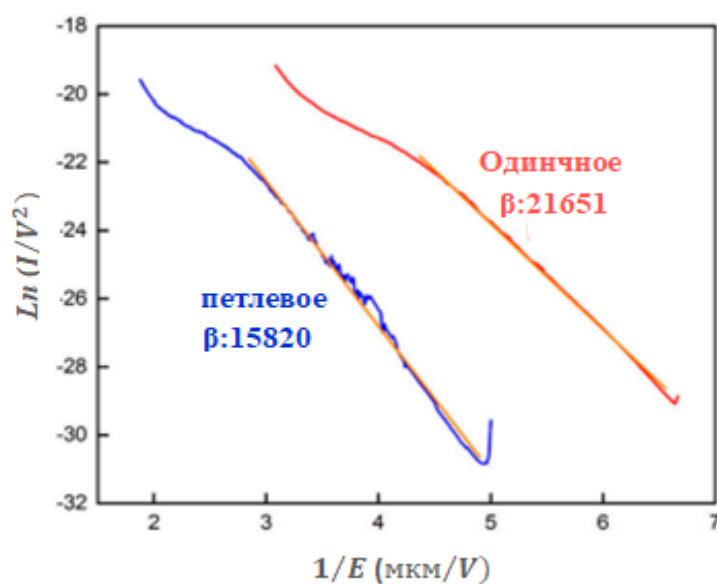


Рис.4. График Фаулера-Нордгейма (FN) данных FE для одиночного вертикального и петлевых волокон УНТ.

Несмотря на эти различия, обе конфигурации продемонстрировали превосходную долговременную стабильность излучения. Вертикальный излучатель стабильно работал в течение 120 минут при 0,3 мА, в то время как петлеобразный поддерживал 1,5 мА в течение 300 минут без существенной дегра-

дации. Это говорит о том, что оба типа излучателей надежны для практического применения.

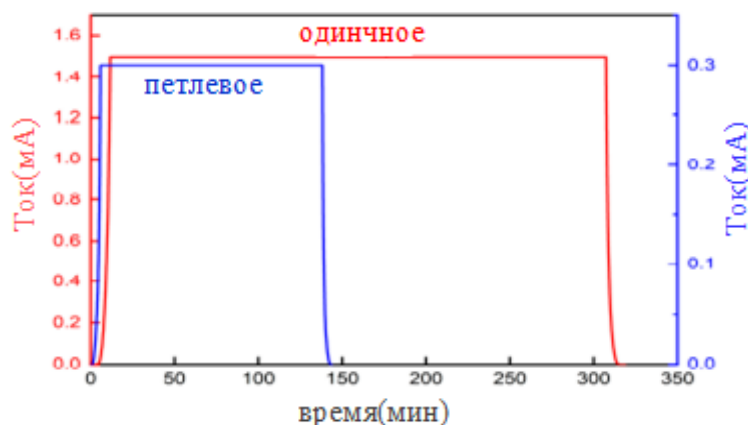


Рис.5. Измерение долговременной стабильности как для вертикальных, так и для петлевых излучателей на основе УНТ-волокна.

Подводя итог, вертикальные волокна УНТ обеспечивают более сильное усиление поля и более низкие рабочие напряжения, в то время как петлеобразные волокна обеспечивают более равномерную и термически стабильную эмиссию из-за их более гладкой геометрии. Оптимальный выбор зависит от конкретных требований к применению: вертикальные волокна подходят для задач с низким напряжением и высокой интенсивностью, в то время как петлевые конфигурации идеально подходят для сценариев, требующих высокой равномерности излучения и долговечности.

Список литературы

1. Demonstration of an acid-spun single-walled nanotube fiber cathode / D. Shiffler, S. Fairchild, W. Tang, B. Maruyama et al. // Plasma Sci., 2012, Vol. 40, pp. 1871-1877.
2. Field emission from carbon nanostructures / F. Giubileo, A. Di Bartolomeo, L. Iemmo, G. Luongo et al. // Appl. Sci., 2018, Vol. 8, 526.
3. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity / N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentalovich, O. Kleinerman et al. // Science, 2013, Vol. 339, pp. 182-186.

COMPARISON OF FIELD-EMISSION CHARACTERISTICS OF LOOP AND VERTICAL CARBON NANOTUBE FIBERS

ABSTRACT

This study compares the auto-electron emission characteristics of traditional vertical carbon nanotube (CNT) fiber emitters with a new loop-shaped design. While vertical emitters exhibit higher field enhancement ($\beta = 21,651$) due to their sharp tips, loop emitters provide more uniform emission from smooth surfaces, reducing local heating. Experiments using wet-molded CNT fibers in ultra-high vacuum (5×10^{-8} Torr) show that both configurations achieve milliampere-level currents with long-term stability (300 minutes at 1.5 mA for loops). The Fowler-Nordheim analysis shows that loop emitters require higher fields ($0.53 \text{ V}/\mu\text{m}$ vs. $0.32 \text{ V}/\mu\text{m}$ at 2 mA), but they provide better emission uniformity, making them suitable for applications where stability is more important than minimum voltage.

Keywords: carbon nanotube fibers; field emission; cathode; loop emitter; Fowler-Nordheim analysis.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИБРИДНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ

Чапаксов Николай Андреевич*

к.т.н., м.н.с.,

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Ягубов Виктор Сахибович

к.т.н., инженер,

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Таров Дмитрий Владимирович

к.т.н., в.н.с.,

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Столяров Роман Александрович

к.т.н., доцент,

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Герасимова Алена Владимировна

к.т.н., ассистент,

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Слепов Дмитрий Севостьянович

м.н.с.,

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Евлахин Даниил Андреевич

магистрант,

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: tchapaxov.nikolaj@yandex.ru

Nikolay Chapaksov *

PhD, Junior Researcher,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Viktor Yagubov

PhD, Engineer,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Dmitriy Tarov

PhD, Leading Researcher,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Roman Stolyarov

PhD, Associate Professor,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Alena Gerasimova

PhD, Assistant,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Dmitriy Slepov

Junior Researcher,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

Daniel Evlakhin

Master's Student,

Tambov State Technical University,

Tambov, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: tchapaxov.nikolaj@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Разработан метод получения битумных композитов, модифицированных углеродными наноматериалами – многостенными углеродными нанотрубками и графеновыми нанопластинами – с целью придания электропроводящих свойств. Исследованы образцы с различными соотношениями УНТ и ГНП и концентрациями наполнителя. Установлено, что гибридное модифицирование способствует формированию перколяционных сетей при меньших концентрациях наполнителя по сравнению с использованием отдельных компонентов.

Разработанный материал обладает потенциалом для создания микроволновочувствительного асфальта, способного к самозалечиванию трещин, что может повысить долговечность дорожных покрытий и снизить затраты на их ремонт.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы; битум; электропроводность.

Современные битумные вяжущие модифицируют с помощью различных добавок, таких как полимеры, резины и смолы, для улучшения характеристик. Модифицирование битума электропроводящими материалами вроде углеродных нанотрубок (УНТ) и графеновых нанопластин (ГНП) придают ему способность реагировать на микроволновое излучение, способствуя самозалечиванию трещин в асфальте при нагреве. В отличие от дорогих металлических волокон, углеродные наноструктуры обеспечивают превосходные свойства при меньших затратах и концентрациях [1]. Исследования гибридных наполнителей (УНТ+ГНП) в полимерных системах демонстрируют синергетический рост электропроводности, но данные для битума отсутствуют. В работе разработан способ получения битумных композитов, модифицированных углеродными наноматериалами для придания ему электропроводящих свойств.

В качестве основы использован дорожный битум БНД 60/90 (ООО «Уральский битумный завод», Екатеринбург, Россия). Многостенные УНТ «Таунит-М» (диаметр 10-30 нм, длина ≥ 2 мкм) и ГНП «Таунит ГМ» (3-5 слоев, размер 2-10 мкм) производства ООО «НаноТехЦентр» г. Тамбов. Гибридные наполнители в соотношениях 1:1, 4:0,1 и 4:1 диспергировали в бензине и смешивали с нагретым битумом с помощью мешалки с последующей ультразвуковой обработкой. Были получены образцы с концентрациями наполнителя от 0,2 до 8 мас. %.

Электропроводность измеряли с использованием специальной ячейки [2], подключенной к тераомметру, по формуле $\sigma = 4h / (\pi d^2 R)$, где h – высота образца, d – диаметр, R – сопротивление.

При соотношении УНТ/ГНП 1:1 проводимость выросла до $2,18 \times 10^{-4}$ С/м при 8 мас. % наполнителя, с перколяцией при 4 мас. %. Соотношение 4:0,1 увеличило проводимость до $4,82 \times 10^{-3}$ С/м при 8 мас. %, с порогом при 3 мас. %. Соотношение 4:1 показало двойной порог перколяции при 2 и 5 мас. %, достигнув $5,65 \times 10^{-4}$ С/м при 8 мас. %. Предположительно, в образцах 4:1, УНТ формируют первую проводящую сеть, ГНП – вторую.

Разработан масштабируемый метод для битума с гибридными наполнителями, где соотношение УНТ/ГНП 4:1 обеспечивает формирование перколяционного контура при меньшем содержании наполнителя. Это позволяет создавать микроволново-чувствительный асфальт для заживления дефектов покрытия, потенциально снижая затраты в дорожном строительстве за счет эффективного использования наполнителей.

Список литературы

1. Microwave heating of asphalt paving materials: Principles, current status and next steps / F. Gulisano, J. Gallego // Construction and Building Materials, 2021, no. 278, 121993.
2. Electrically conductive nanocomposite bituminous binders containing carbon nanotubes and multilayer grapheme / D. V. Tarov, D. A. Evlakhin, A. D. Zelenin, R. A. Stolyarov et al. // Frontier Materials & Technologies, 2023, no. 2, pp. 131-139.

STUDY OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF BITUMEN BINDERS MODIFIED WITH HYBRID CARBON NANOFILLERS

ABSTRACT

The article presents a method for producing bitumen composites modified with multi-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets to impart electrical conductivity. Samples with various ratios and concentrations of fillers were studied. It was demonstrated that hybrid modification promotes the formation of percolation

networks at lower filler concentrations compared to the use of individual nanomaterials. The developed material has the potential for creating microwave-sensitive asphalt capable of self-healing cracks, which can enhance the durability of road pavements and reduce maintenance costs.

Keywords: carbon nanomaterials; bitumen; electrical conductivity.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК НА РОСТ И РАЗВИТИЕ БОБОВЫХ КУЛЬТУР

Попова Дарья Александровна*

студент

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Буракова Анастасия Александровна

школьница,

МБОУ «Школа-ЭКОТЕХ», г. Котовск

Россия, г. Котовск

Нгуен Хыу Чанг

аспирант

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Буракова Елена Анатольевна

д.т.н., доцент

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Дьячкова Татьяна Петровна

д.х.н., профессор

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Туголуков Евгений Николаевич

д.т.н., профессор

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

Гутник Ирина Владимировна

к.т.н., доцент

ФГБОУ ВО «ТГТУ»,

Россия, г. Тамбов

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: pDaryap@yandex.ru

Daria Popova *

Student

Tamбов State Technical University,

Tamбов, Russia

Anastasia Burakova

Schoolgirl,

MBEI "School-ECOTECH", Kotovsk

Kotovsk, Russia

Nguyen Huu Trang

PhD Student,

Tamбов State Technical University,

Tamбов, Russia

Elena Burakova

DSc(Eng.), Assistant Professor

Tamбов State Technical University,

Tamбов, Russia

Tatyana Dyachkova

DSc(Chem.), Professor

Tamбов State Technical University,

Tamбов, Russia

Evgeniy Tugolukov

DSc(Eng.), Professor

Tamбов State Technical University,

Tamбов, Russia

Irina Gutnik

PhD, Assistant Professor

Tamбов State Technical University,

Tamбов, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: pDaryap@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние водного раствора углеродных точек, синтезированных из лимонной кислоты, на развитие сельскохозяйственных культур.

Ключевые слова: углеродные точки; синтез; горох посевной; гидротермальный метод, стимулирование роста.

Среди углеродных наноматериалов в последние годы все большее внимание исследователей уделяется углеродным точкам (УТ), которые помимо спо-

способности к фотолюминесценции обладают хорошей растворимостью в воде, биосовместимостью с живым организмом и низкой токсичностью. Наиболее простым способом получения УТ является гидротермальный синтез из лимонной кислоты и азотсодержащих соединений, таких как моноэтаноламин, диэтанолламин, диметилэтаноламин и др.

Некоторые из этих веществ, в частности моноэтаноламин (МЭА) и лимонную кислоту (ЛК) используют для стимулирования роста и развития сельскохозяйственных культур, которые способствует не только повышению урожайности, но и содержанию клейковины у зерновых культур [1]. Также в [2] показано, что семена чечевицы, пророщенные с использованием растворов УТ, демонстрируют более высокие темпы роста. С учетом этой информации, было проведено исследование влияния водного раствора УТ, синтезированных из ЛК и МЭА (1:0,85), на лабораторную всхожесть и развитие гороха посевного.

УТ получали путем термообработки раствора прекурсоров в течение 1 ч при 200 °С. Полученный продукт растворяли в дистиллированной воде (0,0005 г/мл) и использовали для предпосевной обработки семян гороха в течение суток. В качестве сравнительного образца использовали семена гороха, замоченные в дистиллированной воде. Анализ высаженных в грунт пророщенных образцов семян (рис. 1) спустя 13 суток, позволил выявить лучшую всхожесть у семян (100 %), обработанных водным раствором УТ (рис. 1б).



Рис. 1. Всхожесть семян, прошедших предпосевную обработку:
а – дистиллированной водой; б – водным раствором УТ.

Спустя 30 дней было установлено, что присутствие УТ на стадии предпосевной обработки посадочного материала оказывает влияние не только на всхожесть семян, но и на рост (на 30 % выше), развитие растения (рис. 2). Также для растений, выращенных из прошедших предпосевную обработку водным раствором УТ семян, характерно образование более мощной корневой системы (рис. 2а).

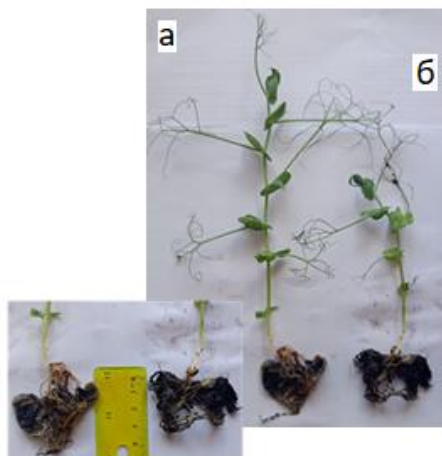


Рис. 2. Рост и развитие растений из семян, прошедших предпосевную обработку: а – водным раствором УТ; б – дистиллированной водой.

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что при разложении ЛК и МЭА в синтезируемом образце помимо УТ образуются побочные продукты, которые в совокупности с наноструктурами могут выступать в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных культур, следовательно, на основе УТ можно создавать подкормки для растений.

Список литературы

1. Патент РФ 2217914 Состав для стимулирования роста и развития сельскохозяйственных культур. Гайсин И.А., Реут В.И., Сагитова Р.Н., Лузанова Т.М., Хисамеева Ф.А., Козин А.М. Оpubл. 10.12.2003.
2. Fine-tuning photoluminescence and photocatalysis: Exploring the effects of carbon quantum dots synthesis and purification on g-C₃N₄ / N. Ishak, P. Galář, R.

Mekkat, M. Grandcolas, M. Šoóš // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, Vol. 706, 135789.

STUDY OF THE INFLUENCE OF CARBON DOTS ON THE GROWTH AND DEVELOPMENT OF LEGUM

ABSTRACT

The influence of an aqueous solution of carbon dots synthesized from citric acid on the development of agricultural crops was investigated.

Keywords: carbon dots; synthesis; garden peas; hydrothermal method; stimulating growth.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ЭКСТРЕМАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ И МЕДИЦИНСКИХ МАЛОИНВАЗИВНЫХ УСТРОЙСТВАХ

Мордкович Владимир Зальманович*

д.х.н., заместитель руководителя комплекса
ТИСНУМ,
НИЦ «Курчатовский институт»,
Россия, г. Москва

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

Vladimir Mordkovich*

DSc(Chem.),
Deputy Research Director of TISNCM,
NRC “Kurchatov Institute”,
Moscow, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Представлены подходы к созданию углеродных и композитных материалов, связанные с осознанным управлением структурой, пористостью и поверхностью, то есть с созданием т.н. углеродных наноструктур. Такие наноструктуры могут быть построены как на простейшем для понимания принципе расщепления графита на сверхтонкие графеновые чешуйки, так и на принципе комбинирования полиэдрических фуллеренов. Углеродные наноструктуры могут придавать материалам неожиданные свойства, недостижимые для традиционного углерода. Положения доклада иллюстрированы на примерах разработок НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ.

Ключевые слова: углерод; наноструктуры; нанотрубки; катализатор.

Углеродные материалы уже сегодня занимают важную нишу в нашей технологической среде. Из наиболее заметных современных примеров можно назвать высокопрочные композиты на основе углеродного волокна для авиации, разнообразные графитовые электроды для дуговых и электролизных печей в металлургии, а также аноды на основе сферического графита для литий-ионных аккумуляторов. Нельзя забывать и об исторических углеродных материалах: графитовых грифелях для карандашей, адсорбентах из активированного угля и т.д.

Новые подходы в конструировании углеродных и композитных материалов связаны с осознанным управлением структурой, пористостью и поверхностью, то есть с созданием т.н. углеродных наноструктур. Такие наноструктуры могут быть построены как на простейшем для понимания принципе расщепления графита на сверхтонкие графеновые чешуйки, так и на принципе комбинирования полиэдрических фуллеренов. Углеродные наноструктуры могут придавать материалам самые неожиданные свойства, недостижимые для традиционных видов углерода. Эти свойства оказываются важными для будущих технологий конструкционных материалов, специальных покрытий, химических источников тока, нефтехимии и пр.

✓ НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ в сотрудничестве с другими подразделениями и организациями НИЦ «Курчатовский институт», с Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова, с институтами РАН ведет обещающие разработки в нескольких направлениях прорывных технологий, касающихся как получения специфических углеродных наноструктур, так и применения их в различных направлениях. В частности, на этапе опытных испытаний или демонстраторов технологии выведены:

✓ Технология непрерывного роста сверхдлинных углеродных нанотрубок (до 16 км длиной);

✓ Технология жаро- и морозостойких суперконденсаторов на основе безопорных электродов из сверхдлинных углеродных нанотрубок, весьма важная в качестве долгосрочных миниатюрных накопителей в экстремальной электронике;

✓ Технология композитных катализаторов энергонапряженных процессов химии и нефтехимии, в частности, процесса получения синтетических топлив;

✓ Технология получения легких всепогодных широкополосных покрытий для снижения радиозаметности и заметности в тепловом диапазоне;

✓ Технология повышения эффективности литий-ионных аккумуляторов за счет модификации наноструктурированными покрытиями;

✓ Технология получения гибких углеродных сенсоров для медицинских малоинвазивных устройств.

Применение этих технологий, а также находящихся на более раннем этапе разработок мембран топливных элементов, высокоэлектропроводных безметаллических кабелей и иного дает новый импульс технологическому развитию в областях экстремальной электроники и медицинских малоинвазивных устройств.

PROSPECTS FOR THE APPLICATION OF CARBON NANOSTRUCTURES IN EXTREME ELECTRONICS AND MEDICAL MINIMALLY INVASIVE DEVICES

ABSTRACT

Approaches to the creation of carbon and composite materials associated with the conscious management of structure, porosity and surface, that is, with the creation of the so-called carbon nanostructures, are presented. Such nanostructures can be built both on the simplest principle of splitting graphite into ultrathin graphene flakes, and on the principle of combining polyhedral fullerenes. Carbon nanostructures can impart unexpected properties to materials that are unattainable by traditional carbon. The provisions of the report are illustrated by the examples of the developments of the National Research Center "Kurchatov Institute" – TISNCM.

Keywords: carbon; nanostructures; nanotubes; catalyst.

ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ АВТОЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ

Чит Фон Паинг*

аспирант,

Московский физико-
технологический институт (МФТИ),
Россия, г. Долгопрудный

Шешин Евгений Павлович*

д.ф.-м.н., профессор,
МФТИ,

Россия, г. Долгопрудный

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: chitphonepaing@phystech.edu

Chit Phone Paing*

PhD Student,

Moscow Institute of Physics
and Technology (MIPT),
Dolgoprudny, Russia

Evgenii Sheshin *

DSc(Phys.–Math.), Professor,
MIPT,

Dolgoprudny, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: chitphonepaing@phystech.edu

АННОТАЦИЯ

Исследованы плоские катоды на основе углеродных наночешуек для применения в плоских дисплеях. Слои наночешуек выращивались на кремниевых и молибденовых подложках методом плазменно-ассоциированного химического осаждения из газовой фазы, образуя вертикальные структуры высотой 1–2 мкм. При активации катодов наблюдалась дополнительная переориентация чешуек. Эмиссионные свойства проверялись в вакууме и в прототипах панелей с люминофорами. Катоды площадью до 1 дюйма² выдерживали токи до 100 мкА при анодном напряжении до 1,5 кВ, обеспечивая стабильность тока с колебаниями всего 1–2%.

Ключевые слова: автокатоды; электронная эмиссия.

Углеродные наноструктуры показали хорошие свойства автоэмиссии и подходят для плоских дисплеев и вакуумных источников света. Они совместимы с недорогими технологиями печатного производства. В данной работе исследуется автоэмиссия из углеродных плёнок, состоящих из наночешуек, выращенных на кремниевых и молибденовых подложках методом с использованием пиролитического метода химического осаждения из газовой фазы.

Углеродные нанокластеры в форме чешуек были выращены на кремниевых и молибденовых подложках методом химического осаждения из газовой

фазы при высокой температуре в плазме метано-водородной смеси. Полученные плёнки прочно связаны с подложкой и имеют в основном вертикальную ориентацию. При первом включении катодов наблюдалась дополнительная переориентация чешуек в электрическом поле, что вызывало кратковременные колебания яркости люминофорного экрана, но в дальнейшем работа устройств была стабильной.

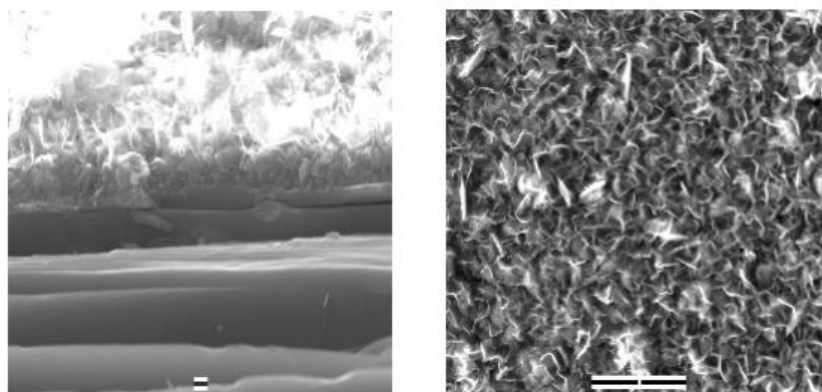


Рис.1. Слой углеродных чешуек, нанесенный на кремниевую подложку: Слева – вид в поперечном сечении, масштабная линейка соответствует 1 микрону; Справа – вид сверху, масштабная линейка соответствует 10 микронам.

Электрическое поле включения для диодных тестовых пакетов варьировалось от 0,8 до 2 В на микрон.

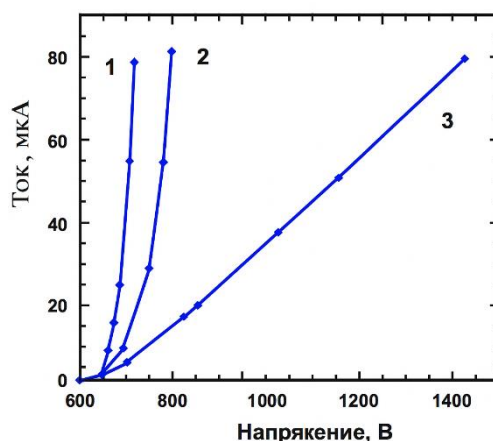


Рис.2. Вольтамперная характеристика испытательного устройства для герметичных диодов (1) без балластного резистора; (2) с резистором 1,1 МОм, (3) с резистором 8,8 МОм.

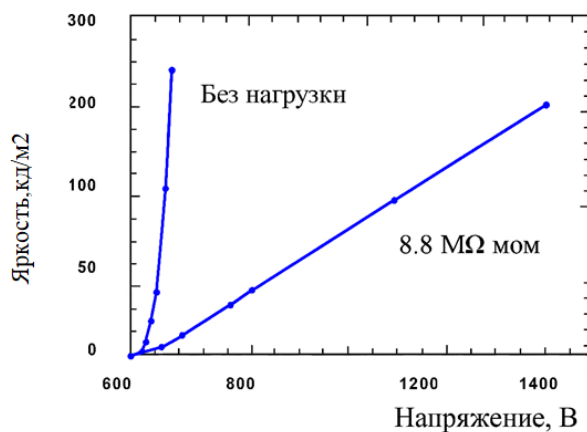


Рис.3. Яркость тестового устройства без резистивной нагрузки и с последовательным резистором 8,8 Мом.

Типичная вольтамперная характеристика диодного тестового устройства показана на рис. 2. Кривая 1 соответствует измерениям без балластного резистора; кривые 2 и 3 были получены с последовательными резисторами от 1,1 до 8,8 МОм. На рис. 3 показана яркость фосфорного экрана с резистивной нагрузкой и без нее.

Список литературы

1. Spring meeting / A. N. Obraztsov, I. Y. Pavlovsky, A. P. Volkov, V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin // San Francisco: MRS, 1999. p.B.4.9/C.2.9.
2. Low-voltage electron emission from chemical vapor deposition graphite films / A. N. Obraztsov, I. Y. Pavlovsky, A. P. Volkov // JVST B, 1999, Vol. 17, no. 2, pp.674-678.
3. Development of a diamondlike carbon-based field emission display / H. Kim, J.W. Huh, M.J. Kim, J.Y. Oh et al. // IVMC'98 Technical Digest, Asheville, NC. USA, 1998. p.193.
4. Electron field emission from nanotubes and other carbon containing films / O.M. Kuttel, O. Groning, Ch. Emmenegger, E. Maillard et al. // IVMC'98 Technical Digest, Asheville, NC. USA, 1998. pp.194-195.
5. Printable large-area FEDs / R. A. Tuck // Information display, 2000, Vol. 16, no. 6, pp. 14-16.

6. Abstracts of MRS Spring'2000 Meeting / A. G. Chakhovskoi, C. E. Hunt // San Francisco, 2000. R.5.8., p. 286.

EMISSION PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CARBON FIELD EMISSION CATHODES

ABSTRACT

Planar field-emission cathodes based on carbon nanoflakes were studied for application in flat-panel displays. Nanoflake layers were grown on silicon and molybdenum substrates by plasma-assisted chemical vapor deposition, forming vertical structures with a height of 1–2 μm . During cathode activation, additional reorientation of the flakes was observed. The emission properties were tested in vacuum and in prototype panels with phosphors. Cathodes with an area of up to 1 in^2 sustained currents of up to 100 μA at an anode voltage of up to 1.5 kV, providing current stability with fluctuations of only 1–2%.

Keywords: field emission cathode; electron emission.

АВТОКАТОДЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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. Показаны потенциальные преимущества углеродных материалов. Рассмотрены основные углеродные материалы, которые могут использоваться в качестве автокатодов. Приведены некоторые направления использования автокатодов в современных электронных приборах.

Ключевые слова: автоэлектронная эмиссия; углеродные материалы; электронные приборы с автокатадами.

Суть явления автоэлектронной эмиссии состоит в туннелировании электронов сквозь потенциальный барьер на поверхности твердого тела. При этом появляется область пространства вне тела, в которой электрон может существовать с той же полной энергией, которой он обладает, находясь в теле. Таким образом, автоэлектронная эмиссия обусловлена волновыми свойствами электронов [1].

Туннелирование электронов становится возможным за счет искривления потенциального барьера при приложении внешнего электрического поля достаточно большой величины [2].

Обычная пороговая величина электрического поля для появления заметной автоэмиссии составляет $\sim 10^8$ В/м.

Такая напряженность электрического поля при приемлемых рабочих напряжениях (0.1—10 кВ) может достигаться в основном уменьшением радиуса

закругления вершин эмитирующих поверхностей, которые должны иметь вид острий, микровыступов пленок и т.д. с радиусом кривизны вплоть до 1 нм [3].

Однако острийные автокатоды в условиях высокого технического вакуума имеют ничтожный срок службы.

Проблема долговечности автокатодов решается применением углеродных материалов, основные классы которых, перспективных для изготовления автокатодов, представлены на рис. 1.



Рис.1. Классификация типов углеродных материалов, представляющих интерес для изготовления автокатодов.

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 докладе рассмотрены основные типы углеродных материалов, представляющих интерес для изготовления автоэлектронных катодов:

- полиакрилонитрильные углеродные волокна являются наиболее исследованными и используемыми во многих приборах вакуумной электроники;
- фуллерены как материал для автокатодов используется мало, но применяются в качестве покрытия автокатада;
- углеродные нанотрубки в настоящее время находятся на пике интереса создания технологий их нанесения и использования в качестве автокатодов;
- графен и его автоэмиссионные свойства активно исследуются и продвигаются в конструкции приборов.

Рассмотрены также некоторые другие углеродные материалы, представляющие интерес для создания автокатодов.

В настоящее время существует несколько основных направлений электронных приборов, для которых разрабатываются автокатоды на основе углеродных материалов.

Источники света [4]

Принцип действия катодолюминесцентного источника света с автокатодом – это возбуждение свечения люминофора под действием электронной бомбардировки. Как правило, для эффективной работы катодолюминофора 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 катодолюминофора. 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 [5].

Рентгеновские трубки

Рентгеновские трубки, требующие для своей работы высокое напряжение, являются удобными объектами для использования автокатодов. В качестве ав-

токатодов обычно используются углеродные волокна и нанотрубки. Особенно перспективны миниатюрные рентгеновские трубки с прострельным анодом [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 [7].

Рассмотрены также и другие направления разработки приборов с автокатадами.

Список литературы

1. Fowler R. H., Nordheim L. W. // Proc. Roy. Soc. A, 1928, Vol. 119, p. 173.
2. Nordheim L. W. // Phys. Zeit, 1929, Vol. 30, p. 177.
3. Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы / Н. В. Егоров, Е. П. Шешин. – М.: Интеллект, 2011. 703 с.
4. Prototype of cathodoluminescent lamp for general lighting using carbon fiber field emission cathode / E. P. Sheshin, A. Y. Kolodyazhnyj, N. N. Chadaev, A. O. Getman et al. // Journal of Vacuum Science & Technology B, 2019, Vol. 37, 031213.
5. Устройство очистки воздуха / В. И. Глазунов, Г. В. Глазунов, В. И. Фролов, Н. А. Цурков, Е. П. Шешин, // Пат. РФ № 2751199, кл. B21 Д53/86, 2021.
6. Рентгеновская трубка для аналитической аппаратуры на основе автокатодов / Д. М. Фунг, В. Э. Скворцов, А. Н. Родич // Труды МФТИ. – 2023. – Т. 15. – №14. – С. 162-167.
7. 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. НОП 25/00, 2010.

FIELD EMISSION CATHODES ON BASE CARBON MATERIALS

ABSTRACT

In report review principles of field emission, its protentional advantages. Proten-tional advantages of carbon materials is indicate. Basic carbon materials, which can be use as field emission cathodes is reviewed. Some directions using field emission cathodes in modern electron devices is indicate.

Keywords: field emission; carbon materials; electron devices with field emis-sion cathode.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСАДОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СМАЗОЧНОМ СЛОЕ

Шилов Михаил Александрович*

к.т.н., доцент,
ИГЭУ, ИвГУ
Россия, г. Иваново,
АО «Галичский автокрановый завод»,
Россия, г. Галич

Усольцева Надежда Васильевна

д.х.н., профессор,
директор НИИ наноматериалов,
ИвГУ,
Россия, г. Иваново

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

Mikhail Shilov*

PhD, Associate Professor,
ISPU, IvSU,
Ivanovo, Russia,
J-S Company "Galich Truck Crane Plant",
Galich, Russia

Nadezhda Usol'tseva

DSc(Chem.), Professor,
Director of Nanomaterials Research Institute,
IvSU,
Ivanovo, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Разработана математическая модель износа поверхностей трения, отличающаяся от классической модели Арчарда учетом типа, концентрации и ориентации присадок углеродных наноструктур в смазочном слое при сдвиге. Предложена методика расчёта задачи износа поверхностей трения при скольжении, учитывающая тип, ориентацию и концентрацию присадок углеродных наноструктур и позволявшая установить закономерности их влияния на: а) толщину смазочного слоя; б) распределение давления в зоне фрикционного контакта; в) интенсивность изнашивания контактирующих поверхностей.

Ключевые слова: модель износа; углеродные наноструктуры; ориентация.

Режим смазки играет решающую роль в обеспечении долговечности и надежности механических компонентов, работающих в условиях высоких нагрузок и скоростей качения/скольжения. В таких условиях смазочный слой подвергается значительным сдвиговым деформациям, что приводит к возникновению нелинейных сдвиговых характеристик. Неньютоновские жидкости, обладающие нелинейными сдвиговыми характеристиками, широко используются в качестве смазочного материала (СМ) во многих узлах трения, в том числе в подшипниках. Моделиро-

вание сдвиговых характеристик этих жидкостей имеет решающее значение для предсказания поведения смазочного слоя (СС) и обеспечения оптимальных условий смазки [6].

Для определения влияния пространственной организации и концентрации углеродных наноструктур (УНС) на износ трибосопряжений в смешанном режиме смазки была разработана математическая модель. При её построении использованы основные положения теорий механики и физики контактного взаимодействия, смазочного действия и теории мезоморфизма. Моделировалось контактное взаимодействие между роликом и диском при скольжении с учетом СМ. В целях упрощения модели задачу решали в плоской постановке (рис. 1). Для определения зависимости динамической вязкости от давления, температуры, концентрации и типа пространственной организации УНС, были использованы представления о мезоморфном состоянии вещества. Согласно этой теории, УНС являются минеральными мезогенными соединениями [4]. Рассмотрим сдвиг СМ под давлением с постоянной скоростью скольжения верхней поверхности ($v_{ск}$) относительно неподвижной нижней ($v = 0$). Контактующие поверхности разделены объемом $V = blh$, где h – высота, l – длина и b – ширина СС (рис. 2).

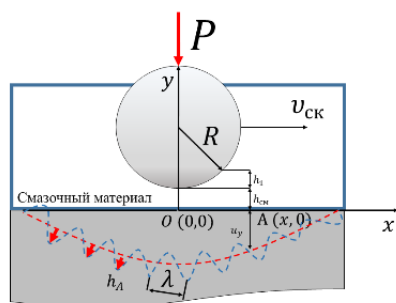


Рис.1. Схема модельной трибосистемы для контактной пары «ролик-плоскость».

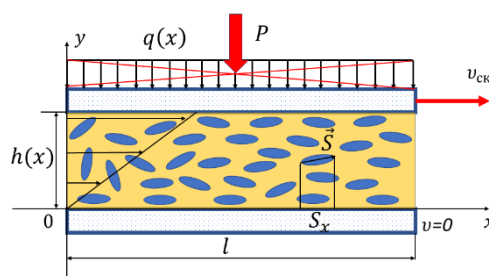


Рис.2. Процесс самоорганизации УНС при сдвиге слоев смазочного материала под давлением при трении скольжения

В силу проявления УНС мезоморфных свойств, в частности, способности ориентироваться под воздействием внешнего силового поля, было сделано предположение о существовании их преимущественного направления ориентирования, характеризующегося безразмерным параметром порядка S . При деформации объ-

ема V находящиеся в его составе УНС под действием моментов сил, возникающих вследствие движения среды, вызывают изменение S с тенденцией к упорядочению вдоль линий течения среды. Поэтому в процессе деформации будет меняться параметр порядка в направлении сдвига и, вследствие этого, скольжение слоев будет происходить с меньшими сдвиговыми напряжениями. В результате преобразования параметр организации будет иметь вид:

$$S_x(t) = 1 - \exp\left(-\left(2,5 + \frac{1}{16}AR^2\right)C^*\phi \cdot \frac{v_{ск}}{h}t\right). \quad (1)$$

Поскольку рассматриваемые системы проявляют неньютоновские реологические свойства, можем предположить, что выражение, полученное Барусом для динамической вязкости под давлением, можно модифицировать:

$$\eta(p) = \eta_0 \cdot \exp(p\theta + S_x). \quad (2)$$

После этого полная система уравнений задачи сдвига под давлением [1, 2] может быть записана следующим образом (3) с ограничениями (предполагается, что тела пары трения являются линейно-упругими, толщина слоя СМ мала по сравнению с габаритами пары трения, влияние инерции жидкости пренебрежимо мало). Полная система уравнений в безразмерных переменных будет иметь вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial x'} \left(\frac{\rho'(h')^3}{\eta'} \frac{\partial p'}{\partial x'} \right) = F_1 \frac{\partial(\rho'h')}{\partial x'}, \\ h'(x') = h'_{см} + F_2 x'^2 + F_3 \int_{x'_a}^{x'_b} p'(s') \ln(x' - s') ds' - F_4 h'_A \sin(\lambda x'), \end{array} \right. \quad (3)$$

$$F_5 = \int_{x'_a}^{x'_n} p' dx', \quad p(x'_a) = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial x'_b} = 0, \quad F_1 = \frac{3\pi^2 u'}{4p'^2},$$

$$F_2 = \frac{1}{2}, \quad F_3 = -\frac{1}{2\pi}, \quad F_4 = 1, \quad F_5 = \frac{\pi}{2}.$$

Аналитического решения данная задача не имеет. В связи с этим для получения количественной оценки толщины смазочного слоя и величины износа нами разработана численная модель, позволяющая получить эти данные. В качестве используемого численного метода был выбран метод Ньютона-Рафсона [3], являющийся эффективным при решении нелинейных задач контактной гидродинамики.

Накопление нарастающей массы износа для n итераций может быть задано следующим образом:

$$M_w = \rho_m \sum_{i=1}^n \Delta V_i = \rho_m \begin{cases} \sum_{i=1}^n (h_i - h_{i-1}) \left(\frac{2\pi r h_i}{2h_m} \right) \left(\frac{2R h_i}{2h_m} \right), & \text{при } h_i < 2h_m \\ \sum_{i=1}^n (h_i - h_{i-1}) (2\pi r) (2R), & \text{при } h_i > 2h_m \end{cases}. \quad (4)$$

Член $\frac{2\pi r h_i}{2h_m}$ уравнения (4) относится к реальному пути трения, который в направлении дуги контактного цилиндра (ролика) необходимо умножить на $\frac{h_i}{2h_m}$. Однако, когда $h_i > 2h_m$, реальная изношенная поверхность будет равна $2\pi r$, как показано в уравнении (4). На каждой итерации геометрия неровностей обновляется при моделировании смазки для вычисления нового распределения давления, после чего начинается новый цикл. Для оценки интенсивности изнашивания было получено уравнение (5):

$$I_{h_i}(S_x) = \begin{cases} \frac{h_{wi}^0 - \frac{2h_m - h_i}{2} (\sin(\lambda x_i) + 1)}{L_i}, & h_i < 2h_m \\ \frac{h_{wi}^0}{L_i}, & h_i > 2h_m. \end{cases} \quad (5)$$

Таким образом была модифицирована математическая модель и разработана численная модель влияния типа, концентрации и ориентации УНС на величину износа, толщину смазочного слоя и распределения давления в контакте в смешанном режиме смазки. В модели учтены реалистичные геометрические формы и условия эксплуатации, учтён введенный новый параметр ориентации углеродных наноструктур. Полученные при моделировании результаты соответствуют экспериментальным данным, приведенным в литературе и обобщенных в [5].

Работы выполнены в рамках госзадания Минобрнауки РФ: проект № FZZM-2023-0009 для Ивановского государственного университета, руководитель Н.В. Усольцева.

Список литературы

1. Механика фрикционного взаимодействия / И. Г. Горячева. – М.: Наука, 2001. 478 с.
2. Some influence parameters on greases lubricated rolling contacts service life / F. Farcas, M. D. Gafitanu // *Wear*, 1999, Vol. 225-229, pp. 1004-1010.
3. Метод Ньютона и его роль в оптимизации и вычислительной математике / Б. Т. Поляк // *Труды ИСА РАН*, 2006. – Т. 28. – С. 48-66.
4. Жидкие кристаллы соединений углерода / А.С. Сонин, Н.А. Чурочкина, А.В. Казначеев, А.В. Голованов // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 5–28.
5. Триботехнические и реологические характеристики смазочных материалов с присадками углеродных наноструктур: 2.5.3 «Трение и износ в машинах»: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / М. А. Шилов. – Санкт-Петербург: Институт проблем машиноведения РАН, 2025. 38 с.

MODELING OF EFFECT OF CARBON NANOSTRUCTURE ADDITIVES ON ORIENTATION PROCESSES IN LUBRICATING LAYER

ABSTRACT

A mathematical model of friction surface wear has been developed that differs from the classical Archard model by taking into account the type, concentration, and orientation of carbon nanostructure additives in the lubricating layer during shear. A method is proposed for calculating the problem of wear of friction surfaces during sliding, taking into account the type, orientation and concentration of additives of carbon nanostructures and making it possible to establish patterns of their influence on: a) the thickness of the lubricating layer; b) the pressure distribution in the frictional contact zone; c) the wear rate of the contacting surfaces.

Keywords: wear model; carbon nanostructures; orientation.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГРАФЕНОВЫМИ НАНОПЛАСТИНКАМИ

Ягубов Виктор Сахибович*

инженер,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
Россия, г. Тамбов

Чапаксов Николай Андреевич

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

Зеленин Андрей Дмитриевич

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

Столяров Роман Александрович

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

Меметова Анастасия Евгеньевна

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

Меметов Нариман Рустемович

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

Евлахин Даниил Андреевич

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

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: vitya-y@mail.ru

Viktor Yagubov*

Engineer,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Nikolay Chapaksov

Junior Researcher,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Andrey Zelenin

Junior Researcher,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Roman Stolyarov

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

Anastasia Memetova

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

Nariman Memetov

PhD, Head of the Department,
Tambov State Technical University,
Tambov, Russia

Daniel Evlakhin

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

*Corresponding (participant) author:

E-mail: vitya-y@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана лабораторная методика получения теплопроводящих композитов на основе натурального каучука, модифицированного графеновыми нанопластинками «Таунит-ГМ». Проведены комплексные исследования теплофизических параметров полученных композитов. Установлено, что применение ГНП в количестве 30 масс% приводит к увеличению температуропроводности и теплопроводности на порядок в сравнении с исходным модифицируемым материалом.

Ключевые слова: эластомер; композит; графеновые нанопластины; натуральный каучук; теплопроводность; температуропроводность.

За последние несколько десятилетий наблюдалось стремительное развитие в области микроэлектроники, и, в частности, в микропроцессорных чипах. Тенденция к уменьшению размеров элементов радиоэлектронной аппаратуры привела к резкому росту тепловыделений электронных устройств. Поэтому вопросы, связанные с контролем и отводом тепла, становятся все более значимыми для обеспечения долговечной и стабильной работы электронных устройств. Чтобы минимизировать контактное тепловое сопротивление, в место сопряжения микропроцессора с охлаждающим устройством вводятся тепловые интерфейсные материалы. Традиционно для решения проблем, связанных с передачей тепла, используются термоинтерфейсы на основе полимерных материалов (силиконовые масла, кремнийорганические материалы) наполненных порошками металлов (серебро, вольфрам, медь, цинк, олово и др.) [1,2], керамики (ZnO, Al₂O₃ и др.) [3], нитриды (бора, алюминия) [4], микро- и наночастицы (алмаз, графит, графен) [5]. Однако, применение порошков металлов требует высокой их концентрации, что значительно увеличивает стоимость готового термоинтерфейса. Применение оксидов металлов не позволяет достичь высоких теплофизических характеристик, предъявляемых к современным термоинтерфейсам. В частности, теплопроводящая паста КПТ-8 на кремнийорганической основе, содержащая ZnO обладает теплопроводностью равной 1 Вт/м·К (ГОСТ 19783-74), что является на сегодняшний день низким показателем.

В данном исследовании была разработана методика получения теплопроводящих композитов, в качестве основы которых применялся натуральный каучук, модифицированный графеновыми нанопластинками Таунит-ГМ (ГНП).

Измерение температуропроводности композитов производили с применением прибора LFA 467 HyperFlash (NETZSCH, Германия), который основан на методе лазерной вспышки. Данный прибор позволяет определять теплопроводность методом сравнения исследуемого образца с эталоном.

Было установлено, что с увеличением массового содержания ГНП возрастала температуропроводность композита на основе натурального каучука. Максимального значения температуропроводности и теплопроводности композита – 0,6 мм²/сек и 1,4 Вт/м*К соответственно удалось достичь при 30 мас.% содержания ГНП (рис.1).

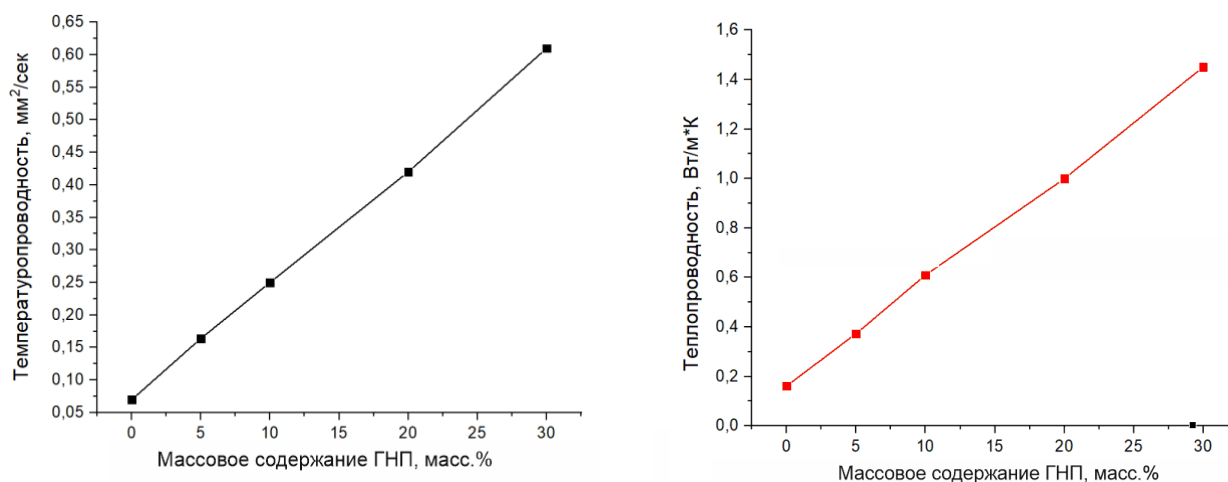


Рис.1. Теплофизические характеристики композитов на основе натурального каучука, модифицированного ГНП.

Установлено, что полученные композиты превосходят по показателям теплопроводности известный термоинтерфейс КПТ-8 (1 Вт/м*К) на 40%. Следовательно, полученные композиты являются перспективным материалом, который может повысить эффективность отвода тепла от греющихся элементов микроэлектроники.

Список литературы

1. Теплопроводность композитных катализаторов, содержащих металлическую медь в качестве армирующего компонента / С. В. Димов, А. Г. Сипатров, Н. А. Рудина, В. В. Кузнецов, А. А. Хасин // Теоретические основы химической технологии. – 2007. – Т. 41. – №. 2. – С. 197-204.

2. Теплопроводность полимерного композита AlN–ЛАК КО-916К / Д. В. Грахов, А. И. Ягупов, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Современные проблемы науки и образования. – 2011. – №. 5. – С. 66-66.

3. Разработка составов и исследование теплопроводящих свойств наносuspensions с содержанием оксида цинка / А. П. Коскин, С. А. Попов, А. В. Щербашина // Доклады Академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2019. – № 2 (43). – С. 7-15.

4. Зависимость теплопроводности композиционного материала на основе силикона от объемного содержания нитрида бора / В. А. Михеев, В. Ш. Сулаберидзе, В. Д. Мушенко // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2016. – Т. 59. – №. 4. – С. 317-322.

5. Тепловое поведение и теплофизические свойства полимерных композитов на основе бакелитового лака, наполненного ультрадисперсными частицами / С. М. Данилова-Третьяк, Л. Е. Евсеева, К. В. Николаева // Перспективные материалы и технологии. – 2021. – С. 447-461.

THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITES BASED ON NATURAL RUBBER MODIFIED WITH GRAPHENE NANOPATES

ABSTRACT

A laboratory method for obtaining heat-conducting composites based on natural rubber modified with Taunit-GM graphene nanoplates (GNP) has been developed. Comprehensive studies of the thermophysical parameters of the obtained composites have been conducted. It has been established that the use of GNP in an amount of 30 wt. % leads to an increase in thermal conductivity and thermal conductivity by an order of magnitude in comparison with the original modified material.

Keywords: elastomer; composite; carbon nanotubes; chloroprene rubber; electrical conductivity.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТРИЦЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ СОВРЕМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Яковлев Сергей Викторович*

Генеральный директор НИЦ «Курчатовский
институт»-ВИАМ

Суслова Евгения Викторовна

к.х.н., с.н.с.,

МГУ им. М. В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Савилов Сергей Вячеславович

д.х.н., в.н.с.,

ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова,
ведущий научный сотрудник,
МГУ им. М. В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

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

Serguei Yakovlev*

General Manager

NITS "Kurchatov Institute"-VIAM,
Moscow, Russia

Eugenia Suslova

PhD, Senior Researcher,

Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Serguei Savilov

DSc(Chem.), Leading Researcher,

N.S. Kurnakov IGIC of RAS,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Сделан обзор современных фундаментальных и прикладных исследований, посвященных основным направлениям применения углеродных наноструктур (углеродных волокон, нанотрубок и малослойных графитовых фрагментов) в составе полимерных композиционных материалов, металлических и керамических матриц, адгезивных и герметизирующих продуктов, смазочных материалов, защитных лакокрасочных покрытий. Подчеркнута роль предварительной модификации поверхности углеродных наноструктур различными типами функциональных фрагментов в зависимости от базового состава материала. Рассматриваются особенности методов исследования разрабатываемых продуктов и выявления эксплуатационных параметров. Отдельное внимание уделено факторам, влияющим на ресурсные характеристики материалов, их токсичность и технологичность применения.

Ключевые слова: композиционные материалы; углеродные наноструктуры; поверхностная модификация, лакокрасочные составы, термопласты.

Подход к модификация углеродных наполнителей, а также их выбор, зависит от конкретного применения разрабатываемого материала. Для авиационной, судостроительной и машиностроительной отраслей актуальны наноразмерные углеродные структуры. Можно выделить следующие пути оптимизации интерфейса между наполнителем и матрицей: прямая химическая обработка минеральными кислотами или озон-воздушной смесью [1], химическая иммобилизация, как правило, органических или элементоорганических функциональных фрагментов для дополнительного ковалентного связывания [2], а также плазменная и ионно-лучевая обработка [3]. Можно дополнительно выделить т.н. деструкцию или «травление» поверхности, а также декорирование микронного размера волокон функционального материала наноразмерными углеродными фрагментами, что интегрально нивелирует роль дефектообразования. Последние два пункта относятся к макроразмерным заполнителям.

Применение углеродных наноструктур в различных концентрациях в полимерных композиционных и лакокрасочных материалах существенно улучшает их эксплуатационные характеристики (повышает прочность, деформативность, устойчивость к истиранию и механическим дефектам), стойкость к УФ-облучению, воздействию окружающей среды, позволяет варьировать тепло- и электропроводность, уменьшать износ. Это открывает путь к промышленному производству изделий из облегченных армированных полимеров, антистатическим покрытиям, эффективно рассеивающим тепло элементам.

Нельзя не отметить эффекты повышения ударной вязкости и прочности, стойкости к трещинообразованию, а также вариации электро- и теплопроводности при введении углеродных наноструктур в керамику. Искровое плазменное спекание в инертной среде позволяет изготавливать изделия из подобных композитов различной геометрии.

Перспективным является применение углеродных наполнителей различной размерности при разработке термопластичных материалов и лакокрасочных покрытий, а также для улучшения механических и адгезионных свойств герметизирующих композиций, например, на основе полисульфидных каучуков. Ин-

интересно продемонстрировать многоступенчатую модификацию поверхности углеродных нанотрубок (УНТ) и малослойных графитовых фрагментов (МГФ) для реализации эффекта повышенной стойкости к коррозии эмалей для судоремонта. Первый этап заключался в их обработке азотной кислотой. В дальнейшем, при реакции с тионилхлоридом на поверхности окисленных МГФ и УНТ формировали ацилхлоридные группы для «вторичной» функционализации. В частности, при реакции МГФ-COCl и УНТ-COCl с алкоholesом аллилового спирта $\text{NaOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ в среде абсолютного толуола получены сложные эфиры составов МГФ-CO $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ и УНТ-CO $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Эти эфиры имплементируются в полимерные матрицы на стадии полимеризации мономеров с образованием ковалентных связей. Актуально это и для полимеров акрилового ряда. Представленный подход продемонстрировал свою эффективность в достижении более равномерного распределения МГФ или УНТ в объеме полимера.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № АААА-А21-121011990019-4.

Список литературы

1. Особенности окисления многостенных углеродных нанотрубок / С.В. Савилов, А.С. Иванов, С.А. Черняк, М.Н. Кирикова, Ц. Ни, В.В. Лунин // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 11. – С. 1723.
2. Vinyl-carbon nanotubes for composite polymer materials / X. Kang, W. Ma, H. Zhang, Z. Xu // Journal of Applied Polymer Science, 2008, Vol. 110, №4, p. 1915.
3. Структура азотсодержащих многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых облучению импульсным ионным пучком наносекундной длительности / П.М. Корусенко. // Дисс. ... канд. физ-мат. наук, 2017.

ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS WITH VARIABLE PROPERTIES BASED ON MODIFIED CARBON MATRICES

ABSTRACT

The work presents a review of modern fundamental and applied research devoted to the main areas of application of carbon nanostructures (carbon fibers, nanotubes, and few-layer graphite fragments) in polymer composite materials, metal and ceramic matrices, adhesive and sealing products, lubricants, protective paints and varnish coatings. The role of preliminary modification of carbon nanostructures surface with various types of functional fragments depending on the basic composition of the material is emphasized. The work considers the features of the instrumental techniques for studying the products under development and identifying their performance parameters. Particular attention is paid to the factors influencing the resource characteristics of materials, their toxicity, and processability.

Keywords: composite materials; carbon nanostructures; surface modification, paint and varnish compositions, thermoplastics.

АВТОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ФОЛЬГ

Тхет Хму Маунг*

аспирант,

Московский физико-технологический
институт (МФТИ),
Россия, г. Долгопрудный

Шешин Евгений Павлович

д.ф.-м.н., профессор,
МФТИ,

Россия, г. Долгопрудный

* Автор-корреспондент (участник):

E-mail: thethmumaung@phystech.edu

Thet Hmu Maung*

PhD Student,

Moscow Institute of Physics and
Technology (MIPT),
Dolgoprudny, Russia

Evgeny Sheshin

DSc(Phys.–Math.), Professor,
MIPT,

Dolgoprudny, Russia

* Corresponding (participant) author:

E-mail: thethmumaung@phystech.edu

АННОТАЦИЯ

Исследованы свойства полевой эмиссии наноструктурированных катодов на основе углеродной фольги. Методы включали синтез материалов, структурную характеристику и испытания на эмиссию. Результаты продемонстрировали высокие плотности тока эмиссии и низкие пороговые напряжения, что указывает на потенциал этих материалов для вакуумных микро- и наноэлектронных приложений.

Ключевые слова: полевая эмиссия; углеродные фольги; наноструктурированные катоды; вакуумная электроника; источники электронов.

Углеродные материалы, синтезированные на основе природного графита, подразделяются на несколько основных групп: углеродные волокнистые материалы, объемные материалы, полученные различными методами, композиты и фольги. Все указанные классы относятся к наноструктурированным системам и представляют интерес для применения в автоэмиссионных катодах. Электронная эмиссия в таких материалах осуществляется с микроскопических выступов размером порядка 0,1–100 нм, что обуславливает их высокую эффективность в автоэмиссионных устройствах, включая источники света. Так, катоды, изготовленные из пучков полиакрилонитрильных углеродных волокон, демонстрируют токи эмиссии на уровне 1–1,5 мА. Однако увеличение числа волокон, как пра-

вило, не приводит к улучшению характеристик вследствие их неравномерного пространственного распределения, что вызывает нестабильность эмиссионного тока и деградацию структуры волокон. В отличие от них, графитовые катоды с развитой эмиссионной поверхностью способны обеспечивать токи эмиссии порядка 10 мА на площади 1 см² при средней плотности тока менее 10⁻² А/см². Структура полиакрилонитрильного волокна характеризуется наличием плотно переплетённых фибрилл диаметром 1–5 нм и длиной до 1 мкм; их хаотичное расположение на концах волокон формирует поверхность, обогащённую эмиссионно-активными нановыступами.



Рис.1. Классификация углеродных фольг, представляющих интерес для производства автокатодов.

В работе использовались углеродные наноструктурированные материалы различной морфологии, включая нити углеродных нанотрубчатых волокон (ФГБНУ «ТИСНУМ», Троицк, Россия) диаметром около 30 мкм, полученные методом агломерации нанотрубок, полиакрилонитрильные волокна («Углексим-волокно», Мытищи, Россия), представляющие собой жгуты из 200–300 элементарных нитей диаметром порядка 6 мкм каждая, а также массивные углеродные материалы (ОАО «НИИГрафит», Москва, Россия), включая МПГ-6 — высокопрочный мелкозернистый плотный графит с плотностью около 1,7 г/см³ и пиролитический графит с плотностью около 2,2 г/см³. Морфология и структура образцов исследовались методами электронной микроскопии, позволившими оценить характер поверхности и размеры эмиссионно-активных наноструктур.

Автоэмиссионные характеристики катодов определялись по двухэлектродной схеме в вакуумной камере при давлении порядка 10^{-6} Торр; расстояние между катодом и анодом составляло 1 см, при этом в качестве анода использовался электрод с катодолюминофором диаметром 6,5 см, что существенно превышало размеры эмиссионной поверхности катода (от 1 до 6 мм в зависимости от материала). При подаче положительного напряжения на анод с поверхности катодов регистрировались вольтамперные характеристики и зависимости ток–время, на основе которых в координатах Фаулера–Нордгейма рассчитывались параметры автоэмиссии, включая работу выхода и коэффициенты усиления локального электрического поля.

Технология получения термически расширенного графита (ТРГ) основана на термохимической обработке природного кристаллического графита. На первом этапе получают соединения внедрения графита (СВГ), которые затем подвергаются резкому нагреву, вызывающему вспучивание графитовых частиц вдоль кристаллографической оси С. Результирующие частицы легко прессуются и прокатываются в фольгу без использования связующего. Такая фольга демонстрирует анизотропную кристаллитную структуру и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам автоэмиссионных катодов. Ее пористость позволяет модифицировать эмиссионные свойства путем заполнения пор веществами, снижающими работу выхода электронов.

ТРГ представляет собой перспективный наноматериал благодаря уникальному сочетанию свойств: высокая термостойкость, химическая инертность и отличные уплотнительные характеристики. Основной формой выпуска является листовая ТРГ, получаемый из интеркалированного графита. В зависимости от назначения, для интеркалирования используются различные реагенты, включая кислоты и галогениды. Термическая устойчивость листового материала определяется способом интеркалирования и составом добавок. Разработаны различные методы получения ТРГ и фольги на его основе, ориентированные на создание теплоизоляционных, теплозащитных и электропроводящих материалов. Некоторые технологии включают обработку графита азотной и серной кисло-

тами с последующим добавлением битума для повышения коэффициента расширения. Другие методы предусматривают внедрение армирующих волокон, пиролитического углерода или применение специальных интеркалирующих реагентов, повышающих механическую прочность и устойчивость к агрессивным условиям. Несмотря на разнообразие подходов, их практическая реализация требует адаптации к конкретному исходному сырью и лабораторного подтверждения эффективности.

Углеродные фольги на основе терморасширенного графита демонстрируют значительный потенциал для использования в автоэмиссионных катодах благодаря своей наноструктурированной поверхности, анизотропным физическим свойствам и совместимости с крупномасштабным производством. Несмотря на сглаживание морфологии поверхности во время прокатки, эти материалы все еще могут служить эффективными эмиттерами, особенно при дальнейшей модификации для улучшения характеристик автоэмиссии. Сочетание доступности, стабильности и структурной адаптивности делает углеродные фольги перспективной и практичной альтернативой более сложным материалам, таким как углеродные нанотрубки, в разработке эффективных автоэмиссионных устройств.

Список литературы

1. Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы / Н. В. Егоров, Е. П. Шешин. – М.: Издательский дом «Интеллект», 2011. 704 с.
2. Наноматериалы для эффективных автоэмиссионных катодолюминесцентных дезинфицирующих источников света / В. Б. Киреев, Е. П. Шешин // Наукосфера. – 2022. – Т. 4. – №1. – С. 1-12.
3. Автоэмиссионные катодолюминесцентные лампы: II. Наноструктурированные материалы для автоэмиссионных катодов. / В. Б. Киреев, Е. П. Шешин // Инженерные системы : труды международной конференции. Москва, 6–8 апреля 2022 г. – М.: РУДН, 2022. – С. 56-66.

FIELD EMISSION PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CATHODES BASED ON CARBON FOILS

ABSTRACT

The field emission properties of nanostructured carbon foil cathodes were investigated. The methods included material synthesis, structural characterization, and emission tests. The results demonstrated high emission current densities and low threshold voltages, indicating the potential of these materials for vacuum micro and nano electronic applications.

Keywords: field emission; carbon foils; nanostructured cathodes; vacuum electronics; electron sources.

СЕКЦИЯ 3
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Елецкий Александр Валентинович

д.ф.-м.н., профессор,

НИУ «МЭИ»,

Россия, г. Москва

Бочаров Григорий Сергеевич

к.т.н., доцент,

НИУ «МЭИ»,

Россия, г. Москва

Дао Кхань Линь

аспирант,

НИУ «МЭИ»

Россия, г. Москва

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: daokhanhlinhsp2@gmail.com

Alexander Eletsii

DSc(Phys.–Math.), Professor

NRU, “MPEI”

Moscow, Russia

Grigorii Bocharov

PhD, Assistant Professor,

NRU, “MPEI”

Moscow, Russia

Dao Khanh Linh

PhD student

NRU, “MPEI”

Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: daokhanhlinhsp2@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработка эффективных методов хранения энергии является важной задачей современной науки. Суперконденсаторы являются перспективными устройствами благодаря высокой плотности мощности, быстрой зарядке – разрядке, а также длительному сроку службы. Выбор электродных материалов является одним из важных факторов, определяющих эффективность суперконденсаторов. В данной работе рассматривается возможность использования материалов на основе графена в качестве электродных материалов для суперконденсаторов благодаря их большой удельной поверхности, высокой электропроводности и механической прочности.

Ключевые слова: графен; суперконденсатор.

Электродные материалы на основе графена получают путем термического восстановления оксида графена [1]. Порошок восстановленного оксида графена и связующее вещество PVDF равномерно смешивали в растворителе NMP с помощью агатовой ступки в течение часа. Полученную суспензию наносили на медную фольгу и высушивали при 60 °С. Электроды были собраны в симметричную ячейку. В качестве электролита использовали раствор 2М NaNO₃.

На рис. 1 показан полученный электрод с размером 5*5 см (а) и схема сборки симметричного суперконденсатора (б).

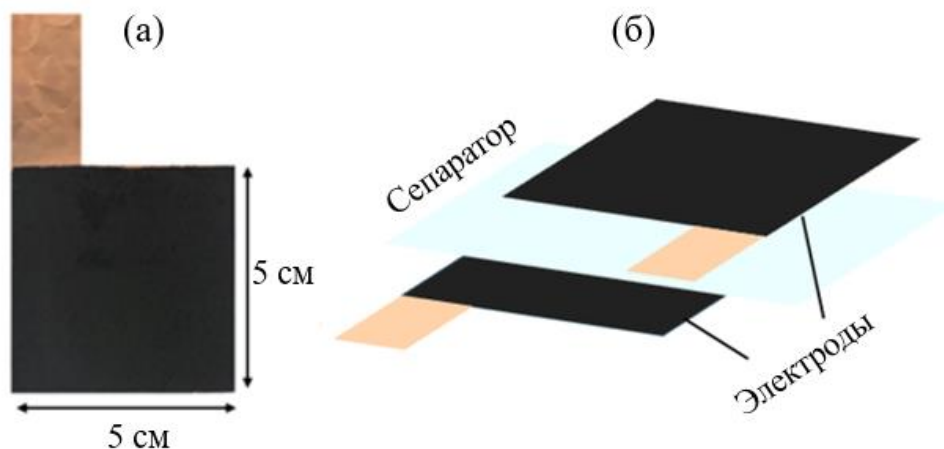


Рис. 1. Полученный электрод с размером 5*5 см (а) и схема сборки симметричного суперконденсатора (б).

Измерения гальваностатического заряда-разряда проводятся для изучения влияния таких параметров, как условия изготовления материала электродов, состав материала электродов и процесс сборки на электрохимические свойства суперконденсаторов, такие как емкость, эффективность заряда-разряда и внутреннее сопротивление.

В течение первого цикла заряда-разряда при плотности тока заряда 0,1 А/г полученная удельная емкость составила 760,8 Ф/г, в то время как удельная емкость в процессе разряда составила 198,2 Ф/г, при этом плотность тока разряда уменьшалась с 0,01 А/г до 0,006 А/г в течение всего процесса разряда. Видна большая разница между удельной емкостью в процессе заряда и разряда, что указывает на необходимость оптимизации структуры электрода или выбора более подходящего электролита.

В настоящее время исследование находится в стадии активного тестирования. Планируется оптимизировать состав и структуру электрода, а также провести повторные измерения в более стабильных условиях испытаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2023-0016 и FSWF-2025-0001.

Список литературы

1. Electrical properties of thermally reduced graphene oxide / G.S. Bocharov, A.V. Eletsii, V.P. Mel'nikov // Nanosystems Physics Chemistry Mathematics, 2018, Vol. 9, no. 1, pp. 98-101.

PREPARATION AND TESTING OF A GRAPHENE-BASED SUPERCAPACITOR

ABSTRACT

The development of efficient energy storage methods is an important task of modern science. Supercapacitors are promising devices due to their high power density, fast charging and discharging, and long service life. The choice of electrode materials is one of the key factors determining the efficiency of supercapacitors. This work considers the possibility of using graphene-based materials as electrode materials for supercapacitors, owing to their large specific surface area, high electrical conductivity, and mechanical strength.

Keywords: graphene; supercapacitor.

СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ НА ОСНОВЕ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ И РЕДОКС-АКТИВНЫХ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Левин Михаил Михайлович*

аспирант,

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

Архипова Екатерина Анатольевна

к.х.н., с.н.с.,

МГУ им. М. В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: coolbreeze164@mail.ru

Mikhail Levin*

PhD student,

Moscow State University,

Moscow, Russia

Anton Ivanov

PhD, Senior Researcher,

Moscow State University,

Moscow, Russia

Ekaterina Arkhipova

PhD, Senior Researcher,

Moscow State University,

Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: coolbreeze164@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда изучены электрохимические характеристики суперконденсаторов (СК) на основе малослойных графитовых фрагментов, включая азотзамещённые структуры, в сочетании с редокс-активными электролитами – растворами ферроценсодержащих ионных жидкостей в ацетонитриле. Установлены ключевые факторы, влияющие на удельную ёмкость и саморазряд СК: концентрация и тип редокс-добавки, а также физико-химические свойства электродного материала.

Ключевые слова: суперконденсаторы; малослойные графитовые фрагменты; редокс-электролиты; ферроценсодержащие ионные жидкости.

Разработка и совершенствование устройств хранения и преобразования электрической энергии представляют собой одну из ключевых задач современной электрохимии. Особый интерес вызывают суперконденсаторы (СК), которые сочетают высокую удельную ёмкость с мощностными характеристиками, что делает их перспективными для применения в энергетических системах.

Электрохимические параметры СК определяются материалом электрода и типом электролита. Углеродные материалы широко используют при изготовлении электродов. Благодаря высокой химической стабильности, развитой удельной поверхности и контролируемой морфологии они обеспечивают эффективное формирование двойного электрического слоя, определяющего ёмкостные свойства устройства. Водные электролиты находят применение в составе СК. Однако такие системы обладают низким электрохимическим окном ($< 1,2$ В) вследствие разложения воды, а также склонны к замерзанию, что не позволяет использовать их для производства устройств, эксплуатирующихся в области экстремальных температур. В отличие от водных систем, органические электролиты нивелируют данные недостатки. Использование неводных растворов, в частности ионных жидкостей (ИЖ), позволяет значительно повысить рабочее напряжение СК ($> 2,5$ В) и величину запасаемой энергии. Кроме того, они менее подвержены замерзанию и испарению, что обеспечивает работоспособность СК на их основе в широком температурном диапазоне (-50°C до $+60^{\circ}\text{C}$). При этом отсутствие воды в электролите снижает коррозию токосъёмников, повышая долговечность устройства.

Одним из методов повышения ёмкостных характеристик СК является модификация электродного материала или электролита редокс-активными группами, наличие которых обеспечивает протекание обратимых фарадеевских процессов в ходе заряда/разряда, формирующих дополнительную псевдоёмкость [1]. В данной работе проведено исследование ёмкостных свойств и саморазряда ряда суперконденсаторных сборок на основе малослойных графитовых фрагментов (МГФ, $S_{\text{ВЕТ}} = 1720 \text{ м}^2/\text{г}$) [2], а также азотзамещённых аналогов (N-МГФ, $[\text{N}]_{\text{РФЭС}} = 10,7 \text{ ат.}\%$, $S_{\text{ВЕТ}} = 730 \text{ м}^2/\text{г}$) [3]. В качестве неводных электролитов использованы растворы новых ферроценсодержащих ИЖ в 0,5 М растворе бис(трифторметансульфонил)имида 1-этил-3-этилимидазолия $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]$ в ацетонитриле: бис(трифторметансульфонил)имида N-метил-N-(ферроценилметил)пирролидиния $[\text{PyrFcMe}][\text{NTf}_2]$, бис(трифторметансульфонил)имида N-метил-N-(ферроценилметил) пипериди-

ния $[\text{PipFcMe}][\text{NTf}_2]$, бис(трифторметансульфонил)имида (N-этил-N-(ферроценилметил)пирролидиния $[\text{PyrFcEt}][\text{NTf}_2]$ (рис. 1). Синтез и транспортные свойства ИЖ описаны в работе [4]. Интерес к ферроценсодержащим ИЖ заключается в высокой обратимости перехода ферроценильной группы, хорошей растворимости, стабильности и подвижности ионов в органических растворах, а также низкой цене стоимости ферроцена [5].

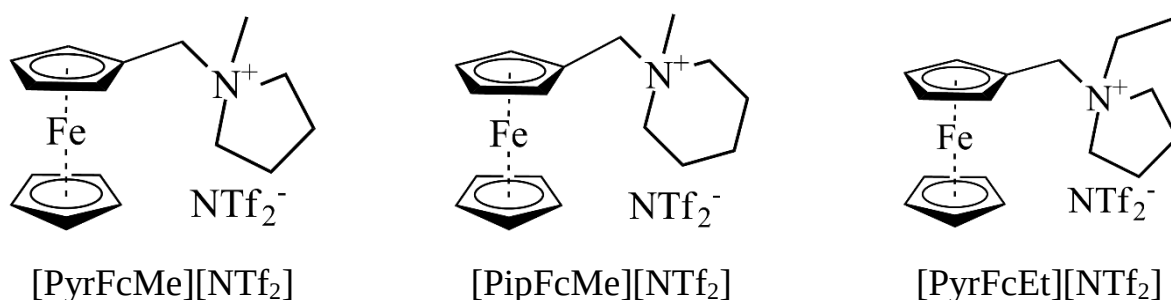


Рис. 1. Структурные формулы ферроценсодержащих [4].

Методами циклической вольтамперометрии (рис. 2) и гальваностатического заряда-разряда рассчитаны величины удельной ёмкости суперконденсаторов. Показано, что наибольшую удельную ёмкость с редокс-активными электролитами демонстрируют недопированные МГФ, а с электролитом без добавок – N-МГФ. Наибольший прирост удельной емкости достигнут для системы МГФ/ $[\text{PyrFcEt}][\text{NTf}_2]$ и составил 9,5% на каждые 0,01 М добавки (при скорости развертки потенциала 5 мВ/с).

Помимо ёмкостных характеристик также исследован саморазряд суперконденсаторных сборок. Кривые падения потенциала зарегистрированы в условиях открытой цепи и аппроксимированы различными моделями [1]. Показано, что допирование МГФ азотом приводит к усилению саморазряда в присутствии редокс-активных частиц ввиду ускорения процесса «редокс шаттла».

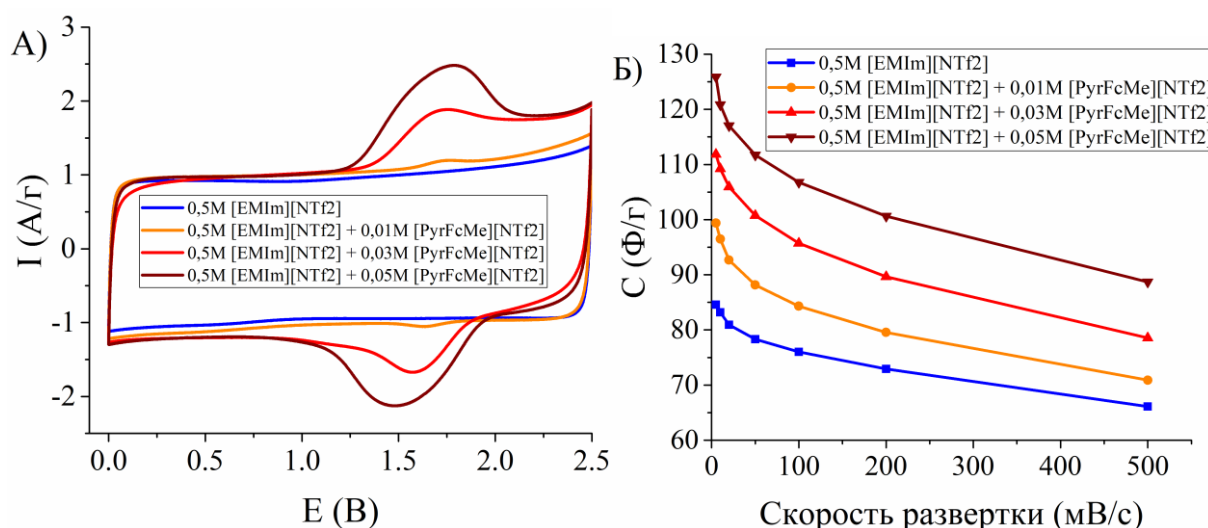


Рис. 2. Кривые ЦВА СК на основе МГФ с различным содержанием $[\text{PyrFcMe}][\text{NTf}_2]$ (А) и зависимости удельных емкостей от скорости развертки потенциала при различных концентрациях $[\text{PyrFcMe}][\text{NTf}_2]$ (Б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00165).

Список литературы

1. Redox additive/active electrolytes: A novel approach to enhance the performance of supercapacitors / S. T. Senthilkumar, R. K. Selvan, J. S. Melo // Journal of Materials Chemistry A, 2013, Vol. 1, no. 40, pp. 12386-12394.
2. Mesoporous graphene nanoflakes for high performance supercapacitors with ionic liquid electrolyte / E. A. Arkhipova, A. S. Ivanov, K. I. Maslakov, A. V. Egorov, S. V. Savilov, V. V. Lunin // Microporous and Mesoporous Materials, 2020, Vol. 294, 109851.
3. Nitrogen-doped mesoporous graphene nanoflakes for high performance ionic liquid supercapacitors / E. A. Arkhipova, A. S. Ivanov, K. I. Maslakov, S. V. Savilov // Electrochimica Acta, 2020, Vol. 353, 136463.
4. Electroactive ferrocene-based ionic liquids: Transport and electrochemical properties of their acetonitrile solutions / E. A. Arkhipova, M. M. Levin, A. S. Ivanov, M.A. Zakharov et al. // Electrochimica Acta, 2024, Vol. 512, 145443.
5. Conductivity and electrochemistry of ferrocenyl-imidazolium redox ionic

liquids with different alkyl chain lengths / B. G  linas, J. C. Forgie, D. Rochefort // Journal of the Electrochemical Society, 2014, Vol. 161, no. 4, pp. H161-H165.

6. Self-discharge of electrochemical double layer capacitors / A. Lewandowski, P. Jakobczyk, M. Galinski, M. Biegun // Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, Vol. 15, no. 22, pp. 8692-8699.

SUPERCAPACITORS CONTAINING GRAPHENE NANOFLLAKES AND REDOX-ACTIVE FERROCENE-BASED IONIC LIQUIDS

ABSTRACT

The electrochemical characteristics of supercapacitors (SC) based on graphene nanoflakes, including nitrogen-substituted structures, in combination with redox-active electrolytes – solutions of ferrocene-containing ionic liquids in acetonitrile – were studied using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge methods. The key factors influencing the specific capacitance and self-discharge of SC were established: the concentration and type of redox additive, as well as the physicochemical properties of the electrode material.

Keywords: supercapacitors; graphene nanoflakes; redox-active electrolytes; ferrocene-containing ILs.

РАЗВИТИЕ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА ПРИ СФЕРОИДИЗАЦИИ В УДАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Недолужко Алексей Игоревич*

к.б.н., ведущий аналитик,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Братков Илья Викторович

к.т.н., с.н.с.,
Ивановский государственный химико-
технологический университет,
Россия, г. Иваново

Липовских Светлана Анатольевна

PhD, с.н.с.,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Пустовалова Алла Александровна

к.ф-м.н., н.с.,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Моисеев Иван Алексеевич

м.н.с.,
Сколковский институт науки технологий,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: a.nedoluzhko@skoltech.ru

Alexey Nedoluzhko*

PhD, Lead Analyst,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Ilya Bratkov

PhD, Senior Researcher,
Ivanovo State University of Chemistry and
Technology,
Ivanovo, Russia

Svetlana Lipovskikh

PhD, Senior Researcher,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Alla Pustovalova

PhD, Researcher,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

Ivan Moiseev

Junior Researcher,
Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: a.nedoluzhko@skoltech.ru

АННОТАЦИЯ

Графит является основным активным материалом отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов. Для использования природного графита в качестве электродного материала его необходимо предварительно очистить и сфероидизировать, то есть преобразовать кристаллические графитовые чешуйки в округлые частицы. В настоящей работе изменения морфологии частиц природного графита при их сфероидизации исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и порошковой рентгеновской дифракции.

Ключевые слова: природный графит; сфероидизация; сканирующая электронная микроскопия; литий-ионный аккумулятор.

В качестве активного анодного материала (ААМ) коммерческих литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) широко используется графит. Достоинствами

графита являются достаточно высокая разрядная ёмкость (теоретическое значение 372 мАч/г, практические значения достигают 360 мАч/г), низкий электродный потенциал обратимого литирования, а также доступность и дешевизна. ААМ изготавливаются на основе как природного чешуйчатого графита (ПГ), так и синтетического графита. При первичном размоле ПГ образуются плоские чешуйки (рис. 1а). При попытке сделать из них электрод ЛИА чешуйки графита ориентируются параллельно подложке-токосъёмнику. Каналы диффузии лития в графите расположены параллельно чешуйкам, поэтому литий может попадать в частицы только с открытых торцов, и ионный транспорт в подобном электроде сильно затруднён.

Эта проблема решается модификацией структуры частиц графита при помощи процедуры сфероидизации. В этом процессе графитовые хлопья преобразуются в частицы округлой формы (рис. 1b), по поверхности которых распределены поры, через которые в графит могут проникать ионы лития. Процедура сфероидизации является обязательной в производстве ААМ на основе ПГ и успешно реализована рядом производственных компаний. Промышленный процесс сфероидизации состоит из последовательных прогонов порошка ПГ через специальные мельницы, в которых частицы подвергаются многократным ударным воздействиям.

В настоящей работе мы сравниваем морфологии частиц, отобранных после каждого прогона через ударную мельницу роторного типа оригинальной конструкции. На основании экспериментальных результатов, прежде всего, данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), мы предлагаем схему процесса формирования сфероидизованных частиц.

В процессе сфероидизации чешуйчатого природного графита в ударной мельнице роторного типа можно выделить две стадии. При первом прогоне материала через мельницу (первая стадия сфероидизации) происходит измельчение частиц графита как в направлении параллельном графеновым плоскостям (расщепление и отслаивание чешуек), так и в перпендикулярном направлении (дробление). Образующиеся чешуйки толщиной в несколько микрон мгновенно

сворачиваются в сферические частицы, причём каждая частица может быть образована одной свёрнутой графитовой чешуйкой. Сворачивание чешуйки сопровождается интенсивным разрушением и отслоением графитовых слоев. Образующиеся сферические частицы рыхлые и содержат полости.

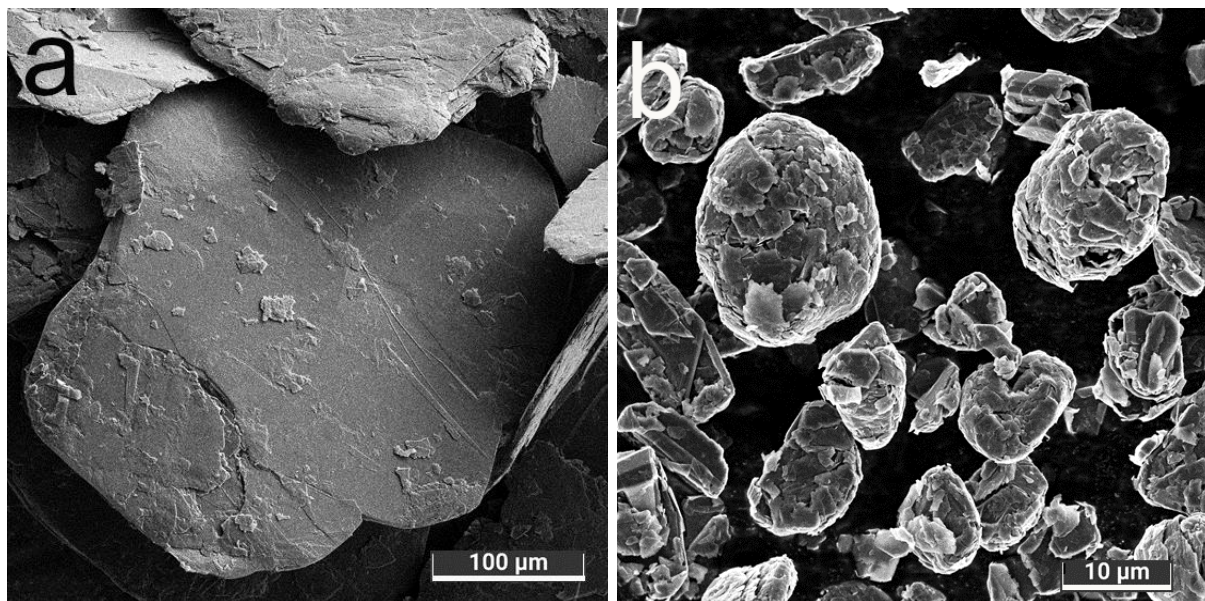


Рис.1. Микрофотографии СЭМ исходного ПГ (а) и ПГ после 10 прогонов через ударную мельницу (b).

При последующих прогонах порошка через ударную мельницу (вторая стадия сфероидизации) морфология частиц меняется медленно. Почти постоянный медианный размер частиц на этой стадии обработки показывает, что округлые частицы, в отличие от плоских, достаточно устойчивы по отношению к действию ударной мельницы. В то же время, наблюдается заметное разрушение частиц. После каждого прогона через мельницу частицы размером менее 5-7 мкм («пыль») отделяются циклоном и утилизируются. Средние потери материала при каждом прогоне составляют $4,7 \pm 0,2$ % по массе. Удаление пыли вносит вклад в наблюдаемую стабильность медианного размера частиц. Сравнение изображений СЭМ частиц, отобранных после разного числа прогонов через мельницу, показывает уменьшение пористости, увеличение сферичности и уплотнение частиц в ходе обработки в мельнице. На макроскопическом уровне повышение плотности и сферичности частиц графита выражается в увеличении

насыпной плотности с утряской графитового порошка. По достижении заданной насыпной плотности с утряской процесс сфероидизации графита прекращают. В наших экспериментах после десяти последовательных прогонов графитового порошка через ударную мельницу достигалась насыпная плотность с утряской сфероидизованного графита 0.82 г/см^3 .

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 23-73-30003).

EVOLUTION OF MORPHOLOGY OF NATURAL GRAPHITE PARTICLES DURING THE SPHEROIDIZATION IN THE IMPACT MILL

ABSTRACT

Graphite is the main active material of the negative electrode of lithium-ion batteries. When natural graphite is used as the electrode material, it must first be purified and spheroidized, i.e., crystalline graphite flakes must be transformed into rounded particles. In this study, changes in the morphology of the natural graphite particles during their spheroidization are examined using modern scanning electron microscopy and powder X-ray diffraction.

Keywords: natural graphite; spheroidization; lithium-ion battery.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАФЕНОВЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ТКАНЕВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Смагулова Светлана Афанасьевна*

к.ф.-м.н., заведующий лабораторией,
Северо-восточный федеральный
университет им. М.К. Аммосова
Россия, г. Якутск

Винокуров Павел Васильевич

научный сотрудник,
Северо-восточный федеральный
университет им. М.К. Аммосова
Россия, г. Якутск

Евсеев Захар Иванович

научный сотрудник,
Северо-восточный федеральный
университет им. М.К. Аммосова
Россия, г. Якутск

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

Svetlana Smagulova *

PhD, Head of Laboratory,
M.K. Ammosov North-eastern
federal university,
Yakutsk, Russia

Pavel Vinokurov

Researcher,
M.K. Ammosov North-eastern
federal university,
Yakutsk, Russia

Zakhar Evseev

Researcher,
M.K. Ammosov North-eastern
federal university,
Yakutsk, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Созданы и исследованы суперконденсаторы с электродами из хлопчатобумажной электронной текстили. Электронные текстили создавались на основе слабо окисленного графена, синтезированного электрохимическим расщеплением графита и на основе оксида графена, синтезированного методом Хаммерса, с последующим восстановлением в растворе дитионита натрия. Проведены сравнения кривых заряда-разряда и циклических вольтамперограмм для обоих типов суперконденсаторов. Обнаружено, что суперконденсаторы с электродами с оксидом графена сохраняют в 16 раз больше заряда, чем суперконденсаторы с электродами с слабо окисленным графеном.

Ключевые слова: суперконденсатор; электронный текстиль; оксид графена; циклическая вольтамперограмма; емкость.

Электронная текстиль имеет уникальную пористую структуру, имеющую большую площадь поверхности, которая позволяет их использовать в качестве электродов для суперконденсаторов. Превосходная адгезия чешуек оксида гра-

фена на хлопковом волокне имеет решающее значение для стабильности суперконденсаторов. Суперконденсаторы (СК) на основе текстиля являются перспективным решением для хранения энергии, позволяющим питать интеллектуальные гаджеты, интегрированные в одежду [1]. Это обусловлено исключительными свойствами текстиля, такими как лёгкость, гибкость, растяжимость, способность к стирке и совместимость с носимыми микроэлектронными устройствами [2]. Механизм накопления энергии суперконденсатора включает образование двойного электрического слоя на границе раздела между электродом и электролитом [3]. Ионы из электролита адсорбируются на поверхности электрода, создавая слой Гельмгольца и диффузный слой, в то время как заряды накапливаются в двойном электрическом слое.

В данной работе электронные текстили создавались на основе слабо окисленного графена (СОГ), синтезированного электрохимическим расщеплением графита, со степенью окисления 20% и на основе оксида графена, синтезированного модифицированным методом Хаммерса (ОГ), со степенью окисления 45%. Для получения электропроводящего текстиля образцы хлопчатобумажных тканей окунались в водную суспензию СОГ и ОГ с концентрациями 0.5 г/л в течение 10 часов при комнатной температуре. Для увеличения проводимости пропитанные СОГ и ОГ ткани восстанавливались при температуре 90°C в водном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в течение одного часа. Затем они высушивались при комнатной температуре в течение суток.

На рис. 1а показано изображение волокон текстиля с ОГ, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Чешуйки ОГ имели средний латеральный размер 1 мкм и поверхности волокон текстиля в этом случае получились однородными и достаточно гладкими. На рис. 1б представлен СЭМ снимок волокон текстиля, пропитанного чешуйками СОГ. Чешуйки СОГ имеют средний латеральный размер 0,1 мкм и при этом из рисунка видно, что поверхности волокон текстиля получилось шероховатыми. Текстиль с восстановленным СОГ устойчива к стирке в 20 раз, чем в случае применения восстановленного ОГ. На рис. 1в представлены спектры комбинационного рассеяния света

(КРС) исходного текстиля, спектры КРС текстиля, пропитанного ОГ и пропитанного СОГ. Для электронных текстилей в обоих случаях видны два пика D и G, которые являются характерными для оксида графена.

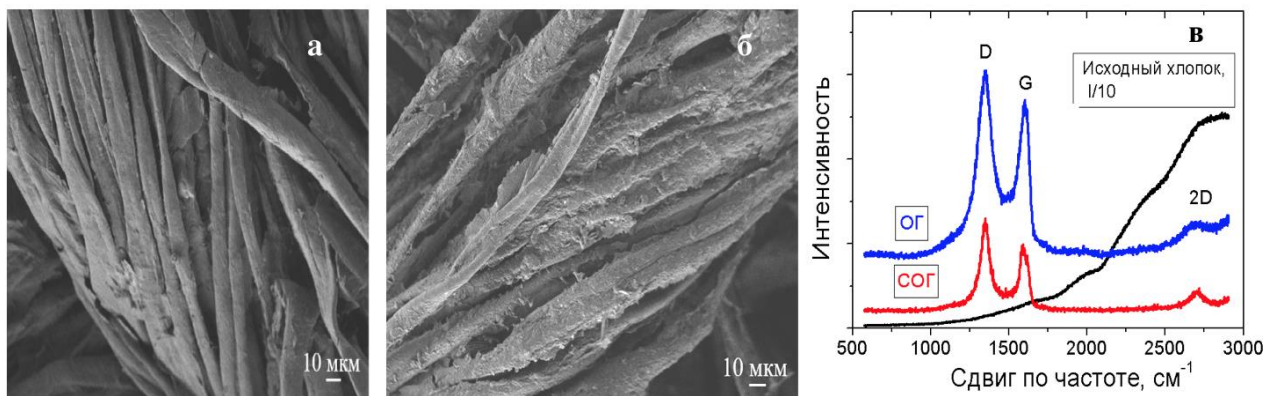


Рис.1. Волокна текстиля, обработанные ОГ (а); волокна текстиля, обработанные СОГ (б); спектры КРС для текстилей с ОГ и с СОГ (в).

Суперконденсатор состоит из электродов, сепаратора и электролита. В нашей работе в качестве электродов использовались электронные текстили, содержащие ОГ или СОГ. Сепаратором служила целлюлозная бумага. В качестве электролита использовался гелевый полимер $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ПВС}/\text{H}_2\text{O}$. Измерения электрических параметров суперконденсаторов проводились с помощью анализатора химических источников тока. На рис. 2а, б представлены кривые заряда-разряда суперконденсатора с электродами из электронной ткани с СОГ и с ОГ. Кривые заряда-разряда для СК с электродами с СОГ состоят из двух участков с резкой и с плавной зависимостями напряжения от времени. Времена заряда-разряда, рассчитанные из резких зависимостей напряжения от времени, составляют ~ 6 сек. Для суперконденсаторов с электродом с СОГ (рис.2а) насыщение заряда происходит за 40 сек, тогда как для СК с ОГ (рис. 2б) насыщение заряда достигается за 200 сек. Разряд СК с СОГ происходит в 7,5 раза быстрее, чем в СК с ОГ. Из кривых зарядов-разрядов были определены емкости суперконденсаторов, которые равнялись 0,5 мФ для СК электродом с СОГ и 8 мФ для СК с электродом ОГ.

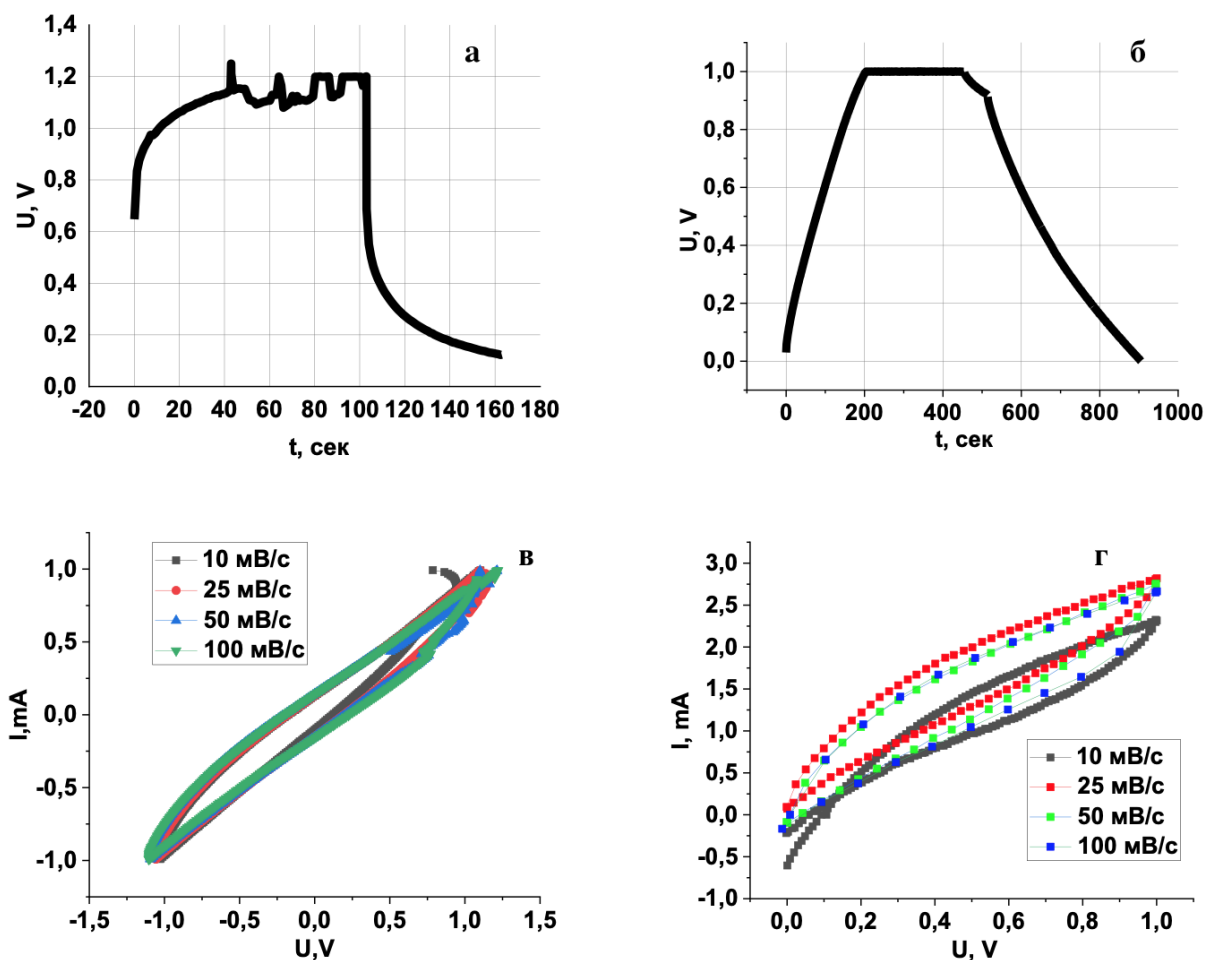


Рис.2. кривые заряда-разряда для СК, с электродами из ткани (а) с СОГ, (б) с ОГ; циклическая вольтамперограмма при разных скоростях развертки СК с электродами из ткани (в) с СОГ (г) с ОГ.

Циклические вольтамперограммы суперконденсаторов с СОГ и с ОГ при разных скоростях развертки представлены на рисунке 2 в, г. Как видно из графиков, величины токов у суперконденсаторов с ОГ в 3 раза больше, чем у суперконденсаторов с СОГ.

Полученные результаты показывают, что суперконденсаторы с электродами с ОГ сохраняют в 16 раз больше заряда, чем СК с электродами с СОГ. Суперконденсаторы с электродами из текстилей с СОГ с малыми временами зарядки-разрядки более подходят для приложений кратковременного хранения энергии или подачи питания в импульсном режиме.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
№ 24-22-20035*

Список литературы

1. Smart electronic textile-based wearable supercapacitors / Md.R. Islam, K.S. Novoselov et al. // Advanced science, 2022, Vol. 9, 2203856.
2. Wearable textile supercapacitors: material advancements and applications / A. Grube et al. // Journal of energy storage, 2024, Vol. 99, 113228.
3. Advances in fabric-based supercapacitors and batteries: harnessing textiles for next-generation energy storage / H. Hong et al. // Journal of energy storage, 2024, Vol. 75, 109561.

STUDY OF THE PROPERTIES OF GRAPHENE SUPERCAPACITORS WITH TISSUE ELECTRODES

ABSTRACT

Supercapacitors with electrodes made of cotton electronic textiles have been created and studied. Electronic textiles were created on the basis of weakly oxidized graphene synthesized by electrochemical cleavage of graphite and on the basis of graphene oxide synthesized by Hummers with subsequent reduction in a solution of sodium dithionite. Charge-discharge curves and cyclic voltammograms were recorded at different scan rates. Capacities, powers, charge and discharge times of the obtained supercapacitors were determined.

Key words: supercapacitor; electronic textile; graphene oxide; cyclic voltammogram; capacitance.

КОМПОЗИТНЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЛИТИЙ-ЖЕЛЕЗО-ФОСФАТА С ДОБАВЛЕНИЕМ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СЕРИИ «ТАУНИТ»

Токунов Юрий Матвеевич к.ф.-м.н., доцент, с.н.с., МФТИ, Физтех, Россия, г. Москва	Yuri Tokunov PhD, Associate Professor, Senior Researcher, MIPT, Moscow, Russia
Алешина Марина Юрьевна аспирант, м.н.с., МФТИ, Физтех, Россия, г. Москва	Marina Aleshina PhD student, Junior Researcher, MIPT, Moscow, Russia
Костина Дина Евгеньевна инженер, МФТИ, Физтех, Россия, г. Москва	Dina Kostina Engineer, MIPT, Moscow, Russia
Пилипенко Павел Николаевич ведущий инженер-исследователь, МФТИ, Физтех, Россия, г. Москва	Pavel Pilipenko Leading Research Engineer, MIPT, Moscow, Russia
Лошкарев Александр Александрович ведущий инженер, МФТИ, Физтех, Россия, г. Москва	Alexander Loshkarev Leading Engineer, MIPT, Moscow, Russia
Иванов Виктор Владимирович д.ф.-м.н., профессор, член-корреспондент РАН, г.н.с., МФТИ, Физтех, Россия, г. Москва	Viktor Ivanov DSc(Phys.–Math.), Professor, Corresponding Member of the Russian Acad- emy of Sciences, Chief Researcher, MIPT, Moscow, Russia
Каменева Екатерина Игоревна м.н.с., МФТИ, Физтех, Россия, г. Москва	Ekaterina Kameneva Junior Researcher, MIPT, Moscow, Russia
Автор-корреспондент (участник): E-mail: tokunov.ium@mipt.ru	Corresponding author (participant): E-mail: tokunov.ium@mipt.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты по изготовлению и исследованию композитных катодных материалов на основе литий-железо-фосфата с добавлением многостенных углеродных нанотрубок серии «Таунит»: немодифицированных Таунит, а также Таунит-М и Таунит-МД. Установлено, что добавки влияют на морфологию, проводимость и электрохимические характеристики образцов. Выявлено, что введение от 0,4 до 1 мас.% Таунит-МД обеспечивает снижение

удельного сопротивления и повышение удельной ёмкости по сравнению с контрольным образцом.

Ключевые слова: LiFePO_4 (литий-железо-фосфат); углеродные нанотрубки; Таунит; Таунит-М; Таунит-МД; композитный катод; литий-ионные аккумуляторы.

Одним из наиболее распространенных и перспективных катодных материалов среди литий-ионных аккумуляторов является литий-железо-фосфат (LiFePO_4), что объясняется рядом его преимуществ, таких как экологическая безопасность, высокая химическая и термическая устойчивость, длительный срок службы и относительно невысокая стоимость. Тем не менее, медленная диффузия литий-ионов и низкая электропроводность, находящаяся в интервале от 10^{-9} до 10^{-10} См/см, ограничивает область применения литий-железо-фосфата [1].

Для решения этой проблемы предложены различные методы, такие как добавление углеродных нанотрубок (УНТ).

В данной работе в качестве эффективной проводящей добавки исследовались три типа отечественных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) серии «Таунит»: немодифицированные Таунит, модифицированные Таунит-М и Таунит-МД. Их основные паспортные характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики МУНТ серии «Таунит».

Характеристика	Таунит	Таунит-М	Таунит-МД
Внешний диаметр, нм	20–50	10–30	8–30
Внутренний диаметр, нм	10–20	5–15	5–15
Длина, мкм	≥ 2	≥ 2	≥ 20
Чистота, %	≥ 90 –95	≥ 95	≥ 95

При изготовлении композитных катодов в качестве активного материала использовался порошок LiFePO_4 -Т2 со сферической морфологией. В качестве

связующего применялся 50% водный раствор полимера LA-133, а в качестве электропроводящей добавки – сажа С45. Диспергирование МУНТ проводили в водной среде с анионным поверхностно-активным веществом SDBS (0,81 мас.%) посредством интервального ультразвукового диспергирования [3], после чего суспензия смешивалась с катодной пастой и наносилась на алюминиевую фольгу. Катоды были собраны в аккумуляторные ячейки типа «coin» CR2032 с анодом из графита марки S360 и электролитом состава 1 М LiPF_6 в смеси ЭК:МЭК (1:3) с добавлением 1% виниленакарбоната. В ходе экспериментов рассматривались четыре серии катодов: LiFePO_4 + Таунит (0,4; 1 мас.%), LiFePO_4 + Таунит-М (0,4; 1 мас.%), LiFePO_4 + Таунит-МД (0,4; 1 мас.%), контрольный образец, не содержащий МУНТ.

Для оценки равномерности распределения УНТ в объеме катодного материала образцы исследовались методом растровой электронной микроскопии. По снимкам РЭМ (рис. 1) видно, что МУНТ распределены равномерно, однако из-за их низкой концентрации встречаются достаточно редко.

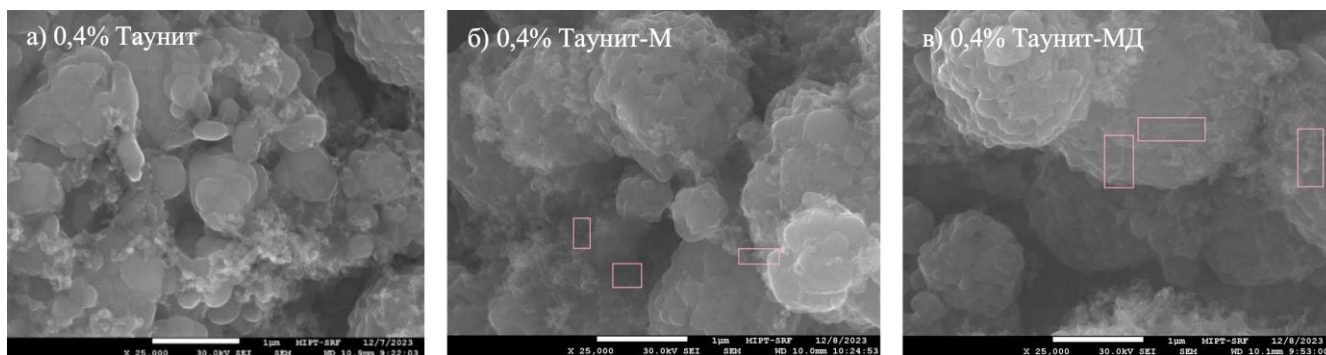


Рис. 1. Изображения РЭМ образцов, содержащих 0,4 мас.% МУНТ.

В качестве метода оценки электропроводности полученных образцов в настоящей работе был применен двухэлектродный метод. Удельное сопротивление образцов с концентрацией добавленных МУНТ – 0,4 мас.%, измеренное с приложением различного давления, представлено на рис. 2. Выявлено, что добавка Таунит-МД показывает наименьшее удельное сопротивление на всем интервале измерений, тогда как значения удельного сопротивления в образцах с

добавкой немодифицированного Таунита составляют 120 Ом*м при 50 кПа и 35 Ом*м при 400 кПа, что близко к значениям контрольного образца без УНТ.

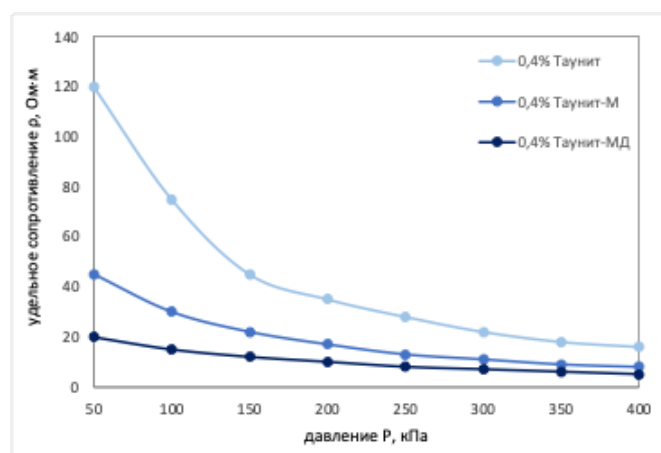


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления от давления.

Испытания ячеек типа «coin», собранных с катодами различного содержания МУНТ, на зарядно-разрядном стенде Neware BTS4000 показали, что образцы с 0,4 мас.% Таунит обеспечивают максимальную удельную ёмкость при 0.1С (135 мА·ч/г) и лучшее удержание значений при повышенных токах. Составы с Таунит-М характеризуются заметным снижением ёмкости во всём диапазоне разрядных токов. Катоды с добавлением немодифицированного Таунит-МД показывают стабильные значения, близкие к контрольным.

Таблица 2. Удельная ёмкость образцов с концентрацией 0,4 мас. % МУНТ типа «Таунит» при различных токах (в режимах разряда от 0.1С до 3С).

	Концентрация МУНТ, мас. %	Удельная ёмкость, мА·ч/г					
		0.1С	0.2С	0.5С	1С	3С	0.1С
Контроль	0	120	119	114	104	87	119
Таунит	0,4	135	130	125	120	60	135
Таунит-М	0,4	86	80	71	63	18	91
Таунит-МД	0,4	124	123	109	95	24	124

Примечательно, что при повышении концентрации добавленных многостенных углеродных нанотрубок, ситуация несколько меняется. При 1 мас. % внедренных УНТ, наиболее стабильные результаты выдают образцы, содержащие Таунит-МД. Так, при 0.1С удельная емкость образцов с 1 мас. % Таунит-МД составляет 154 мА·ч/г, а при 1С – 110 мА·ч/г, что превышает значения как в образцах сравнения, так и в образцах с 1 мас. % УНТ Таунит.

Таким образом, наибольший положительный эффект достигается при введении МУНТ Таунит-МД (0,4 – 1 мас.%), что выражается в снижении удельного сопротивления и росте удельной емкости при низких C-rate.

Список литературы

1. Nano LiFePO₄ in reduced graphene oxide framework for efficient high-rate lithium storage / J. Mun, H. W. Na, W. Choi // Journal of Power Sources, 2014, Vol. 251, pp. 386-392.
2. Влияние методов формирования полимерных композитных материалов с углеродными нанотрубками на механизмы электропроводности / Ф. Ф. Комаров и др. // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – №. 3. – С. 475-483.

COMPOSITE CATHODE MATERIAL BASED ON LITHIUM-IRON-PHOSPHATE WITH THE ADDITION OF MULTIPLE-WALLED CARBON NANOTUBES OF THE TAUNIT SERIES

ABSTRACT

Cathode composites of LiFePO₄ with three types of multi-walled carbon nanotubes («Taunit», Taunit-M, and Taunit-MD) were studied. The additives affect morphology, conductivity, and electrochemical performance. The best results were obtained for 0.4–1 wt.% Taunit-MD, which provided lower resistivity and higher discharge capacity compared to the control sample.

Keywords: LiFePO₄; carbon nanotubes; Taunit; Taunit-M; Taunit-MD; composite cathode; lithium-ion batteries.

ГИБРИДНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Храменкова Анна Владимировна*

к.т.н., доцент,

ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова,

Россия, г. Новочеркасск

Мощенко Валентин Валентинович

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 Moshchenko

Master's Student,

Platov South-Russian State

Polytechnic University (NPI),

Novocherkassk, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: anna.vl7@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

С использованием метода нестационарного электролиза были синтезированы гибридные электродные материалы, представляющие собой модифицированную оксидами металлов и полимерами углеродную ткань. Исследование электрохимических свойств полученных гибридных материалов как электродных в щелочном электролите показало, что они характеризуются емкостью до $1669 \text{ мФ} \cdot \text{см}^{-2}$.

Ключевые слова: гибридные электродные материалы; оксиды металлов; нестационарный электролиз; суперконденсаторы.

Суперконденсаторы представляют собой высокопроизводительные и долговечные устройства хранения энергии, характеризующиеся более высокой плотностью мощности по сравнению с аккумуляторами, и более высокой плотностью энергии по сравнению с обычными конденсаторами. Они находят широкое применение в бытовой электронике, источниках питания, системах стабилизации напряжения, гибридном электротранспорте и медицинских устрой-

ствах. Характеристики суперконденсаторов напрямую зависят от используемых электродов.

В данной работе приведены результаты по получению гибридных электродных материалов, представляющих собой углеродную ткань марки Бусофит Т-055, модифицированную оксидными соединениями молибдена и водорастворимыми полимерами – полиакриловой кислотой и полиэтиленгликолем. Наиболее часто для синтеза таких электродных материалов используют гидротермальный, золь-гель методы синтеза, в то время как более перспективным представляется использование электрохимических методов синтеза. Новизна данной работы заключается в предлагаемом методе синтеза – нестационарном электролизе.

Для синтеза гибридных электродных материалов использовали электролит, основными компонентами которого были, г·л⁻¹: сульфат железа (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 10,0; сульфат кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 100,0; сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 20,0; гептамолибдат аммония ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – 30,0; борная кислота (H_3BO_3) – 30,0; лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) – 3,0. Для синтеза гибридных материалов, модифицированных полиакриловой кислотой и полиэтиленгликолем в его состав вводили данные полимеры в концентрации – 0,06 и 6,0 г·л⁻¹ соответственно. Электрохимические исследования синтезированных гибридных материалов проводили с помощью потенциостата/гальваностата Р-40Х (в трехэлектродной ячейке относительно хлорсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl, 3,5 М KCl). Пластины Pt использовались в качестве вспомогательного электрода и токосъемника для рабочего электрода. Электролитом служил 2 М водный раствор КОН.

На рис. 1 представлены изображения синтезированных гибридных материалов. По данным электронной дифракции основными фазами гибридного электродного материала, модифицированного полиакриловой кислотой, являются MoO_3 , Mo_9O_{25} , Mo_4O_{11} , а полиэтиленгликолем – Mo_9O_{26} , Mo_4O_{11} , MoO_3 , Mo_8O_{23} .

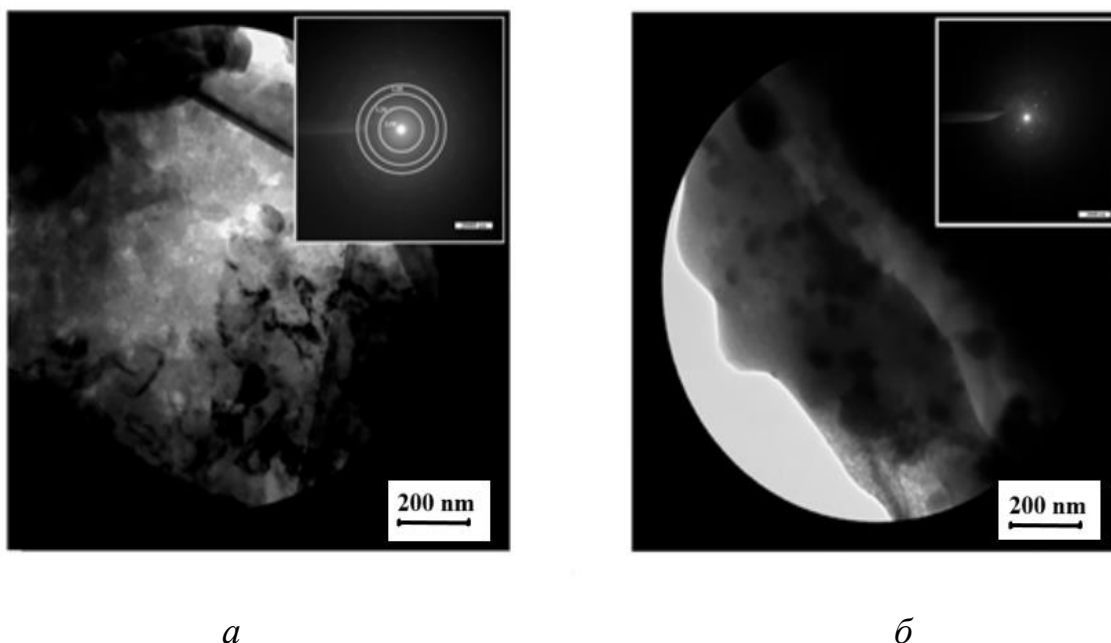


Рис.1. ПЭМ-изображения гибридного электродного материала, модифицированного полиэтиленгликолем (а) и полиакриловой кислотой (б).

Значения удельной емкости, рассчитанные по кривым заряда-разряда, составили 1669 и 1390 мФ·см⁻² для гибридных электродных материалов, модифицированных полиакриловой кислотой и полиэтиленгликолем, соответственно.

HYBRID ELECTRODE MATERIALS FOR SUPERCAPACITORS WITH AN ALKALINE ELECTROLYTE, OBTAINED USING THE METHOD OF NON-STATIONARY ELECTROLYSIS

ABSTRACT

Hybrid electrode materials, comprising carbon fibers modified with metal oxides and polymers, were synthesized through the method of non-stationary electrolysis. An investigation into the electrochemical characteristics of the synthesized hybrid materials as electrodes in an alkaline electrolyte revealed that they exhibit a capacitance of up to 1669 mF·cm⁻².

Keywords: hybrid electrode materials; metal oxides; non-stationary electrolysis; supercapacitors.

ПРИМЕНЕНИЕ МАЛОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЭЛЕКТРОДАХ ДВОЙНОСЛОЙНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Денисенко Андрей Викторович*

к.х.н., в.н.с.,
ООО «Глобал СО»,
Россия, г. Химки

Десятов Андрей Викторович

д.т.н., профессор,
ООО «Глобал СО»,
Россия, г. Химки

РХТУ имени Д. И. Менделеева,
Россия, г. Москва

Чайка Михаил Юрьевич

к.х.н., в.н.с.,
ООО «Глобал СО»,
Россия, г. Химки

Крюков Александр Юрьевич

к.х.н., доцент,
РХТУ имени Д. И. Менделеева,
Россия, г. Москва

Сиротин Сергей Иванович

к.т.н., в.н.с.,
ООО «Глобал СО»,
Россия, г. Химки

Павлищева Татьяна Александровна

н.с.,
ООО «Глобал СО»,
Россия, г. Химки

Бушева Ангелина Вячеславовна

инженер,
ООО «Глобал СО»,
Россия, г. Химки

Трешкина Юлия Игоревна

аспирант,
РХТУ имени Д. И. Менделеева,
Россия, г. Москва

Винокурова Ольга Владимировна

к.т.н., ассистент,
РХТУ имени Д. И. Менделеева,
Россия, г. Москва

Асеев Антон Владимирович

заместитель генерального директора,
ООО «Глобал СО»,
Россия, г. Химки

Коваль Кирилл Андреевич

аспирант,
РХТУ имени Д. И. Менделеева,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):
E-mail: andreydenisenko92@gmail.com

Andrey Denisenko*

PhD, Leading Researcher,
LLC «Global SO»,
Khimki, Russia

Andrey Desyatov

DSc(Eng), Professor,
LLC «Global SO»,
Khimki, Russia

Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia

Mikhail Chaika

PhD, Leading Researcher,
LLC «Global SO»,
Khimki, Russia

Alexander Kryukov

PhD, Associate Professor,
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia

Sergei Sirotin

PhD, Leading Researcher,
LLC «Global SO»,
Khimki, Russia

Tatiana Pavlishcheva

Researcher,
LLC «Global SO»,
Khimki, Russia

Angelina Busheva

Engineer,
LLC «Global SO»,
Khimki, Russia

Yulia Treshkina

PhD Student,
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia

Olga Vinokurova

PhD, Assistant,
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia

Anton Aseev

Deputy General Director,
LLC «Global SO»,
Khimki, Russia

Kirill Koval

PhD Student,
Mendeleev University of Chemical Technology,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:
E-mail: andreydenisenko92@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние применения углеродных нанотрубок (УНТ), полученных методом химического осаждения из газовой фазы, в качестве токопроводящей добавки для электродов двойнослойных суперконденсаторов (ДСК). Продемонстрировано, что при замене токопроводящей сажи УНТ в количестве 0,5 мас.% улучшаются технические характеристики ДСК, в частности удельная мощность увеличивается на 18 %.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; композитный электрод; двойнослойный суперконденсатор.

В последнее время углеродные нанотрубки (УНТ) находят все большее применение в различных областях народного хозяйства. Данная тенденция обусловлена уникальными свойствами рассматриваемого материала, такими как высокая электрическая и термическая проводимость, а также уникальными механическими свойствами [1]. Однако, длительное время углеродные нанотрубки не могли найти широкого коммерческого применения в связи с высокой ценой, обусловленной сложностью и капиталозатратностью технологического получения материала. Благодаря развитию методов получения нанотрубок, удалось снизить себестоимость их производства, тем самым обеспечить экономическую целесообразность применения УНТ. В частности, нами ранее был разработан метод получения малостенных углеродных нанотрубок при помощи химического осаждения из газовой фазы [2]. Данный метод позволяет существенно снизить затраты на получение УНТ. Как известно УНТ обладающие высокими значениями длины нанотрубок могут создавать токопроводящие сетки значительно снижая порог перколяции добавления токопроводящих добавок в композитные материалы [1]. К данным композитным материалам, несомненно, относится активный слой электродов двойнослойных конденсаторов, электрический заряд в которых запасается при создании двойного электрического слоя (ДЭС) в высоко пористом материале электродов (в основном активированном угле).

В представленной работе исследовано влияние добавки малостенных углеродных нанотрубок на эксплуатационные характеристики электродов из активированного угля и двойнослойных конденсаторов на их основе. Синтез малостенных нанотрубок вели согласно методике [2]. Изготовление электродов для двойнослойных конденсаторов проводили намазным методом на алюминиевый коллектор с токопроводящим адгезионным покрытием с использованием комбинации водорастворимых связующих, токопроводящих добавок и активированного угля. В качестве связующего использовали натриевую соль карбоксиметиллцеллюлозы (КМЦ) в комбинации со стирол-бутадиеновым сополимером (СБР). В качестве токопроводящей добавки использовали электропроводящую сажу Super P (Китай) либо в чистом виде (0 % УНТ), либо в смеси с малостенными УНТ (0,5 % УНТ), полученными в ходе работы. Активированный уголь использовали УЕС – 8В (Китай). Содержание токопроводящей добавки составляло 5 мас.% на сухую массу слоя электрода, в случае добавления углеродных нанотрубок была проведена замена части сажи на УНТ в количестве 0,5 мас.% с сохранением общего содержания токопроводящих добавок. Изготовление двойнослойных конденсаторов проводили в пакетной (pouch cell) конструкции. Для этого путем Z образной намотки секции, представляющей собой набор из пар угольных электродов, разделенных между собой целлюлозным сепаратором, проводили изготовление образцов секции, которые в дальнейшем корпусировались и пропитывались электролитом. Электролит представлял собой раствор триэтилметиламмония тетрафторбората (ТЕМА BF_4) в ацетонитриле. Испытания ячеек проводили в гальваностатическом режиме заряд-разряда. Измерение сопротивления ДСК проводили в режиме переменного тока при частоте 1 кГц.

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представленных на рис. 1, видно, что массив УНТ образует пространственно-локализованную электрон-транспортную систему между частицами активированного угля и токопроводящей сажи в виде хаотично направленных участков общей сети. Данная морфология позволяет интенсифицировать передачу носи-

телей заряда между активными частицами (активированного угля) электрода и токовым коллектором. Что в свою очередь позволяет снизить сопротивление электрода тем самым понижая сопротивление ДСК в целом.

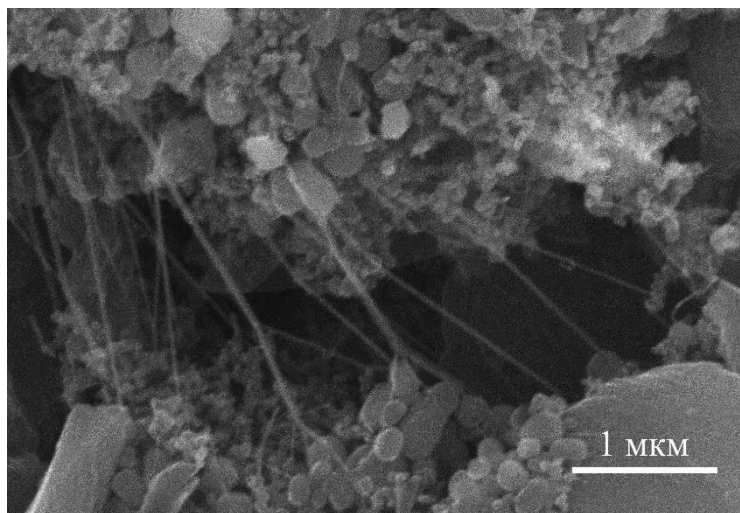


Рис. 1. Микрофотография СЭМ электродного слоя с добавлением УНТ.

По результатам испытаний были рассчитаны основные удельные характеристики полученных ДСК с использованием электродов на основе активированного угля с различным содержанием УНТ в качестве токопроводящей добавки (табл. 1).

Таблица 1. Основные характеристики ДСК с использованием электродов на основе активированного угля с различным содержанием УНТ в качестве токопроводящей добавки.

Наименование образца	Уд. емкость, Ф/г электродного слоя	ESR _{AC} (1кГц), мОм	Уд. энергоемкость ДСК Вт*ч/кг	Уд. мощность ДСК кВт/кг
0 % УНТ	30,67	0,7	5,06	26,1
0,5 % УНТ	31,00	0,59	5,11	30,9

Как видно из полученных данных, при добавлении 0,5 мас.% УНТ в состав композитного материала электрода для ДСК сопротивление ДСК снижается. В связи происходит рост удельной мощности с 26,1 до 30,9 кВт/кг, или примерно на 18 %. Стоит отметить, что существенного изменения в удельной емкости материала и энергоемкости ДСК не наблюдается, скорее всего, что добавление 0,5

мас.% УНТ существенно не увеличивает общую площадь поверхности электродного слоя.

Тем самым можно сделать вывод о том, что введение незначительного количества УНТ в композитный слой электродов суперконденсаторов повышает их технические характеристики, в частности мощностные, скорее всего за счет создания объемной электрон-транспортной системы в активном слое электрода, которая интенсифицирует обмен зарядов.

Список литературы

1. A Critical Review of the Role of Carbon Nanotubes in the Progress of Next-Generation Electronic Applications / R. Maheswaran, B. P. Shanmugavel // Journal of Electronic Materials, 2022, Vol. 51, pp. 2786-2800.
2. Influence of the Catalyst Production Method on the Properties of Synthesized Carbon Nanotubes for Electrochemical Systems / K. A. Koval', A. Y. Kryukov, Y. I. Treshkina et al. // Russian Journal of Physical Chemistry, 2025, Vol. 99, pp. 1105–1111.

APPLICATION OF FEW-WALLED CARBON NANOTUBES IN THE ELECTRODES OF DOUBLE-LAYER SUPERCAPACITORS

ABSTRACT

The influence of using carbon nanotubes (CNTs), produced by chemical vapor deposition, as a conductive additive in double-layer supercapacitor (DLSC) electrodes has been studied. It has been demonstrated that substituting carbon black with 0.5 wt.% of CNTs improves the technical performance of DLSCs, increasing the specific power by 15%.

Keywords: carbon nanotubes; composite electrode; double-layer supercapacitor.

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМОПОЗИТА «АМИНИРОВАННЫЙ ГРАФЕН – НАНОЧАСТИЦЫ КРЕМНИЯ»

Нгуен Диана Заневна*

лаборант,

Физико-технический институт

имени А.Ф.Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

Рыжков Сергей Александрович

м.н.с., научный руководитель,

Физико-технический институт

имени А.Ф.Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

Байдакова Марина Владимировна

к.ф.-м.н., с.н.с.,

Физико-технический институт

имени А.Ф.Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

Кирилленко Демид Александрович

д.ф.-м.н., в.н.с.,

Физико-технический институт

имени А.Ф.Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

Инишаков Егор Алексеевич

лаборант,

Физико-технический институт

имени А.Ф.Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

Халтурин Борис Григорьевич

лаборант,

Физико-технический институт

имени А.Ф.Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

Рабчинский Максим Константинович

к.ф.-м.н., заведующий лабораторией,

Физико-технический институт

имени А.Ф.Иоффе,

Россия, г. Санкт-Петербург

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: diana.nguen37@gmail.com

Diana Nguen*

Laboratory Assistant,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

Sergei Ryzhkov

Junior Researcher, Research Supervisor,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

Marina Baidakova

PhD, Senior Researcher,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

Demid Kirilenko

DSc(Phys.–Math.), Leading Researcher,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

Egor Inshakov

Laboratory Assistant,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

Boris Khalturin

Laboratory Assistant,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

Maxim Rabchinskii

PhD, Head of the Laboratory,

Ioffe Institute,

Saint-Petersburg, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: diana.nguen37@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Кремний является высокочастотным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов, однако его применение ограничено значительным объёмным расширением при циклируемости. В работе предложен инновационный подход получения кремниевых анодов: синтез наночастиц кремния электрохимическим

методом и их иммобилизация на аминированном графене (АмГ) с формированием композита АмГ-Si. Такой материал может служить базой для формирования высокеемких анодов, в частности, с использованием полиакриловой кислоты в качестве связующего, что открывает перспективы для создания аккумуляторов нового поколения.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы; анодный материал; графен; аминированный графен; наночастицы кремния; высокая удельная емкость.

Одним из самых перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов является кремний, обладающий чрезвычайно высокой теоретической удельной ёмкостью (4200 мАч/г) [1], что в 11 раз превышает емкость коммерчески применяемого графита (320 мАч/г) [2]. Однако его применению препятствует значительное объёмное расширение при интеркаляции ионов лития, приводящее к стремительному разрушению анода. Помимо этого, традиционные методы получения наноразмерных частиц кремния (CVD, пиролиз) сопряжены с высокими затратами и трудностями контроля качества и размера частиц [3].

В данной работе предложен альтернативный электрохимический метод синтеза наночастиц кремния, обеспечивающий контролируемое получение наночастиц кремния. Анализ РФА и ПЭМ (рис. 1) показал, что материал представляет собой кластеры, состоящие из частиц размером 10-30 нм с высокой степенью чистоты (>99,5%).

В качестве проводящей матрицы используется аминированный графен (АмГ) – производная графена, края и поверхность которого покрыты химически-активными аминогруппами ($-\text{NH}_2$). Его получение основано на процессе двухстадийного жидкофазного восстановительного бромирования оксида графена с последующим аминированием слоев графена [2].

В результате описанного синтеза был получен АмГ, характеризующийся высокой степенью внедрения первичных аминогрупп. Согласно данным рент-

геновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рис. 2), содержание первичных аминогрупп в полученном материале составляет 13.1 ат. %.

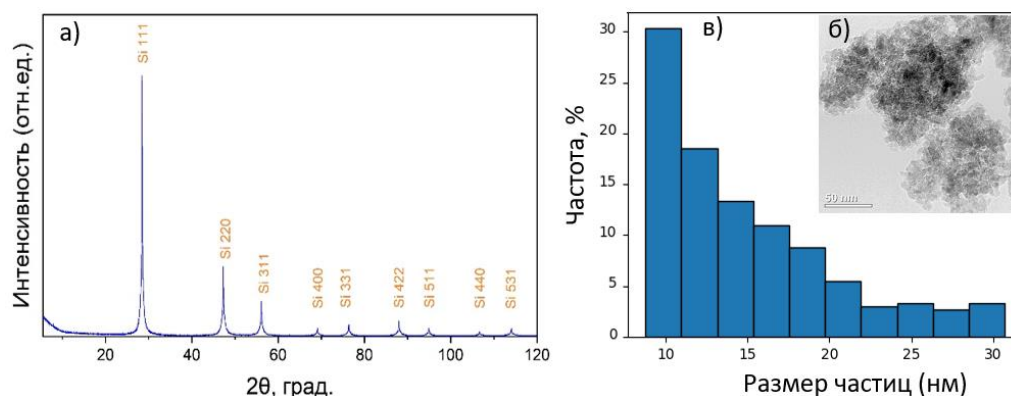


Рис.1. а) Дифрактограмма образца наночастиц кремния; б) ПЭМ изображение образца наночастиц кремния; в) распределение размеров частиц в образце наночастиц кремния.

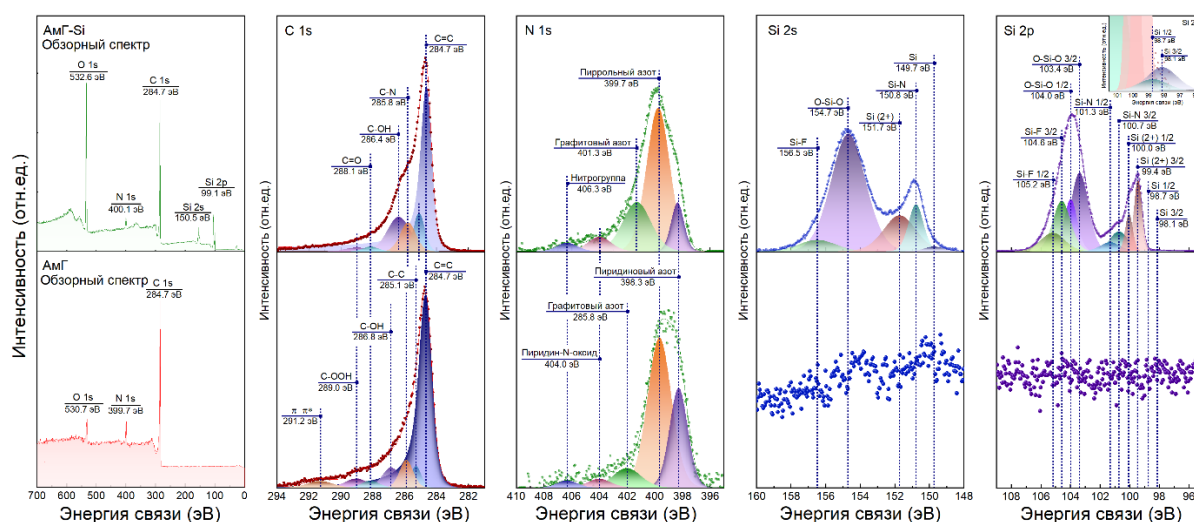


Рис.2. РФЭС спектры АМГ (снизу) и композита АМГ-Si (сверху).

Полученный методом жидкофазного смешивания наночастиц кремния и АМГ композит АМГ-Si обладает скомканной структурой, обеспечивающей высокую удельную площадь поверхности и электропроводность. РФЭС-анализ подтвердил образование связи Si–N и поверхностное окисление без объёмной деградации кремния (рис. 2, 3а). ПЭМ-исследования показали, что аминогруппы АМГ предотвращают агрегацию наночастиц кремния посредством координационной иммобилизации (рис. 3б).

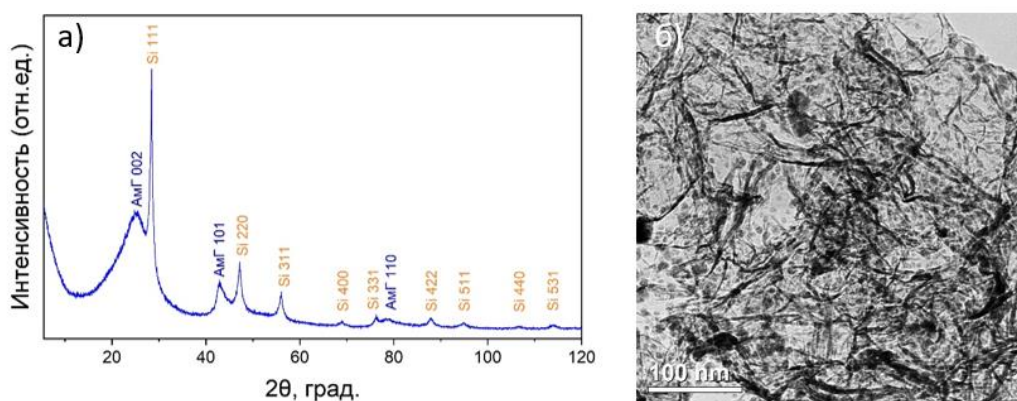


Рис.3. а) Дифрактограмма композита АмГ-Si; б) ПЭМ изображение композита АмГ-Si.

Методика изготовления анода заключается в модификации композита АмГ-Si полиакриловой кислотой (ПАК) в количестве 5 вес. %, что позволило отказаться от фторсодержащих связующих. ПАК формирует связную макроструктуру, изолирует наночастицы кремния и создает ионопроводящие каналы для быстрого транспорта ионов лития.

Создание анода проводилось путем формирования слоя АмГ-Si-ПАК на медном токосъемнике (рис. 4а), после чего полученный анод помещали в ячейку для испытаний (рис. 4б). Электрохимические испытания анода АмГ-Si-ПАК показали максимальную удельную ёмкость 2900 мАч/г. Средняя ёмкость за 100 циклов составила 1500 мАч/г, что в 4,5 раза выше, чем у традиционных графитовых анодов, подтверждая высокий практический потенциал материала [2].

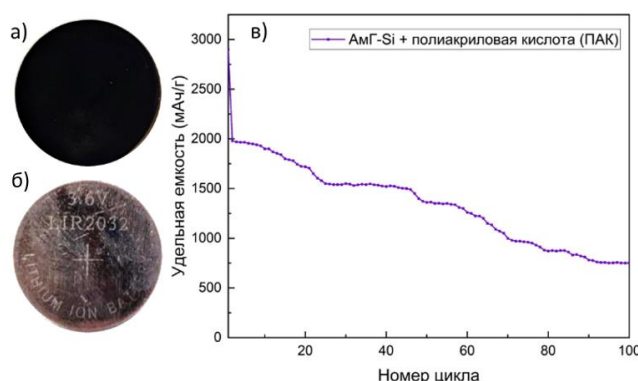


Рис.4. а) Анодное покрытие АмГ-Si-ПАК; б) сформированная ячейка для испытаний; в) график циклируемости ячейки с анодом АмГ-Si-ПАК.

Работа выполнена в рамках выполнения Государственного задания № FFUG-2025-0004.

Список литературы

1. Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter / M. Ashuri, Q. He, L. L. Shaw // *Nanoscale*, 2016, Vol. 8, no. 1, pp. 74-103.
2. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials / J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue // *Science*, 1995, Vol. 270, no. 5236, pp. 590-593.
3. Morphology engineering of silicon nanoparticles for better performance in Li-ion battery anodes / S. Y. Lai, J. P. Mæhlen, T. J. Preston et al. // *Nanoscale Advances*, 2020, Vol. 2, no. 11, pp. 5335-5342.
4. From graphene oxide towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties / M. K. Rabchinskii, S. A. Ryzhkov, D. A. Kirilenko et al. // *Nature*, 2020, Vol. 10, no. 1, 6902.

ANODE MATERIALS BASED ON COMPOSITE «AMINATED GRAPHENE – SILICON NANOPARTICLES»

ABSTRACT

Silicon is a high-capacity anode material for lithium-ion batteries, but its use is limited by significant volume expansion during cycling. This work proposes an innovative approach for producing silicon anodes: the synthesis of monodisperse silicon nanoparticles using electrochemical methods and their immobilization on aminated graphene (AmG) to form an AmG-Si composite. This composite can serve as a base for creating high-capacity anodes, particularly using polyacrylic acid as a binder, which opens up opportunities for developing next-generation batteries.

Keywords: lithium-ion batteries; anode material; graphene; aminated graphene; silicon nanoparticles; high specific capacity.

РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЁМКОСТИ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Савилов Сергей Вячеславович*

д.х.н., в.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

Архипова Екатерина Анатольевна

к.х.н., с.н.с.,

МГУ им. М. В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Деянков Данила Андреевич

аспирант,

МГУ им. М. В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: savilov@chem.msu.ru

Serguei Savilov *

DSc(Chem.), Leading Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Anton Ivanov

PhD, Senior Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Ekaterina Arkhipova

PhD, Senior Researcher,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Danila Deiankov

PhD Student,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: savilov@chem.msu.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены современные исследования, посвященные основным редокс-активным электролитным добавкам для использования в составе жидких и гель-полимерных электролитных систем, установлены корреляции между составом электролита и его физико-химическими свойствами, а также ёмкостными и энергетическими характеристиками суперконденсаторов на их основе. Отдельное внимание уделено факторам, влияющим на саморазряд и электрохимическую стабильность устройств.

Ключевые слова: суперконденсаторы; углеродные материалы; редокс-активные электролиты; гель-полимерные электролиты; удельная ёмкость; удельная энергия.

В условиях растущего глобального спроса на энергоресурсы возобновляемые источники энергии становятся альтернативой для замены традиционной энергетики, основанной на ископаемом топливе. Суперконденсаторы (СК), со-

четающие высокую удельную мощность, быстрые скорости заряда/разряда и превосходную стабильность при циклировании, рассматриваются как перспективные устройства хранения и преобразования энергии. Количество запасенной СК электрической энергии ($E_{СК}$) определяется ёмкостью ($C_{СК}$) и напряжением (V) как: $E_{СК} = 0.5C_{СК}V^2$. Таким образом, повышение энергоёмкости суперконденсатора может быть достигнуто либо за счет увеличения удельной ёмкости, либо за счет расширения рабочего окна напряжения.

Энергетические и ёмкостные характеристики СК определяются составом электролита и типом электродного материала. Углеродные материалы (активированные угли, углеродные нанотрубки, графены) активно применяют при изготовлении электродов СК благодаря развитой пористости и высокой площади поверхности. Однако, удельная ёмкость таких структур, механизм формирования которой обусловлен образованием двойного электрического слоя вследствие электростатической адсорбции ионов электролита, как правило, не превышает 300 Ф/г [1]. Включение окислительно-восстановительных добавок в электролит является эффективным способом получения дополнительной псевдоёмкости за счёт протекания обратимых фарадеевских реакций на границе раздела электрод/электролит [2, 3].

В настоящее время для использования в составе СК предложены различные твёрдые, жидкие и гель-полимерные электролитные (ГПЭ) системы. Твёрдые электролиты представляют собой класс ионопроводящих соединений на основе керамических материалов. Ключевым ограничением данной технологии является низкая по сравнению с жидкими системами ионная проводимость, которая становится достаточной для практического использования исключительно при повышенных температурах [4]. Наибольшее распространение получили жидкие электролиты, представляющие собой соли, растворенные в водных или органических растворителях. Такие растворы обладают высокой электропроводностью, которая обеспечивает быстрый транспорт носителей заряда. Основным недостатком водных систем является низкий интервал электрохимической стабильности, ограниченный разложением воды. Кроме того, включение в со-

став электролита органических растворителей приводит к рискам утечки и возгорания. Замена жидких систем на гель-полимерные позволяет преодолеть существующие ограничения, связанные с безопасностью СК. При этом использование ГПЭ расширяет температурный интервал и рабочее напряжение эксплуатации устройства.

В настоящей работе представлен критический анализ жидких и гель-полимерных электролитов, модифицированных редокс-активными добавками, для применения в суперконденсаторах на основе углеродных наноматериалов. Установлено, что введение таких добавок приводит к значительному росту удельной ёмкости и энергии устройства. Ключевым фактором, определяющим электропроводность и эксплуатационные характеристики СК, является концентрация редокс-соединений. Вместе с тем, высокая доля добавки может провоцировать усиленный саморазряд и блокировку пор электродного материала продуктами фарадеевских реакций, что снижает вклад двойнослойной ёмкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-19-00263).

Список литературы

4. MnO₂/Carbon composites for supercapacitor: synthesis and electrochemical performance / D. Wu, X. Xie, Y. Zhang, D. Zhang, W. Du, X. Zhang, B. Wang // Front. Mater., 2020, Vol. 7, pp. 1–16.
5. Design of a novel redox-active gel polymer electrolyte with a dual-role ionic liquid for flexible supercapacitors / Q.-M. Tu, L.-Q. Fan, F. Pan, J.-L. Huang, Y. Gu, J.-M. Lin, M.-L. Huang, Y.-F. Huang, J.-H. Wu // Electrochim. Acta, 2018, Vol. 268, pp. 562–568.
6. Employing redox-active additives for enhanced charge polarization and two-fold higher energy density in supercapacitor / P. Nandi, C. Subramaniam // Adv. Mater. Interfaces, 2023, Vol. 10, ID 2202052.

7. Основные направления разработки и исследования твердых электролитов / А.Б. Ярославцев // Успехи Химии. – 2016. – Т. 85. – С. 1255–1276.

REDOX-ACTIVE ELECTROLYTES FOR HIGH-ENERGY CARBON BASED SUPERCAPACITORS

ABSTRACT

The capacitive characteristics of supercapacitors containing solutions with ferrocene-based ionic liquids as redox-active additives were determined by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge methods. Graphene nanoflakes (undoped and doped with nitrogen) were used as an electrode material. The kinetics of capacitor self-discharge was additionally studied depending on the concentration of redox additives. Characteristic parameters of self-discharge were calculated.

Keywords: supercapacitors; carbon materials; redox-active electrolytes; Gel polymer electrolytes; specific capacitance; energy density.

ПРОВОДЯЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Бабкин Александр Викторович*

к.т.н., с.н.с.,

Химический факультет,

МГУ им. М.В. Ломоносова

Россия, г. Москва

Ашарчук Артём Андреевич

аспирант,

Химический факультет,

МГУ им. М.В. Ломоносова

Россия, г. Москва

Сергеев Владимир Глебович

д.х.н., профессор,

заведующий кафедрой,

Химический факультет,

МГУ им. М.В. Ломоносова

Россия, г. Москва

**Автор-корреспондент (участник):*

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

Alexander Babkin*

PhD, Senior Researcher,

Faculty of Chemistry,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Artem Asharchuk

PhD Student,

Faculty of Chemistry,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Vladimir Sergeyev

DSc(Chem.), Professor,

Head of Department,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

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

АННОТАЦИЯ

Проведены комплексные исследования возможности применения различных типов углеродных нанотрубок в качестве проводящих добавок в катодные материалы литий-ионных аккумуляторов. Рассмотрены возможные методы введения и диспергирования проводящих добавок в составе катодной дисперсии. Установлены зависимости между типом и содержанием трубок, методами введения и диспергирования, и электрохимическими характеристиками получаемых катодных материалов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; электропроводность; литий-ионный аккумулятор; катодный материал; свободностоящие электроды.

Одним из основных компонентов литий-ионного аккумулятора (ЛИА) является катодный материал, на его долю приходится более 40 % от общего веса устройства [1]. Именно поэтому катодные материалы во многом определяют конечные характеристики возобновляемых источников энергии.

Доля электрохимически неактивных компонентов в составе аккумулятора

может достигать 15-20%, что значительно снижает его удельную энергоёмкость. Именно поэтому вопросы оптимизации состава катодного материала с точки зрения снижения доли электрохимически неактивных компонентов (в частности, в катодных материалах) является актуальной задачей.

Среди коммерчески применяемых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов особое место занимает феррофосфат лития – LiFePO_4 (LFP). Его кристаллическая структура позволяет обеспечить высокую термическую стабильность и малое объёмное расширение в процессе циклирования, а сравнительно низкий окислительно/восстановительный потенциал $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ – высокую стабильность электрохимических характеристик катодов на основе LFP. Именно поэтому значительное количество коммерчески реализуемого автомобильного транспорта в настоящее время использует ЛИА с LFP в составе [2].

Однако LFP имеет ряд значительных недостатков, основными из которых являются: низкий коэффициент диффузии ионов лития ($\sim 10^{-14}$ см²/с), низкая электропроводность ($\sim 10^{-9}$ См/см) и низкая энергоёмкость ($\sim 150\text{-}180$ Вт·ч/кг). Обозначенные проблемы могут быть в большей степени нивелированы с использованием различных методов: уменьшение размера частиц для снижения длины диффузионного пути, формирование углеродного покрытия на поверхности частиц активного материала для роста электропроводности, допирование кристаллической структуры различными ионами для повышения потенциала заряда/разряда.

Использование углеродных нанотрубок в качестве электропроводящих добавок является перспективным направлением для снижения доли электрохимически неактивных компонентов и повышения электропроводности катодного материала. Известно, что использование электропроводящих добавок позволяет повысить электропроводность на 2-4 порядка величины [3]. В настоящей работе исследованы возможности применения различных типов (одно-, дву-, многостенных) углеродных нанотрубок в качестве проводящей добавки в катоды ЛИА.

Рассмотрена возможность инкапсулирования углеродных нанотрубок в структуру сферических частиц LFP. Установлена возможность принципиального увеличения разрядной емкости катодных материалов в среднем на 20%.

С использованием технологии вакуумной фильтрации разработана методика получения свободностоящих электродов на основе LFP с высокой удельной загрузкой активного материала (~ 25 мг/см²). Исследованы электрохимические характеристики полученных образцов.

Список литературы

1. Mg–Ti co-doping behavior of porous LiFePO₄ microspheres for high-rate lithium-ion batteries / J. Tu, K. Wu, H. Tang, H. Zhou, S. Jiao // Journal of Materials Chemistry A, 2017, Vol. 5, no. 32, pp. 17021-17028.
2. Sustainable LiFePO₄ and LiMnxFe_{1-x}PO₄ (x=0.1–1) cathode materials for lithium-ion batteries: A systematic review from mine to chassis / N. Atiyeh, A. Kumar M.R., X. Li, S. Deng, K. Zaghib // Materials Science and Engineering: R: Reports, 2024, Vol. 159, 100797.
3. Engendering high energy density LiFePO₄ electrodes with morphological and compositional tuning / A. V. Kubarkov, A. V. Babkin, O. A. Drozhzhin, K. J. Stevenson et al. // Nanomaterials, 2023, Vol. 13, 1771.

CONDUCTIVE CARBON ADDITIVES FOR LITHIUM-ION BATTERY CATHODE MATERIALS

ABSTRACT

Comprehensive studies have been conducted on the potential use of various types of carbon nanotubes as conductive additives in lithium-ion battery cathode materials. Possible methods for introducing and dispersing these conductive additives within the cathode material have been explored. The relationships between the type, content, and methods of introduction of the nanotubes, as well as their dispersion, have been investigated, and their impact on the electrochemical performance of the resulting cathode materials has been determined.

Keywords: carbon nanotubes; electrical conductivity; lithium-ion battery; cathode material; free-standing electrodes.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Брускин Андрей Сергеевич*

студент,

МГУ им. М.В.Ломоносова,

Россия, г. Москва

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

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: bruskin.andrey@gmail.com

Andrey Bruskin*

Student,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Yana Sultanova

PhD Student,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Zoya Bobyleva

PhD, Researcher,

Research Supervisor,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: bruskin.andrey@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения неграфитизируемого углерода из смеси глюкозы и лактозы. Суть метода заключается в высокотемпературном отжиге с предварительной карбонизацией на воздухе.

Ключевые слова: натрий-ионные аккумуляторы; неграфитизируемый углерод; карамелизация; карбонизация.

В настоящее время активно развиваются системы запасания энергии, наиболее востребованными из которых являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются наиболее перспективной альтернативой ЛИА [1]. Однако, для их успешной коммерциализации необходимы новые электродные материалы, в частности, анодные. Наиболее вероятным кандидатом на роль анодного материала является неграфитизируемый углерод за счет удовлетворительных электрохимических характеристик, простоты синтеза и низкой стоимости прекурсоров.

Для получения материалов из глюкозы и лактозы в одну стадию была выбрана температура карбонизации 1300°C, которая входит в температурный диа-

пазон, который является оптимальным для получения неграфитизируемого углерода с удовлетворительными электрохимическими характеристиками [2]. Материал G_1300 продемонстрировал приемлемые электрохимические характеристики: емкость 212 мАч/г и кулоновская эффективность 82%. В то же время, материал L_1300 показал низкие значения как разрядной емкости, так и кулоновской эффективности, что скорее всего связано с высоким значением удельной площади поверхности.

Для улучшения электрохимических характеристик была проведена предварительная обработка на воздухе при 200 °С с последующим высокотемпературным отжигом. Для материала G_200_1300 удалось достичь емкости 250 мАч/г и кулоновской эффективности на первом цикле 82%. Аналогично, материал L_200_1300 продемонстрировал некоторое улучшение электрохимических характеристик с увеличением емкости до 127 мАч/г.

Все материалы характеризуются высоким значением насыпной плотности утряски в среднем 0,8 г/см³. Однако смешивание предобработанных прекурсоров позволило достигнуть среднего значения плотности утряски — 0,9 г/см³.

Список литературы

1. Research development on sodium-ion batteries / N. Yabuuchi et al. // Chemical reviews, 2014, Vol. 114, no. 23, pp. 11636-11682.
2. Structural analysis of sucrose-derived hard carbon and correlation with the electrochemical properties for lithium, sodium, and potassium insertion / K. Kubota et al. // Chemistry of Materials, 2020, Vol. 32, no. 7, pp. 2961-2977.

PRODUCTION OF HARD CARBON FOR SODIUM-ION BATTERIES

ABSTRACT

A novel technique has been developed to produce non-graphitic carbon from a mixture of glucose and lactose. The key aspect of this method is high-temperature annealing combined with pre-carbonization in air.

Keywords: sodium-ion batteries; hard carbon; caramelization; carbonization.

ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Деянков Данила Андреевич*

аспирант,

НИИ КГЭ МГУ им. М.В.Ломоносова,

Россия, г. Москва

Иванов Антон Сергеевич

к.х.н., с.н.с.,

научный руководитель,

НИИ КГЭ МГУ им. М.В.Ломоносова,

Россия, г. Москва

Архипова Екатерина Анатольевна

к.х.н., с.н.с.,

научный руководитель,

НИИ КГЭ МГУ им. М.В.Ломоносова»,

Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: gingerzealot@gmail.com

Danila Deiankov*

PhD Student,

CGE Laboratory Lomonosov MSU,

Moscow, Russia

Anton Ivanov

PhD, Senior Researcher,

Research Supervisor,

CGE Laboratory Lomonosov MSU,

Moscow, Russia

Ekaterina Arkhipova

PhD, Senior Researcher,

Research Supervisor,

CGE Laboratory Lomonosov MSU,

Moscow, Russia

*Corresponding author (participant):

E-mail: gingerzealot@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Изучены гель-полимерные электролитные системы на основе поливинилового спирта, пропиленгликоля, бис-(трифторметилсульфонил)имида лития LiTFSI и графена для использования в составе суперконденсаторов. Показано, что введение графена приводит к увеличению ионной проводимости и снижению межфазного сопротивления на границе раздела электрод – электролит.

Ключевые слова: суперконденсатор; гель-полимерный электролит; поливиниловый спирт; пропиленгликоль; бис-(трифторметилсульфонил)имид лития; графен.

Суперконденсаторы (СК) представляют собой класс электрохимических устройств, в которых накопление энергии реализуется за счет электростатической адсорбции ионов, формирующей двойной электрический слой, и быстрых фарадеевских процессов, протекающих на поверхности электродных материалов без фазовых превращений. Благодаря высокой удельной мощности, высокой стабильности СК применяют в областях, требующих кратковременного высвобождения и рекуперации больших мощностей, в частности, при запуске дви-

гателей, стабилизации напряжения в бортовых сетях, источниках питания для энергозатратных компонентов оборудования. Традиционные жидкие электролиты обладают рядом фундаментальных ограничений, таких как узкий интервал электрохимической стабильности для водных систем ($\sim 1,23$ В), токсичность, воспламеняемость, риск утечек. В отличие от жидких растворов, гель-полимерные электролиты (ГПЭ) позволяют преодолеть ограничения, связанные с безопасностью электрохимического устройства.

ГПЭ представляют собой гибридные системы, в которых жидкий электролитный компонент заключён в трёхмерной полимерной матрице. Такая структура обеспечивает сочетание высокой ионной проводимости, характерной для жидких электролитов, с механической прочностью твёрдых полимеров [1]. Полимерная матрица, как правило, формируется на основе поливинилового спирта (ПВС), пропиленгликоля (ПГ), поли(винилидинфторид-со-гексафторпропилена) (ПВДФ-ГФП) и др., обладающих достаточным уровнем аморфности для впитывания значительных объёмов растворителя и ионов соли. Жидкая фаза может включать неорганические компоненты, органические карбонаты или ионные жидкости, что позволяет гибко настраивать рабочее напряжение и температуру эксплуатации ГПЭ [1,2]. Механическая устойчивость гель-полимера предотвращает протечки и обеспечивает надёжный контакт с электродами в ходе эксплуатации устройства. Кроме того, способность полимера проникать в пористую структуру углеродных электродов способствует снижению внутреннего сопротивления ячейки за счёт увеличения эффективной площади контакта на границе раздела фаз [3]. Термическая и химическая стабильность ГПЭ также повышены по сравнению с органическими жидкими системами, что расширяет диапазон рабочих температур (от -20 до 80 °С и более) [4].

Настоящая работа направлена на разработку и изучение гель-полимерных электролитных систем, в том числе модифицированных углеродными наноматериалами, для применения в суперконденсаторных ячейках. Введение углеродных наноматериалов, в частности графена, позволит существенно улучшить взаимодействие на границе электрод–электролит, а также повысить ионную проводимость и электрохимическую стабильность системы.

В качестве основы для получения гель-полимерных электролитов использовали ПВС, обладающий высокой плёнкообразующей способностью и хорошей совместимостью с солями лития. В качестве пластификатора выбран ПГ, который обеспечил формирование эластичной плёнки и снизил сопротивление материала. Источником ионов послужила соль бис-(трифторметилсульфонил)имида лития (LiTFSI), которая отличается высокой термической стабильностью и растворимостью в полимерной матрице.

Для проведения исследований приготовлены две серии образцов. В первой серии плёнки состояли из ПВС, ПГ и LiTFSI без введения дополнительных функциональных материалов. Вторая серия образцов содержала в качестве модифицирующей компоненты равномерно распределенные частицы графена. Использование графена обусловлено его высокой проводимостью и развитой удельной поверхностью, что должно способствовать повышению подвижности ионов и улучшению межфазного взаимодействия на границе электрод-электролит.

Приготовление пленок осуществлялось методом литья. Исходные компоненты растворялись в дистиллированной воде при нагревании с последующим добавлением ПГ и LiTFSI до получения однородной смеси. С целью достижения равномерного распределения частиц графена раствор для второй серии образцов подвергали ультразвуковой обработке. Полученные растворы выливали в чашки Петри и помещали в сушильный шкаф.

Структурные и морфологические свойства пленок исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. Инфракрасная спектроскопия Фурье позволила выявить характерные колебательные моды полимерных цепей и подтвердить наличие взаимодействия между функциональными группами полимера, LiTFSI и углеродных наночастиц. Электрохимические свойства изучены методами импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряд-разряда в условиях симметричных СК ячеек.

Полученные результаты открывают возможности для дальнейшей оптимизации состава электролитов, в частности, путем комбинации различных добавок

и варьирования их концентрации, что может привести к созданию новых поколений гибридных систем накопления и хранения энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-19-00263).

Список литературы

1. Polymer electrolytes for supercapacitors / E. Guzmán // *Polymers*, 2024, Vol. 16, no. 22, 3164.
2. Recent advancements in gel polymer electrolytes for flexible energy storage applications / T. K. L. Nguyen, T. N. Pham-Truong // *Polymers (Basel)*, 2024, Vol. 16, no. 17, 2506.
3. Gel polymer electrolytes for supercapacitor applications / K. K. Purushothaman, B. Saravanakumar, S. Vadivel, N. Krishna Chandar, M. I. Ahamed // *Supercapacitor Technology*, 2019, Vol. 61, pp. 31-44.
4. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review / B. Pal // *Nanoscale Adv*, 2019. Vol. 1, no. 10, pp. 3807-3835.

GEL-POLYMER ELECTROLYTE SYSTEMS FOR SUPERCAPACITORS BASED ON CARBON NANOMATERIALS

ABSTRACT

Gel-polymer electrolyte systems based on polyvinyl alcohol, propylene glycol, lithium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiTFSI) and graphene for supercapacitors were studied. It was shown that the introduction of graphene leads to an increase in ionic conductivity and a decrease in interfacial resistance at the electrode-electrolyte interface.

Keywords: supercapacitor; gel-polymer electrolyte; polyvinyl alcohol; propylene glycol; lithium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide; graphene.

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (+3) НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ГРАФИТИЗАЦИЮ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Корневский Алексей Сергеевич**

студент,

Химический факультет,

МГУ,

Россия, г. Москва

**Автор-корреспондент (участник):*

E-mail: koral180305@gmail.com

*Alexei Korenevskii**

Student,

Department of Chemistry,

MSU,

Moscow, Russia

**Corresponding (participant) author:*

E-mail: koral180305@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Показано, что соли железа (+3) оказывают значительное влияние на электрохимические характеристики материалов, получаемых из допированной ими микрокристаллической целлюлозы. Характер влияния зависит от концентрации железа при допировании: при добавлении существенных количеств железа материалы сильно деградируют с электрохимической точки зрения за счет высокой степени графитизации; однако при использовании низких концентрации удалось достичь показателей, превышающих аналогичные у недопированного материала.

Ключевые слова: натрий-ионный аккумулятор; неграфитизируемый углерод; каталитическая графитизация

Технология натрий-ионных аккумуляторов (НИА) является важной альтернативой повсеместно используемым литий-ионным аналогам. Необходимость использования НИА обусловлена наличием областей, нуждающихся в менее мощной, но более дешевой системе аккумулирования энергии.

В связи с этим активно изучаются материалы для натрий-ионных аккумуляторов. Выбор анодных материалов относительно ограничен, наиболее интересными с практической точки зрения являются углеродные материалы, среди которых самым востребованным является неграфитизируемый углерод, за счет микроструктурных особенностей которого достигаются хорошие электрохимические характеристики [1].

Наиболее перспективным источником неграфитизируемого углерода является биомасса в силу распространенности и дешевизны, однако материалы на ее основе существенно уступают в электрохимических характеристиках аналогичным материалам из других источников. Это связывают с вариабельностью ее состава и наличием неорганических примесей. Важной особенностью является возможность низкотемпературной каталитической графитизации углеродных материалов под действием некоторых d-металлов. Каталитическая графитизация под действием солей железа (+3) была описана в литературе [2], кроме того, железо является наиболее распространённым микроэлементом в растительной биомассе. Совокупность этих факторов привела нас к использованию в работе солей именно этого элемента

Таким образом, целью настоящей работы стало исследование влияния каталитической графитизации с использованием железа на микроструктуру и электрохимические свойства неграфитизируемого углерода, получаемого из биомассы.

В ходе работы были получены образцы неграфитизируемого углерода при пиролизе микрокристаллической целлюлозы, допированной хлоридом железа (FeCl_3) или оксалатом железа ($\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) с разными концентрациями (от $5 \cdot 10^{-5}$ до 1,5 мас. %). Материалы были охарактеризованы с точки зрения микроструктуры и электрохимических свойств.

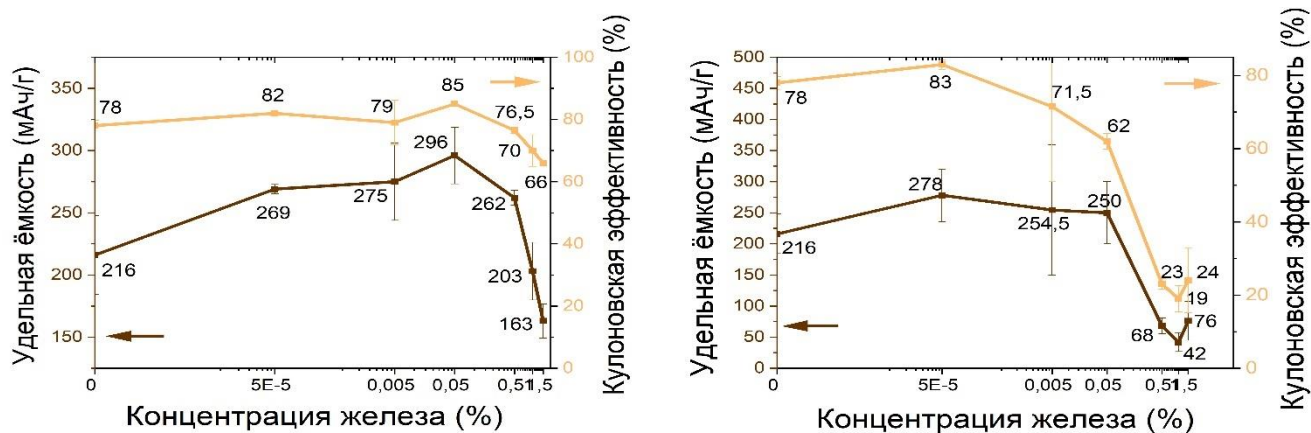


Рис.1. Зависимость удельной емкости и кулоновской эффективности от концентрации при допировании для хлорида и оксалата железа соответственно.

В результате работы был выявлен ряд закономерностей: электрохимические характеристики образцов монотонно ухудшались с увеличением доли железа в допируемом материале, причем в случае оксалата характеристики существенно сильнее (рис.1), что связано с более интенсивным разложением оксалата и, соответственно, активацией поверхности при синтезе.

Было показано, что добавление небольших концентраций железа несколько улучшают удельную емкость и кулоновскую эффективность материала. В дальнейшей работе планируется исследовать влияние других неорганических примесей, содержащихся в биомассе, чтобы полностью охарактеризовать их влияние на электрохимические свойства получаемых материалов.

Также был подтвержден факт каталитической графитизации материала под действием солей железа. С помощью КР спектроскопии было установлено, что доля графитизации увеличивается с увеличением концентрации железа при допировании (рис.2).

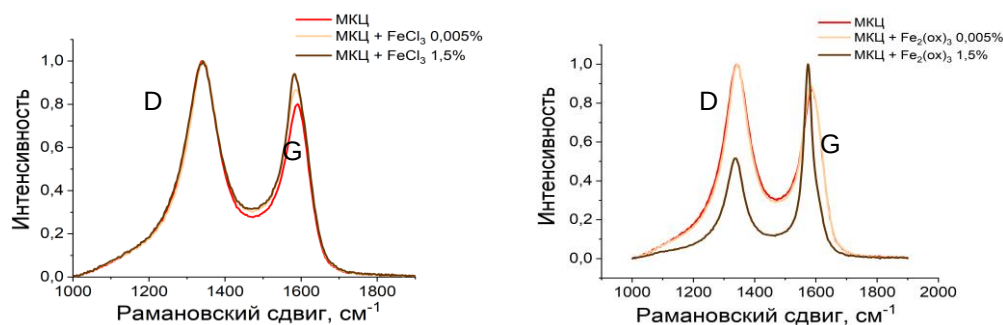


Рис.2. Спектры КР, подтверждающие увеличение доли графитизации (рост пика G).

С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) было установлено, что морфология частиц при допировании оксалатом и хлоридом железа различается (рис.3). Различие было объяснено более существенным газообразованием при пиролизе оксалата железа (+3), в связи с чем частицы материала оказались более мелкими.

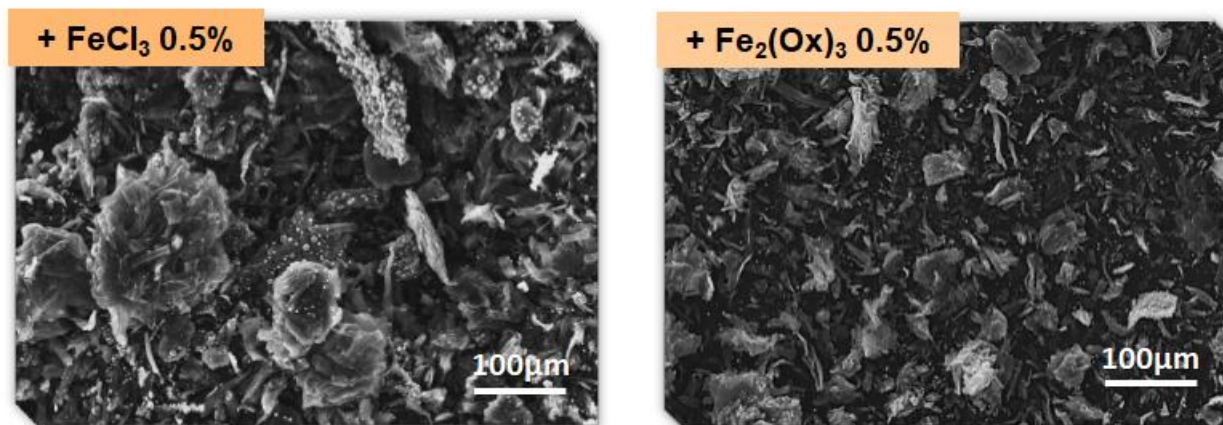


Рис.3. Микрофотографии РЭМ частиц неграфитизируемого углерода, полученного из допированной микрокристаллической целлюлозы.

Кроме того, с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) было показано, что при пиролизе образуется металлическое железо, оседающее на частицах неграфитизируемого углерода в виде сферических образований (рис.4).

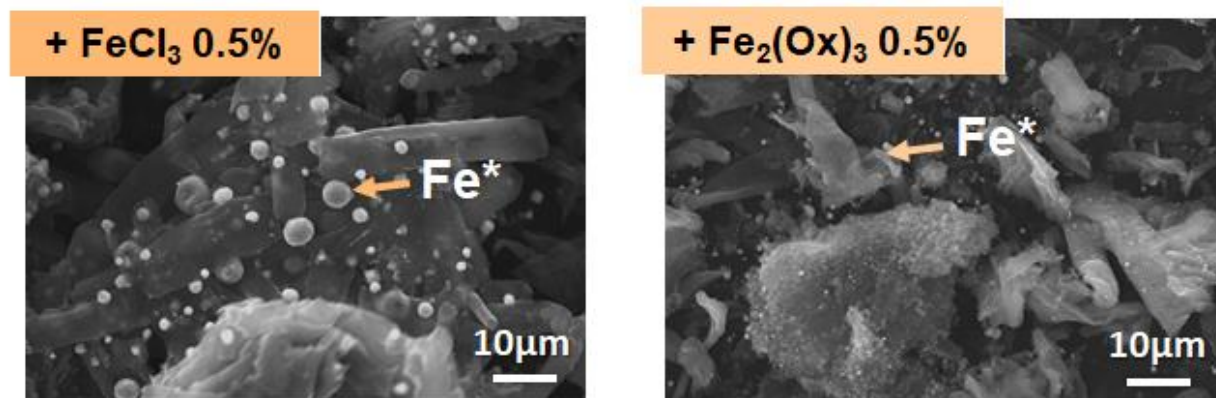


Рис.4. Микрофотографии РЭМ с использованием EDX частиц железа на частицах неграфитизируемого углерода, полученного из допированной микрокристаллической целлюлозы.

Список литературы

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 et al. // Adv. Energy Mater., 2018, Vol. 8, 1703268.

2. Structural evolution in iron-catalyzed graphitization of hard carbons / A. Gomez-Martin, Z. Schnepp, J. Ramirez-Rico // Chemistry of Materials, 2021, Vol. 33, no. 9, pp. 3087-3097.

STUDY OF IRON SALTS (+3) ON CATALYTIC GRAPHITIZATION OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE

ABSTRACT

It has been shown that iron (+3) salts have a significant effect on the electrochemical characteristics of materials obtained from microcrystalline cellulose doped with them. The nature of the effect depends on the concentration of iron during doping: when significant amounts of iron are added, materials are strongly degraded from an electrochemical point of view due to a high degree of graphitization; however, when using low concentrations, it was possible to achieve indicators exceeding those of the undoped material.

Keywords: sodium-ion battery; hard carbon; catalytic graphitization.

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА МЕХАНИЗМ НАКОПЛЕНИЯ ЗАРЯДА УГЛЕРОДНЫХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Лакиенко Григорий Павлович*

аспирант,

Центр энергетических наук и технологий,
Сколковский институт науки и технологий,
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

чл.-корр. РАН,

д.х.н., профессор,
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва
Сколковский институт науки и технологий
Россия, г. Москва

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

Grigorii Lakienko *

PhD Student,

Center of Energy Science and Technology,
The Skolkovo Institute of Science
and Technology
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

Corresponding Member of the Russian
Academy of Sciences,
DSc(Chem.), Full Professor,
Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia

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

АННОТАЦИЯ

Были синтезированы и исследованы образцы неграфитизируемого и графитизируемого углеродов, которые демонстрируют хорошие показатели при циклировании. Также было показано, что они обладают разным электрохимическим поведением.

Ключевые слова: неграфитизируемый углерод; натрий-ионные аккумуляторы; анодные материалы.

Потребность в системах накопления энергии растет с каждым годом, и в роли таких систем могут использоваться натрий-ионные аккумуляторы (НИА).

Графит, который применяют как анодный материал в литий-ионных аккумуляторах, не подходит для использования в НИА в связи с небольшой удельной емкостью.

В качестве альтернативы можно рассмотреть более разупорядоченные углеродные материалы с преимущественно sp^2 -гибридизацией, такие как неграфитизируемый углерод (hard carbon) или графитизируемый углерод (soft carbon). Однако остается неясной взаимосвязь между микроструктурными характеристиками такими как микропористость, и дефектность и механизмом накопления заряда. Данная работа направлена на изучение влияния микроструктурных особенностей на механизм накопления заряда в углеродных анодных материалах.

В работе сравниваются материалы на основе неграфитизируемого углерода, полученного из разных источников (глюкоза, фенолформальдегидная смола) и разными методами (гидротермальная и воздушная предобработка), а также на основе графитизируемого углерода из нефтяного пека и синтетических полимеров. Синтез происходил в один или два этапа. Предобработка материала проводилась в гидротермальном реакторе или на воздухе, после этого образец подвергался высокотемпературному отжигу, в другом случае материал отжигали без предобработки.

Материалы продемонстрировали начальную кулоновскую эффективность до 90%. При этом наблюдается у материалов наблюдается разное электрохимическое поведение, а именно обратимая емкость у неграфитизируемого углерода на основе фенолформальдегидной смолы достигает 400 мАч/г, а у материалов на основе глюкозы 300 мАч/г. По данным рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции газов, спектроскопии комбинационного рассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния значительной разницы, которая позволила бы объяснить наблюдаемые различия не выявлено. Поэтому была исследована эволюция материалов в ходе карбонизации. До 800°C градусов у образцов наблюдается большая открытая пористость, а выше 800°C градусов поры начинают закрываться. При температуре 700°C наблюдается разность в объеме пор

и можно предположить, что эта разница только уже в объеме закрытых пор сохраняется после 1300°C с чем и можно связать разницу в обратимой емкости материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-20052.

THE MICROSTRUCTURAL DESCRIPTORS OF CARBON ANODE MATERIALS FOR SODIUM-ION BATTERIES

ABSTRACT

Samples of hard and soft carbons were synthesized and studied, which demonstrate good performance during cycling. It has also been shown that they have different electrochemical behavior.

Keywords: hard carbon; sodium-ion batteries; anode materials.

УГЛЕРОДНЫЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ НАТРИЙ-ИОННЫХ/НАТРИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ

Перминова Олеся Игоревна

студент,

Факультет наук о материалах,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, Москва

Бобылёва Зоя Владимировна

к.х.н., н.с.,

научный руководитель,

Химический факультет,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, Москва

Лакиенко Григорий Павлович

аспирант,

научный руководитель,

Сколковский институт науки и технологий,

Россия, Москва

Дрозжжин Олег Андреевич

к.х.н., в.н.с., заведующий лабораторией,

Химический факультет,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

г. Москва, Россия

*E-mail: lesya.perminova@list.ru

Olesya Perminova

Student,

Faculty of Materials Science,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Zoya Bobyleva

PhD, Researcher,

Research Supervisor,

Faculty of Chemistry,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Grigorii Lakienko

PhD Student,

Research Supervisor,

The Skolkovo Institute of Science

and Technology,

Moscow, Russia

Oleg Drozhzhin

PhD, Leading Researcher,

Head of the Laboratory,

Faculty of Chemistry,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

*E-mail: lesya.perminova@list.ru

АННОТАЦИЯ

Исследованы электрохимические характеристики (емкость, кулоновская эффективность, циклируемость) неграфитизируемых углеродных материалов в гибридной натрий-ионной/натрий-металлической системе. Установлено влияние типа прекурсора углерода, температуры отжига и величины внешнего давления на поведение ячейки.

Ключевые слова: неграфитизируемый углерод; натрий-ионный аккумулятор; гибридная система.

В настоящее время наблюдается активное развитие технологии натрий-ионных аккумуляторов (НИА), которые рассматриваются в качестве перспективной альтернативы литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Основное преиму-

щество НИА заключается в их значительно более низкой себестоимости, что обусловлено широкой доступностью натрия в природе. В литий-ионных аккумуляторах в качестве материала для анода применяется графит, однако для натрий-ионных аккумуляторов этот материал демонстрирует низкие показатели удельной ёмкости. Альтернативой традиционному графиту может выступать неграфитизируемый углерод, который представляет собой одну из разновидностей аморфного углерода. Его структура состоит из неупорядоченных графеноподобных слоёв, а в местах их соединения находятся закрытые микропоры. Данный материал обладает рядом важных преимуществ, к которым относятся высокая удельная ёмкость (превышающая 250 мАч/г), хорошая кулоновская эффективность, простота синтеза, а также возможность использования для его производства большого количества прекурсоров [1]. Неграфитизируемый углерод также находит применение в гибридных натрий-ионных/натрий-металлических аккумуляторах [1]. В такой системе натрий не только заполняет межслоевое пространство и микропоры, но и осаждается на поверхности материала. Однако разработка данной гибридной технологии сталкивается с проблемой, связанной с преждевременным и неравномерным осаждением металлического натрия в виде натриевых дендритов на поверхности углерода, что негативно сказывается на показателях кулоновской эффективности и приводит к замыканию ячейки [2].

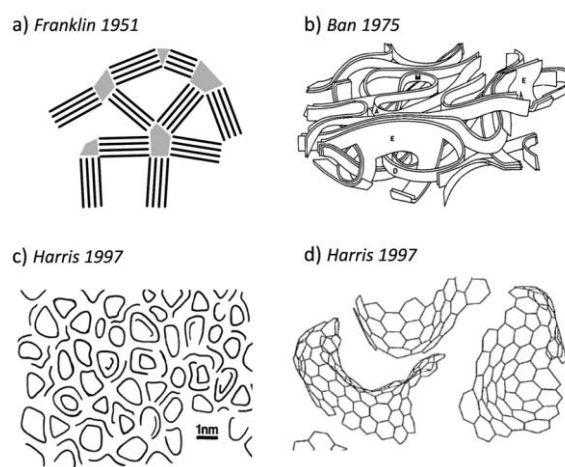


Рис. 1. Различные модели микроструктуры неграфитизируемого углерода.

В настоящей работе исследуются углеродные материалы различной морфологии для определения электрохимических характеристик, таких как емкость, кулоновская эффективность и циклируемость в гибридной системе. Для этого был осуществлен синтез углеродных материалов из прекурсоров (глюкозы, лактозы, лигнина) при трех различных температурах: 900, 1100 и 1300 °С. Экспериментальная часть работы включала изготовление электродов из полученных углеродных материалов, сборку электрохимических ячеек и проведение гальваностатического зарядно-разрядного циклирования в широком диапазоне плотностей тока от 25 до 250 мА/г. Для детального анализа морфологических особенностей синтезированных углеродных материалов и характеристик осаждённого натрия использовался метод растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Были проведены электрохимические исследования с прикладыванием различного давления на электроды внутри ячейки от 130 до 390 КПа (от 25 до 75 кг). В целях предотвращения короткого замыкания в ячейке тестировались слои сепараторов различной толщины, что позволило установить взаимосвязь работы электрохимической ячейки от величины приложенного давления и толщины сепаратора.

В ходе исследования было установлено, что в зависимости от типа углеродного материала, используемого в качестве электрода, и температуры отжига неграфитизируемого углерода гибридная система демонстрирует разное электрохимическое поведение. В частности, неграфитизируемый углерод, полученный из лигнина, продемонстрировал кулоновскую эффективность на первом цикле 83%, а неграфитизируемый углерод из глюкозы показал одно из самых высоких значений согласно литературным данным – 90%.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-23-20052.

Список литературы

1. Hard carbon anode materials for hybrid sodium-ion/metal batteries with high energy density / D. Shpalter, et al. // Journal of Power Sources, 2024, vol. 624, 235547.
2. Design principles for enabling an anode-free sodium all-solid-state battery / G. Deysher, et al. // Nature Energy, 2024, vol. 9. No. 9, pp. 1161-1172.
3. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization / D. Saurel, et al. // Advanced Energy Materials, 2028, vol. 8, 1703268.

CARBON-BASED ANODE MATERIALS FOR HYBRID SODIUM-ION/SODIUM METAL BATTERIES

ABSTRACT

The electrochemical characteristics (capacity, Coulombic efficiency, cycling stability) of hard carbon materials in a hybrid sodium-ion/sodium-metal system were investigated. The influence of the carbon precursor type, annealing temperature, and external pressure magnitude on the cell performance was evaluated.

Keywords: hard carbon; sodium-ion battery; hybrid system.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА КАК АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ЦИКЛИРУЕМОСТЬ В ПОЛНЫХ ЯЧЕЙКАХ

Сафиуллина Алина Рафаэлевна*

студент,

Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова,
Россия, г. Москва

Лакиенко Григорий Павлович

аспирант, научный руководитель,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Бобылёва Зоя Владимировна

к.х.н., научный руководитель,
Россия, г. Москва

Дрожжин Олег Андреевич

к.х.н., заведующий лабораторией,
Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: alls25.11.03@gmail.com

Alina Safiullina*

Student,

M. V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Grigory Lakienko

PhD Student, Research Supervisor,
The Skolkovo Institute of Science
and Technology
Moscow, Russia

Zoya Bobyleva

PhD, Research Supervisor,
Moscow, Russia

Oleg Drozhin

PhD, Head of the Laboratory,
M. V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

* Corresponding (participant) author:

E-mail: alls25.11.03@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Показано, что морфология неграфитизируемого углерода оказывает влияние на емкость и циклируемость полной ячейки. Прямой отжиг целлюлозы – перспективный метод получения неграфитизируемого углерода для анодов Натрий-ионных аккумуляторов. Этот способ технологичнее и масштабируемое гидро-термального синтеза. Сохраняемая морфология материала обеспечивает высокую пористость и улучшенные электрохимические характеристики.

Ключевые слова: натрий-ионные аккумуляторы; электролит; неграфитизируемый углерод; полные ячейки.

Материалы, которые используются в натрий-ионных аккумуляторах в качестве анодов, отличаются разнообразием как по своему химическому составу, так и по типу электрохимических реакций, происходящих во время заряда и разряда аккумулятора. Вместо традиционного графита можно использовать так

называемый «твёрдый» или неграфитизируемый углерод (англ. hard carbon). Этот материал представляет собой разновидность разупорядоченного углерода, в структуре которого имеются изогнутые графеноподобные слои, а между ними – закрытые микропоры. Данный материал обладает рядом уникальных свойств: высокой удельной ёмкостью (более 250 мАч/г), высокой кулоновской эффективностью и простотой синтеза.

Мы выбрали три наиболее распространенных НС, полученных в лаборатории различными методами. Монолитоподобный неграфитизируемый углерод (МП) был получен методом карамелизации глюкозы. При синтезе микросферического неграфитизируемого углерода (МС) применяли метод гидротермальной карбонизации. После стадии предобработки оба образца подвергались пиролизу при температуре 1300 °С. В исследовании нашей лаборатории [1] использовали карамелизацию как стадию предобработки для получения монолитоподобного неграфитизируемого углерода из глюкозы. В другом нашем исследовании [2] использовали тот же прекурсор, но применение гидротермальной карбонизации позволило получить неграфитизируемый углерод микросферической морфологии. Также был синтезирован неграфитизируемый углерод прямым отжигом из целлюлозы. В результате образцы имели схожую микроструктуру и электрохимические свойства, различалась только морфология и размеры частиц. На РЭМ изображениях видна разница в морфологии неграфитизируемого углерода: перемолотый монолитоподобный неграфитизируемый углерод состоит из частиц неопределенной формы размером около 50 мкм (рис. 1а), микросферический неграфитизируемый углерод состоит из сросшихся микросфер диаметром около 1 мкм (рис. 1б), а углерод из целлюлозы имеет схожую структуру с исходным материалом, размером частиц около 10 мкм (рис. 1в).

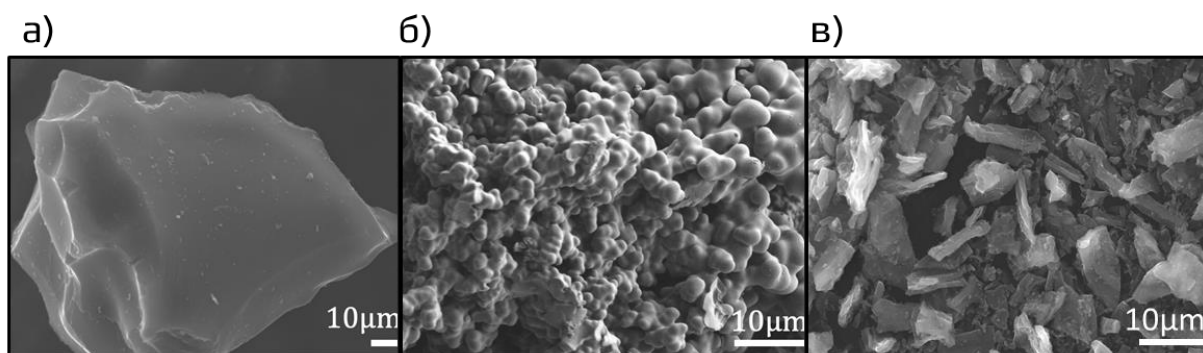


Рис.1. РЭМ изображения неграфитизируемого углерода (а) монолитоподобного, (б) микросферического, (в) из целлюлозы.

В работе [3] было показано, что использование микросферического неграфитизируемого углерода позволяет достичь более высоких значений кулоновской эффективности и обратимой ёмкости, чем при использовании углерода с частицами неопределённой формы, так как первый обладает низкой пористостью, малой площадью поверхности и низким количеством кислородных функциональных групп.

На Рис.2 показаны результаты циклирования для электродов на основе МС и МП для первого цикла при плотностях тока $C/5$.

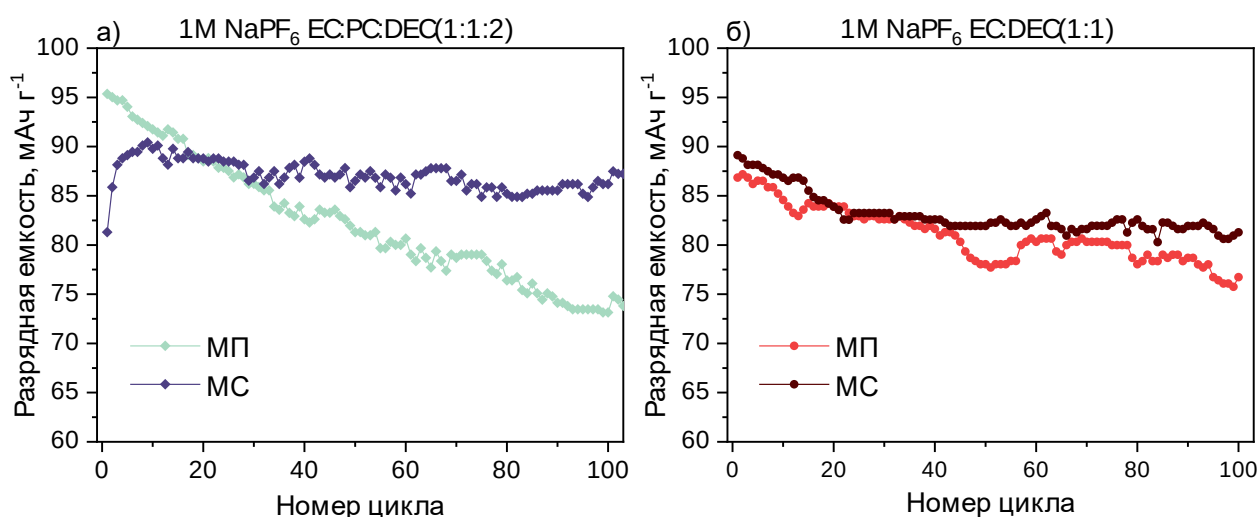


Рис.2. Зависимость разрядной ёмкости от морфологии анодного материала в электролите а) $1\text{M NaPF}_6 \text{ EC:PC:DEC (1:1:2)}$, б) $1\text{M NaPF}_6 \text{ EC:DEC (1:1)}$.

Таким образом, стабильность циклирования в различных электролитах (б – 1М NaPF₆ в ЕС:DEC, а – 1М NaPF₆ в ЕС:PC:DEC) также связана и с морфологией анодного материала.

Результаты проведенных исследований подтверждают, что неграфитизируемый углерод микросферической морфологии является перспективным анодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов, демонстрируя улучшенные электрохимические характеристики в сравнении с другими формами «твердого» углерода.

Однако гидротермальный метод, применяемый к глюкозе, имеет меньший потенциал к масштабированию из-за технологической сложности и энергоёмкости процесса. В то же время, прямой отжиг целлюлозы представляет собой более простую и перспективную с точки зрения промышленного применения технологию, позволяющую получать углеродный материал в больших объёмах с относительно низкими затратами. Морфология углерода, полученного из целлюлозы прямым отжигом, сохраняет характерную структуру исходного сырья – мелкозернистые фрагменты и ошметки целлюлозной матрицы, что оказывает существенное влияние на пористость и площадь поверхности материала. Такая морфология может быть особенно полезна для обеспечения эффективного контакта электродов с электролитом и повышения стабильности работы анода.

Список литературы

1. Caramelization as a key stage for the preparation of monolithic hard carbon with advanced performance in sodium-ion batteries / Z. V. Bobyleva et al. // ACS Appl Energy Mater, 2023, Vol. 6, no. 1, pp. 181-190.
2. Features of the synthesis of functional carbon materials from plant carbohydrates / Z. V. Bobyleva et al. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2022, Vol. 57, no. 6, pp. 871-875.
3. Hard carbon key properties allow for the achievement of high Coulombic efficiency and high volumetric capacity in Na-ion batteries / A. Beda et al. // J Mater Chem A Mater, 2021, Vol. 9, no. 3, pp. 1743-1758.

THE EFFECT OF THE MORPHOLOGY OF NONGRAPHITIZABLE CARBON AS AN ANODE MATERIAL FOR SODIUM-ION BATTERIES ON CYCLING IN FULL CELLS

ABSTRACT

It is shown that the morphology of nongraphitizable carbon affects the capacity and cyclability of a full cell. Direct annealing of cellulose is a promising method for producing nongraphitizable carbon for anodes of Na-ion batteries. This method is more technologically advanced and scalable than hydrothermal synthesis. The preserved morphology of the material ensures high porosity and improved electrochemical characteristics.

Keywords: sodium-ion batteries; electrolyte; nongraphitizable carbon; full cells.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ИЗ ГЛЮКОЗЫ КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Сошников Мирослав Вадимович*

магистрант,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Лакиенко Григорий Павлович

аспирант, научный руководитель,
Центр энергетических наук и технологий,
Сколковский институт науки и технологий,
Россия, г. Москва

Бобылёва Зоя Владимировна

к.х.н., научный руководитель,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

Дрожжин Олег Андреевич

к.х.н., заведующий лабораторией,
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова,
Россия, г. Москва

*Автор-корреспондент (участник):

E-mail: miroslav.soshnikov@yandex.ru

Miroslav Soshnikov*

Master's Student,
M. V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Grigorii Lakienko

PhD Student, Research Supervisor,
Center of Energy Science and Technology,
The Skolkovo Institute of Science
and Technology
Moscow, Russia

Zoya Bobyleva

PhD, Research Supervisor,
M. V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

Oleg Drozhzhin

PhD, Head of laboratory,
M. V. Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: miroslav.soshnikov@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения неграфитизируемого углерода в суб-килограммовых количествах. Суть метода заключается в гидротермальной карбонизации глюкозы. Синтез не требует использования токсичных реагентов и жестких условий проведения реакции.

Ключевые слова: неграфитизируемый углерод; гидротермальный уголь; глюкоза; натрий-ионные аккумуляторы.

Постоянно возрастающая потребность в высокомоощных, более стабильных и дешевых аккумуляторах стимулирует разработку альтернатив литий-ионным аккумуляторам и улучшению свойств электродных материалов. В связи с этим повысилось внимание исследователей к аморфному неграфитизируемому угле-

роду, как к анодному материалу в натрий-ионных аккумуляторах (НИА) с привлекательными электрохимическими характеристиками [1]. Одним из перспективных методов синтеза является гидротермальная предобработка углеводов с последующим высокотемпературным отжигом в инертной атмосфере [2]. Однако влияние условий гидротермального синтеза на финальные характеристики неграфитизируемого углерода до сих пор остается малоизученным. Кроме того, для последующего исследования работоспособности прототипов НИА необходимы хорошо воспроизводимые и масштабируемые методики синтеза выбранных электродных материалов.

Таким образом, целью данной работы является разработка методики синтеза на основе гидротермальной карбонизации для получения неграфитизируемого углерода с улучшенными электрохимическими характеристиками для натрий-ионных аккумуляторов.

Синтез проводился путем гидротермальной карбонизации 2.6 М раствора глюкозы при 200-220 °С в 0.3 и 0.5 л реакторах с различным заполнением и режимом перемешивания. Полученный гидротермальный уголь промывался, сушился и отжигался в атмосфере аргона с выдержкой на 1300 °С в течении часа. Материалы исследовались методами гальваностатического зарядно-разрядного циклирования, РЭМ и с помощью адсорбционных измерений.

Ранее отработанной методикой синтеза в 0.3 л реакторе были получены образцы, демонстрирующие разрядную емкость около 320 мАч/г и кулоновскую эффективность 88% при плотности тока 25 мА/г. Увеличение объема автоклава с 0.3 до 0.5 л с сохранением других параметров синтеза приводит к ухудшению свойств (кулоновская эффективность ниже 88%, низкий выход и плохая воспроизводимость). Скорее всего это связано с градиентом температур вследствие неполного и неоднородного прогрева большего объема реактора. Из-за этого частицы получают субмикронного размера, что подтверждается изображениями РЭМ и большой удельной поверхностью образцов. Повышение температуры до 220 °С и перемешивание раствора в течении синтеза, а также дополнительная сушка гидротермального угля в вакуумном сушильном шкафу

перед отжигом позволили достичь хороших электрохимических характеристик для неграфитизируемого углерода, полученного из глюкозы. При этом изменения скорости перемешивания и степени заполнения реактора не оказывают заметного влияния на свойства и выход конечного материала.

Таким образом, были оптимизированы условия гидротермального синтеза в 0.5 л реакторе. Полученные образцы характеризуются разрядной емкостью около 310 мАч/г и кулоновской эффективностью, достигающей 90% на первом цикле.

Список литературы

1. Hard carbon as anode material for metal-ion batteries / E. Abramova, Z. Bobyleva, O. Drozhzhin, A. Abakumov, E. Antipov // Russian Chemical Reviews, 2024, Vol. 93, no. 2, RCR5100.
2. Low-defect and low-porosity hard carbon with high coulombic efficiency and high capacity for practical sodium ion battery anode / L. Xiao, H. Lu, Y. Fang, M.L. Sushko et al. // Advanced Energy Materials, 2018, Vol. 8, no. 20, 1703238.

SYNTHESIS OF HARD CARBON FROM GLUCOSE AS AN ANODIC MATERIAL FOR SODIUM-ION BATTERIES

ABSTRACT

It was developed the method for producing of hard carbon in sub-kilogram quantities. The essence of method is the pre-processing glucose in an autoclave to produce hydrothermal coal. The synthesis not requires the using of toxic reagents and harsh reaction conditions.

Keywords: hard carbon; hydrochar; glucose; sodium-ion batteries.

НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД НА ОСНОВЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

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,

Россия, г. Москва

Антипов Евгений Викторович,

чл.-корр. РАН,

д.х.н., профессор,

МГУ им. М.В. Ломоносова,

Россия, г. Москва

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, 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

Corresponding Member of the Russian Academy

of Sciences,

DSc(Chem.), Full Professor,

Lomonosov Moscow State University,

Moscow, Russia

Skolkovo Institute of Science and Technology,

Moscow, Russia

*Corresponding (participant) author:

E-mail: yana.sultanova2016@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

Разработана методика получения неграфитизируемого углерода из микрокристаллической целлюлозы. Суть метода заключается в высокотемпературном отжиге с предварительной карбонизацией на воздухе и прессованием в брикеты.

Ключевые слова: неграфитизируемый углерод; твёрдый углерод; натрий-ионные аккумуляторы; биомасса; целлюлоза; микрокристаллическая целлюлоза.

Неграфитизируемый углерод является наиболее перспективным анодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов (НИА) [1]. Материал отличает-

ся высокой удельной ёмкостью и стабильной циклируемостью, простотой синтеза и широким выбором источников. Потенциальным источником материала являются вторичная биомасса, включая побочные продукты производств и биоотходы, использование которых в энергетических целях в настоящее время является перспективным направлением, способствующим развитию экономики замкнутого цикла.

Однако углеродные материалы на основе биомассы демонстрируют неудовлетворительные электрохимические характеристики по сравнению с материалами, полученными из «чистых» источников. Чтобы уменьшить влияние вариативности состава лигноцеллюлозной биомассы на электрохимические свойства неграфитизируемого углерода, исследуется синтез материала из отдельных биополимеров (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина) [2].

Целлюлоза, являясь одним из наиболее распространенных природных биополимеров, представляет большой интерес в качестве источника для промышленного производства неграфитизируемого углерода. Данный материал характеризуется низкой стоимостью и отсутствием неорганических примесей, что позволяет хорошо сбалансировать себестоимость и микроструктурную однородность конечного продукта.

Одностадийный процесс отжига проводился в инертной атмосфере аргона при температуре 1300°C в течение 1 часа. Для обеспечения контроля состава газовой среды использовался геттер в виде порошка циркония. В результате прямой карбонизации был получен материал, продемонстрировавший удельную емкость 318 мАч/г и кулоновскую эффективность на первом цикле 90%.

Для улучшения электрохимических характеристик, таких как удельная емкость и кулоновская эффективность, обычно применяется подход двухстадийного синтеза, где на первом этапе проводится предварительная обработка исходного сырья [3]. Среди предварительно обработанных образцов на основе исходной МКЦ в виде порошка наилучшие характеристики продемонстрировал материал, полученный при температуре предварительной обработки 250 °C: его удельная емкость составила 364 мА·ч/г, а кулоновская эффективность – 86 %.

Среди образцов, полученных из бруска с предварительной обработкой, наиболее высокие характеристики были достигнуты при температуре 275 °C: удельная емкость составила 354 мА·ч/г, а кулоновская эффективность – 82 %.

Однако, несмотря на улучшенные электрохимические характеристики, крайне низкий выход предварительно обработанных материалов делает их менее предпочтительными по сравнению с образцами, полученными методом прямой карбонизации.

Список литературы

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. Hard carbon derived from cellulose as anode for sodium ion batteries: Dependence of electrochemical properties on structure / V. Simone et al. // *Journal of energy chemistry*, 2016, Vol. 25, no. 5, pp. 761-768.
3. Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na-and K-ion batteries / H. Yamamoto et al. // *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, Vol. 6, no. 35, pp. 16844-16848.

HARD CARBON BASED ON MICROCRYSTALLINE CELLULOSE FOR SODIUM-ION BATTERIES

ABSTRACT

A technique for producing non-graphitic carbon from microcrystalline cellulose has been developed. This method involves high-temperature annealing, pre-carbonization in air, and pressing into briquettes.

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

Научное электронное издание

ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ

Материалы VI Международной научно-практической конференции

Компьютерное макетирование И. В. Бураковой, Д. О. Завражина
Обложка, упаковка, тиражирование Т. Ю. Зотовой

ISBN 978-5-8265-2935-5



Подписано к использованию 15.09.2025

Тираж 100 шт. Заказ № 98

Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106/5 пом. 2, к. 14.
Тел. 8(4752) 63-81-08.
E-mail: izdatelstvo@tstu.ru