

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ МНОГОКРАТНОГО 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.П. Рубцов — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии. ORCID: 0009-0004-9940-8213. Эл. почта: rubtsov.yasha@mail.ru

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

О.О. Паренаго — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-4329-3662. Эл. почта: oparenago@scf-tp.ru

© 2024 г. Поступила в редакцию 10.04.2024 г. Прошла рецензирование 25.04.2024 г. Принята к публикации 25.04.2024 г.

Была установлена зависимость степени деагломерации углеродных нанотрубок (УНТ) от количества обработок методом быстрого расширения сверхкритических суспензий (RESS) в различных условиях. Впервые показано, что двукратная обработка методом RESS позволяет увеличивать степень деагломерации УНТ более эффективно по сравнению с однократной. Трехкратная обработка в случае применения азота как растворителя приводит к незначительному увеличению степени диспергирования по сравнению с двукратной. В случае применения CO_2 как растворителя трехкратная обработка приводит к уменьшению степени диспергирования по сравнению с двукратной. При использовании азота в качестве среды диспергирования изменение давления не приводит к изменению степени диспергирования УНТ. При использовании CO_2 — снижение плотности флюида обеспечивает большую эффективность обработки УНТ. Таким образом, для эффективного диспергирования УНТ методом многократной RESS-обработки имеет смысл использовать либо двукратную обработку азотом, либо низкоплотным CO_2 .

К л ю ч е в ы е с л о в а: углеродные нанотрубки, быстрое расширение сверхкритических суспензий, диспергирование.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) находят широкое применение в различных областях: при разработке транзисторов, солнечных панелей, мембран и т.д. благодаря уникальным механическим, электрическим, оптическим и другим физическим свойствам [4]. К сожалению, как и все нанообъекты, УНТ имеют склонность к агрегации. Тогда как для подавляющего большинства применений необходимо получать однородную и устойчивую дисперсию УНТ без крупных агломератов.

Наиболее распространенными методами для диспергирования УНТ являются обработка с помощью ультразвука и применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) [6–13]. При этом, обработка мощным ультразвуком в течение долгого времени может привести к тому, что УНТ существенно

укорачиваются, и это может способствовать нежелательным изменениям свойств конечного продукта, содержащего УНТ. Обработка в ультразвуковой ванне чаще всего оказывается мало эффективной. Использование ПАВ для диспергирования УНТ часто ограничивает круг применений. Так, избыточное покрытие УНТ ПАВ может приводить к существенному увеличению значения порога перколяции проводящих материалов, которые были получены с их использованием [16], что зачастую оказывается крайне нежелательно.

В качестве альтернативы или дополнительной стадии диспергирования УНТ может применяться метод RESS (Rapid Expansion of Supercritical Suspensions — быстрое расширение сверхкритических суспензий). Этот метод является модификацией более широко используемого подхода Rapid Expansion of Supercritical Solutions (быстрое расширение сверхкритических растворов), который часто применяется для микронизации растворимых в выбранном сверхкритическом флюиде веществ.

При реализации RESS в камере высокого давления создают суспензию исходного порошкового материала (в настоящей работе — УНТ) в сверхкритическом флюиде. После выдержки материала в камере через узкое сопло проводят резкое распыление в приемный сосуд, находящийся при атмосферном (либо пониженном) давлении. При распылении после прохождения сопла флюид адиабатически расширяется, переходит из сверхкритического состояния в газ, значительно уменьшая свою плотность. При этом макроструктура УНТ претерпевает изменения, связанные с резким и неравномерным по объему материала спадом давления. Основными параметрами такого процесса, влияющими на степень деагломерации наноразмерного материала, являются состав сверхкритического флюида, его давление и температура.

Метод RESS применяли для диспергирования как многостенных, так и (реже) одностенных УНТ. При этом в перечисленных работах всегда применялась однократная обработка. В настоящей работе впервые была проведена многократная обработка УНТ методом RESS. В качестве объекта исследования были использованы широко доступные в России, производящиеся в промышленных масштабах УНТ TUBALL компании OCSiAl.

Цель работы — установление зависимости степени деагломерации УНТ от кратности их обработки методом RESS в различных условиях.

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 одностенные УНТ (ОУНТ): TUBALL (диаметр УНТ $1,6 \pm 0,4$ нм, длина — более 5 мкм) производства компании OCSiAl (Новосибирск, Россия). Содержание металлических примесей в 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. При проведении диспергирования были использованы азот (давление в сосуде диспергирования 5 и 11 МПа при 40 °С) и диоксид углерода (при давлении 30 МПа и температурах

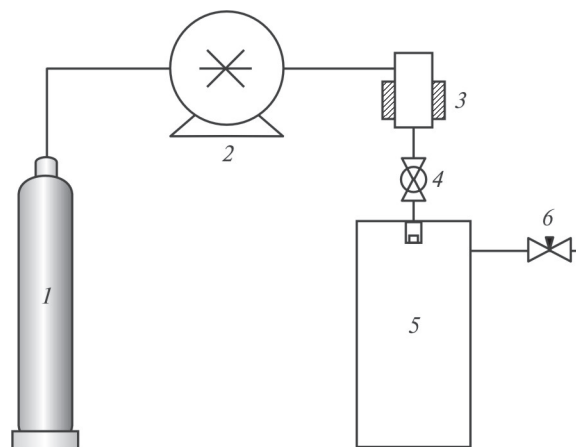


Рис. 1. Схема установки для проведения процесса RESS:

1 — баллон N_2 или CO_2 ; 2 — насос высокого давления; 3 — сосуд суспензирования; 4 — шаровой кран; 5 — сосуд с атмосферным давлением; 6 — кран

40 и 100 °С). Критические температура и давление для азота составляют -147 °C и 3,35 МПа, для углекислого газа 31 °C и 7,38 МПа. После выдерживания УНТ в течение 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 мл и 500 мл соответственно. Избыточное давление в сосуде (5) после проведения процесса RESS сбрасывали с помощью крана (6).

Анализ УНТ проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе NVision (Carl Zeiss, Германия) с ускоряющим напряжением 5 кВ по стандартной методике. Образец наносили на двухсторонний углеродный электропроводящий скотч, наклеенный на металлический столик. После этого столик с образцом помещали в камеру микроскопа и вакуумировали. Для достижения предельного разрешения в вакуумной камере, в которую помещали образцы, давление доводили до значения менее $5 \cdot 10^{-7}$ МПа.

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. Для минимизации воздействия лазерного излучения на исследуемые образцы выходная мощность лазера была ограничена на уровне 15 мВт. Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} . Для уменьшения статистической ошибки каждый спектр рассчитывали путем усреднения 200 спектрограмм. Обработку полученных спектров проводили с помощью программного обеспечения «Fityk версия 1.3.1».

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) (Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение). Съемку проводили с использованием $CuK\alpha$ -излучения (ср. длина волны $\lambda = 1,54183\text{ \AA}$). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 40 мА. Параметры съемки: интервал углов $2\theta = 3^\circ\text{—}50^\circ$, шаг по 2θ $0,01^\circ$, скорость регистрации спектров $1^\circ/\text{мин}$.

Вкладка к статье А.М. Воробья, Я.П. Рубцова, Я.И. Зуева, О.О. Паренаго
«Диспергирование углеродных нанотрубок методом многократного быстрого расширения сверхкритических суспензий»

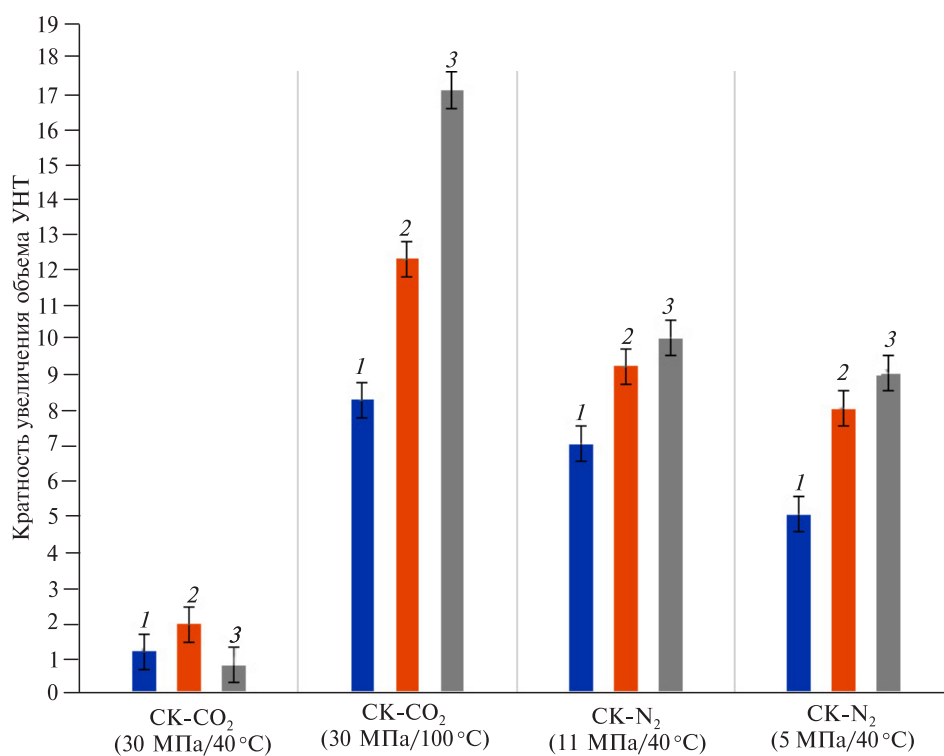


Рис. 2. Зависимости кратности увеличения удельного объема УНТ после RESS от условий обработки (цифры над столбцами — кратность обработки методом RESS)

Вкладка к статье А.М. Воробья, Я.П. Рубцова, Я.И. Зуева, О.О. Паренего
«Диспергирование углеродных нанотрубок методом многократного быстрого расширения сверхкритических суспензий»

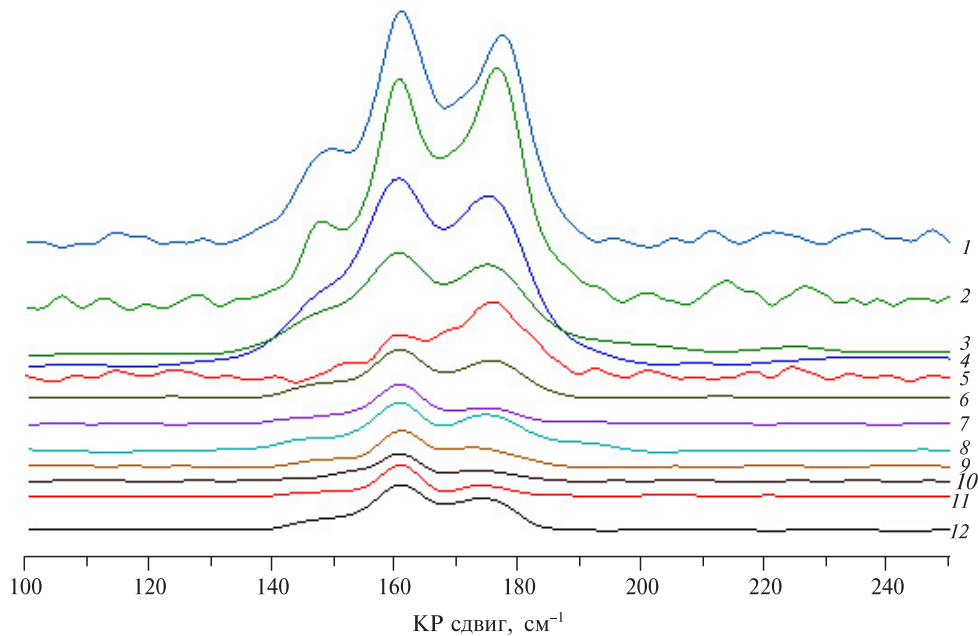


Рис. 5. КР-спектры образцов УНТ OCSiAl до и после обработки методом RESS в области RBM-моды при различном давлении (МПа), температуре (°С), типе среды и кратности обработки:

— исходные УНТ (1); — обработанные N₂: 11 МПа и 40 °С, однократный (2), двукратный (10), трехкратный (6) RESS; 5 МПа и 40 °С, однократный (12), двукратный (11); — обработанные CO₂: 30 МПа и 40 °С, однократный (5), двукратный (3), трехкратный (4) RESS; 30 МПа и 100 °С, однократный (7), двукратный (9), трехкратный (8)

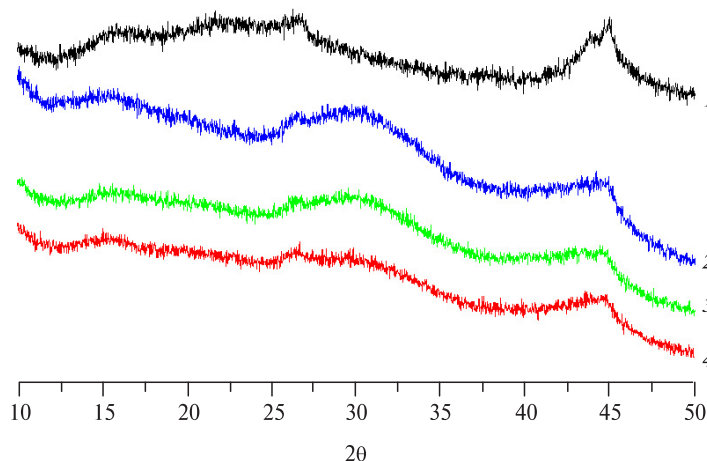


Рис. 6. Дифрактограммы исходных образцов УНТ OCSiAl (1) и УНТ после обработки методом RESS: с помощью CO₂, 30 МПа, трехкратная обработка, 100 °С (2); с помощью N₂, 11 МПа, 40 °С, однократная обработка (3), трехкратная (4)

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 (см. цв. вкладку) представлены графики зависимости кратности увеличения удельного объема УНТ после RESS для азота и CO_2 при различном числе последовательных обработок методом RESS. Кратность увеличения объема во всех случаях приведена в сравнении с исходными УНТ. После RESS-обработки УНТ происходит существенное увеличение их объема (почти во всех случаях кратность увеличения удельного объема выше 1). В зависимости от условий проведения диспергирования абсолютная величина увеличения удельного объема нанотрубок может меняться в широком диапазоне. Для образцов, полученных обработкой с помощью азота, повышение давления приводит к росту объема УНТ. Для CO_2 зависимости эффективности диспергирования от температуры и давления существенно отличаются от аналогичных образцов, полученных в N_2 .

Подробное описание причин разницы в зависимости от температуры и давления представлено в работе [22]. В случае азота главным фактором, определяющим степень «расширения» УНТ [19], является гидродинамика распыления. Проведение RESS при более высокой плотности флюида (соответственно, более высоком давлении и низкой температуре) приводит к большему расклинивающему давлению, воздействующему на УНТ, и соответственно большей его деагломерации. При использовании CO_2 может происходить частичное образование конденсированной фазы. Образование двухфазной системы в случае 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.

Вторичная и последующая обработки методом RESS в большинстве случаев приводят к дополнительному увеличению объема УНТ по сравнению с однократной обработкой. Максимальный эффект от вторичной обработки — дополнительное увеличение объема УНТ на 70% — наблюдается при использовании в качестве флюида CO_2 при 30 МПа и 40 °С. Трехкратная обработка также приводит к дополнительной эффективности диспергирования во всех случаях, кроме CO_2 30 МПа, 40 °С; при этом обработка при том же давлении и 100 °С приводит к увеличению объема на 40 % по сравнению с двукратной. Такая разница может объясняться описанными выше явлениями, связанными с возможностью возникновения конденсированной фазы в случае высокой плотности CO_2 . Повышение температуры и уменьшение давления должно приводить к понижению плотности CO_2 и, соответственно, минимизации таких эффектов.

На рис. 3 представлены СЭМ-фотографии исходных УНТ OCSiAl (а), а также УНТ, диспергированных при однократной обработке методом RESS (б), при двойной обработке (в) и тройной (г). Видно, что для образца после

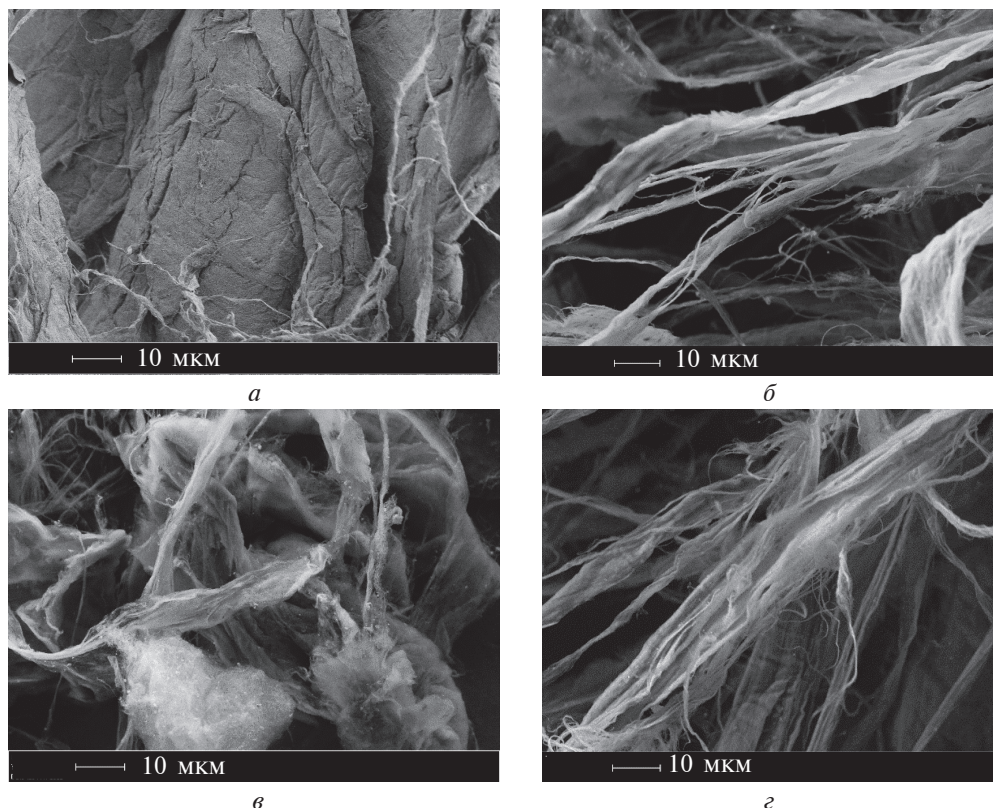


Рис. 3. СЭМ-фотографии исходного УНТ и образцов, обработанных (диспергированных) методом RESS с использованием азота при давлении 11 МПа и температуре 40 °С: *a* — исходный УНТ OCSiAl; *б* — после одинарной обработки; *в* — после двойной обработки; *г* — после третьей обработки

одинарной, двойной и тройной обработки (рис. 3б, в, г), наблюдается некоторое расщепление волокон-агломератов УНТ по сравнению с исходными УНТ (рис. 3а). При сравнении между собой однократной, двойной и тройной обработки образца (рис. 3б, в, г) оценка степени деагломерации представляется затруднительной.

К сожалению, сканирующая электронная микроскопия является точечным методом, и, анализируя микрофотографии, часто даже качественно сложно судить об эффективности диспергирования УНТ. Другой метод, дающий полуколичественное представление о степени деагломерации УНТ после RESS, — спектроскопия комбинационного рассеивания (КР-спектроскопия), которая является широкодоступным и часто применяемым методом исследования углеродных материалов и одним из наиболее точных методов определения физико-химических характеристик УНТ.

Наиболее значимыми областями частот, характеризующими состав и структуру УНТ, являются: частоты, относящиеся к радиальной «дышащей» моде (RBM — radial breathing mode) ($140\text{--}250\text{ см}^{-1}$), связанные с радиальными колебаниями нанотрубок, и тангенциальные моды G^- и G^+ ($1560\text{--}1620\text{ см}^{-1}$), связанные со смещением их сегментов [31, 32] (рис. 4 и рис. 5 на цв. вкладке).

Для детального анализа полученных спектров была проведена аппроксимация «дышащих» мод двумя функциями Гаусса [7] (рис. 5). Очевидно, что в

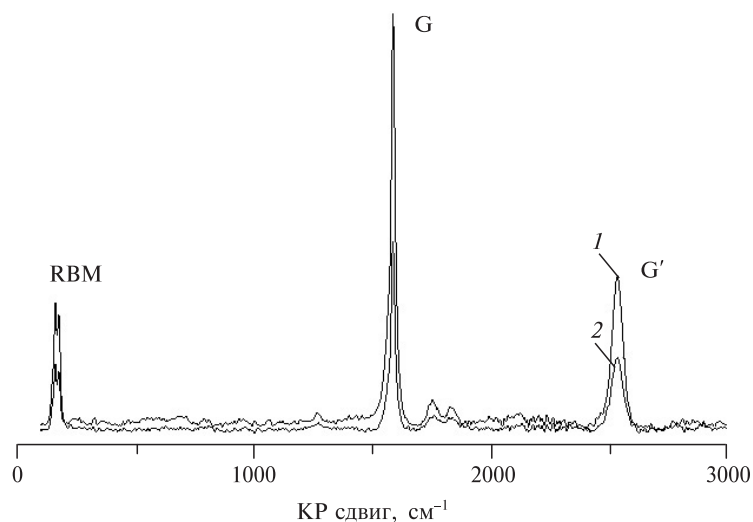


Рис. 4. Полные КР-спектры УНТ OCSiAl после двойной (1) и тройной (2) обработки методом RESS

области RBM наблюдаются перекрывающихся полосы. Процедура разделения перекрывающихся спектральных полос и их аппроксимация была подробно описана ранее. Результаты аппроксимации представлены в табл. 1.

Две наблюдаемые полосы при ~ 161 и ~ 177 см^{-1} отвечают радиальным дышащим модам УНТ. Частоты RBM в агломератах нанотрубок смещаются в высокочастотную область, так что соотношение частот в агломератах к их значениям в индивидуальных трубках составляет $\sim 1,1$ [36, 37], что наблюдается для всех образцов табл. 1. По соотношению интегральных интенсивностей этих пиков $I(\nu = 161 \text{ см}^{-1})/I(\nu = 178 \text{ см}^{-1})$ можно качественно оценить степень деагломерации трубок и содержание индивидуальных трубок. Низкочастотный

Таблица 1

Результаты аппроксимации RBM-моды

УНТ	Условия диспергирования	$V_{\text{max}_1}, \text{см}^{-1}$	$V_{\text{max}_2}, \text{см}^{-1}$	$V_{\text{max}_2}/V_{\text{max}_1}$	$N_i, \%$	$N_a, \%$
Исходные	—	159,3	174,8	1,09	43 ± 1	57 ± 11
После RESS № 1	СК- CO_2 (30 МПа/40 °С)	160,6	176,2	1,10	18 ± 1	82 ± 1
	СК- CO_2 (30 МПа/100 °С)	160,5	176,9	1,10	55 ± 1	45 ± 1
	СК- N_2 (11 МПа/40 °С)	160,8	176,6	1,10	61 ± 1	39 ± 1
	СК- N_2 (5 МПа/40 °С)	162,2	176,4	1,09	51 ± 1	49 ± 1
После RESS № 2	СК- CO_2 (30 МПа/40 °С)	160,2	175,8	1,09	57 ± 1	43 ± 1
	СК- CO_2 (30 МПа/100 °С)	160,7	173,8	1,08	77 ± 1	23 ± 1
	СК- N_2 (11 МПа/40 °С)	160,9	173,5	1,08	77 ± 1	23 ± 1
	СК- N_2 (5 МПа/40 °С)	160,9	173,5	1,08	77 ± 1	23 ± 1
После RESS № 3	СК- CO_2 (30 МПа/40 °С)	160,5	175,1	1,09	48 ± 1	52 ± 1
	СК- CO_2 (30 МПа/100 °С)	159,9	173,7	1,09	65 ± 1	35 ± 1
	СК- N_2 (11 МПа/40 °С)	161,3	177,5	1,09	77 ± 1	23 ± 1
	СК- N_2 (5 МПа/40 °С)	161,2	177,8	1,10	78 ± 1	22 ± 1

(V_{max_i}) — положение максимумов вкладов после аппроксимации RBM моды, см^{-1} ;
(N_i и N_a) — распределение изолированных трубок и их агломератов, %.

вклад RBM относится к индивидуальным углеродным нанотрубкам, высокочастотный вклад — к агрегированным нанотрубкам. По результатам табл. 1 можно приближенно оценить распределение изолированных трубок и их агломератов. В целом можно отметить, что оценка степени деагломерации по данным КР-спектроскопии коррелирует с данными измерения удельного объема УНТ. Наибольшая степень деагломерации характерна для УНТ, обработанных методом RESS два или три раза с использованием азота либо CO_2 пониженной плотности. Кроме того, при обработке с помощью CO_2 при давлении 30 МПа и температуре 40 °С двойная обработка УНТ оказывается более эффективной по сравнению с тройной. Подробно специфика влияния условий обработки на эффективность диспергирования описана выше.

Можно утверждать, что обработанные нанотрубки преимущественно являются одностенными, поскольку отсутствует полоса D ($\sim 1250\text{--}1360\text{ см}^{-1}$), которая отвечает за колебания краевых атомов и растет с увеличением количества стенок и дефектов; это подтверждает и соотношение пиков G и G' ($\sim 2500\text{ см}^{-1}$) [38, 39]. Пик G' является обертоном полосы D, а соотношение пиков G и G' чувствительно к дефектам структуры. Индикатором преимущественного содержания одностенных нанотрубок является наличие RBM, так как увеличение слоев гасит эту моду. По моде RBM можно судить не только о том, что в исследуемом образце присутствуют одностенные УНТ, но и определить их диаметр. Так по соотношению (1) можно определить диаметр нанотрубки [38, 40—42]:

$$w_{\text{RBM}} = \alpha/d', \quad (1)$$

где $\alpha = 232 \pm 10\text{ см}^{-1}\text{нм}$ — эмпирический фактор, d' — диаметр ОУНТ, нм.

Диаметр нанотрубки, определяемый из этого соотношения, равен $1,41 \pm 0,03\text{ нм}$, что согласуется с данными производителя. Диаметр нанотрубок соответствует значению хиральности 14,6, что соответствует полупроводниковому типу проводимости. Лоренцевская форма G-пика и наличие предпика G^- ($\sim 1500\text{ см}^{-1}$) дополнительно подтверждает, что трубки имеют полупроводниковый тип проводимости.

На рис. 6 представлены дифрактограммы образцов исходных УНТ OCSiAl и УНТ после обработки методом RESS. Пики в районе $26,3^\circ\text{--}27^\circ$ и $44,7^\circ$ — отвечают гексагональной графитовой структуре. Они соответствуют периодичности между слоями и внутри слоев, в нашем случае расстоянию между трубками. Широкий пик в области $30,4^\circ$ отвечает сигналу, полученному при отражении от торцевых частей УНТ («корон»). Как можно видеть, в случае всех диспергированных образцов этот пик проявлен гораздо сильнее по сравнению с исходными УНТ, что дает дополнительное подтверждение тому, что метод RESS позволяет эффективно диспергировать УНТ. К сожалению, для более детального полуколичественного сравнения образцов между собой нужно более длительное накопление спектров.

Таким образом, была установлена зависимость степени деагломерации УНТ от количества обработок их методом RESS в различных условиях. Впервые показано, что двукратная обработка методом RESS позволяет увеличивать степень деагломерации УНТ более эффективно по сравнению с однократной как в случае азота, так и в случае CO_2 . Трехкратная обработка в случае азота приводит к незначительному увеличению степени диспергирования по сравнению с двукратной. В случае CO_2 трехкратная обработка приводит к

уменьшению степени диспергирования по сравнению с двукратной. При использовании азота в качестве среды диспергирования изменение температуры и давления не приводит к изменению степени диспергирования УНТ. При использовании CO₂ — снижение плотности флюида обеспечивает большую эффективность обработки УНТ. Это связано с тем, что в случае азота главным фактором, определяющим степень «расширения» УНТ, является гидродинамика распыления. Тогда как, при использовании CO₂ может происходить частичное образование конденсированной фазы, что снижает эффективность диспергирования. Таким образом, для эффективного диспергирования УНТ методом многократной RESS-обработки имеет смысл либо использовать двукратную обработку азотом, либо низкоплотным CO₂.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao Q., Tersoff J., Farmer D.B., Zhu Y., Han S.-J. // *Science*. 2017. Vol. 356. No 6345. P. 1369.
2. Yu L., Tune D., Shearer C., Grace T., Shapter J. // *IEEE J. Photovoltaics*. 2016. Vol. 6. No 3. P. 688.
3. Shawky H.A., Chae S.-R., Lin S., Wiesner M.R. // *Desalination*. 2011. Vol. 272. No 1—3. P. 46.
4. Zhang Q., Huang J., Qian W., Zhang Y., Wei F. // *Small*. 2013. Vol. 9. No 8. P. 1237.
5. Moniruzzaman M., Winey K.I. // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39. No 16. P. 5194.
6. Krause B., Petzold G., Pegel S., Pötschke 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. // *Журн. 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. // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 12. С. 2110.
9. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. // *Журн. 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., Kharissova O.V., Dimas A.V. // *RSC Adv*. 2016. Vol. 6. No 73. P. 68760.
13. Дышин А.А., Кузьмиков М.С., Алешонкова А.А., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Киселев М.Г. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2021. Т. 16. № 1. С. 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. Physic. Chem. C*. 2010. Vol. 114. No 19. P. 8821.
16. Vilčáková J., Moučka R., Svoboda P., Ilčíková M., Kazantseva N., Hřibová M., Mičušík M., Otástová M. // *Molecules*. 2012. Vol. 17. No 11. P. 13157.
17. Jung W.R., Choi J.H., Lee N., Shin K., Moon J.-H., Seo Y.-S. // *Carbon*. 2012. Vol. 50. No 2. P. 633.
18. Quigley J.P., Herrington K., Bortner M., Baird D.G. // *Applied Physics A*. 2014. Vol. 117. No 3. P. 1003.
19. Chen C., Bortner M., Quigley J.P., Baird D.G. // *Polymer composites*. 2012. Vol. 33. No 6. P. 1033.
20. Зуев Я.И., Воробей А.М., Паренаго О.О. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2020. Т. 15. № 3. С. 27.

21. 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.
22. Воробей А.М., Зувев Я.И., Дышин А.А., Паренаго О.О., Киселёв М.Г. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2021. Т. 16. № 2. С. 80.
23. Vorobei A.M., Ustinovich K.B., Chernyak S.A., Savilov S.V., Parenago O.O., Kiselev M.G. // *Materials*. 2021. Vol. 14. No 23. P. 7428.
24. Debenedetti P.G., Tom J.W., Kwauk X., Yeo S.-D. // *Fluid Phase Equilibria*. 1993. Vol. 82. P. 311.
25. Баграмашвили В.Н., Егоров А.М., Кротова Л.И., Миронов А.В., Панченко В.Я., Паренаго О.О., Попов В.К., Ревельский И.А., Тимаев П.С., Цытина С.И. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2011. Т. 6. № 4. С. 88.
26. Воробей А.М., Паренаго О.О. // *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 3. С. 300.
27. Опарин Р.Д., Воробей А.М., Киселев М.Г. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2018. Т. 13. № 4. Р. 4.
28. Markeev V.B., Tishkov S.V., Vorobei A.M., Parenago O.O., Blynskaya E.V., Alekseev K.V., Marakhova A.I., Vetcher A.A. // *Polymers*. 2023. Vol. 15. № 20. P. 4136.
29. Oparin R.D., Ivlev D.V., Vorobei A.M., Idrissi A., Kiselev M.G. // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 239. P. 49.
30. Butt H.A., Novikov I.V., Krasnikov D.V., Sulimov A.V., Pal A.K., Evlashin S.A., Vorobei A.M., Zuev Y.I., Ostrizhiny D., Dzhurinskiy D. // *Carbon*. 2023. Vol. 202. P. 450.
31. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Saito R. // *Carbon*. 2002. Vol. 40. No 12. P. 2043.
32. 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.
33. Sokolova M., Barlow S.J., Bondarenko G.V., Gorbaty Y.E., Poliakov M. // *J. Phys. Chem. A*. 2006. Vol. 110. No 11. P. 3882.
34. Dyshin A.A., Oparin R.D., Kiselev M.G. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2012. Vol. 6. No 8. P. 868.
35. Barlow S.J., Bondarenko G.V., Gorbaty Y.E., Yamaguchi T., Poliakov M. // *J. Phys. Chem. A*. 2002. Vol. 106. No 43. P. 10452.
36. Henrard L., Hernandez E., Bernier P., Rubio A. // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 60. No 12. P. R8521.
37. Sauvajol J.-L., Anglaret E., Rols S., Alvarez L. // *Carbon*. 2002. Vol. 40. No 10. P. 1697.
38. Dresselhaus M.S., Eklund P.C. // *Advances in Physics*. 2000. Vol. 49. No 6. P. 705.
39. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A. // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111. No 48. P. 17887.
40. Laudenschlager J., Schmid D., Herziger F., Hennrich F., Kappes M., Muoth M., Haluska M., Hof F., Backes C., Hauke F. // *Carbon*. 2017. Vol. 112. P. 1.
41. Maultzsch J., Telg H., Reich S., Thomsen C. // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72. No 20. P. 205438.
42. Rols S., Righi A., Alvarez L., Anglaret E., Almairac R., Journet C., Bernier P., Sauvajol J.-L., Benito A.M., Maser W.K. // *Eur. Phys. J. B — Condensed Matter and Complex Systems*. 2000. Vol. 18. P. 201.

DISPERSION OF CARBON NANOTUBES USING MULTIPLE 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*)

Y.P. Rubtsov — Lomonosov Moscow State University, Department of Fundamental Physical and Chemical Engineering, ORCID: 0009-0004-9940-8213. E-mail: Russia.rubtsov.yasha@mail.ru

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

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

The dependence of the degree of CNT deagglomeration on the multiplicity of their treatment by the method of rapid expansion of supercritical suspensions (RESS) under

various conditions has been studied. It was shown that double treatment by the RESS method makes it possible to increase the degree of CNT deagglomeration more effectively than a single one. Three-fold treatment in the case of nitrogen leads to a slight increase in the degree of dispersion compared to two-fold. In the case of CO₂, three-fold treatment can lead to both an increase and a decrease in the degree of dispersion compared to two-fold. When nitrogen is used as a dispersion medium, changes in temperature and pressure do not lead to a change in the degree of dispersion of CNTs. When using CO₂, a decrease in fluid density ensures greater efficiency of CNT processing.

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

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences. The scanning electron microscopy and X-ray diffraction measurements were performed using the equipment of the JRC PMR IGIC RAS.

REFERENCES

1. Cao Q., Tersoff J., Farmer D.B., Zhu Y., Han S.-J. // *Science*. 2017. Vol. 356. No 6345. P. 1369.
2. Yu L., Tunde D., Shearer C., Grace T., Shapter J. // *IEEE J. Photovoltaics*. 2016. Vol. 6. No 3. P. 688.
3. Shawky H.A., Chae S.-R., Lin S., Wiesner M.R. // *Desalination*. 2011. Vol. 272. No 1–3. P. 46.
4. Zhang Q., Huang J., Qian W., Zhang Y., Wei F. // *Small*. 2013. Vol. 9. No 8. P. 1237.
5. Moniruzzaman M., Winey K.I. // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39. No 16. P. 5194.
6. Krause B., Petzold G., Pegel S., Pötschke 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. A*. 2013. Vol. 87. No 12. P. 2068.
9. Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V., Kiselev M.G. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 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. // *Russian J. Physic. Chem. B*. 2022. Vol. 15. P. 1221.
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. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. No 19. P. 8821.
16. Vilčáková J., Moučka R., Svoboda P., Ilčíková M., Kazantseva N., Hřibová M., Mičušík M., Omastová M. // *Molecules*. 2012. Vol. 17. No 11. P. 13157.
17. Jung W.R., Choi J.H., Lee N., Shin K., Moon J.-H., Seo Y.-S. // *Carbon*. 2012. Vol. 50. No 2. P. 633.
18. Quigley J.P., Herrington K., Bortner M., Baird D.G. // *Applied Physics A*. 2014. Vol. 117. No 3. P. 1003.
19. Chen C., Bortner M., Quigley J.P., Baird D.G. // *Polymer composites*. 2012. Vol. 33. No 6. P. 1033.
20. Zuev Y.I., Vorobei A.M., Parenago O.O. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2021. Vol. 15. No 7. P. 1107.
21. 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.

22. Vorobei A.M., Zuev Ya.I., Dyshin A.A., Parenago O.O., Kiselev M.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2021. Vol. 15. No 8. P. 1314.
 23. Vorobei A.M., Ustinovich K.B., Chernyak S.A., Savilov S.V., Parenago O.O., Kiselev M.G. // Materials. 2021. Vol. 14. No 23. P. 7428.
 24. Debenedetti P.G., Tom J.W., Kwauk X., Yeo S.-D. // Fluid Phase Equilibria. 1993. Vol. 82. P. 311.
 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., Tsygina 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. A. 2021. Vol. 95. No 3. P. 407.
 27. Oparin R.D., Vorobei A.M., Kiselev M.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13. No 7. P. 1139.
 28. Markeev V.B., Tishkov S.V., Vorobei A.M., Parenago O.O., Blynskaya E.V., Alekseev K.V., Marakhova A.I., Vetcher A.A. // Polymers. 2023. Vol. 15. No 20. P. 4136.
 29. Oparin R.D., Ivlev D.V., Vorobei A.M., Idrissi A., Kiselev M.G. // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 239. P. 49.
 30. Butt H.A., Novikov I.V., Krasnikov D.V., Sulimov A.V., Pal A.K., Evlashin S.A., Vorobei A.M., Zuev Y.I., Ostrizhniy D., Dzhurinskiy D. // Carbon. 2023. Vol. 202. P. 450.
 31. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza Filho A.G., Saito R. // Carbon. 2002. Vol. 40. No 12. P. 2043.
 32. 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.
 33. Sokolova M., Barlow S.J., Bondarenko G.V., Gorbaty Y.E., Poliakov M. // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. No 11. P. 3882.
 34. Dyshin A.A., Oparin R.D., Kiselev M.G. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. Vol. 6. No 8. P. 868.
 35. Barlow S.J., Bondarenko G.V., Gorbaty Y.E., Yamaguchi T., Poliakov M. // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106. No 43. P. 10452.
 36. Henrard L., Hernandez E., Bernier P., Rubio A. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. No 12. P. R8521.
 37. Sauvajol J.-L., Anglaret E., Rols S., Alvarez L. // Carbon. 2002. Vol. 40. No 10. P. 1697.
 38. Dresselhaus M.S., Eklund P.C. // Advances in Physics. 2000. Vol. 49. No 6. P. 705.
 39. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. No 48. P. 17887.
 40. Laudénbach J., Schmid D., Herziger F., Hennrich F., Kappes M., Muoth M., Haluska M., Hof F., Backes C., Hauke F. // Carbon. 2017. Vol. 112. P. 1.
 41. Maultzsch J., Telg H., Reich S., Thomsen C. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. No 20. P. 205438.
 42. Rols S., Righi A., Alvarez L., Anglaret E., Almairac R., Journet C., Bernier P., Sauvajol J.-L., Benito A.M., Maser W.K. // Eur. Physic. J. B — Condensed Matter and Complex Systems. 2000. Vol. 18. P. 201.
-
-