



СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ CONSTRUCTION MATERIALS AND PRODUCTS

DOI: 10.22363/1815-5235-2023-19-6-608-619

УДК 54.061

EDN: TWZPWW

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ / RESEARCH ARTICLE

Структурные характеристики углеродных наноматериалов как компонентов модификатора для композитов строительного назначения

Ю.Н. Толчков  

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Российская Федерация

✉ tolschkow@mail.ru

История статьи

Поступила в редакцию: 29 мая 2023 г.

Доработана: 27 августа 2023 г.

Принята к публикации: 5 сентября 2023 г.

Заявление о конфликте интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Аннотация. Проанализированы структурные характеристики углеродных наноматериалов, полученных при различных временных параметрах синтеза на основании рентгеновской дифрактометрии, КР-спектроскопии и сканирующей микроскопии. По данным КР-спектроскопии и рентгеновского рассеяния рассчитано, что размеры кристаллита нанотрубок находятся в пределах от 9 до 38 нм. Размер кристаллита нанотрубок при длительности времени синтеза 90 минут остается минимальным в сравнении с другими образцами, что подтверждается в том числе и разными методами диагностики. По данным рентгеновской дифракции, по формуле Селякова — Шеррера были рассчитаны размеры кристаллитов L_c и L_a , продольное и перпендикулярное направление углеродных слоев. Размеры кристаллитов нанотрубок в результате роста времени синтеза находятся в пределах 9–12 нм в продольном направлении и 22–38 нм в перпендикулярном направлении. Дифракционные картины образцов не отражают наличие существенного количества графита, строение интенсивностей которого преимущественно в пиках (002) и (004), характерны для нанотрубок. В результате применения в качестве компонента-модификатора нанотрубок с длительностью синтеза от 40 до 90 минут наблюдается увеличение эксплуатационных показателей композита до 20–25 % относительно контрольного образца.

Ключевые слова: наноструктуры, наномодификатор, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рамановская спектроскопия, КР-спектроскопия, многослойные углеродные нанотрубки, углеродные нанотрубки, графен, кристаллит, рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия

Для цитирования

Толчков Ю.Н. Структурные характеристики углеродных наноматериалов как компонентов модификатора для композитов строительного назначения // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2023. Т. 19. № 6. С. 608–619. <http://doi.org/10.22363/1815-5235-2023-19-6-608-619>

Толчков Юрий Николаевич, соискатель кафедры техники и технологии производства нанопроductов, Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Российская Федерация; ORCID: 0009-0001-2656-1434; E-mail: tolschkow@mail.ru

© Толчков Ю.Н., 2023


 This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>

Investigation of Structural Characteristics of Carbon Nanomaterials as Modifier Components for Construction Composites

Yuri N. Tolchkov  

Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation

✉ tolschkow@mail.ru

Article history

Received: May 29, 2023

Revised: August 27, 2023

Accepted: September 5, 2023

Conflicts of interest

The author declares that there is no conflict of interest.

Abstract. The study analyzed the structural characteristics of carbon nanomaterials obtained at different time parameters of the synthesis based on X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, and scanning microscopy. According to the Raman spectroscopy and X-ray scattering data, the crystallite size of nanotubes is estimated to be in the range from 9 to 38 nm. With the synthesis time of 90 minutes, the nanotube crystallite size remains minimal in comparison with other samples, which is confirmed, among other things, by various diagnostic methods. Based on the X-ray diffraction data, the L_c and L_a crystallite sizes (longitudinal and perpendicular to the direction of the carbon layers) were calculated using the Selyakov–Scherrer formula. The sizes of nanotube crystallites as a result of increasing the synthesis time are in the range of 9–12 nm in the longitudinal direction and 22–38 nm in the perpendicular direction. The diffraction patterns of the samples do not reflect the presence of a significant amount of graphite; the intensity structure is predominantly in the (002) and (004) peaks, which are characteristic of nanotubes. As a result of the use of nanotubes as a modifier component with a synthesis duration from 40 to 90 minutes, an increase in the performance of the composite up to 20–25 % relative to the control sample is observed.

Keywords: nanostructures, nanomodifier, combined light scattering spectroscopy, Raman spectroscopy, multilayer carbon nanotubes, carbon nanotubes, graphene, crystallite, X-ray diffraction, scanning electron microscopy

For citation

Tolchkov Yu.N. Investigation of structural characteristics of carbon nanomaterials as modifier components for construction composites. *Structural Mechanics of Engineering Constructions and Buildings*. 2023;19(6):608–619. (In Russ.) <http://doi.org/10.22363/1815-5235-2023-19-6-608-619>

1. Введение

Синтез и свойства композитов строительного назначения находятся в зависимости от входящих в их состав компонентов. Для материалов на основе вяжущих составляющих предопределяющее значение имеет дисперсно-кристаллитная структура новообразований надмолекулярного уровня, формирующихся в процессе твердения цементного камня. Поэтому необходимо учитывать размерные структурные единицы композита на уровне кристаллита (зерна) или агломерата, так как данные индивидуальные или укрупненные субмикроскопические и наноструктурные частицы зарождения твердой фазы через пространственно-геометрическую компоновку определяют прочностные показатели отдельно взятого участка и системы в целом. Отметим, что направленное регулирование указанных параметров структуры композита может быть достигнуто за счет применения методов наномодифицирования, которые задают определенное направление развития геометрии кристаллитной структуры с образованием поверхностных комплексов и новых химических связей. Степень реализации принципов наномодифицирования структуры строительного композита и их эффективность будут зависеть от характеристик и способов внесения наноразмерных частиц. Высокие удельные показатели поверхности наноматериалов способствуют проявлению капиллярных свойств (поглощение жидких сред под действием сил поверхностного натяжения). Для строительных материалов, обладающих преимущественно гетерогенной структурой и гидратационным принципом твердения, применение наноматериалов не только будет способствовать заполнению микропор, но и позволит существенно снизить количество свободной и капиллярно-связанной воды,

Yuri N. Tolchkov, Postgraduate student, Department of Engineering and Technology of Nanoproduct Manufacturing, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation; ORCID: 0009-0001-2656-1434; E-mail: tolschkow@mail.ru

придав системе уплотненную конструкцию. Эффективность применения такого рода наномодификаторов будет определяться размерными параметрами наноструктур и их строением (цилиндрическая, сферическая и др.), за счет чего реализация процесса связывания воды будет проходить не только адсорбционно, но и хемосорбционно. Например, углеродные нанотрубки обладают высокими характеристиками адсорбции и капиллярными свойствами (склонность материала поглощать внутрь своей поверхности жидкости, расплавы и др. под действием сил поверхностного натяжения). Одним из методов исследования кристаллического строения веществ является рентгеновская дифракция, которая позволяет получить информацию о структурных характеристиках рассматриваемых веществ.

Рентгеновские исследования углеродных нанотрубок представлены в [1–5], где рассмотрены дифракционные картины и характерные для этого материалы, интерференционные максимумы — (002), (100), (004). Для нанотрубок отличительной особенностью является наличие максимальных интенсивностей в значениях пиков (002) и (004). В разработках авторов [3–5] на основании параметров рентгенограмм оценивалась степень упорядоченности углеродных наноматериалов, в результате авторы приходят к выводу, что параметр находится в зависимости от максимума пика (002), при котором более упорядоченные структуры наблюдаются при снижении линии интенсивности. Выводы по работе сделаны на основании экспериментальных исследований и расчета модельных рентгенограмм на основании уравнений Дебая.

В [6] анализ фазового состава и рефлексов нанотрубок в сравнении с графитом подтвердил увеличение межплоскостного расстояния от 0,336 (графит) до 0,343 нм (УНТ) и смещение рефлекса УНТ в область меньших углов. Важным моментом в публикации является обоснование закономерностей преимущественного образования пика интенсивности (002), который в первую очередь связывают с наличием в нанотрубках искривленных участков. При условии отсутствия подобных дефектов УНТ пик (002) был бы не значительным или отсутствовал совсем, таким образом, метод рентгеновской дифракции раскрывает особенности строения рассматриваемого образца.

В [7] были проанализированы дифракционные картины рассматриваемых углеродных наноматериалов, строение и тип максимумов рентгенограмм (002), (004) подтвердил цилиндрическую структуру углеродных фаз. На основании полученных дифракционных рефлексов (002), (004) и уравнения Селякова — Шеррера определены структурные характеристики образцов, а именно размеры кристаллитов, которые находятся в диапазоне от 6 до 11 нм. В результате проведенного анализа авторы подтвердили, что в исследуемом углеродном композите присутствуют фазы, соответствующие нанотрубкам трубчатого типа строения, и рассчитали их кристаллические характеристики.

Рассмотренные опубликованные данные [6–8] говорят о том, что анализ рентгенограмм нанотрубок проводится в сочетании с другими методами (например, КР-спектроскопия), так как дифракционные картины неупорядоченных углеродных наноматериалов обладают некоторым сходством относительно исходных материалов. В связи с этим применение дополнительных методов качественного, количественного анализа и идентификации позволит однозначно установить наиболее полные характеристики строения исследуемых наноструктур. Например, в [8; 9] предложены алгоритмы автоматизации анализа рентгенограмм, которые основаны на вычислительных методах или компьютерных программах, в результате чего экспериментально полученные данные сравниваются с теоретически рассчитанными дифракционными картинками на основании методик Дебая. Однако не все подобные подходы оказываются однозначно описывающими все особенности сравниваемых дифрактограмм, а преимущественно применимы в области ограниченных характеристик (области малоуглового рассеяния, однослойные нанотрубки, графитоподобные материалы и др.), поэтому для получения полной картины строения вещества зачастую требуется использование комплексных данных сканирующей спектроскопии КР и рентгеновской дифракции.

Авторы [10] изучили размер кристаллитов графитов, технического углерода и углеродных волокон на основании отношений полос интенсивностей КР (1360 и 1580 см^{-1}) и рентгенограмм тех же материалов по формулам Вульфа — Брэгга, Шеррера и Уоррена. Для образца технического углерода размер кристаллита по рентгенометрическим данным находился в диапазоне от 3,8 до 38 нм, с другой стороны, зависимости параметров спектра КР приводят к значениям кристаллита от 4,1 до 29 нм. Несоответствие полученных значений размера областей когерентного рассеяния (КР и рентгеновской дифракции) нивелируется при расчете параметров на основании интегральных интенсивностей полос КР. В результате авторы установили линейную зависимость между средними значениями размера кристаллита и методами его определения (КР и рентгеновской дифракции), что позволяет в случае невозможности применения одного из способов ориентироваться на параметры доступного.

Вопросы о применимости соотношения пиковых интенсивностей линий (I_D/I_G) для определения размеров кристаллитов рассматриваются уже достаточно давно и имеют существенное отражение в соответствующих публикациях [11–13] или полученных эмпирических зависимостях. В [13] методами рентгеновской дифрактометрии и КР-спектроскопии исследован цейлонский графит (так как содержит 99,9 % углерода). Сравнивая полученные результаты, ученые приходят к выводу, что эмпирические зависимости (соотношений D и G КР-спектра) являются ориентировочными сравнительными данными, которые могут помочь сопоставить различные образцы на структурном и качественном уровнях с точки зрения дефектности (дисперсности) углеродного материала. Также отмечается, что методы (рентгеновской дифрактометрии и КР-спектроскопии) не могут быть в полной мере сопоставимы (в том числе за счет физических различий в основе подходов) и не могут исключать, а, вероятнее, должны дополнять друг друга.

Разупорядоченность углеродных наноматериалов во многих случаях является следствием наличия в образце искривленных графеновых слоев и визуально достаточно точно определяется с помощью методов сканирующей электронной микроскопии.

В исследовании [14] была получена расчетная формула $L_{eq} = 8,8(A_{2D}/A_D)$ на основании интенсивностей спектральных линий $\approx 2450 \text{ см}^{-1}$ (A_{2D}), $\approx 1350 \text{ см}^{-1}$ (A_D), для установления размера графеновых слоев с учетом их кривизны. В рамках эксперимента проводился сравнительный анализ природных фуллеренов Карельского происхождения, а именно оценивался размерный параметр графенового слоя (L_{eq}) и размер кристаллита (L_a) в большинстве случаев значение $L_{eq} > L_a$, что подтверждает искривление графенового слоя различными методами: КР, СЭМ. Эти выводы коррелируются с исследованиями авторов [15], которые были выполнены с помощью рамановской спектроскопии наноалмазных углеродов, полученных при высоких температурах. Установили, что полосы $2D$ наблюдаются в образцах с температурой отжига (1900 К и выше), что приводит к формированию вытянутых форм графеновых фрагментов.

В проанализированных данных [16] рассмотрены рамановские спектры многослойных углеродных нанотрубок и их модификаций. Образцы нанотрубок отличались средними диаметрами, которые были проконтролированы просвечивающей электронной микроскопией. Структурные особенности материалов анализировались на основании отношений интенсивностей (I_{2D}/I_D) от среднего диаметра нанотрубки, что продемонстрировало почти линейную зависимость, при которой рост диаметра нанотрубок сопровождался возрастанием значения (I_{2D}/I_D).

Рассмотренные научные источники позволяют сделать вывод, что спектроскопия комбинационного рассеяния света и рентгеновская дифракция применяются в качестве средств диагностики структурных параметров и степени дефектности углеродных наноматериалов с достаточной точностью достоверности результатов. Полученные такими способами показатели помогут оценить прикладные свойства и размерные особенности наноструктур. Целью рассматриваемого исследования является анализ структурных особенностей углеродных наноматериалов и оценка возможного влияния данного фактора (размера кристаллита) на физико-механические характеристики строительного композита при использовании наноструктур в качестве компонента наномодифицирующей добавки. Для выполнения намеченных условий исследования планируется провести комплексное исследование углеродного наноматериала методами КР-спектроскопии, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и выполнить испытания модифицированного гипса (проверяемыми наноструктурами) на физико-механические показатели.

2. Материалы и методы

В работе были исследованы углеродные наноматериалы «Таунит» (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), которые были получены при различных режимных параметрах синтеза. Нанотрубки синтезированы в процессе каталитического пиролиза (CVD) в среде углеводородов на катализаторах (Ni/Mg). Температура синтеза — 630 °С, расход пропан-бутановой смеси — 15 л/мин, время синтеза — 1–90 мин.

В качестве вяжущего вещества для подготовки образцов модифицированного композита использовался гипс строительный белый природного происхождения, Межгосударственный стандарт ГОСТ 125-2018³, торговая марка — Alabaster Paladium, Г-5, фасовка 5 кг.

³ ГОСТ 125-2018. Вяжущие гипсовые. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2018. 10 с. URL: http://rosgps.ru/images/doc/gost_125-2018.pdf (дата обращения: 21. 02.2023).

Электронная сканирующая микроскопия выполнена на универсальном аналитическом комплексе, автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin (CarlZeiss). Структурно-морфологические параметры оценивали рентгенодифрактометрическим способом (CuK α -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, дифрактометр Bruker D2 Phaser) и методом спектроскопии комбинационного рассеяния (Raman Microscope (Thermo Scientific Instruments Group, Waltham, MA USA)).

3. Результаты и обсуждения

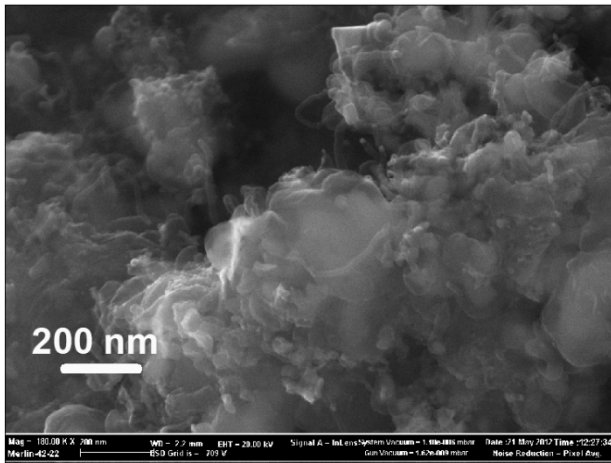
Структурные параметры углеродных наноматериалов на основании сканирующей электронной микроскопии показали (рис. 1), что частицы углеродного материала представляют собой пучки цилиндров различного диаметра, что соотносится с характеристиками углеродных нанотрубок серии «Таунит», которые представляют собой квазиодномерные, наномасштабные, нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом.

В зависимости от режима синтеза диаметр углеродных нанотрубок находится в различном интервале значений (S2–20 — 30–60 нм, S2–21 — 70–104 нм, S2–22 — 55–95 нм, S2–23 — 50–100 нм, S2–24 — 35–78 нм). Значение среднего диаметра наноматериалов S2–24 оказалось минимальным относительно других образцов и составляет не более 50 нм. При увеличении времени синтеза фиксируется сокращение не вступивших в реакцию или инкапсулированных катализаторов. Картина роста углеродных нанотрубок соответствует принципу вершинного роста, при котором частица катализатора перемещается вертикально совместно с растущим углеродным волокном. Наличие разветвления и сплетения материала S2–21–S2–23 (см. рис. 1) связано с делением катализатора на отдельные частицы. Значительного количества катализатора, которое может оказывать значимое воздействие на углеродный материал или модифицируемый им объект, остаточных продуктов не обнаружено [17].

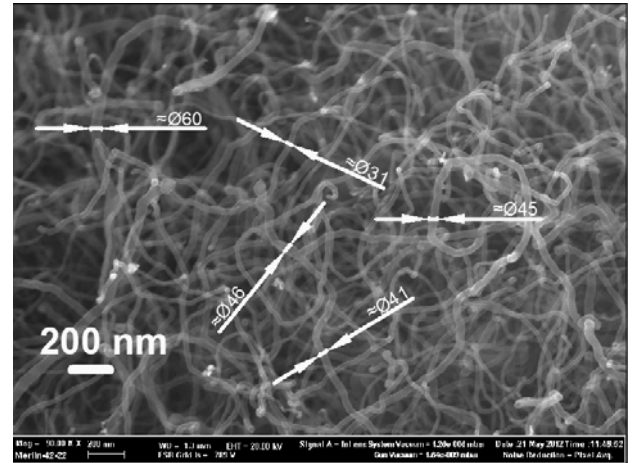
Точная информация о структурных параметрах исследуемых материалов, включая колебательные характеристики атомов, дает возможность выявить степень упорядоченности и однородности структуры. Эти показатели будут играть существенную роль при оптимизации и разработке принципов наномодифицирования, так как физико-химические параметры объектов позволят прогнозировать взаимодействие модифицирующих компонентов и элементов матрицы. Далее для выявления закономерностей структурных параметров углеродных наноматериалов как компонентов состава модификатора были проведены их исследования на основании рентгеновской дифрактометрии и КР-спектроскопии.

В зарегистрированных КР-спектрах образцов фиксируются пики (рис. 2), соответствующие нанотрубкам (группы интенсивностей G и D). Остроугольное строение пика подтверждает происхождение углеродных наноматериалов на основе металлооксидных катализаторов. Среди других интенсивностей следует выделить наличие oTO-фононной моды, ее наличие отражает присутствие в материале искривленных графеновых слоев, которое системно снижается за счет увеличения длительности синтеза. Изменение интенсивности линии 2D находится в аналогичной зависимости от времени синтеза и при максимальной продолжительности 90 минут существенно сокращается. Такое поведение линии 2D связывают со значительной чувствительностью к формированию изменений графеновых слоев и содержанием в углеродных наноматериалах фаз двумерного и трехмерного строения компонентов системы.

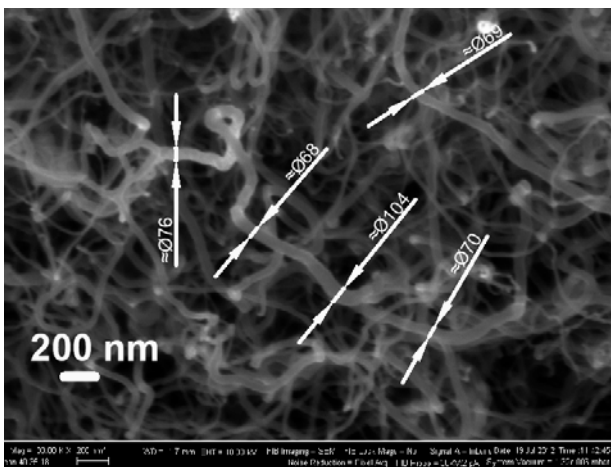
На основании эмпирических зависимостей, полученных в исследованиях авторов [11–14], были рассчитаны средние размеры графенового фрагмента кристаллита углеродных наноматериалов с использованием данных комбинационного рассеяния света и соотношения I_D/I_G . В результате размеры кристаллитов нанотрубок находятся в диапазоне значений от 3 до 17 нм в зависимости от подхода расчета и времени синтеза (рис. 3). Сравнивая полученные значения с результатами сканирующей электронной микроскопии, можно сделать вывод, что размер кристаллита углеродного наноматериала зависит от диаметра наноструктур и возрастает одновременно с этим показателем. Материал под обозначением S2–24 относительно других рассматриваемых образцов наноматериалов определяется минимальными значениями от 3 до 11 нм. Исходя из этого можно предположить, что наличие существенной интенсивности линии D в нанотрубках S2–24 допускается характеризовать не только с дефектностью структуры, но и с меньшим показателем их диаметра и размера графеновых фрагментов кристаллитов относительно других образцов.



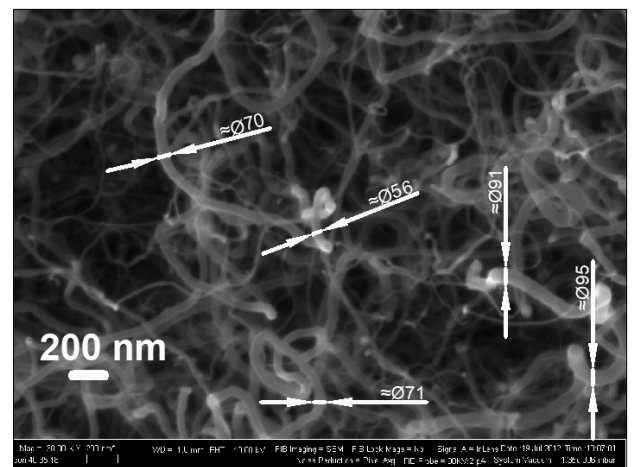
a



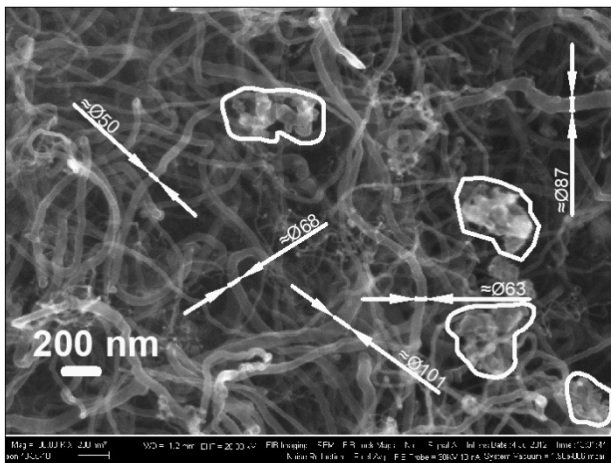
б



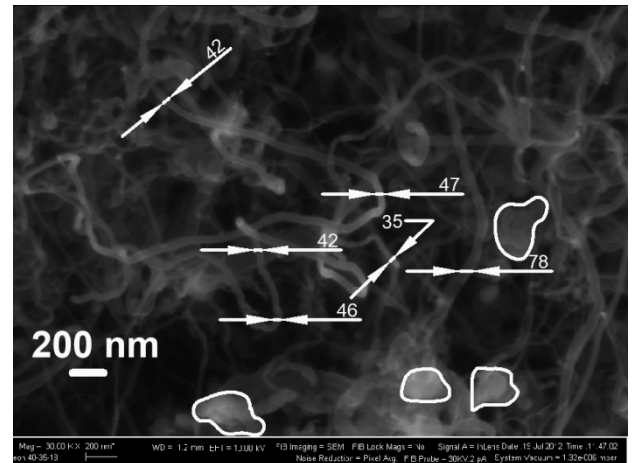
в



г



д



е

Рис. 1. СЭМ изображения УНТ «Таунит»:

a — S2–19 (время синтеза — 1 минута); *б* — S2–20 (время синтеза — 5 минут); *в* — S2–21 (время синтеза — 10 минут); *г* — S2–22 (время синтеза — 20 минут); *д* — S2–23 (время синтеза — 40 минут); *е* — S2–24 (время синтеза — 90 минут)

Источник: выполнено автором

Figure 1. SEM images of CNT «Таунит»:

a — S2–19 (synthesis time — 1 minute); *б* — S2–20 synthesis time — 5 minutes; *в* — S2–21 (synthesis time — 10 minutes); *г* — S2–22 (synthesis time — 20 minutes); *д* — S2–23 (synthesis time — 40 minutes); *е* — S2–24 (synthesis time — 90 minutes)

Source: made by the author

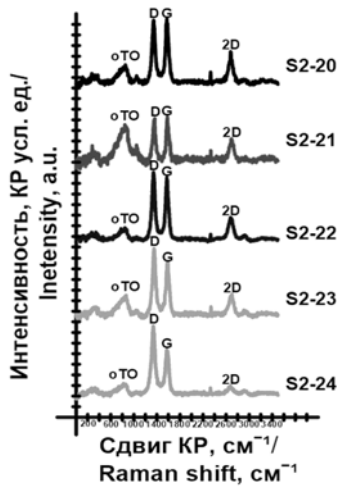


Рис. 2. КР-спектры УНМ «Таунит» при различных интервалах времени синтеза
 Источник: выполнено автором

Figure 2. Raman spectra of CNM “Taunit” at different synthesis time intervals
 Source: made by the author

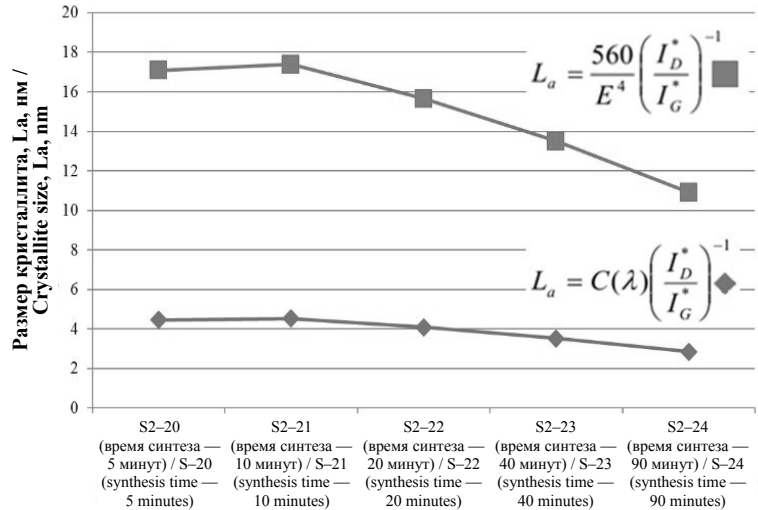


Рис. 3. Средний размер графенового фрагмента кристаллита для образцов МУНТ в зависимости от времени синтеза
 Источник: выполнено автором

Figure 3. The average size of a graphene fragment of a crystallite for MWCNT samples depending on the synthesis time
 Source: made by the author

На основе полученных рентгенографических исследований (рис. 4) углеродных наноматериалов по дифракционным данным отмечаются пики, характерные для нанотрубок — (002), (100), (004), (110). В интервале углов 2θ от $26\text{--}26,5^\circ$ пик интенсивности формируется в виде максимального (особенно на поздних этапах синтеза), что соответствует дифракции на плоскостях графенового слоя. Строение характерных пиков (002), (004) подтверждает многослойную структуру углеродных наноматериалов, а возрастание рефлекса сопровождается увеличением времени синтеза и повышением области упорядоченности относительно других направлений. При времени синтеза наноструктур 90 минут наиболее явно проявляются максимумы рассматриваемых интенсивностей, остальные максимумы практически незаметны. Высокие и узкие пики интенсивностей характерны для нанотрубок при количестве формирующих слоев от 10 и более, что подтверждается данными производителя и не превышает 15–25. Учитывая, что число слоев фактически иллюстрирует внешний радиус нанотрубки, при некоторых условиях возможно ориентироваться на эти значения, но в нашем случае за счет увеличения длительности синтеза и протекания процессов формирования этот параметр не подходит, что также подтверждают исследования КР-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

По дифракционным картинам УНТ (рис. 4), не обнаружено существенного количества присутствующего графита (несмотря на близкое строение), так как в рентгенограммах наблюдается наибольший рост интенсивности преимущественно в пиках (002) и (004), а для графита характерно повышение большинства интерференционных максимумов.

Согласно данным анализа профилей рентгеновской дифракции, по формуле Селякова — Шеррера рассчитывали размеры кристаллитов L_c и L_a , соответственно в продольном и перпендикулярном направлении углеродных слоев. Используя экспериментальные данные по рефлексу (002) оценивали размер области когерентного рассеяния вдоль оси c , по рефлексу (110) — вдоль оси a :

$$L_{a,c} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

где $L_{a,c}$ — размеры кристаллитов; K — константа, близкая к 0,9–1; λ — длина волны; β — полуширина рентгеновской линии (hkl), по которой выполнялся анализ; θ — брэгговский угол для плоскости (hkl).

Согласно расчетам, размеры кристаллитов нанотрубок в результате роста времени синтеза находятся в пределах 9–12 нм в продольном направлении и 22–38 нм в перпендикулярном направлении.

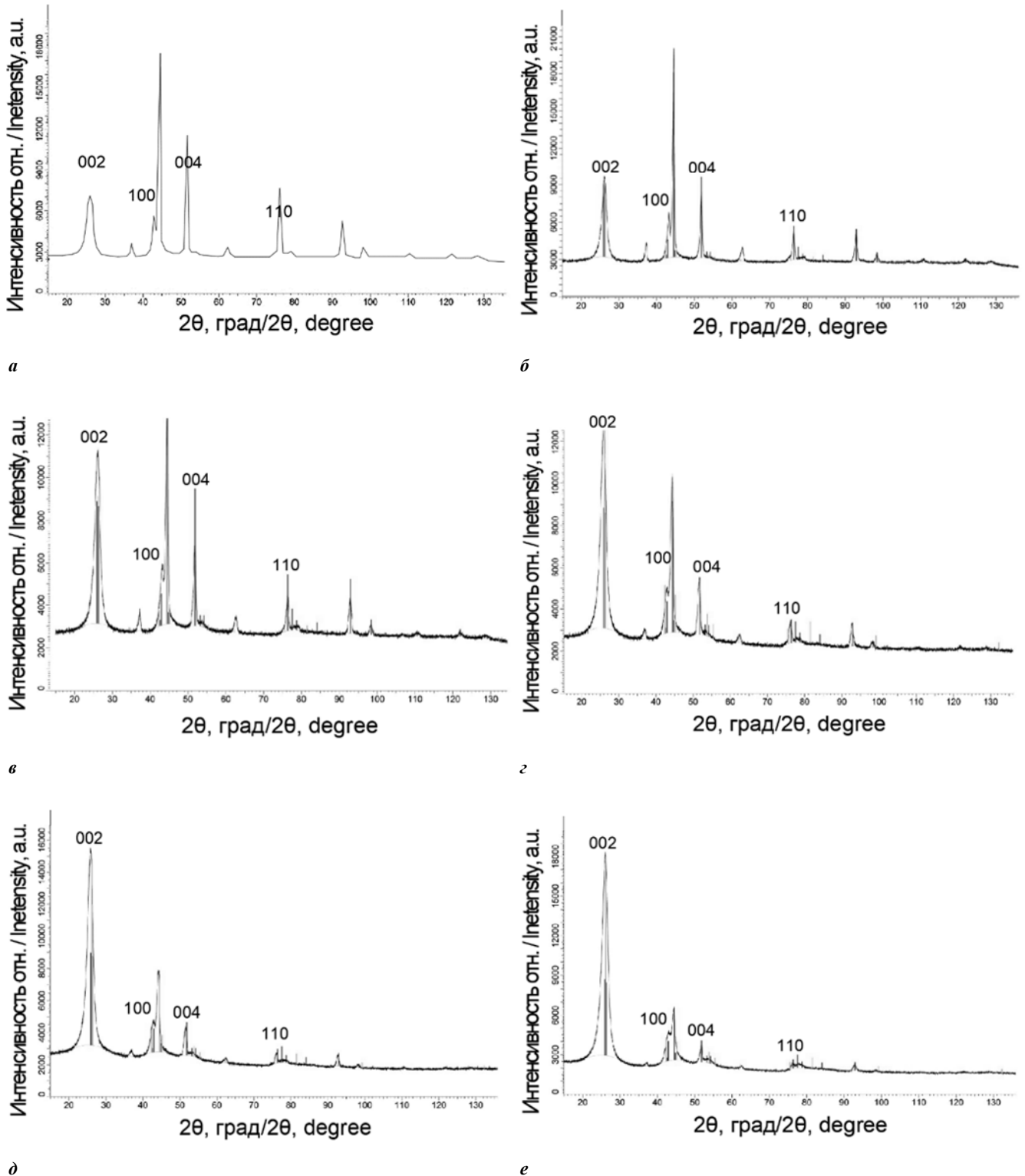


Рис. 4. Рентгенограммы УНТ «Таунит»:

a — S2–19, время синтеза — 1 минута; *б* — S2–20, время синтеза – 5 минут; *в* — S2–21, время синтеза — 10 минут; *г* — S2–22, время синтеза — 20 минут; *д* — S2–23, время синтеза — 40 минут; *е* — S2–24, время синтеза — 90 минут

И с т о ч н и к : выполнено автором

Figure 4. Radiographs of CNT “Taunit”:

a — S2–19, synthesis time — 1 minute; *б* — S2–20, synthesis time — 5 minutes; *в* — S2–21, synthesis time — 10 minutes; *г* — S2–22, synthesis time — 20 minutes; *д* — S2–23, synthesis time — 40 minutes; *е* — S2–24, synthesis time — 90 minutes

S o u r c e : made by the author

Расчет и сравнение данных рентгенограмм и сканирующей электронной микроскопии для определения влияния длины нанотрубок на картину рассеяния показал, что значительного влияния не обнаружено. Однако строение рефлексов дифракционной картины, а именно узкие интенсивные пики, которые постепенно возрастают при увеличении времени синтеза, характерны для нанотрубок, в которых существенно (в 5–6 раз и более) значение протяженности превышает характеристики диаметра. Параметры решетки кристаллов и положения интенсивностей для каждого типа наноструктур соответствуют и сохраняют свои координаты в исходных значениях, независимо от периода синтеза. Наблюдаемые осцилляции (см. рис. 4) в виде «биения» интенсивностей на рентгенограммах (в основном начальные стадии синтеза) являются следствием того, что нанотрубки при синтезе представляют собой некоторую совокупность различных характеристик, которая со временем синтеза сглаживается за счет формирования образцов близкой формы и размера. Дифракционная картина (см. рис. 4) показывает, что сглаживание интерференционных максимумов происходит в основном на участке дальнего рассеяния, а область малоуглового распределения изменяется незначительно, и связано это в большей степени с варьированием размеров кристаллита.

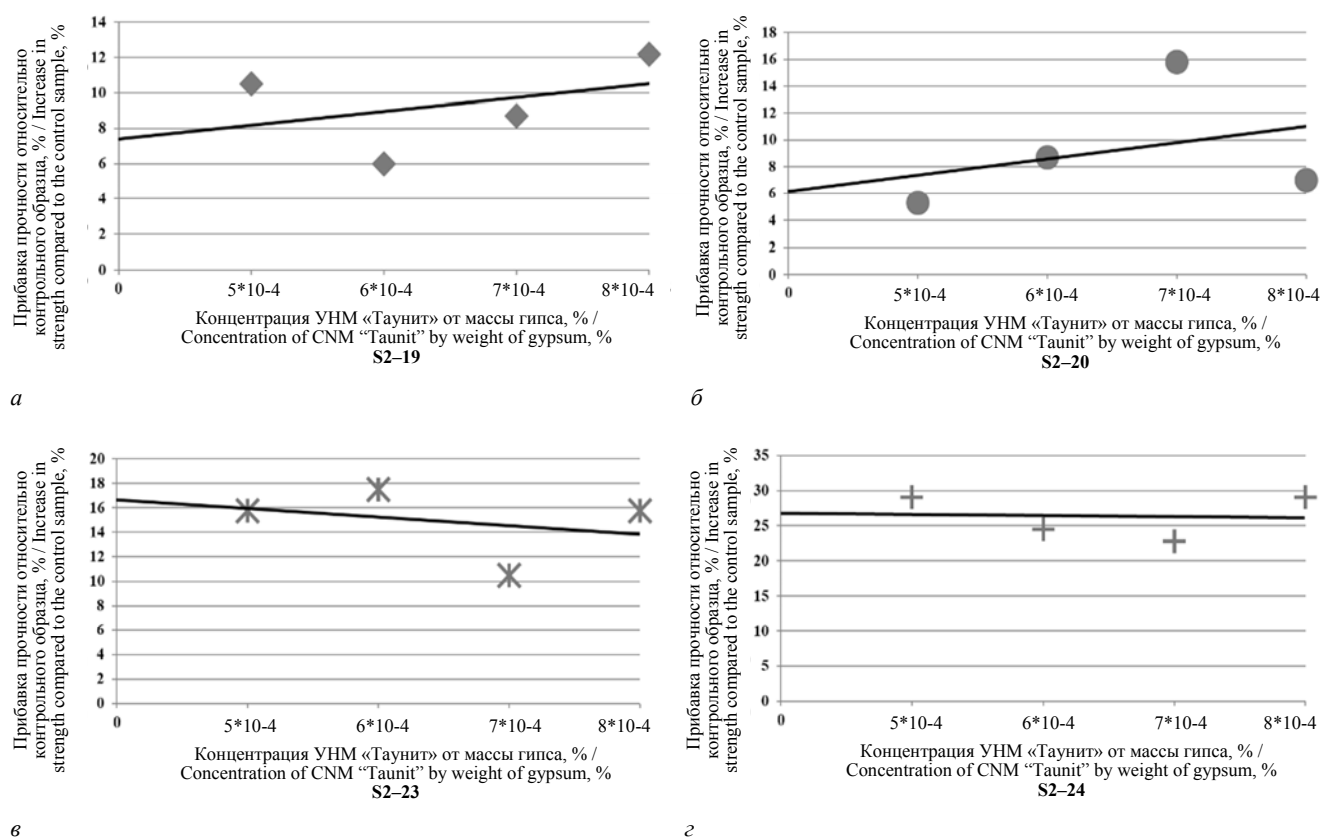


Рис. 5. Изменение физико-механических показателей прочности модифицированных образцов гипса (относительно контрольного образца) при различных марках — УНМ «Таунита»: а — S2-19 (время синтеза — 1 минута); б — S2-20 (время синтеза — 5 минут); в — S2-23 (время синтеза — 40 минут); з — S2-24 (время синтеза — 90 минут)

И с т о ч н и к : выполнено автором

Figure 5. Changes in the mechanical strength parameters of modified gypsum samples (relative to the control sample) for different brands — CNM «Taunit»:

а — S2-19 (synthesis time — 1 minute); б — S2-20 (synthesis time — 5 minutes); в — S2-23 (synthesis time — 40 minutes); з — S2-24 (synthesis time — 90 minutes)

S o u r c e : made by the author

ченые результаты показали стабильное увеличение физико-механических и эксплуатационных свойств материала. Внесение наномодификатора осуществлялось с водой затворения, в части которой нанотрубки находились под воздействием ультразвуковой обработки [19], совмещались с остальной частью жидкости и смешивались с вяжущим для подготовки смеси. Диапазон внесения наноструктур был определен исходя из ранее выполненных собственных и сторонних работ [17–19] в пределах 0,0001–0,001 %, от массы цемента (рис. 5). Результирующим эффектом использования модифицирующей добавки является рост физико-механических характеристик строительного композита. Оценка влияния параметров композита подтвердила увеличение значений эксплуатационных показателей материала до 20–25 % относительно контрольного образца (см. рис. 5).

На основании полученных данных (см. рис. 5) и согласно предшествующим работам [17–19] предполагается, что структура композита при внесении наномодификатора приобретает более плотную упаковку частиц, что подтверждается ростом физико-механических характеристик материала и наличием новообразований с измененной морфологией кристаллогидратов [19]. В результате композиционный материал формируется из исходных компонентов системы, а дополнительные частицы в виде наноструктур выполняют роль прекурсоров, что обеспечивает стимулирование системы твердения в структуре композита. Следовательно, с помощью процессов наномодифицирования реализуются эффекты управления структурообразованием, связанные с проявлением влияния наноразмерных частиц как модификаторов, выполняющих роль зародышей структурообразования, центров кристаллизации и роста частиц новой фазы армирующих элементов матрицы.

4. Заключение

1. Исследования углеродных наноматериалов, выполненные на основании рентгеновской дифрактометрии, КР-спектроскопии и сканирующей микроскопии, продемонстрировали возможность их использования в качестве дополнительных или контрольных методов при изучении наноструктурированных материалов.

2. Данные КР-спектроскопии и рентгеновского рассеяния обнаруживают, что в структурном аспекте размерного значения кристаллита нанотрубки находятся в пределах 9–12 нм в продольном направлении и 22–38 нм в перпендикулярном направлении. Размер кристаллита нанотрубок для материала S2–24 время синтеза 90 минут фиксируется в виде минимального значения в сравнении с другими образцами и сохраняют аналогичную тенденцию при разных методах диагностики.

3. Стабильность нанотрубок при различной длительности их синтеза (1–90 мин) отражается изменением формирующихся веществ размеров блоков. Системы, состоящие из больших блоков, обычно менее стабильны (имеют меньшую прочность на излом), чем системы, состоящие из меньших блоков. Сопоставление методов позволяет сделать вывод, что высокое положение линии интенсивности D для S2–24 в исследованиях КР-спектроскопии может быть связано не только с дефектностью структуры материала, но и с уменьшением размера графеновых фрагментов кристаллитов, что подтверждается взаимодополняющими данными дифракционных картин рентгеноструктурного анализа.

4. Исследованные углеродные наноматериалы, сформированные при различных режимах синтеза и структурно отличные по размерным характеристикам зерна, проанализированы на предмет влияния на физико-механические характеристики строительного композита в составе модификатора. В результате применения в качестве компонента модификатора нанотрубок с длительностью синтеза от 40 до 90 минут наблюдается увеличение значений эксплуатационных показателей композита до 20–25 % относительно контрольного образца. Исходя из этого можно сделать вывод, что уровень модифицирующего эффекта многих добавок, в том числе и нанодобавок, зависит в том числе и от размерного порядка активного компонента.

Список литературы

1. *Iakoubovskii K.* Techniques of aligning carbon nanotubes // Central European Journal of Physics. 2009. Vol. 7. Issue 4. P. 645–653. <https://doi.org/10.2478/s11534-009-0072-2>
2. *Zhu Y.Q., Zhang H.G., Zhang J.H., Liang J., Gao Z.D., Wei B.Q., Wu D.H., Hui M.J.* X-ray diffraction study of carbon microtubules // Journal of Materials Science Letters. 1994. Vol. 13. P. 1104–1105. <https://doi.org/10.1007/BF00633527>
3. *Cao A., Xu C., Liang J., Wu D., Wei B.* X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes // Chemical Physics Letters. 2001. Vol. 344. P. 13–17. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00671-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00671-6)

4. Koloczeka J., Haweleka L., Buriana A., Dore J.C., Honkimäki V., Kyotani T. Modelling studies of carbon nanotubes — Comparison of simulations and X-ray diffraction data // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 401. Issue 1. P. 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.068>
5. Reznik D., Olk C.H., Neumann D.A., Copley J.R. X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles // *Physical Review B*. 1995. Vol. 52. Issue 1. P. 116–124. <https://doi.org/10.1103/physrevb.52.116>
6. Обьедков А.М., Петрова О.В., Некупелов С.В., Каверин Б.С., Семенов Н.М., Гусев С.А. Рентгеновские и синхротронные исследования гетерогенных систем на основе многостенных углеродных нанотрубок // *Нанопизика и наноэлектроника: труды XVIII Международного симпозиума*. Н. Новгород, 2014. Т. 18-1. С. 337–338. EDN: WBXTVX
7. Беленков Е.А., Байтунгер Е.М., Пермьяков О.В. О строении углеродного депозита, содержащего нанотрубки // *Химическая физика и мезоскопия*. 2000. Т. 2. № 2. С. 155–161. EDN: MIILNM
8. Неверов В.С. Использование графических процессоров для моделирования дифракционных характеристик наноразмерных структур // *Современные информационные технологии и ИТ-образование*. 2011. № 7. С. 973–982. EDN: TJTXBD
9. Billinge S.J.L., Levin I. The Problem with Determining Atomic Structure at the Nanoscale // *Science*. 2007. Vol. 316. No. 5824. P. 561–565. <https://doi.org/10.1126/science.1135080>
10. Abyzov A.M., Ivanova E.A., Smirnov E.P. Raman spectroscopic study of sp²-carbon materials // *Inorganic Materials*. 1987. Vol. 23. No. 10. P. 1664–1668.
11. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. Raman spectrum of graphene and graphene layers // *Physical review letters*. 2006. Vol. 97 No. 18. P. 187401–187403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
12. Saito R., Jorio A., Souza Filho A.G., Grueneis A., Pimenta M.A., Dresselhaus G. Dispersive Raman spectra observed in graphite and single wall carbon nanotubes // *Physica B: Condensed Matter*. 2002. Vol. 323 (1–4). P. 100–106. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00992-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00992-4)
13. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp² углеродных материалов методами микроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // *Российский химический журнал*. 2006. Т. 1. № 1. С. 83–91. EDN: HTUULH
14. Martins Ferreira E.H., Moutinho M.V.O., Stavale F., Lucchese M.M., Capaz R.B., Achete C.A., Jorio A. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder // *Physical Review B*. 2010. Vol. 82. No. 12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125429>
15. Bokova-Sirosh S.N., Pershina A.V., Kuznetsov V.L., Ishchenko A.V., Moseenkov S.I., Orekhov A.S., Obratsova E.D. Raman Spectra for characterization of onion-like carbon // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2013. Vol. 8. No. 1. P. 105–108. <https://doi.org/10.1166/jno.2013.1444>
16. Kuznetsov V.L., Bokova-Sirosh S.N., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Krasnikov D.V., Kazakova M.A., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Obratsova E.D. Raman spectra for characterization of defective CVD multi-walled carbon nanotubes // *Physica status solidi (b): Basic solid state physics*. 2014. Vol. 251. No. 12. P. 2444–2450. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451195>
17. Толчков Ю.Н. Анализ структурных параметров углеродных наноматериалов «Таунит» методом комбинационного рассеяния света // *Материаловедение*. 2022. № 10. С. 38–47. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2022-0-10-38-47>
18. Толчков Ю.Н., Михалева З.А., Ткачев А.Г. Модифицирование строительных материалов углеродными нанотрубками // *Технологии бетонов*. 2012. № 7–8 (72–73). С. 65–66. EDN: SYTIKP
19. Ткачев А.Г., Слдозьян Р.Д.А., Михалева З.А., Толчков Ю.Н. Оценка влияния модификатора на основе углеродных нанотрубок с сурфактантами на физико-механические характеристики строительных композитов // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. 2019. Т. 25. № 4. С. 660–670. <https://doi.org/10.17277/vestnik.2019.04.pp.660-670>

References

1. Iakoubovskii K. Techniques of aligning carbon nanotubes. *Central European Journal of Physics*. 2009;7(4):645–653. <https://doi.org/10.2478/s11534-009-0072-2>
2. Zhu Y.Q., Zhang H.G., Zhang J.H., Liang J., Gao Z.D., Wei B.Q., Wu D.H., Hui M.J. X-ray diffraction study of carbon microtubules. *Journal of Materials Science Letters*. 1994;13:1104–1105. <https://doi.org/10.1007/BF00633527>
3. Cao A., Xu C., Liang J., Wu D., Wei B. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 2001;344:13–17. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00671-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00671-6)
4. Koloczeka J., Haweleka L., Buriana A., Dore J.C., Honkimäki V., Kyotani T. Modelling studies of carbon nanotubes — Comparison of simulations and X-ray diffraction data. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;401(1):46–50. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.068>
5. Reznik D., Olk C.H., Neumann D.A., Copley J.R. X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles. *Physical Review B*. 1995;52(1):116–124. <https://doi.org/10.1103/physrevb.52.116>

6. Obedkov A.M., Petrova O.V., Nekipelov S.V., Kaverin B.S., Semenov N.M., Gusev S.A. X-ray and synchrotron studies of heterogeneous systems based on multi-walled carbon nanotubes. *Nanophysics and nanoelectronics: Proceedings of the XVIII International Symposium. Nizhny Novgorod, March 10-14, 2014*. Nizhny Novgorod, 2014:18-1:337–338. (In Russ.) EDN: WBXTVX
7. Belenkov E.A., Baitinger E.M., Permyakov O.V. On the structure of a carbon deposit containing nanotubes. *Chemical physics and mesoscopy*. 2000;2:155–163. (In Russ.) EDN: MIILNM
8. Neverov V.S. The use of graphics processors for modeling the diffraction characteristics of nanoscale structures. *Modern information technologies and IT-education*. 2011;7:973–982. (In Russ.) EDN: TJTXBD
9. Billinge S.J.L., Levin I. The Problem with Determining Atomic Structure at the Nanoscale. *Science*. 2007;316(5824):561–565. <https://doi.org/10.1126/science.1135080>
10. Abyzov A.M., Ivanova E.A., Smirnov E.P. Raman spectroscopic study of sp²-carbon materials. *Inorganic Materials*. 1987;23(10):1664–1668.
11. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*. 2006;97(18):187401–187403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
12. Saito R., Jorio A., Souza Filho A.G., Grueneis A., Pimenta M.A., Dresselhaus G. Dispersive Raman spectra observed in graphite and single wall carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter*. 2002;323(1–4):100–106. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00992-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00992-4)
13. Bukalov S.S., Mikhailsyna L.A., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Novikov Yu.N. Investigation of the structure of graphite and some other sp² carbon materials by Raman microscopy and X-ray diffractometry. *Rossiiskij himicheskij zhurnal [Russian chemical journal]*. 2006;1(1):83–91. (In Russ.) EDN: HTUULH
14. Martins Ferreira E.H., Moutinho M.V.O., Stavale F., Lucchese M.M., Capaz R.B., Achete C.A., Jorio A. Evolution of the Raman Spectra from Single-, Few-, and Many-Layer Graphene with Increasing Disorder. *Physical Review B*. 2010;82(12):125429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125429>
15. Bokova-Sirosh S.N., Pershina A.V., Kuznetsov V.L., Ishchenko A.V., Moseenkov S.I., Orekhov A.S., Obratsova E.D. Raman Spectra for characterization of onion-like carbon. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2013;8(1):105–108. <https://doi.org/10.1166/jno.2013.1444>
16. Kuznetsov V.L., Bokova-Sirosh S.N., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Krasnikov D.V., Kazakova M.A., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Obratsova E.D. Raman spectra for characterization of defective CVD multi-walled carbon nanotubes. *Physica status solidi (b): Basic solid state physics*. 2014;251(12):2444–2450. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451195>
17. Tolchkov Yu.N. Analysis of structural parameters of carbon nanomaterials “Taunit” by raman scattering of light. *Materialovedenie [Materials science]*. 2022;10:38–47. (In Russ.) <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2022-0-10-38-47>
18. Tolchkov Yu.N., Mikhaleva Z.A., Tkachev A.G. Inoculation of building materials by carbon nanotubes. *Concrete Technologies*. 2012;7–8(72–73):65–66. (In Russ.) EDN: SYTIKP
19. Tkachev A.G., Sldozyan R.D.A., Mikhaleva Z.A., Tolchkov Yu.N. Assessment of the effect of a modifier based on carbon nanotubes with surfactants on the physicomechanical characteristics of building composites. *Transactions of the TSTU*. 2019;25(4):660–670. (In Russ.) <https://doi.org/10.17277/vestnik.2019.04.pp.660-670>