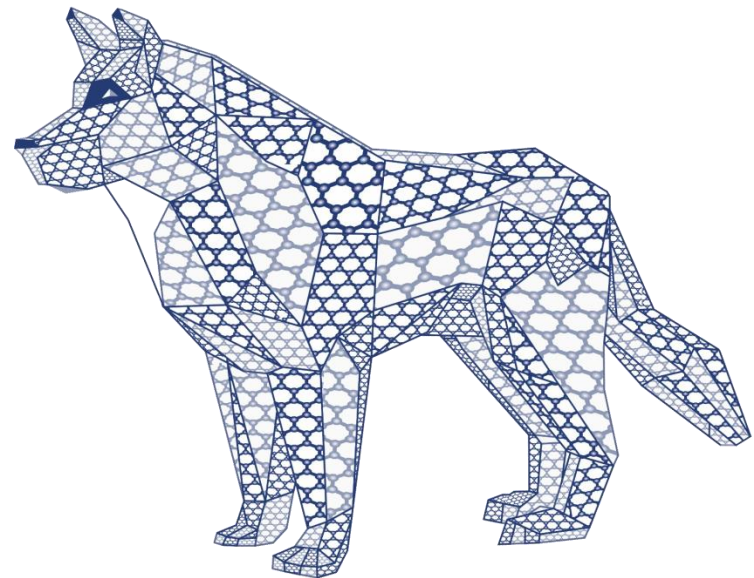
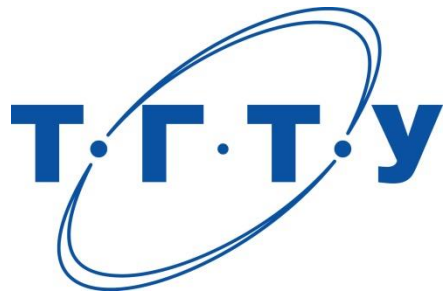


VI Международная научно-практическая  
конференция «Графен и родственные  
структуры: синтез, производство и  
применение»

Школа молодых ученых  
«Углеродные материалы»



# Функционализация и применение углеродных наноматериалов (лекция)

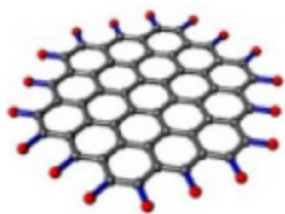


2025

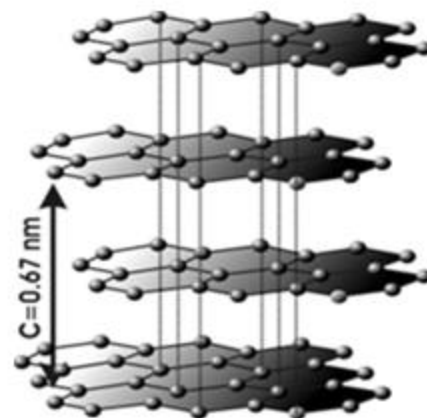
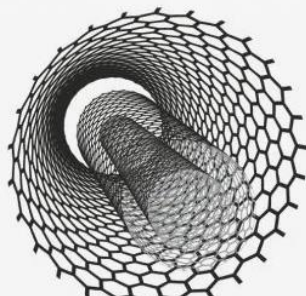
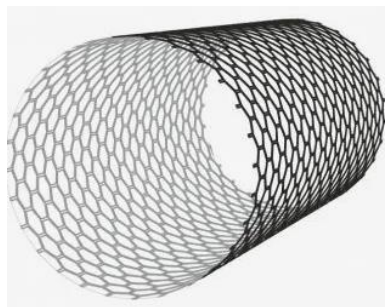
Дьячкова Т.П.

# 1. Многообразие УНС

**0D**

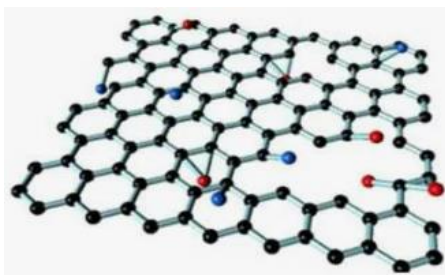
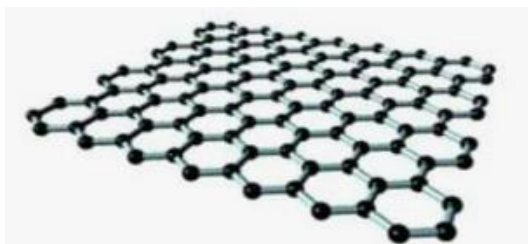


**1D**

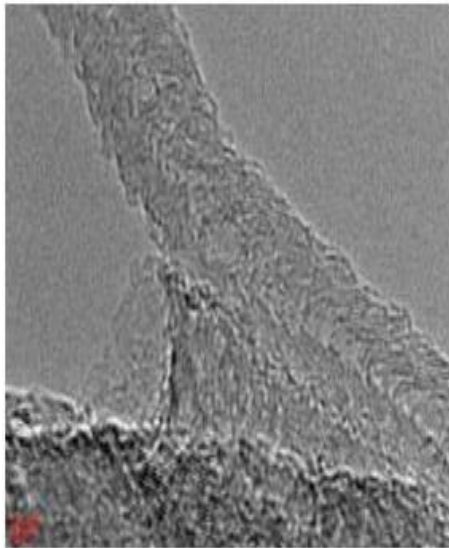


**3D**

**2D**

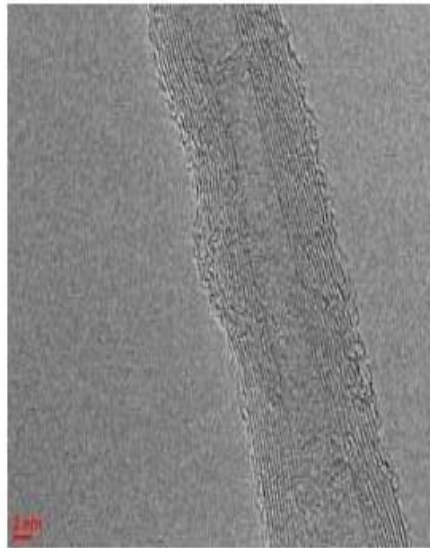


# УНМ, использованные в эксперименте



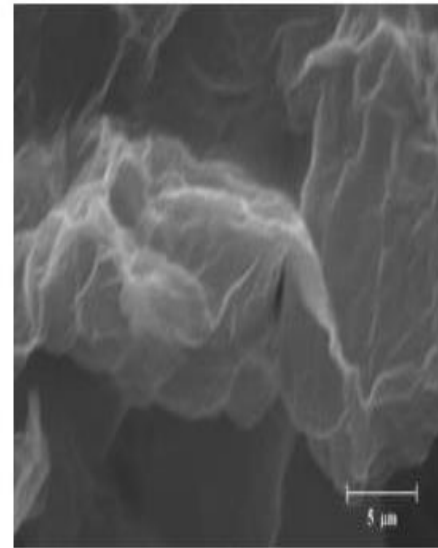
конические  
УНТ

диаметр: 15-30 нм  
длина: >2 мкм

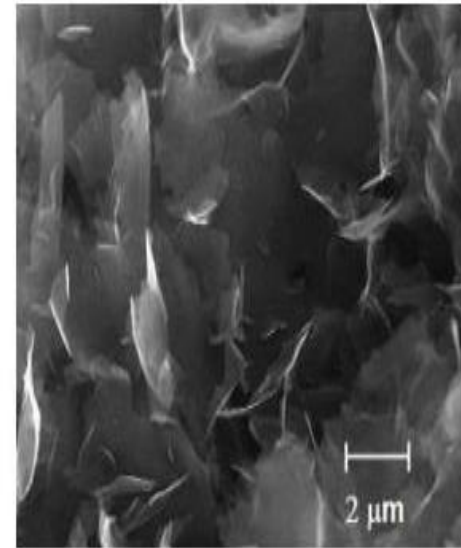


цилиндрические  
УНТ

диаметр: 15-30 нм  
длина: >2 мкм



оксид графена:  
содержание O:  
30 %  
содержание S:  
2 %



ГНП:  
число слоев: 3-5  
размер в плоскости:  
2-10 мкм  
содержание O:  
9%  
содержание S:  
≤0.7%

(изготовлены в ТГТУ,  
имеется опытно-промышленное производство)

## 2. Свойства и перспективы применение

- |  |   |  |
|--|---|--|
| • Высокая механическая прочность и жесткость | → | • Армирование композитов и создание сверхпрочных материалов    |
| • Высокие тепло- и электропроводность        | → | • Электроника, электродные материалы, теплоотводящие материалы |
| • Квантовые и оптические свойства            | → | • Оптика, лазеры, диоды, фотодетекторы                         |
| • Химическая стабильность                    | → | • Материалы для работы в агрессивных средах                    |
| • Развитая поверхность                       | → | • Адсорбенты, катализаторы суперконденсаторы                   |



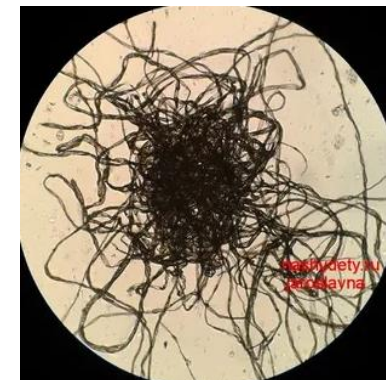
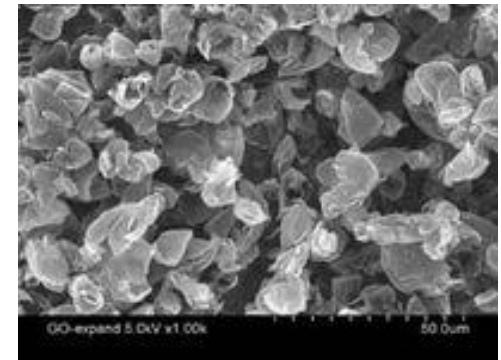
**ожидание**

реальность



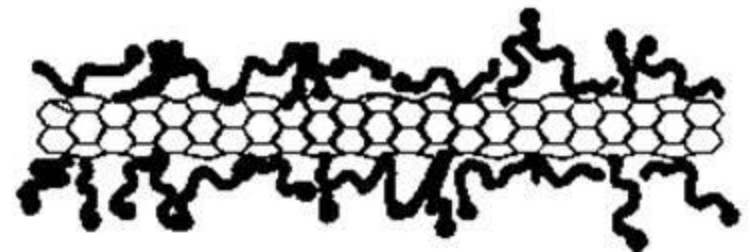
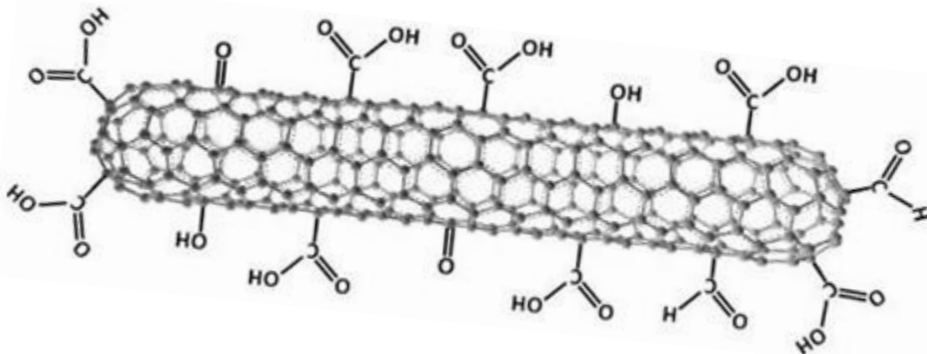
### 3. Проблемы, возникающие при использовании УНС

- Плохое взаимодействие с полимерной матрицей
- Агрегация
- Низкая селективность при использовании в качестве адсорбентов и катализаторов

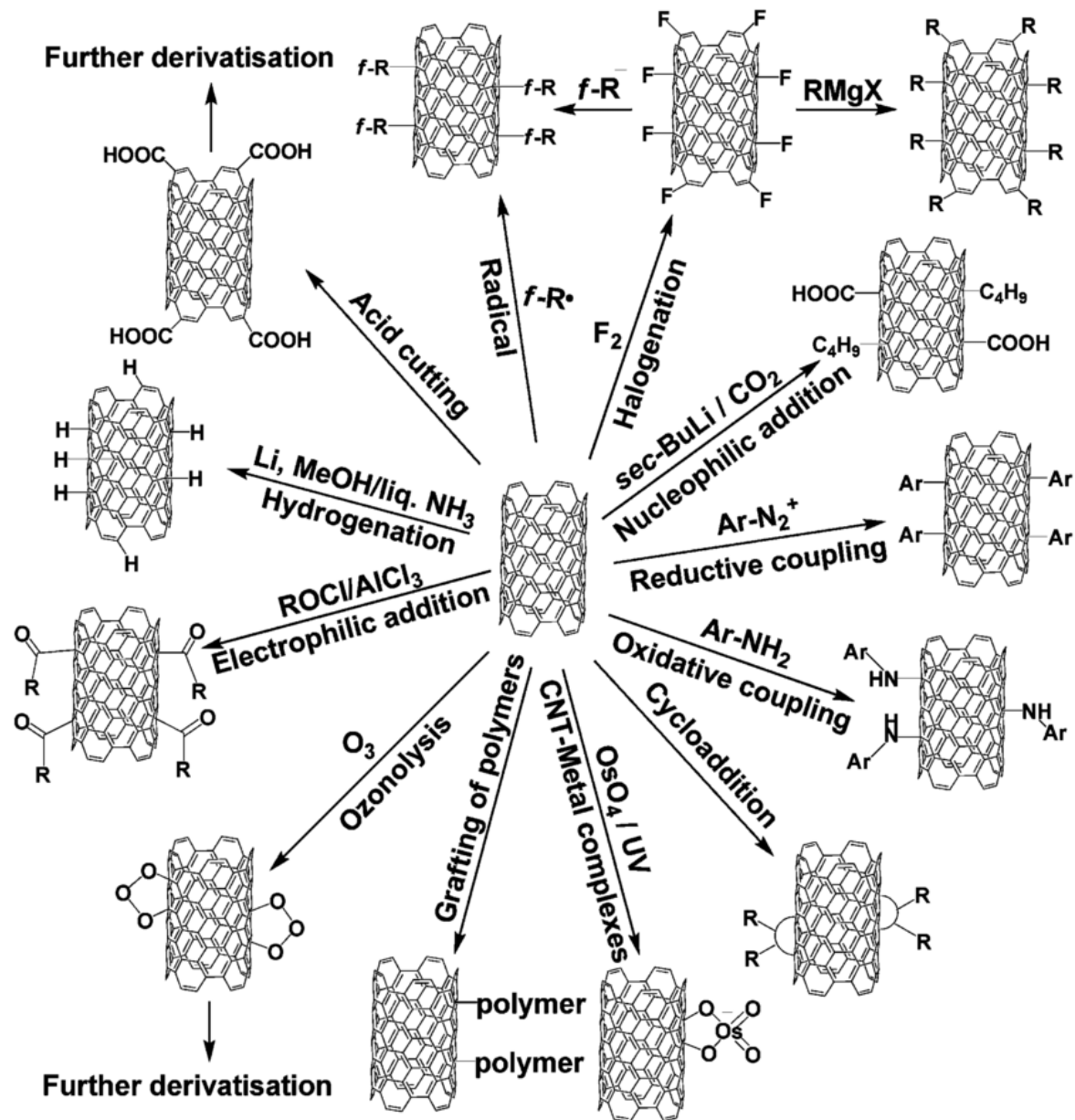




# 4. Стратегии химического преобразования поверхности УНС



# 5. Ковалентная функционализация



# 5.1 Окислительная функционализация

## Жидкофазные способы:

- в перекисно-аммиачной системе;
- перманганатом калия;
- механохимическое персульфатами и гипохлоритами;
- азотной кислотой

## Газофазные способы:

- окисление в парах азотной кислоты, перекиси водорода;
- озонирование

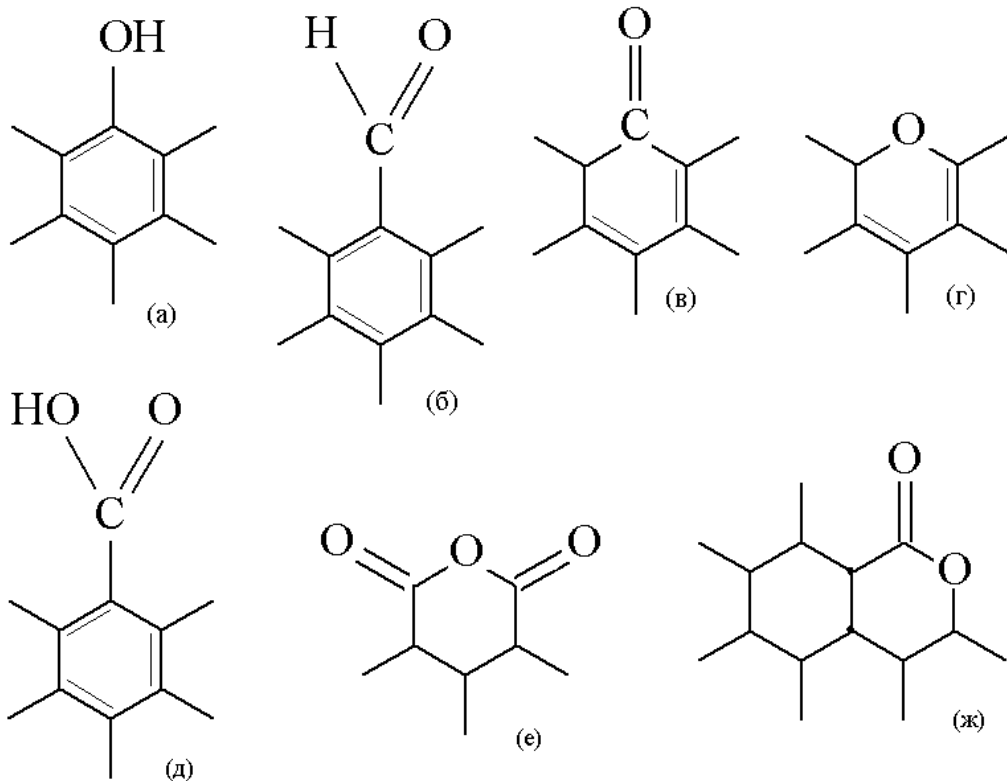
## Способы идентификации функциональных групп:

- ИК-спектроскопия
- РФЭ-спектроскопия
- титриметрия

## Способы оценки структурных изменений:

- спектроскопия КР
- электронная микроскопия
- сорбтометрия





Типы функциональных групп, формирующихся при окислении углеродных наноматериалов:

- а - гидроксильная (фенольная);
- б - альдегидная;
- в – кетонная;
- г – эфирная;
- д – карбоксильная;
- е – ангидридная;
- ж – лактонная

### Проблемы, возникающие при окислении УНМ:

- могут формироваться разные типы ФГ;
- степень функционализации может быть разной;
- иногда существенно растет дефектность графеновых слоев что приводит к ухудшению свойств материала



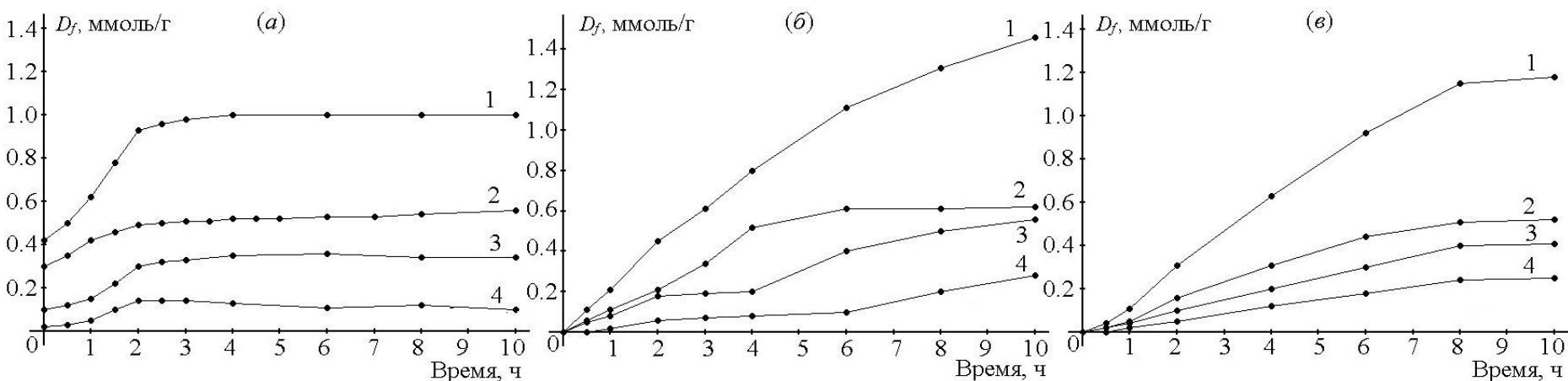
**Примеры:**



# Окисление УНТ азотной кислотой

Массовое содержание кислорода (%) в исходных и окисленных при 100°C концентрированной азотной кислотой (х.ч.) УНТ

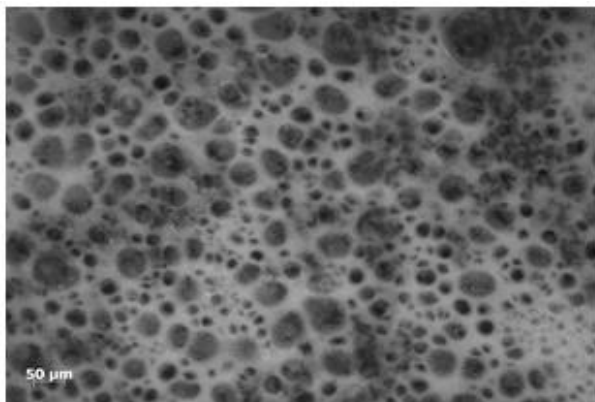
Вид УНТ	Массовая доля кислорода в образцах по данным ЭДА (%) при времени окисления в HNO <sub>3</sub>			
	0	2ч	8ч	10 ч
«Таунит»	5,3	8,2	8,5	-
«Таунит-М»	0	4,2	11,8	14,4
«Таунит-МД»	0	-	6,1	6,6



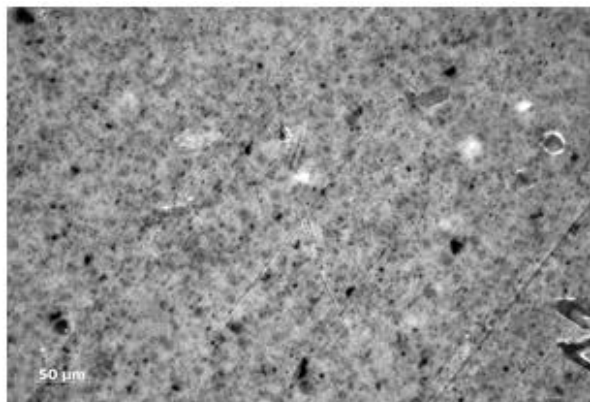
Изменение общего содержания функциональных групп кислотного характера (1) и степени функционализации карбоксильными (2), фенольными (3) и лактонными (4) группами в ходе окисления концентрированной азотной кислотой УНТ «Таунит» (а), «Таунит-М» (б) и «Таунит-МД» (в)

Распределение групп на поверхности УНТ различных типов по количеству:  
**карбоксильные > фенольные > лактонные**

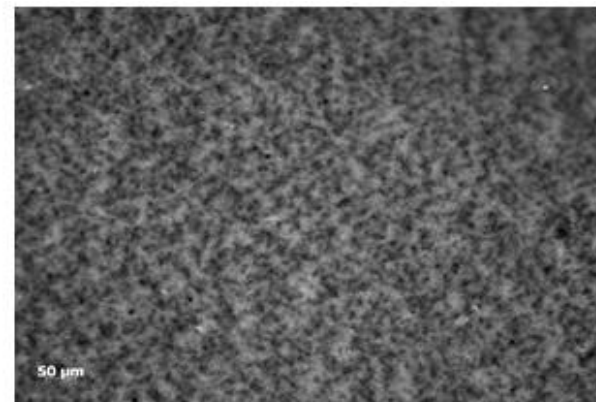
# Окисленные УНТ в полисульфоне



*a*



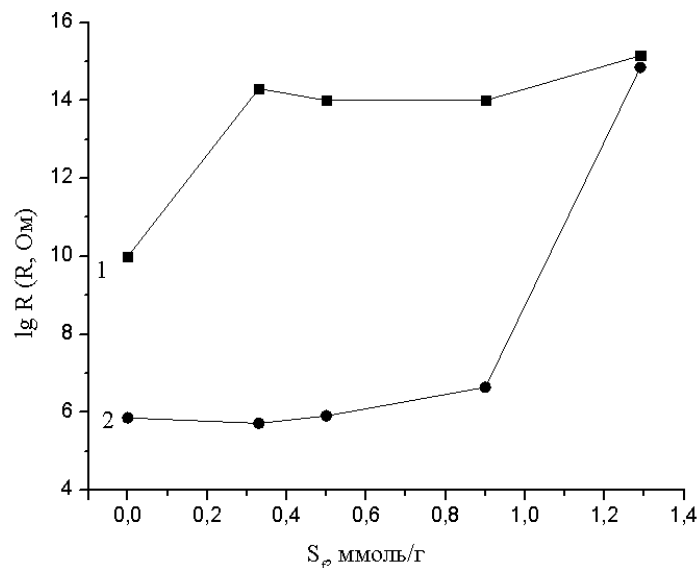
*б*



*в*

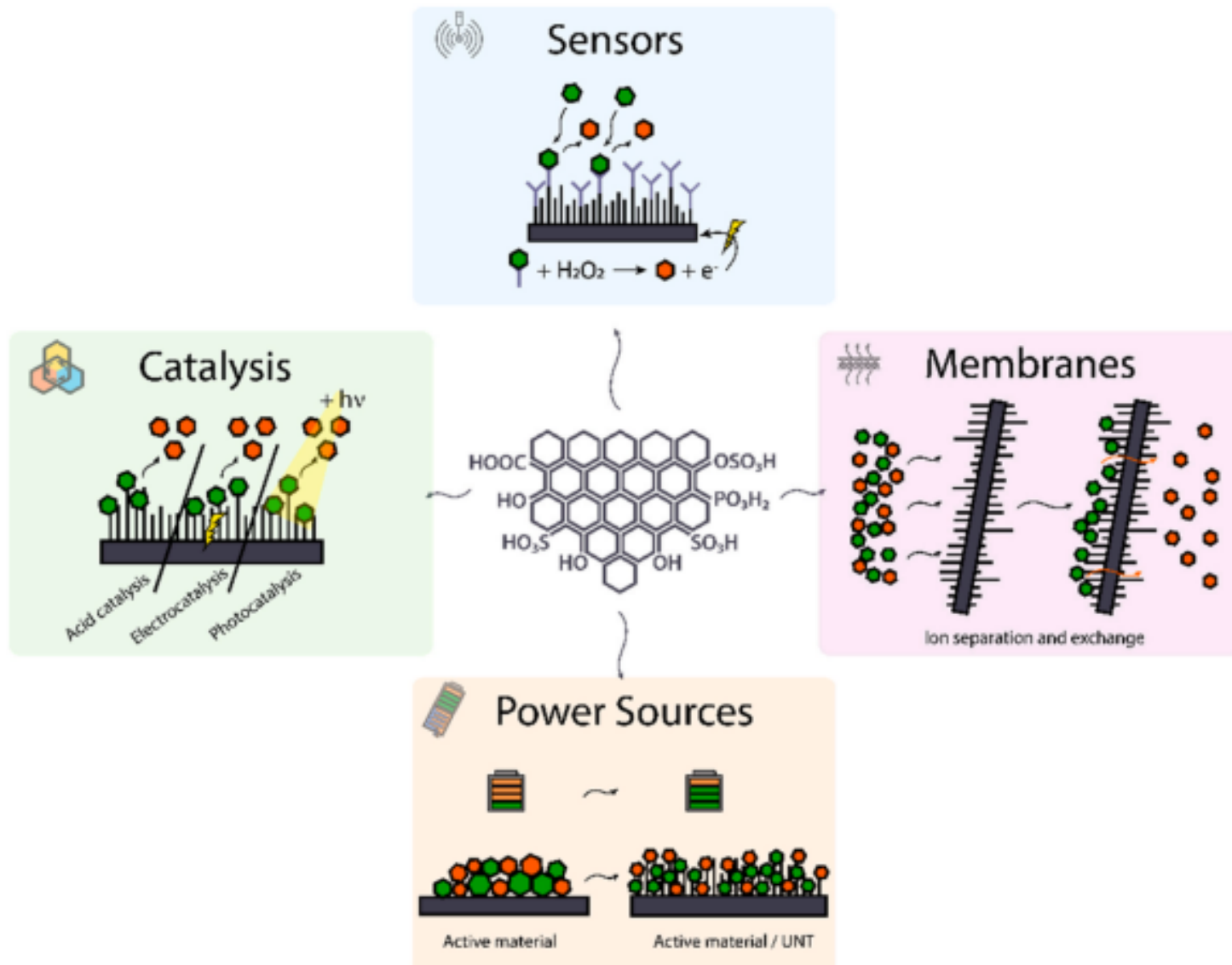
Микрофотографии полисульфоновых пленок (Ultrason 6020 “BASF”): модифицированных исходными (*a*) и окисленными (*б* и *в*) УНТ «Таунит-М» ( $D_f = 0.33$  (*б*) и  $0.90$  (*в*) ммоль/г).

пористость снижается, прочность растет



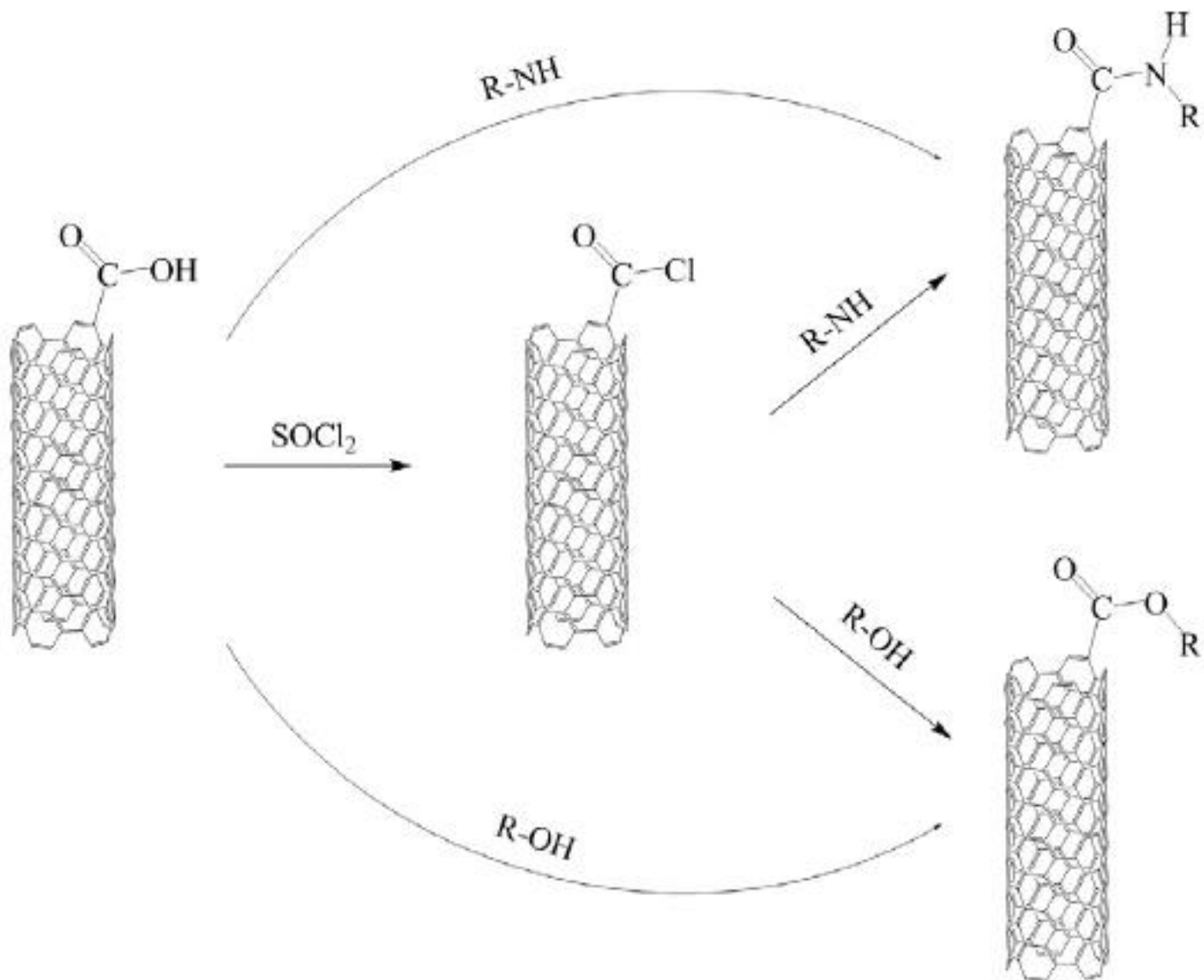
Зависимость электрического сопротивления пленок полисульфона (Ultrason 6020 “BASF”) от степени функционализации УНТ «Таунит-М» карбоксильными группами ( $S_f$ ) (толщина пленок 1 – 20 мкм; 2 – 150 мкм).  
Массовая доля УНТ в композите – 2%.

Изменяя концентрацию УНТ в полимере, а также степень их окисления, можно получать материалы со свойствами от антистатиков до проводников



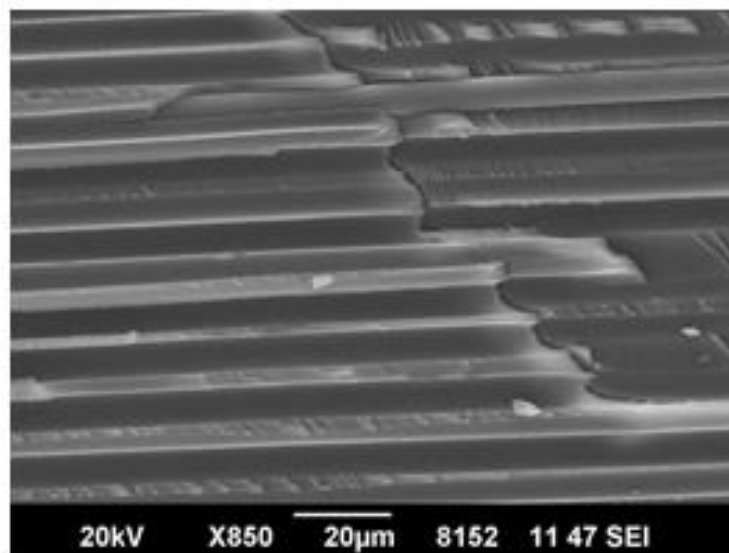
K. Kharisova, D. Lukyanov, P. Korusenko, E. Beletskii et.al. Synthesis, properties and applications of carbon nanomaterials functionalized with anionic groups // Nano-Structures & Nano-Objects, Volume 39, 2024, 101258, (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352507X24001690>)

## 5.2 Вторичные превращения карбоксилированных УНС

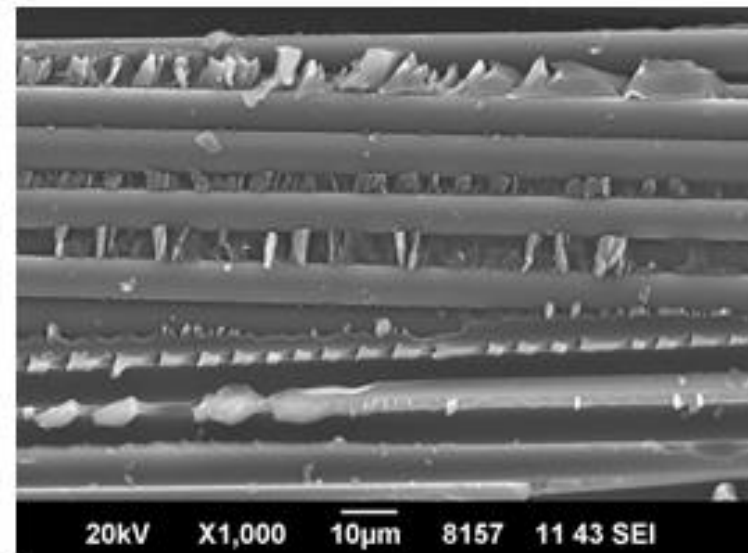


Сравнительная характеристика исходного  
и модифицированного ПКМ

Образец	Энергия удара на 1 мм толщины, Дж	Толщина образца h, мм	Площадь поражения, см <sup>2</sup>	Предел прочности на сжатие МПа		% сохранения прочности
				До удара	После удара	
Исходный полимер	6,67	3,5	8,3	450	165	36
ПКМ (модифицированный амидированными УНТ)	6,67	4,82	4,91	430	220	51



а



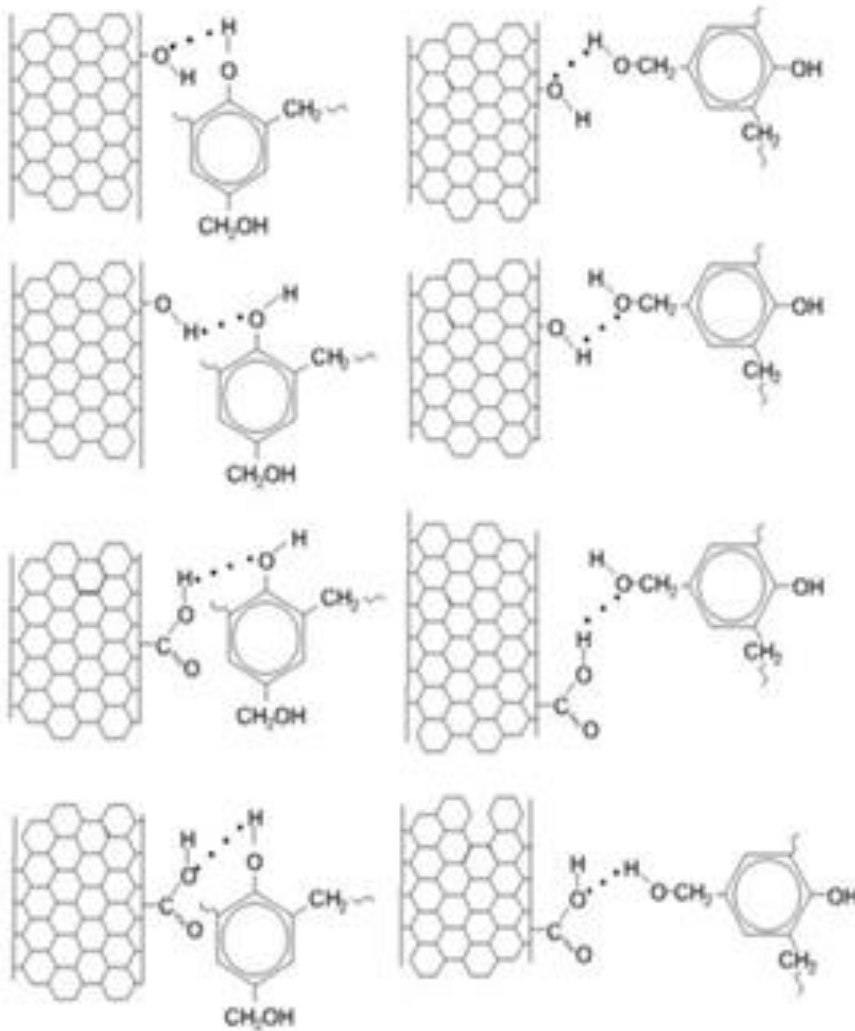
б

Поверхность разрушения в результате ударного воздействия исходного (а) и модифицированного (б) образцов ПКМ

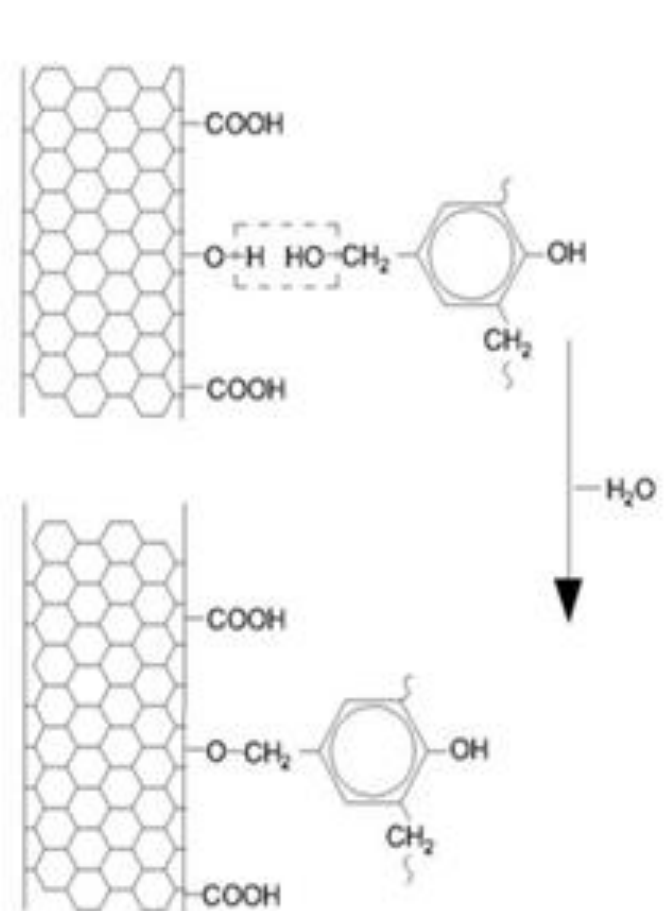


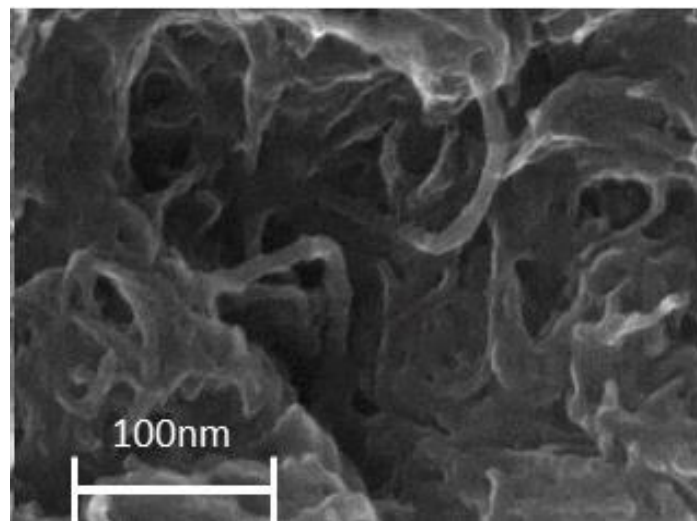
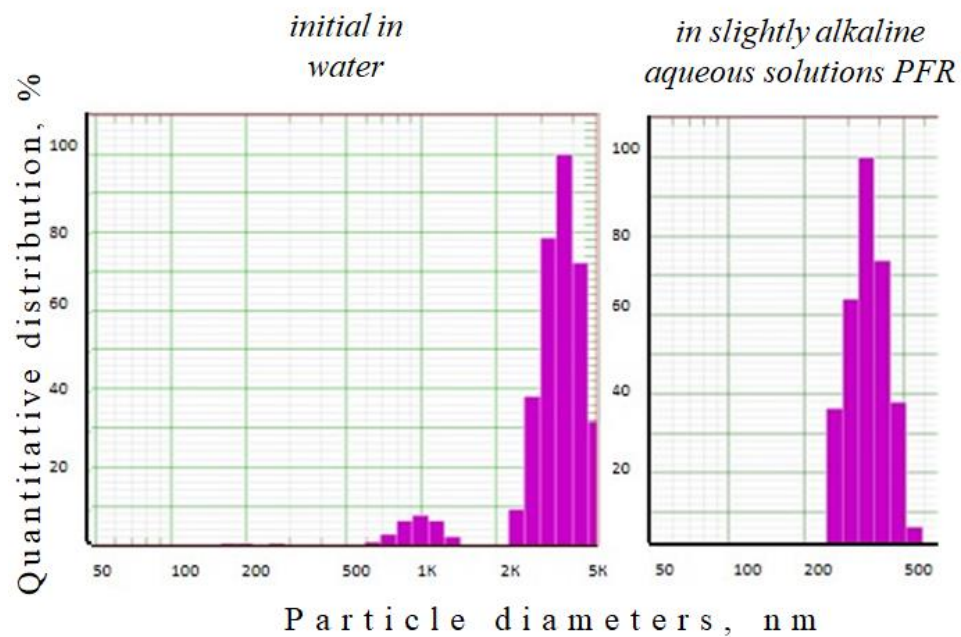
# Взаимодействие окисленных УНТ с ФФС

*hydrogen bond*



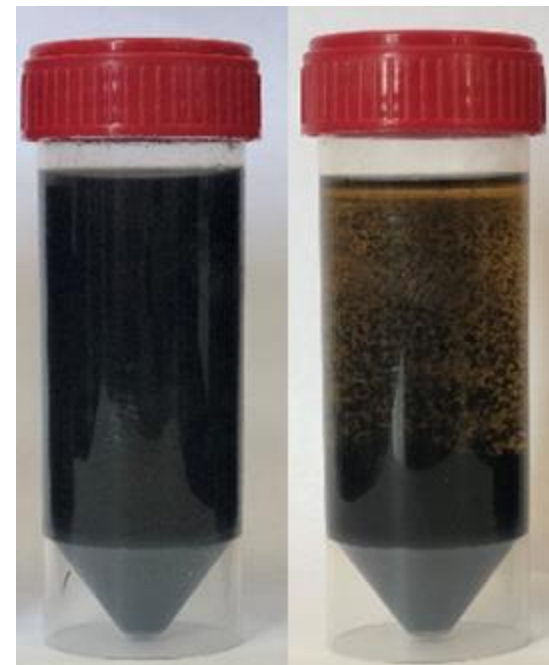
*chemical interaction*





СЭМ-изображение УНМ,  
модифицированных ФФС

Изображение 1%-ных дисперсий  
окисленных УНТ через 3 месяца  
после приготовления

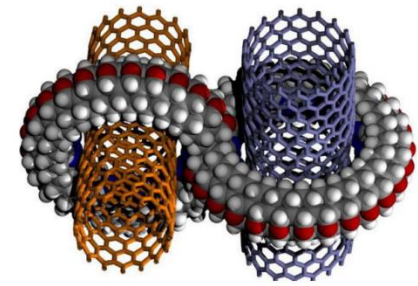


в слабо  
щелочном  
растворе  
ФФС

в воде

№ п.п	Функциональная группа	Материалы, совместимые с функционализированными УНТ
1	-COOH	эпоксидные, карбамидо- формальдегидные, полиэфирные смолы, лакокрасочные материалы (с целью увеличения адгезии к окрашиваемой поверхности)
2	-CO(NH <sub>2</sub> )	эпоксидные, карбамидо- формальдегидные, полиэфирные смолы и другие полярные матрицы
3	-CO(OR)	
4	-NH <sub>2</sub>	
5	-Ar	неполярные полимеры, в частности, полиэтилен и полипропилен
6	-OR	
7	-R	
8	-S	строительные материалы, бетон
9	-F	фторопласт

## 6. Нековалентная функционализация



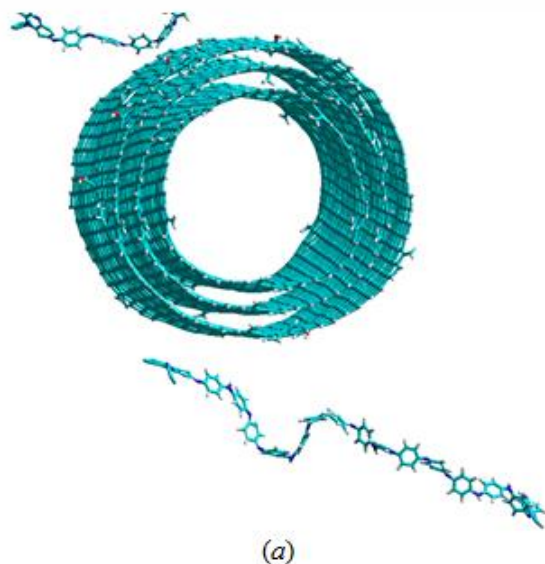
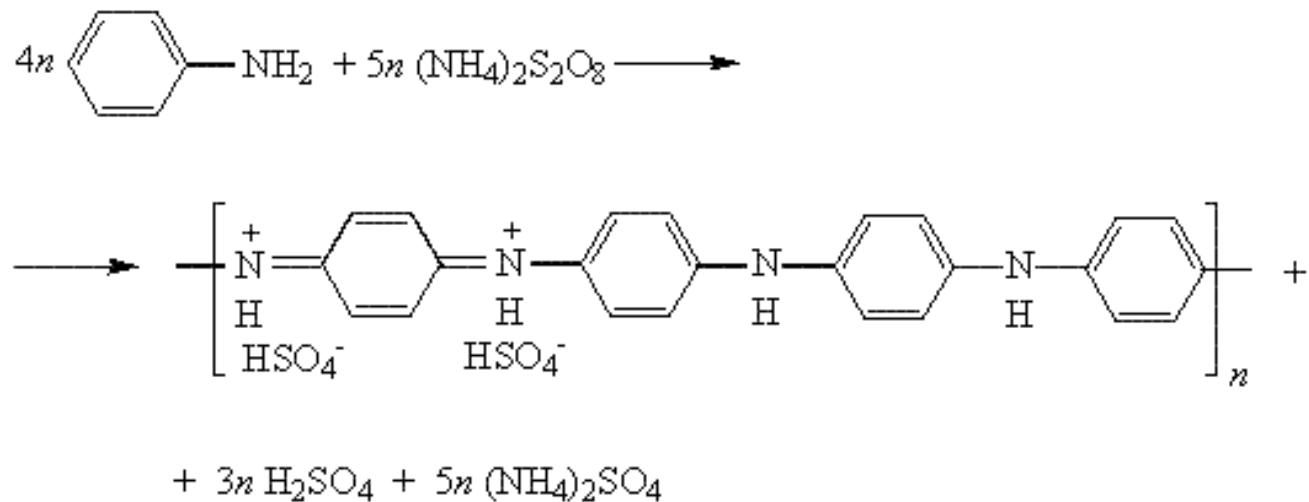
+

- не растет дефектность графеновых слоев, а следовательно не снижается механическая прочность и проводящие свойства углеродного материала

-

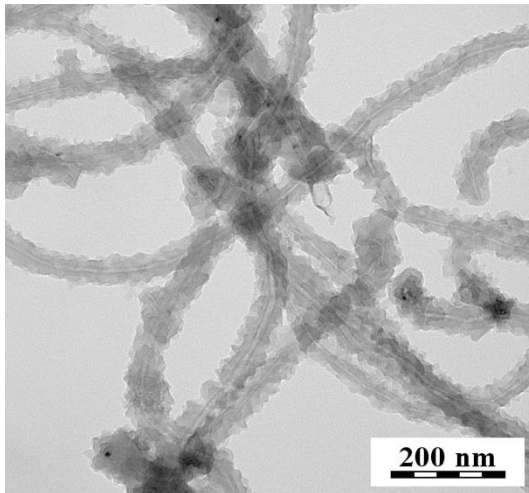
- недостаточно сильная связь с модифицирующим реагентом
- возможность загрязнения полимерной матрицы или композита ПАВом

# 6.1 Модифицирование УНС полианилином



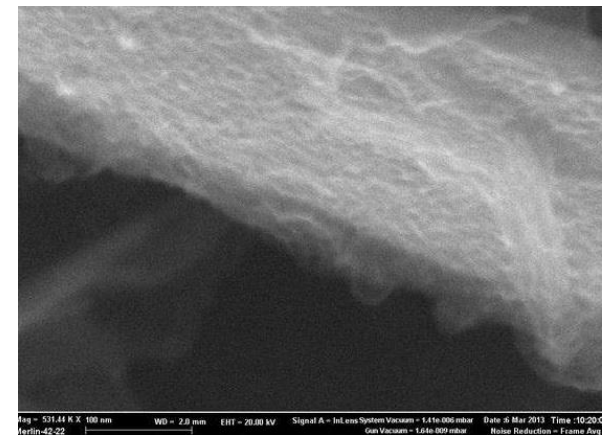
Углеродные нанотрубки,  
модифицированные  
полианилином

Содержание ПАНИ в форме  
протонированного  
эмеральдина - 20-90 масс. %



Графеновые пластинки,  
модифицированные  
полианилином

Содержание ПАНИ в форме  
протонированного  
эмеральдина – до 50 масс. %



**Применение:**

→ электродные материалы суперконденсаторов;  
→ фотокатализаторы;  
→ добавки к полимерным композитам;

→ сорбенты вирусов;  
→ солнечные батареи ;  
→ сенсоры.



## 6.2 Модифицирование высшими жирными кислотами

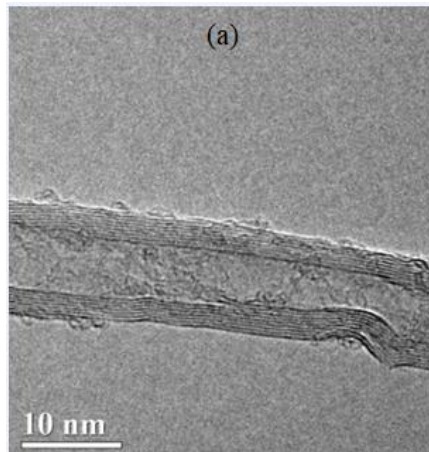
i

В результате газофазной обработки на поверхность УНТ осаждается 10-11 мас.% стеариновой кислоты.

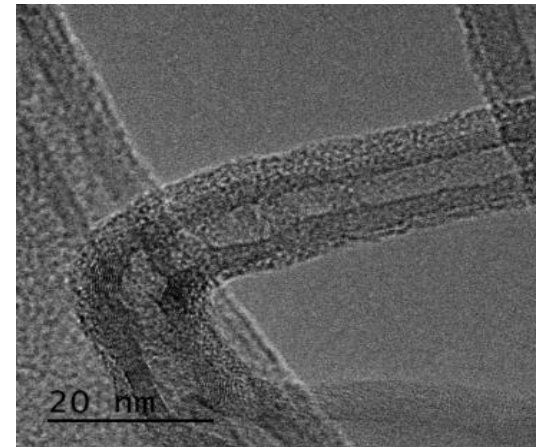


**Отмечаются следующие эффекты:**

- гидрофобизация поверхности композитов;
- повышение прочностных характеристик и износостойкости резины;
- положительное влияние на трибологические характеристики смазочных композитов.

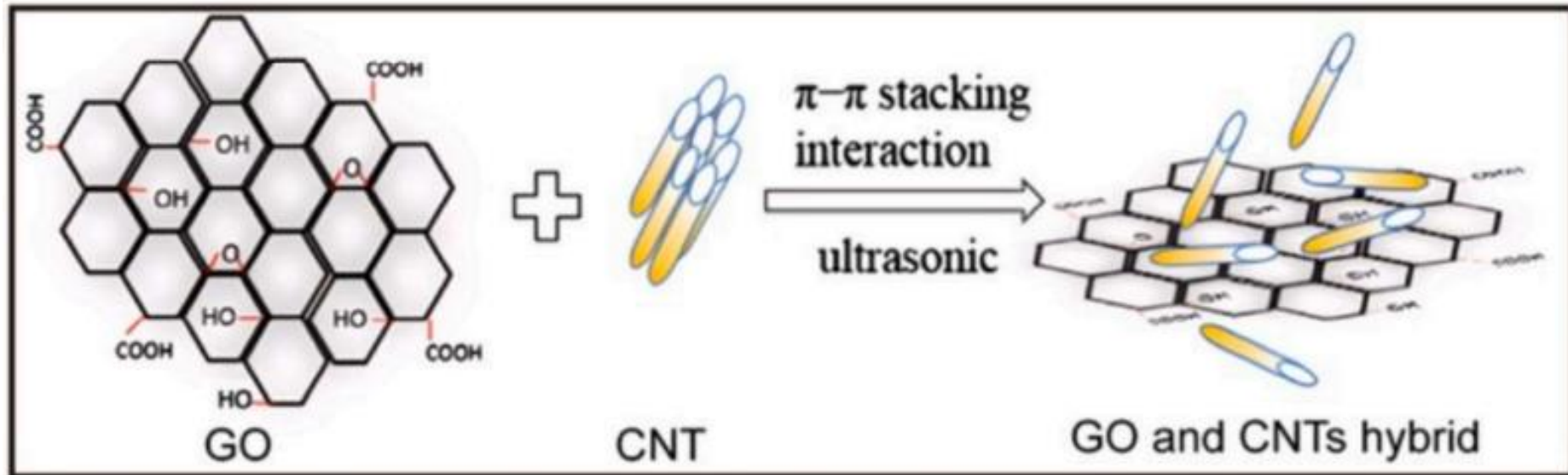


*ПЭМ-изображение исходных УНТ*



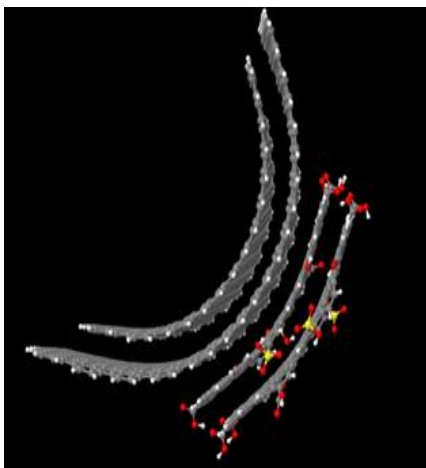
*ПЭМ-изображение модифицированных УНТ*

## 6.3 Получение гибридных материалов «УНТ-графен»

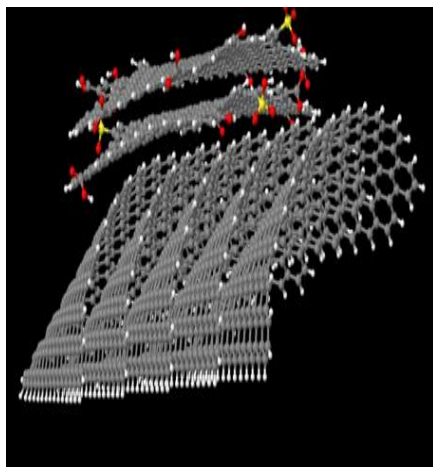


# Моделирование образования гибридных частиц

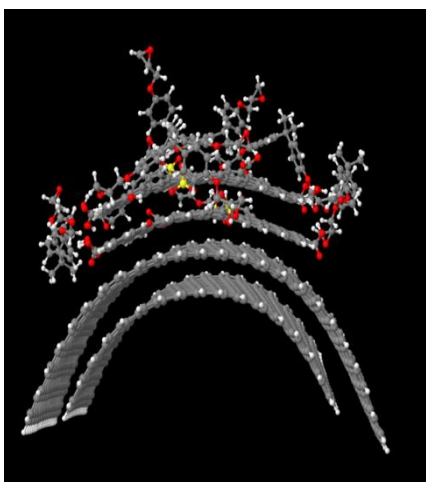
Примеры визуализации результатов расчетов гибридных систем (метод ХТВ, программы ORCA)



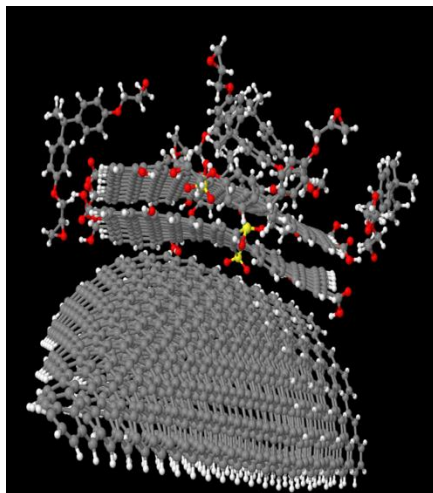
цУНТ-ГНП



кУНТ-ГНП



цУНТ-ГНП-ЭС

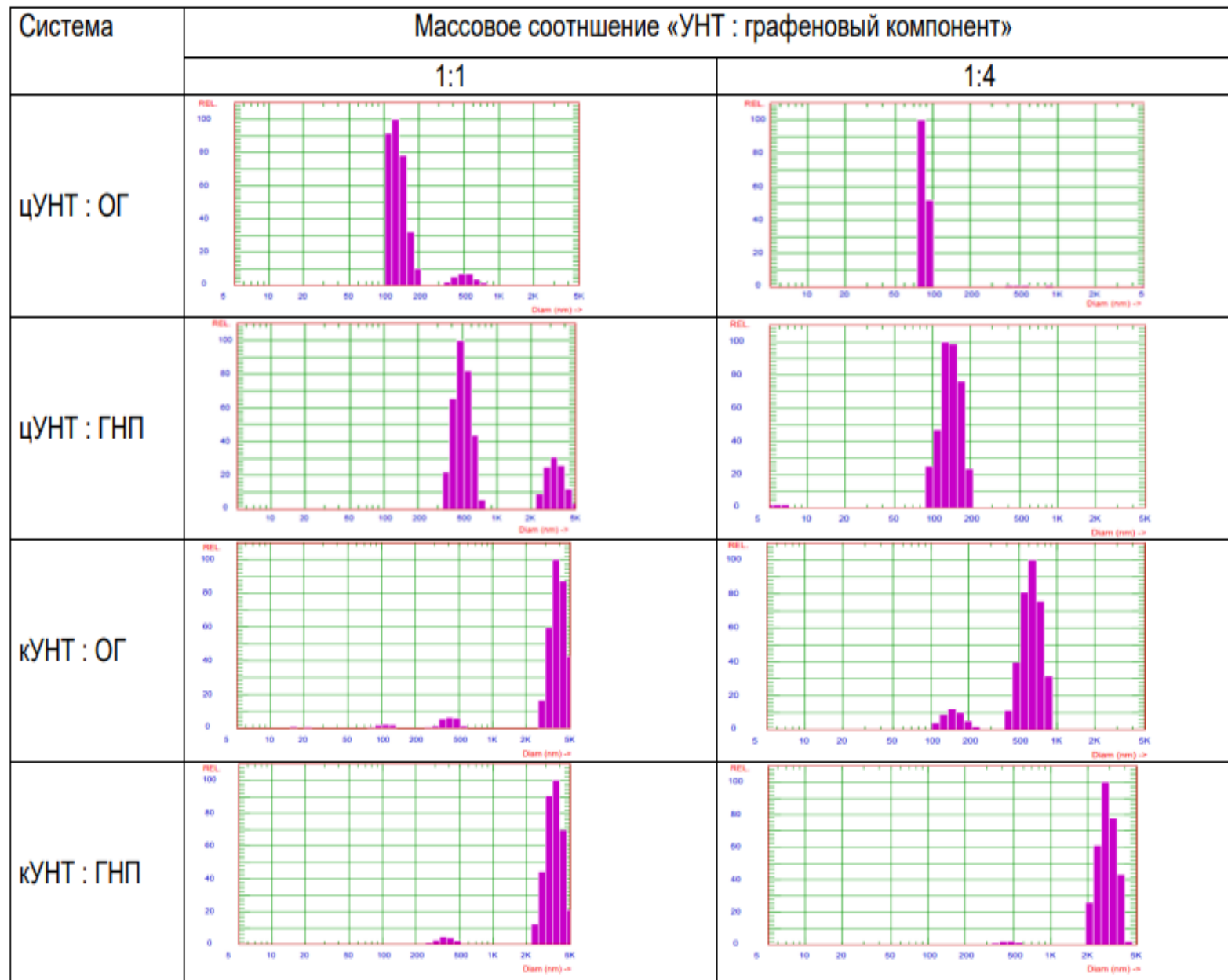


кУНТ-ГНП-ЭС

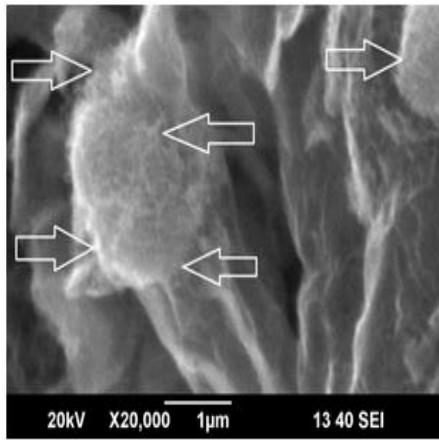
Энергетические эффекты

Система	Е, Ha	$\Delta E$ , эВ
цУНТ-ОГ	-4686,72	-6,15
цУНТ-ГНП	<b>-5390,38</b>	<b>-8,24</b>
кУНТ-ОГ	-4314,11	-1,68
кУНТ-ГНП	-5019,78	-3,96
цУНТ-ОГ-ЭС	-5189,81	<b>-5,78</b>
цУНТ-ГНП-ЭС	<b>-5831,05</b>	-5,35
кУНТ-ОГ-ЭС	-4754,73	-5,01
кУНТ-ГНП-ЭС	-5533,88	-4.14

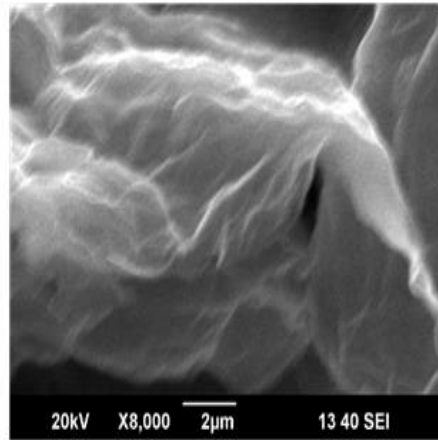
# Размеры частиц дисперсной фазы



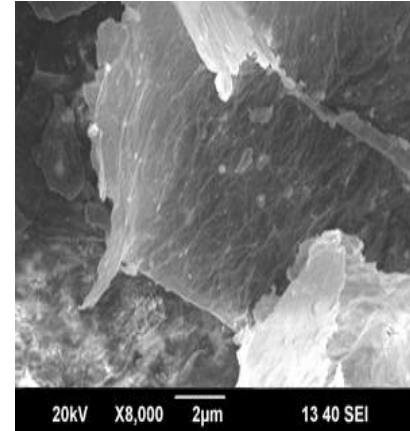
# СЭМ-изображения гибридных частиц



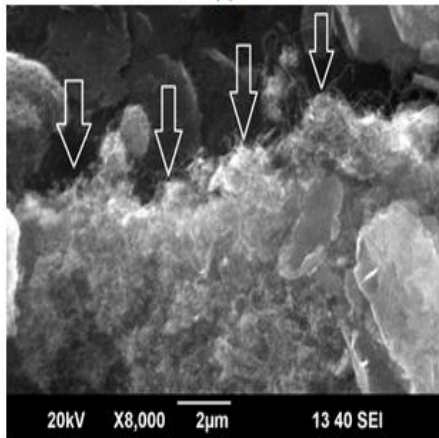
(a)



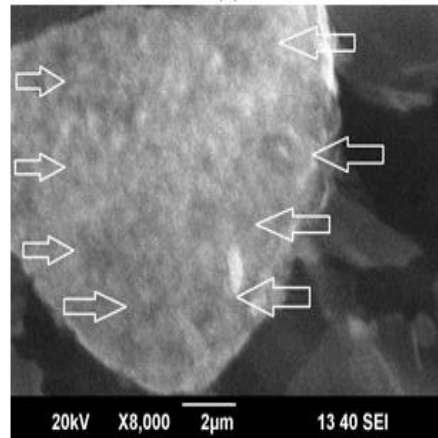
(b)



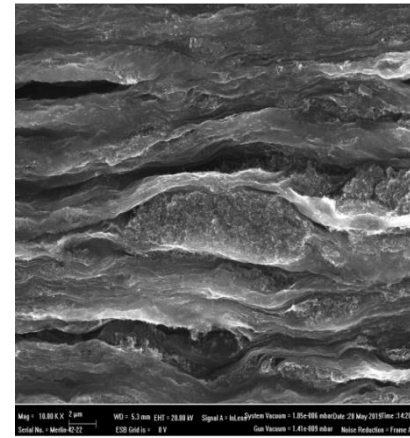
кУНТ-ОГ



(c)



(d)



кУНТ – ГНП

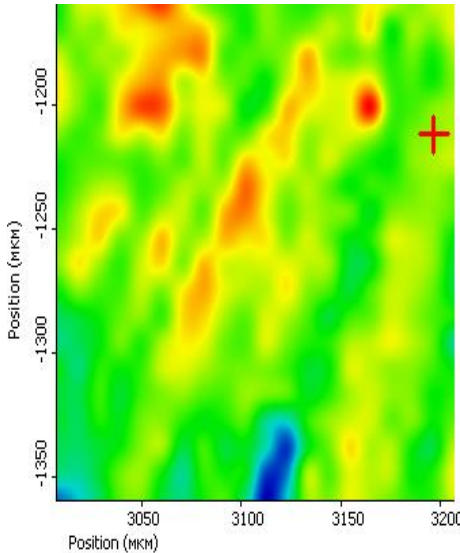
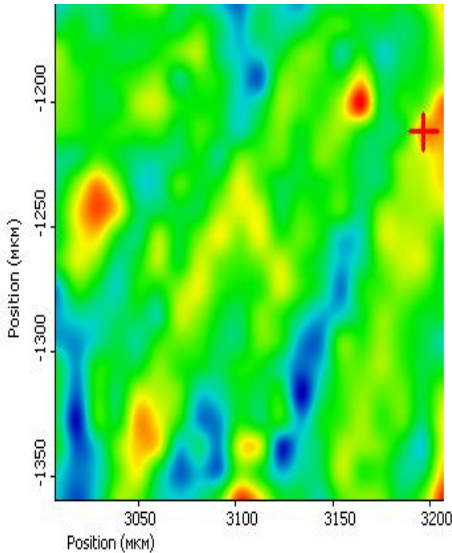
цУНТ/ОГ (1:1) (a); цУНТ/ОГ (1:4) (b);  
цУНТ/ГНП (1:1) (c); цУНТ/ГНП (1:4) (d).

Стрелками показаны места локализации  
УНТ



# Модифицирование СВМПЭ

Эл-ть -  $10^{-4}$  См/см



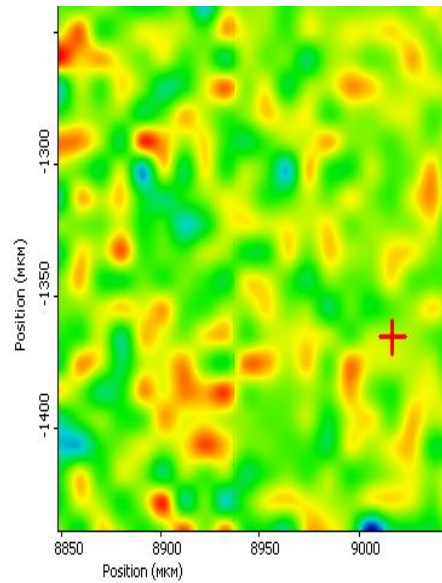
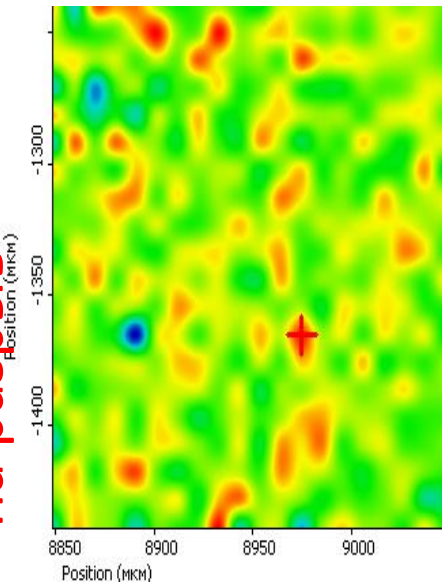
Рамановские карты  
распределения сигналов  
полос 2 D (слева) и G  
(справа) в  
поверхностном слое  
СВМПЭ-композита:

- содержащего 2 масс.%  
гибридных частиц  
«ГНП – кУНТ» (1:1);

- 2 масс.% гибридных  
частиц  
«ГНП –ц УНТ» (1:1)

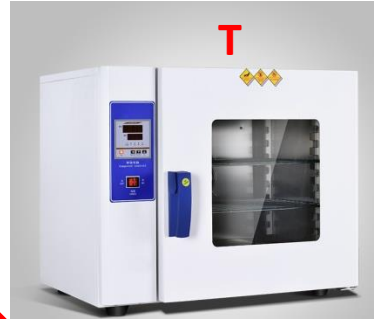
+ 70% предел  
прочности

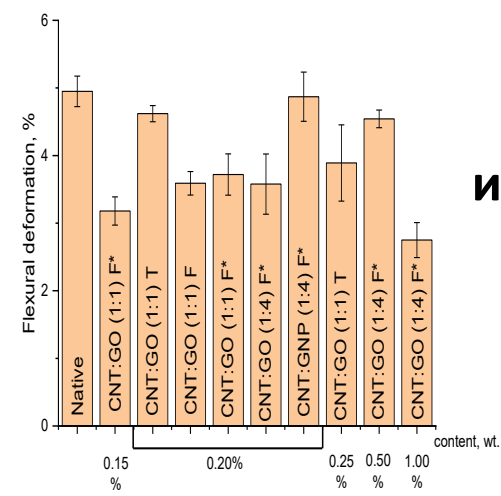
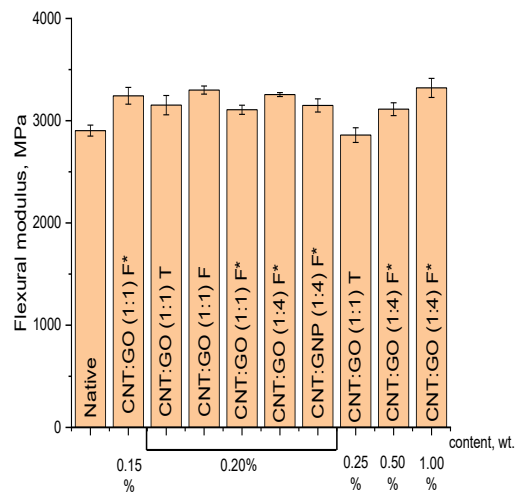
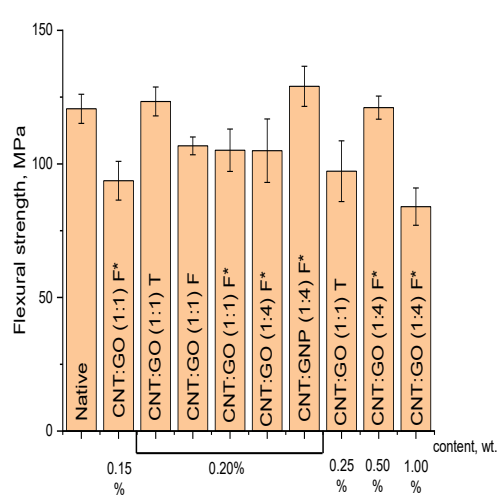
на разрыв





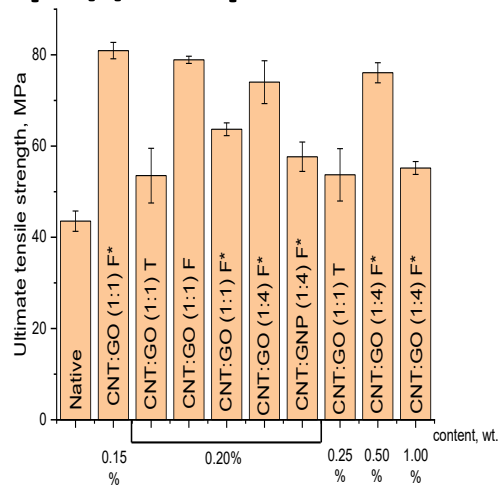
# Схема подготовки образцов полимерных композитов на основе ЭС



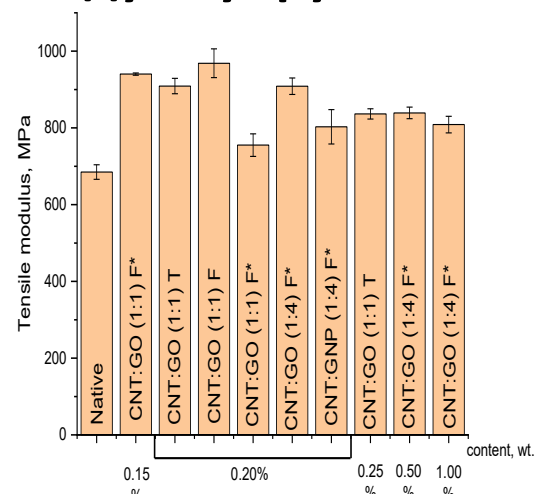


изгиб

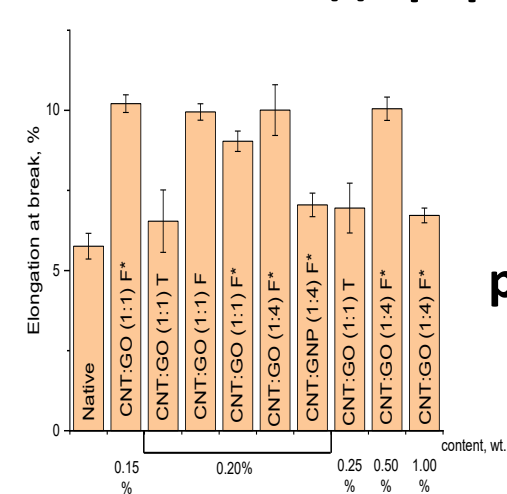
предел прочности



модуль упругости



относительная деформации

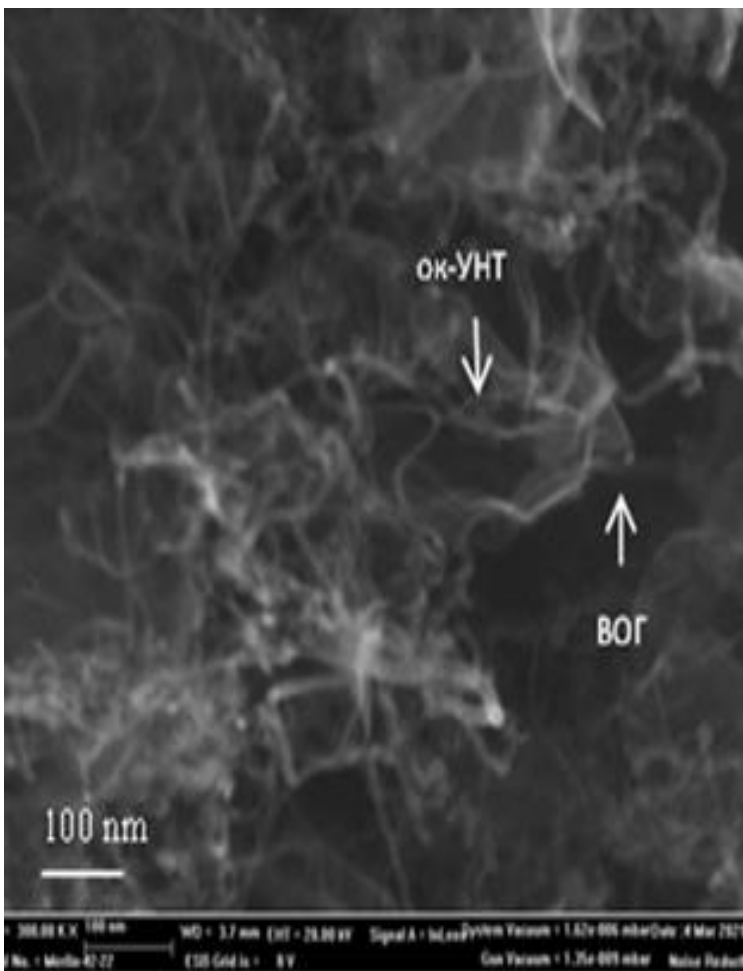


разрыв

При введении 0.15 масс. % наполнителя «цУНТ/ОГ (1:1)» модуль Юнга увеличивается на **37%**, предел прочности при растяжении - на **86%**.

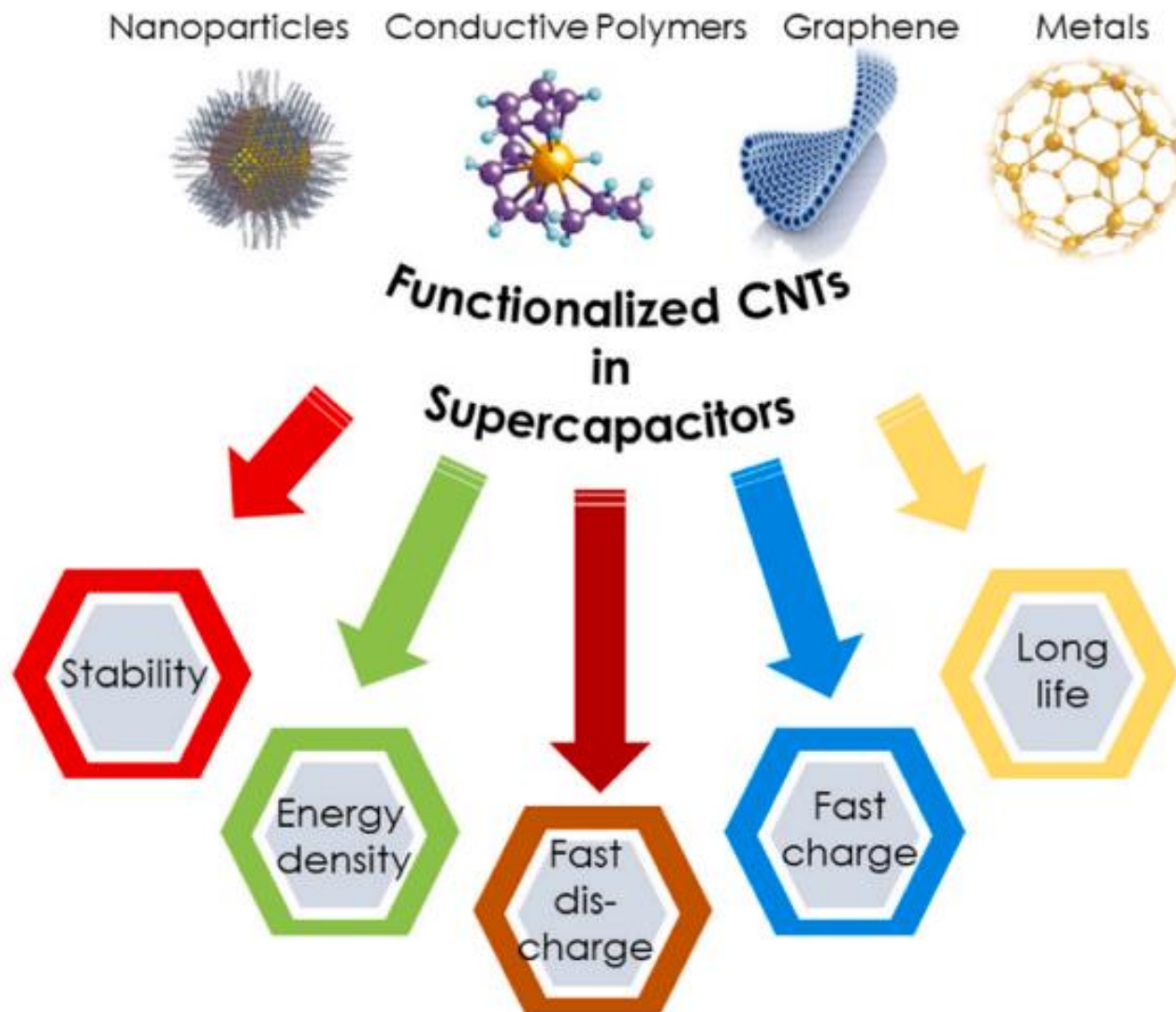
При введении 0,2 масс.% наполнителя «УНТ-СООН (0.2) /ГНП (1:1)» модуль Юнга увеличивается на **25%**, а предела прочности при растяжении на **78%**. При этом одновременно модуль упругости и предел прочности при изгибе увеличивается соответственно на **34** и **41%** при сохранении показателей деформации материала.

# Адсорбент на основе гибридной системы «цУНТ-ВОГ»



$S_{\text{БЭТ}}, \text{M}^2/\text{Г}$	$S_{\text{DFT}}, \text{M}^2/\text{Г}$	$V_{\text{DFT}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	$V_{\text{микро}}, \text{CM}^3/\text{Г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{CM}^3/\text{Г}$
350	275	0,747	0,215	0,535

- 90% загрязнителей удаляется в течение 30 мин,
- время наступления адсорбционного равновесия составило 40 мин во всех случаях.
- величина сорбции составляет по МС - 1800 мг/г, по СЖ - 300 мг/г, по цинку - 230 мг/г.



H. Meskher, D. Ghernaout, A. K. Thakur, F. S. Jazi et.al. Prospects of functionalized carbon nanotubes for supercapacitors applications // Materials Today Communications, Volume 38, 2024, 108517  
(<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108517>)

# 7. Экономические показатели и прогнозы



- Мировой рынок УНМ в 2024 году - 3,71 миллиарда долларов,
- Совокупный годовой темп его роста (по прогнозам) - 14,1 % с 2025 по 2030 год.
- Доля MWCNT на рынке УНМ в 2024 году - 93,6%
- Реальное практическое применение УНМ: электроника, накопители энергии и композитные материалы.
- Несмотря на потенциал УНМ, остаются проблемы, связанные с масштабированием их производства и обеспечением единообразия морфологии и свойств. Будущие исследования должны быть направлены на оптимизацию методов синтеза, чтобы лучше контролировать морфологию УНМ, разработку экологически чистых и экономически эффективных технологий производства и совершенствование процессов функционализации.

A. Meftahi, M. S. K. Sabery, S. Alibakhshi, M. Walsh, et al. Carbon nanotubes and nanofibers as building blocks for the future: Structure, synthesis, properties, and functionalization perspectives // Materials Science and Engineering: B, Volume 322, 2025, 118622.  
(<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118622>)



Благодарю за внимание!

