

## ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ БЫСТРОГО РАСШИРЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

**А.М. Воробей** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-5442-5675. Эл. почта: vorobei@supercritical.ru (для переписки)

**Я.И. Зуев** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-1278-3984. Эл. почта: lekr99@mail.ru

**А.А. Дышин** — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия. ORCID: 0000-0002-0263-642X. Эл. почта: aad@isc-ras.ru

**О.О. Паренаго** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-4329-3662. Эл. почта: orapenago@scf-tp.ru

**М.Г. Киселёв** — Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия. ORCID: 0000-0003-1189-3679. Эл. почта: mgk@isc-ras.ru

© 2021 г. Поступила в редакцию 30.06.2021 г. Прошла рецензирование 15.07.2021 г.  
Принята к публикации: 15.07.2021 г.

Исследовано влияние температуры, давления, среды диспергирования, типа одностенных углеродных нанотрубок на степень их деагломерации после обработки методом быстрого расширения сверхкритических суспензий (RESS). Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии показано, что наибольшую степень диспергирования в процессе RESS обеспечивает использование азота.

**Ключевые слова:** быстрое расширение сверхкритических суспензий, углеродные нанотрубки, диспергирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными механическими, электрическими, оптическими и другими свойствами и находят широкое применение в различных областях: фотовольтаике [1, 2], микроэлектронике [3], мембранных технологиях [4] и т.д. Однако для того, чтобы полноценно использовать потенциал УНТ для большинства сфер применения, необходимо получить их однородную устойчивую дисперсию. К сожалению, УНТ, как и другие нанобъекты, склонны к агрегации. Они плохо диспергируются, образуя агломераты, а стабильность суспензий УНТ во времени обычно низкая [5].

Для решения задачи эффективного диспергирования УНТ наиболее распространенными методами являются ультразвуковая обработка, а также использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) [6–13]. Первый метод обладает существенными недостатками, поскольку обработка ультразвуковым зондом высокой мощности может приводить к укорачиванию УНТ, а также созданию многочисленных дефектов, что чаще всего отрицательно влияет на возможность их будущего применения [14, 15]. Длительная обработка

в ультразвуковой ванне меньше изменяет структуру УНТ, однако эффективность диспергирования и при такой обработке значительно снижается. Несмотря на кажущуюся универсальность, использование ПАВ для диспергирования УНТ в случае достаточно широкого круга применений, в основном связанных с их электрическими свойствами, также крайне нежелательно. Так, избыточное покрытие УНТ ПАВ может приводить к существенному увеличению значения перколяционного порога материалов, которые были получены с их использованием [16]. Таким образом, задача поиска альтернативных методов диспергирования УНТ является в настоящее время крайне актуальной [12, 17].

Одним из альтернативных и более «щадящих» методов обработки УНТ может являться метод RESS (Rapid Expansion of Supercritical Suspensions — быстрое расширение сверхкритических суспензий) [18–22]. Этот подход представляет собой модификацию более распространенного метода Rapid Expansion of Supercritical Solutions (быстрое расширение сверхкритических растворов), используемого для микронизации растворимых в сверхкритическом флюиде (СКФ) веществ [23–26].

Суть метода быстрого расширения сверхкритических суспензий (RESS) заключается в следующем: в сосуде высокого давления создают суспензию исходного порошкового материала, например УНТ в СКФ. При заданных параметрах состояния порошок выдерживают в течение необходимого времени и проводят резкое распыление в приемную камеру, находящуюся при атмосферном давлении. При распылении после форсунки флюид резко расширяется и переходит из сверхкритического флюидного состояния в газовое, значительно уменьшая свою плотность. Микроструктура обрабатываемого порошка претерпевает изменения, которые связаны с очень быстрым и неравномерным по объему материала снижением давления. Основные параметры такого процесса, влияющего на степень деагломерации наноразмерного материала, — тип и состав СКФ, его температура и давление, а также время выдержки суспензии [20, 22].

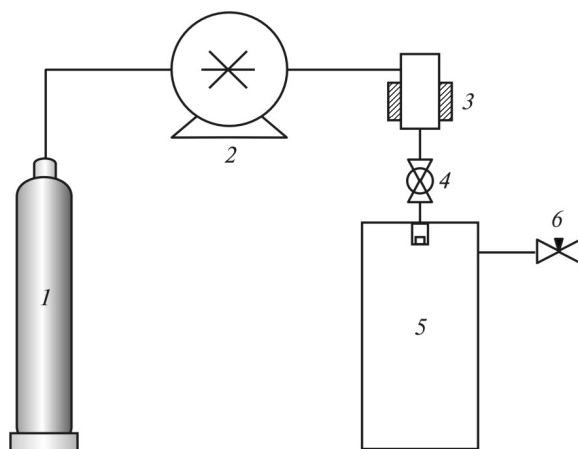
Несмотря на потенциальные преимущества метода RESS для диспергирования УНТ, его использовали лишь в единичных работах. Кроме того, в подавляющем большинстве случаев диспергирование обычно проводили с многостенными УНТ, полученными в лабораторных условиях, которые обычно характеризуются очень сильным разбросом по различным параметрам (количество слоев, длина, диаметр и т.д.) и низкой воспроизводимостью синтеза [18–20].

Цель настоящей работы — установление зависимости степени деагломерации УНТ в процессе RESS от температуры, давления, среды диспергирования, а также типа УНТ. В работе использованы два типа одностенных УНТ (OCSiAl и NiPCO), которые производятся в промышленных масштабах, коммерчески доступны и стабильны по своим характеристикам в разных партиях.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Для проведения процесса RESS использовали углекислый газ марки пищевой (ГОСТ 8050-85) и азот (ГОСТ 9293-74) пищевой чистоты производства Linde Gas.

В качестве диспергируемого материала применяли два типа одностенных УНТ: TUBALL (диаметр УНТ  $1,6 \pm 0,4$  нм, длина — более 5 мкм) производства



**Рис. 1.** Схема установки для проведения быстрого расширения сверхкритических суспензий: 1 — баллон  $\text{CO}_2$  или  $\text{N}_2$ ; 2 — насос высокого давления; 3 — сосуд суспензирования; 4 — шаровой кран; 5 — сосуд с атмосферным давлением; 6 — кран

компании OCSiAl (Новосибирск, Россия) и HiPCO (диаметр УНТ  $1 \pm 0,2$  нм, длина —  $0,1\text{--}1$  мкм) производства компании NoPo Nanotechnologies HiPCO (Бангалор, Карнатака, Индия). Содержание металлических примесей в обоих типах УНТ составляло менее 15 мас. %.

На рис. 1 представлена схема установки для диспергирования УНТ методом RESS. В сосуде высокого давления (3) суспензировали УНТ в выбранном флюиде при заданных давлении и температуре. В качестве среды диспергирования использовали азот ( $T_{\text{кр}} = -147^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{кр}} = 3,35$  МПа) и углекислый газ ( $T_{\text{кр}} = 31^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{кр}} = 7,38$  МПа). Давление варьировали в диапазоне  $5,0\text{--}15,0$  и  $10,0\text{--}30,0$  МПа, а температуру — в диапазоне  $40\text{--}80$  и  $40\text{--}100^\circ\text{C}$  для азота и углекислого газа, соответственно. После выдерживания УНТ в течении 30 мин с помощью крана (4) проводили сброс полученной суспензии в сосуд (5), давление в котором было атмосферным. Объем сосудов (3) и (5) составлял 25 и 500 мл, соответственно. Избыточное давление в сосуде (5) после проведения процесса RESS сбрасывали с помощью крана (6). Для оценки удельного объема УНТ после проведения процесса RESS использовали мерный цилиндр.

Анализ УНТ проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе NVision (Carl Zeiss, Германия) с ускоряющим напряжением 1 кВ по стандартной методике. Для достижения предельного разрешения в вакуумной камере, в которую помещались образцы, давление довели до значения менее  $5 \cdot 10^{-10}$  МПа. Исследуемые образцы помещали на проводящую (углеродную) клейкую ленту.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) получали на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с модулем комбинационного рассеяния Ram II. Образцы возбуждали линией 1064 нм Nd: YAG-лазера с максимальной выходной мощностью 500 мВт, спектры регистрировали германиевым детектором, охлаждаемым жидким азотом. Для минимизации воздействия лазерного излучения на исследуемые образцы выходная мощность лазера была ограничена на уровне 30 мВ. Спектральное разрешение составляло  $1 \text{ см}^{-1}$ . Для уменьшения статистической ошибки каждый спектр рассчитывали путем усреднения

128 спектрограмм. Обработку полученных спектров проводили с помощью программного софта «Fityk версия 1.3.1».

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ , Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве одного из удобных и «наглядных» критериев оценки эффективности диспергирования УНТ может быть использована кратность увеличения удельного объема УНТ после RESS. Удельный объем представляет собой отношение объема к массе УНТ. Кратность увеличения удельного объема — отношение удельного объема УНТ после и до обработки методом RESS.

На рис. 2 (а и б) представлены зависимости кратности увеличения удельного объема УНТ после RESS для азота и  $\text{CO}_2$ . После RESS-обработки УНТ происходит существенное увеличение их объема (во всех случаях кратность увеличения удельного объема выше 1). Однако, в зависимости от условий проведения диспергирования абсолютная величина увеличения удельного объема нанотрубок может меняться в широком диапазоне. Использование азота в качестве флюида приводит к большему росту удельного объема УНТ, по сравнению с  $\text{CO}_2$ . Для образцов, полученных обработкой СКФ-азота, температура не оказывает существенного влияния на степень увеличения объема. При этом повышение давления приводит к росту кратности увеличения объема вне зависимости от температуры. Для  $\text{CO}_2$ -зависимости эффективности диспергирования от температуры и давления существенно отличаются от аналогичных образцов, полученных в  $\text{N}_2$ . Рост давления в случае  $\text{CO}_2$ , наоборот, немного уменьшает кратность увеличения объема, а рост температуры при постоянном давлении — увеличивает.

Подробное описание причин разницы в зависимости от температуры и давления представлено в работе [22]. Аналогичные результаты были получены также при диспергировании методом RESS многостенных УНТ [19]. Вкратце, в случае азота главным фактором, определяющим степень «расширения» УНТ, является гидродинамика распыления. Проведение RESS при более высокой плотности флюида (соответственно, более высоком давлении и низкой температуре) приводит к большему расклинивающему эффекту, действующему

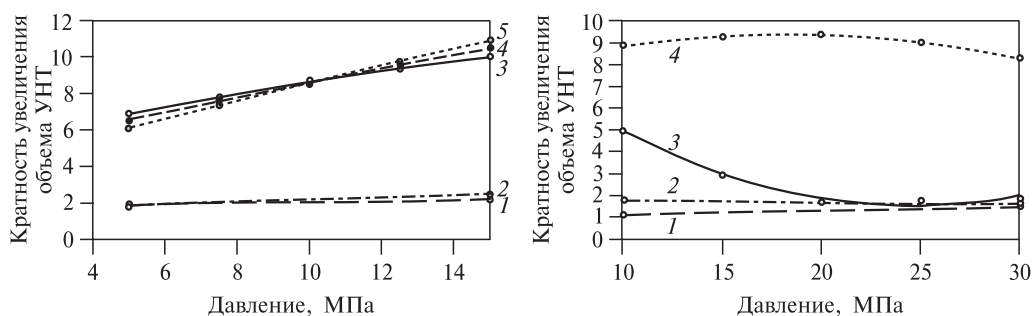


Рис. 2. Зависимость кратности увеличения объема УНТ после RESS от давления при использовании различных сред:

а —  $\text{N}_2$ ; 1, 2 — NiPCO, 80 и 40 °C; 3, 4, 5 — OCSiAl, 80, 60, 40 °C;  
б —  $\text{CO}_2$ ; 1, 2 — NiPCO, 40 и 100 °C, 3, 4 — OCSiAl 40 и 100 °C

на УНТ, и соответственно большей его деагломерации. При использовании  $\text{CO}_2$  может происходить частичное образование конденсированной фазы. Образование двухфазной системы в случае  $\text{CO}_2$  должно уменьшать эффективность диспергирования УНТ, поскольку возникающие при этом капиллярные эффекты способствуют схлопыванию пор и агломерации трубок. Чем больше плотность распыляемого флюида, тем выше будет доля конденсированной фазы, и тем менее эффективно будет проходить диспергирование.

Для различных типов одностенных УНТ (OCSiAl и NiPCO) общие тенденции зависимости значения насыпной плотности УНТ от температуры и давления похожи, что может свидетельствовать об аналогичных механизмах RESS-обработки в случае УНТ различной природы. Однако, абсолютные значения кратности увеличения объема УНТ после RESS существенно отличаются. Так, максимальное увеличение объема, достигаемое для обоих типов УНТ при 15,0 МПа и 40 °С в азоте, для УНТ OCSiAl составляет 11 раз, тогда как для NiPCO — 2,5 раза. Для  $\text{CO}_2$  диспергирование методом RESS при 10,0 МПа и 100 °С в случае OCSiAl приводит к увеличению объема в 8,9 раз, в случае NiPCO — в 1,8 раз. Одной из возможных причин такого отличия в абсолютных значениях увеличения объема УНТ после RESS для разных типов УНТ может быть существенное (более, чем в 10 раз) различие в исходной насыпной плотности одностенного УНТ: у OCSiAl — 18 г/л, у NiPCO — 200 г/л. Кроме того, наблюдается и существенное различие в длине УНТ: УНТ OCSiAl более чем в 5 раз длиннее NiPCO, что должно сильно влиять на процессы деагломерации при расширении флюида.

Исследование микроструктуры УНТ после обработки методом RESS в определенной степени соответствует полученным зависимостям изменения насыпной плотности после диспергирования. На рис. 3 представлены фотографии СЭМ исходных УНТ OCSiAl при различном масштабировании (рис. 3 а, б) и УНТ, диспергированных с использованием азота при 15,0 (рис. 3 в, г) и 5,0 МПа (рис. 3 д, е). Хорошо видно, что для образца, обработанного при 15,0 МПа (рис. 3 в), наблюдается некоторое увеличение расстояния между УНТ по сравнению как с исходными УНТ, так и с образцом, диспергированным при 5,0 МПа. Кроме того, микроструктура агломератов УНТ, полученных методом RESS, также отличается от остальных образцов: лентообразные фрагменты агломератов существенно меньше по размеру (рис. 3 г). В случае обработки методом RESS при 5,0 МПа существенных изменений на микрофотографиях по сравнению с исходными УНТ обнаружить не удается.

К сожалению, сканирующая электронная микроскопия является точечным методом, и, анализируя микрофотографии, часто даже качественно сложно судить о эффективности диспергирования УНТ. Другой метод, дающий количественное представление о степени деагломерации УНТ после RESS, — спектроскопия комбинационного рассеивания (КР-спектроскопия), которая является широкодоступным и часто применяемым методом исследования углеродных материалов, в частности, одним из наиболее точных методов определения физико-химических характеристик УНТ. Наиболее значимыми областями частот, характеризующими состав и структуру УНТ, являются: радиальные «дыхательные» частоты или радиальная «дышащая» мода (RBM — Radial Breathing Mode) ( $140\text{--}250\text{ см}^{-1}$ ), которые соответствуют радиальным колебаниям, и тангенциальные частоты  $G^-$  и  $G^+$  ( $1560\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ ), связанные со смещением сегментов [27, 28].

Диспергирование одностенных углеродных нанотрубок  
методом быстрого расширения сверхкритических суспензий

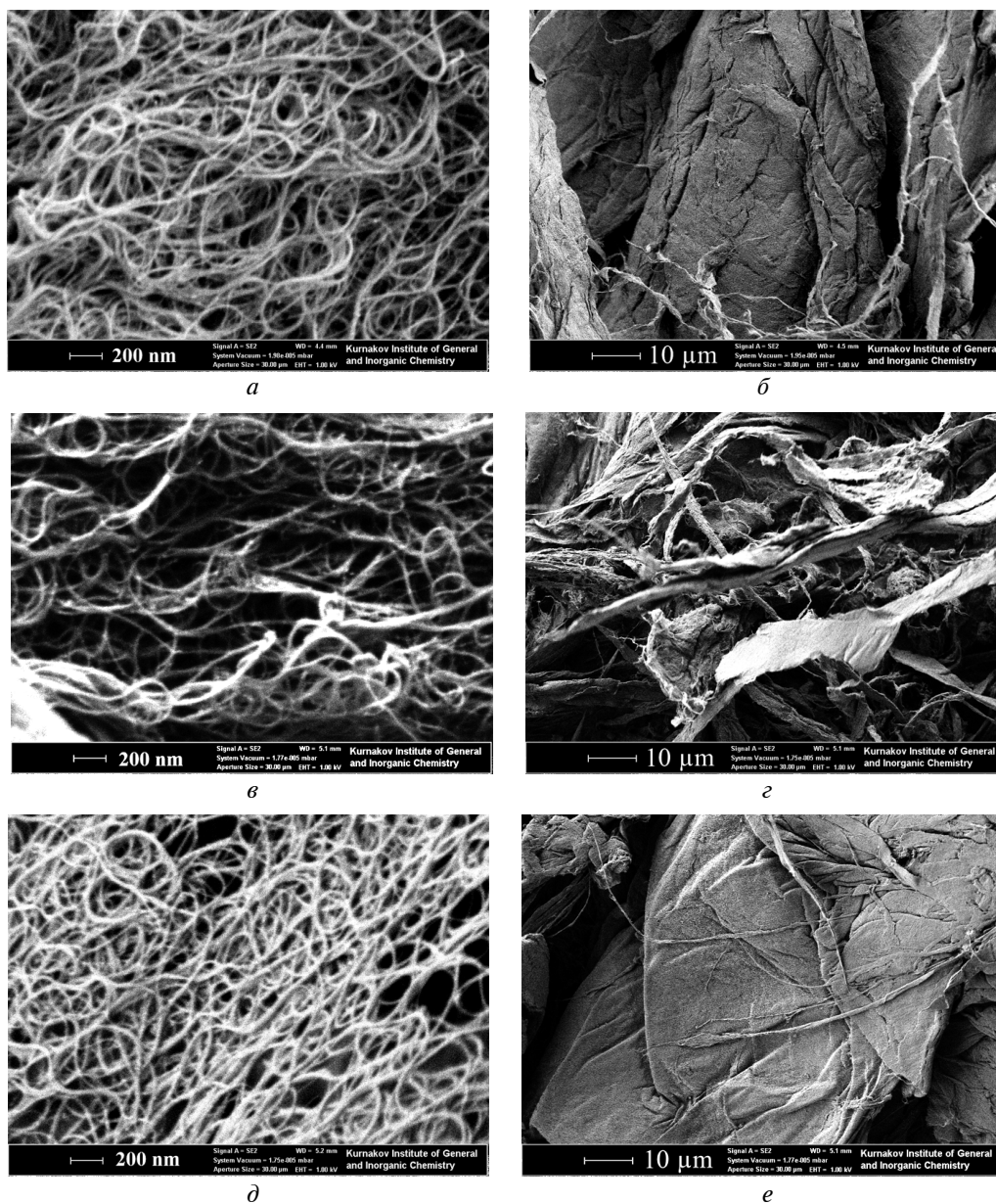
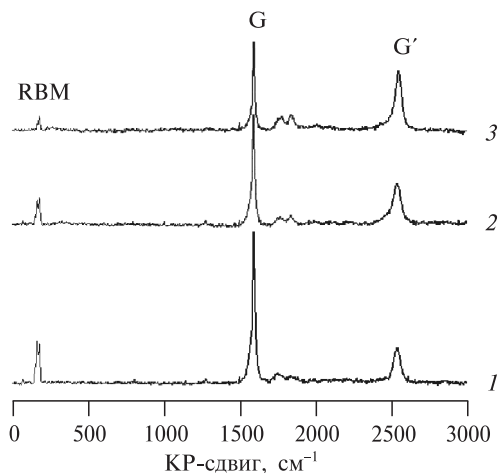


Рис. 3. СЭМ-фотографии исходных УНТ и УНТ, диспергированных методом RESS с использованием азота при температуре 40 °С и давлении, МПа:

*а, б* — исх. OCSiAl; *в, з* — 15,0 МПа; *д, е* — 5,0 МПа

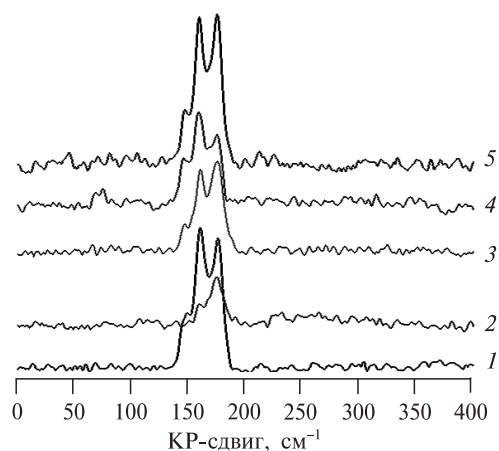
На рис. 4 и 5 приведены спектры КР порошков УНТ OCSiAl до и после RESS.

Для детального анализа полученных спектров была проведена аппроксимация «дышащих» мод двумя функциями Гаусса. Очевидно, что в области RBM наблюдаются перекрывающихся полосы. Процедура разделения перекрывающихся спектральных полос и их аппроксимация была подробно описана ранее [7, 29]. Результаты аппроксимации представлены в таблице.



**Рис. 4.** КР-спектры УНТ OCSiAl до и после обработки методом RESS при различном давлении (МПа), температуре (°С) и типе среды:

1 — исх. УНТ; 2 — 5, 80 (N<sub>2</sub>); 3 — 30, 40 (CO<sub>2</sub>)



**Рис. 5.** КР-спектры УНТ OCSiAl до и после обработки методом RESS в области RBM моды при различном давлении (МПа), температуре (°С) и типе среды:

1 — исх. УНТ; 2 — 30, 40 (CO<sub>2</sub>); 3 — 5, 80 (N<sub>2</sub>); 4 — 20, 100 (CO<sub>2</sub>); 5 — 15, 40 (N<sub>2</sub>)

Две наблюдаемые полосы при  $\sim 161$  и  $\sim 177$   $\text{cm}^{-1}$  отвечают радиальным дышащим модам УНТ в случае индивидуальных нанотрубок и УНТ в агломерированном состоянии. Ранее на основе квантово-химических расчетов, было показано, что полоса RBM в агломератах нанотрубок смещается в область высоких частот, так что отношение частоты RBM в агломератах к ее значению в изолированных трубках приблизительно равно 1,1 [30]. Соответственно, по соотношению интегральных интенсивностей этих пиков  $I(\nu = 161 \text{ cm}^{-1})/I(\nu = 177 \text{ cm}^{-1})$  можно качественно оценить степень деагломерации УНТ. Так, наибольшая степень деагломерации УНТ, по данным КР, достигается при использовании азота при давлении 15,0 МПа. Понижение давления уменьшает эффективность диспергирования. В случае использования CO<sub>2</sub> при 30,0 МПа и 40 °С степень деагломерации минимальна. Однако диспергирование с помощью CO<sub>2</sub> при его меньшей плотности позволяет достичь результатов, эквивалентных

Таблица

**Результаты аппроксимации RBM моды**

УНТ	Условия диспергирования	$\nu_{\text{max}_1}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{max}_2}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{max}_2}/\nu_{\text{max}_1}$	$N_i, \%$	$N_a, \%$
Исходные	—	162	177	1,09	49	51
После RESS	СК-CO <sub>2</sub> (30,0 МПа/40 °С)	161	176	1,10	18	82
	СК-CO <sub>2</sub> (20,0 МПа/100 °С)	161	177	1,10	55	45
	СК-N <sub>2</sub> (15,0 МПа/40 °С)	161	177	1,10	61	39
	СК-N <sub>2</sub> (5,0 МПа/40 °С)	162	176	1,09	51	49

$\nu_{\text{max}_i}$  — положение максимумов вкладов после аппроксимации RBM моды,  $\text{cm}^{-1}$ ;  $N_i$  и  $N_a$  — распределение изолированных трубок и их агломератов, %.

для образца, обработанного в азоте при 5,0 МПа. Важно отметить, что результаты исследований степени деагломерации УНТ после RESS на качественном уровне согласуются с тенденциями изменения объема УНТ после обработки в зависимости от условий проведения процесса RESS.

Соотношение пиков G и G' (~2500 см<sup>-1</sup>), а также отсутствие полосы D (~1250—1360 см<sup>-1</sup>) подтверждают преимущественную одностенность исследуемых УНТ. Индикатором преимущественного содержания одностенных УНТ является также наличие RBM, так как увеличение числа слоев в углеродных нанотрубках уменьшает интенсивность спектральных полос в диапазоне 140—250 см<sup>-1</sup>. По радиальным «дышащим» модам можно судить не только о том, что в исследуемом образце присутствуют одностенные УНТ, но и определить их диаметр по соотношению [28]:

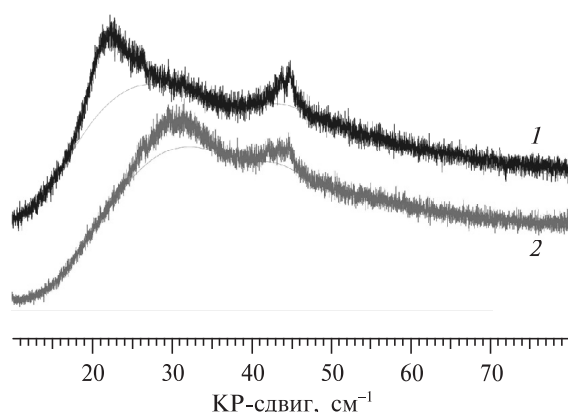
$$\nu_{\text{RBM}} = \alpha/d,$$

где  $\alpha = 232 \pm 10$  см<sup>-1</sup> нм — эмпирический коэффициент;  $d$  — диаметр УНТ, нм;  $\nu_{\text{RBM}}$  — положение максимума полосы, относящейся к индивидуальным ОУНТ, см<sup>-1</sup>.

Диаметр нанотрубки, определяемый из этого соотношения, равен  $1,41 \pm 0,03$  нм, что согласуется с данными, заявленными производителем. Диаметр УНТ соответствует значениям хиральности (11, 10), что соответствует полупроводниковому типу проводимости. Лоренцевская форма G<sup>+</sup> пика и наличие предпика G<sup>-</sup> (~1500 см<sup>-1</sup>) дополнительно подтверждает, что трубки имеют полупроводниковый тип проводимости.

На рис. 6 представлены дифрактограммы образцов исходных УНТ OCSiAl и УНТ после обработки методом RESS.

Пик при ~45° соответствует α-железу и присутствует благодаря остаточному катализатору в материале. Пик в области 20—30° — основной характеристический сигнал УНТ. Он примерно соответствует межплоскостному сигналу для графита и отвечает дифракции рентгеновских лучей на последовательности агломерированных трубок перпендикулярной основной оси УНТ. Наблюдается сдвиг максимума этого сигнала вправо после диспергирования методом RESS. Для исходных УНТ он располагается в районе 21°, для обработанных — в районе 30°. Это должно соответствовать уменьшению



**Рис. 6.** Рентгенограмма УНТ до и после RESS:  
1 — исх. УНТ; 2 — УНТ после RESS

расстояния между плоскостями, от которых отражаются лучи. В случае УНТ уместно предполагать, что такое сокращение расстояния является следствием уменьшения средней так называемой «волнистости» (waviness) трубок и, возможно, схлопывания микропор между отдельными трубками в результате обработки методом RESS.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, наибольшая эффективность диспергирования УНТ методом RESS достигается при использовании азота в качестве среды. Повышение давления увеличивает степень деагломерации УНТ после RESS, а температура практически не влияет на результаты процесса. В случае использования CO<sub>2</sub> в качестве флюида для обработки УНТ методом RESS диспергирование происходит менее эффективно. При этом, степень деагломерации для УНТ с различными характеристиками (диаметр, длина и т.д.) может различаться.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-29-06071 мк. Исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Celik I., Mason B.E., Phillips A.B., Heben M.J., Apul D. // Environ.Sci.Technol.2017.Vol.51. No 8. P. 4722.
2. Wieland L., Li H., Rust C., Chen J., Flavel B.S. // Advanced Energy Materials. 2021. Vol. 11. No 3. P. 2002880.
3. Chandrasekhar P. CNT Applications in Microelectronics, «Nanoelectronics» and «Nanobioelectronics» Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: Including Carbon Nanotubes and Graphene / Ed. Chandrasekhar P. Cham: Springer International Publishing, 2018. P. 65.
4. Elmarghany M.R., H. El-Shazly A., Rajabzadeh S., S. Salem M., A. Shouman M., Nabil Sabry M., Matsuyama H., Nady N. // Membranes. 2020. Vol. 10. No 1. P. 15.
5. Moniruzzaman M., Winey K.I. // Macromolecules. 2006. Vol. 39. No 16. P. 5194.
6. Krause B., Petzold G., Pegel S., Potschke P. // Carbon. 2009. Vol. 47. No 3. P. 602.
7. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Киселев М.Г. // Ж. физ. химии. 2016. Т. 90. № 12. С. 1847.
8. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Захаров А.Г., Федоров М.В., Киселев М.Г. // Ж. физ. химии. 2013. Т. 87. № 12. С. 2110.
9. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. // Ж. физ. химии. 2015. Т. 89. № 9. С. 1415.
10. Nish A., Hwang J.-Y., Doig J., Nicholas R.J. // Nature Nanotech. 2007. Vol. 2. No 10. P. 640.
11. Arnold M.S., Green A.A., Hulvat J.F., Stupp S.I., Hersam M.C. // Nature Nanotech. 2006. Vol. 1. No 1. P. 60.
12. Kharisov B.I., Kharisova O.V., Dimas A.V. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. No 73. P. 68760.
13. Дышин А.А., Кузьмиков М.С., Алешионкова А.А., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Киселёв М.Г. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 1. P. 3.

14. Ma P.-C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.-K. Composites // Part A: Applied Science and Manufacturing. 2010. Vol. 41. No 10. P. 1345.
  15. Cheng Q., Debnath S., Greagan E., Byrne H.J. // J. of Physical Chemistry C. 2010. Vol. 114. No 19. P. 8821.
  16. Vilcáková J., Moucka R., Svoboda P., Ilciková M., Kazantseva N., Hribová M., Micusik M., Omastová M. // Molecules. 2012. Vol. 17. № 11. P. 13157.
  17. Kharissova O.V., Kharisov B.I. Solubilization and Dispersion of Carbon Nanotubes. Cham: Springer International Publishing, 2017.
  18. Jung W.R., Choi J.H., Lee N., Shin K., Moon J.-H., Seo Y.-S. // Carbon. 2012. Vol. 50. No 2. P. 633.
  19. Quigley J.P., Herrington K., Bortner M., Baird D.G. // Applied Physics A. 2014. Vol. 117. No 3. P. 1003.
  20. Chen C., Bortner M., Quigley J.P., Baird D.G. // Polymer composites. 2012. Vol. 33. No 6. P. 1033.
  21. Зуев Я.И., Воробей А.М., Паренаго О.О. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2020. Т. 15. № 3. P. 27.
  22. Ustinovich K.B., Ivanov V.V., Tokunov Y.M., Loshkarev A.A., Sapronova N.I., Vorobei A.M., Parenago O.O., Kiselev M.G. // Molecules. 2020. Vol. 25. No 18. P. 4061.
  23. Debenedetti P.G., Tom J.W., Kwauk X., Yeo S.-D. // Fluid Phase Equilibria. 1993. Vol. 82. P. 311.
  24. Опарин Р.Д., Воробей А.М., Киселёв М.Г. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 4. С. 4
  25. Багратшвили В.Н., Егоров А.М., Кротова Л.И., Миронов А.В., Панченко В.Я., Паренаго О.О., Попов В.К., Ревельский И.А., Тимашев П.С., Цыпина С.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т. 6. № 4. С. 88
  26. Воробей А.М., Паренаго О.О. // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 3. С. 300.
  27. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Saito R. // Carbon. 2002. Vol. 40. № 12. P. 2043.
  28. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Pimenta M.A., Saito R. // Acc. Chem. Res. 2002. Vol. 35. No 12. P. 1070.
  29. Дышин А.А., Опарин Р.Д., Киселев М.Г. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2012. Т. 7. № 2. С. 67.
  30. Dresselhaus M.S., Eklund P.C. // Advances in Physics. 2000. Vol. 49. No 6. P. 705.
- 
- 

## SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES DISPERSION VIA RAPID EXPANSION OF SUPERCRITICAL SUSPENSIONS

**A.M. Vorobei** — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-5442-5675. *E-mail*: vorobei@supercritical.ru (*for reference*)

**Ya.I. Zuev** — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-1278-3984. *E-mail*: lekr99@mail.ru

**A.A. Dyshin** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia. ORCID: 0000-0002-0263-642X. *E-mail*: aad@isc-ras.ru

**O.O. Parenago** — Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia; Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-4329-3662. *E-mail*: oparenago@scf-tp.ru

**M.G. Kiselev** — G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia. ORCID: 0000-0003-1189-3679. *E-mail*: mgk@isc-ras.ru

---

---

The influence of temperature, pressure, dispersion medium, type of single-walled carbon nanotubes (CNTs) on the degree of CNTs deagglomeration after rapid expansion of

supercritical suspensions (RESS) treatment was studied. It is shown by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy that the highest degree of dispersion in the RESS process is provided by the use of nitrogen.

Key words: rapid expansion of supercritical suspensions, carbon nanotubes, dispersion.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant 18-29-06071. The scanning electron microscopy and X-ray powder diffraction measurements were performed using shared experimental facilities supported by IGIC RAS state assignment.

## REFERENCE

1. *Celik I., Mason B.E., Phillips A.B., Heben M.J., Apul D.* // Environ.Sci.Technol.2017.Vol.51. No 8. P. 4722.
2. *Wieland L., Li H., Rust C., Chen J., Flavel B.S.* // Advanced Energy Materials. 2021. Vol. 11. No 3. P. 2002880.
3. *Chandrasekhar P.* CNT Applications in Microelectronics, «Nanoelectronics» and «Nanobioelectronics» Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: Including Carbon Nanotubes and Graphene / Ed. Chandrasekhar P. Cham: Springer International Publishing, 2018. P. 65.
4. *Elmarghany M.R., H. El-Shazly A., Rajabzadeh S., S. Salem M., A. Shouman M., Nabil Sabry M., Matsuyama H., Nady N.* // Membranes. 2020. Vol. 10. No 1. P. 15.
5. *Moniruzzaman M., Winey K.I.* // Macromolecules. 2006. Vol. 39. No 16. P. 5194.
6. *Krause B., Petzold G., Pegel S., Potschke P.* // Carbon. 2009. Vol. 47. No 3. P. 602.
7. *Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kolker A.M., Kiselev M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. 2016. Vol. 90. No 12. P. 2434.
8. *Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kolker A.M., Zakharov A.G., Fedorov M.V., Kiselev M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. 2013. Vol. 87. No 12. P. 2068.
9. *Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kiselev M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. 2015. Vol. 89. No 9. P. 1628.
10. *Nish A., Hwang J.-Y., Doig J., Nicholas R.J.* // Nature Nanotech. 2007. Vol. 2. No 10. P. 640.
11. *Arnold M.S., Green A.A., Hulvat J.F., Stupp S.I., Hersam M.C.* // Nature Nanotech. 2006. Vol. 1. No 1. P. 60.
12. *Kharisov B.I., Kharissova O.V., Dimas A.V.* // RSC Adv. 2016. Vol. 6. No 73. P. 68760.
13. *Dyshin A.A., Kuzmikov M.S., Aleshonkova A.A., Bondarenko G.V., Kolker A.M., Kiselev M.G.* // Sverchkriticheskie Fluidy:Teoria i Praktika. 2021. Vol. 16. No 1. P. 3.
14. *Ma P.-C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.-K.* // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2010. Vol. 41. No 10. P. 1345.
15. *Cheng Q., Debnath S., Gregan E., Byrne H.J.* // J. of Physical Chemistry C. 2010. Vol. 114. No 19. P. 8821.
16. *Vilcáková J., Moucka R., Svoboda P., Ilciková M., Kazantseva N., Hribová M., Micusik M., Omastová M.* // Molecules. 2012. Vol. 17. No 11. P. 13157.
17. *Kharissova O.V., Kharisov B.I.* Solubilization and Dispersion of Carbon Nanotubes. Cham: Springer International Publishing, 2017.
18. *Jung W.R., Choi J.H., Lee N., Shin K., Moon J.-H., Seo Y.-S.* // Carbon. 2012. Vol. 50. No 2. P. 633.
19. *Quigley J.P., Herrington K., Bortner M., Baird D.G.* // Applied Physics A. 2014. Vol. 117. No 3. P. 1003.
20. *Chen C., Bortner M., Quigley J.P., Baird D.G.* // Polymer composites. 2012. Vol. 33. No 6. P. 1033.

**Диспергирование одностенных углеродных нанотрубок  
методом быстрого расширения сверхкритических суспензий**

---

21. Zuev Y.I., Vorobei A.M., Parenago O.O. // *Sverchkriticheskie Fluidy: Teoria i Praktika*. 2020. Vol. 15. № 3. P. 27 (In Russ).
  22. Ustinovich K.B., Ivanov V.V., Tokunov Y.M., Loshkarev A.A., Sapronova N.I., Vorobei A.M., Parenago O.O., Kiselev M.G. // *Molecules*. 2020. Vol. 25. № 18. P. 4061.
  23. Debenedetti P.G., Tom J.W., Kwauk X., Yeo S.-D. // *Fluid Phase Equilibria*. 1993. Vol. 82. P. 311.
  24. Oparin R.D., Vorobei A.M., Kiselev M.G. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2019. Vol. 13. № 7. P. 1139.
  25. Bagratashvili V.N., Egorov A.M., Krotova L.I., Mironov A.V., Panchenko V.Ya., Parenago O.O., Popov V.K., Revelsky I.A., Timashev P.S., Tsykina S.I. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2012. Vol. 6. No 7. P. 804.
  26. Vorobei A.M., Parenago O.O. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2021. Vol. 95. No 3. P. 407.
  27. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Saito R. // *Carbon*. 2002. Vol. 40. No 12. P. 2043.
  28. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Pimenta M.A., Saito R. // *Acc. Chem. Res.* 2002. Vol. 35. No 12. P. 1070.
  29. Dyshin A.A., Oparin R.D., Kiselev M.G. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2012. Vol. 6. No 8. P. 868.
  30. Dresselhaus M.S., Eklund P.C. // *Advances in Physics*. 2000. Vol. 49. No 6. P. 705.
- 
-