

IN THE ISSUE:

В HOMEP:

- High-performance nano-modified concrete of increased strength and durability
- Fabrication of W nanodot and Nitrogen Co-decorated Carbon Skeleton for Hydrogen Evolution Reaction
- Influence of Activation Methods on the Structural and Technological Characteristics of Nanommodified Cement Compositions
- Production of a nanostructured bitumen modifier in the reprocessing of automobile tires



Happy New Year 2023!

- Высокоэффективный наномодифицированный бетон повышенной прочности и долговечности
- Изготовление углеродного скелета с W наноточками, встроенными в углеродную матрицу, легированную азотом, для реакции выделения водорода
- Влияние способов активации на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементных композиций
- Производство наноструктурного модификатора битумов при переработке автомобильных покрышек

С Новым 2023 годом!

www.nanobuild.ru

e-mail: info@nanobuild.ru

ISSUED WITH SUPPORT OF



RUSSIAN ACADEMY
OF ENGINEERING



INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING



WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)



BEIJING INSTITUTE
OF INTELLECTUAL
PROPERTY (CHINA)

*Happiness, Joy
and Realization of Your Wishes
In New Year!*



2023

The Editors, Editorial Council and Editorial Board of the Electronic Edition
«Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal»

e-mail: info@nanobuild.ru

*Счастья, радости
и исполнения желаний
в Новом году!*



2023

Редакция, редакционный совет и редакционная коллегия электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал»

e-mail: info@nanobuild.ru

NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

ISSN 2075-8545 (online)

NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ

«Nanotechnologies in Construction» is a peer-reviewed journal.

The main aim of the Journal is to provide information support for the process of invention and practical application of science intensive technologies (mostly nanotechnological products) in construction, communal and housing services, joint areas (industry, power et al.).

The main tasks:

- Providing scientists and specialists from different countries with the opportunity to publish the results of their research and receive information about modern technologies and materials, high-performance equipment in construction, communal and housing services, joint areas (industry, power et al.).
- To provide information support and participate in the events (forums, conferences, symposia, workshops, exhibitions, round tables etc) devoted to nanoindustry and problems of application of nanoindustry in construction and housing and communal services, which are perspective and of great importance.

The Journal has been published since 2009. Frequency: bimonthly.

These are the topics of the papers published in the journal: creation of new functional materials; nanostructured systems strength and penetrability formation theory development; the problems of nanomaterials and nanotechnologies implementation in construction and building materials; diagnostics of building systems nanostructures and nanomaterials; technologies aimed at studying nanomaterial properties; technological principles of nanostructures creation (liquid melts, sol and gel synthesis). The topics may be different, directly or indirectly related to the areas mentioned above.

The journal can also publish: original papers; reviews; discussing materials, comments, other information materials.

The language of publication: English; Russian.

The edition's readers and authors are:

- students, lecturers, post-graduates and people working for doctor's degree;
- scientists and specialists of research institutes and nanotechnological centers;
- heads and specialists of the institutions, organizations and factories from the sphere of construction and housing and communal services;
- scientists and specialists of the industries which are adjacent to construction;
- experts of the enterprise-producers manufacturing nanoindustrial output.

EDITORS

CHIEF EDITOR – Boris V. GUSEV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of Department «Construction Materials and Technologies» Russian University of transport, President of the Russian Academy of Engineering and the International Academy of Engineering, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Laureate of the USSR and the Russian Federation State Prizes, Laureate of 5 Governmental Prizes of the Russian Federation in the field of science and education, Honored Scientist of Russian Federation, Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, info-rae@mail.ru

DEPUTY CHIEF EDITOR – Leonid A. IVANOV, Cand. Sci. (Eng.), Russian Academy of Engineering, International Academy of Engineering, Center for New Technologies «NanoStroitelstvo», Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, l.a.ivanov@mail.ru

EXECUTIVE EDITOR – Yulia A. EVSTIGNEEVA, Member of Russian Association of Journalists, Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, evstigneeva.ju@yandex.ru

HEAD OF DESIGN DEPARTMENT – Andrey S. REZNICHENKO, Businessman, Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, ras77222@yandex.ru

CHIEF FOR FOREIGN RELATIONS – Zhanna V. PISARENKO, Dr. Sci. (Econ.), Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, z.pisarenko@spbu.ru

EDITORIAL BOARD

Peter J.M. BARTOS, Prof., Queen's University of Belfast, RILEM Technical Committee TC 197-NCM on Nanotechnology in Construction Materials (2002–2009), Scottish Centre for Nanotechnology in Construction Materials (University of West Scotland), Belfast, UK

Vyacheslav R. FALIKMAN, Dr. (Mater.), Scientific Research Center «Construction», Structural Concrete Association, International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures (RILEM), Technical Committee of American Concrete Institute ACI 241 «Nanotechnologies of Concrete», Moscow, Russian Federation

Wenlong BAI, Ph.D., Beijing Institute of Intellectual Property, Beijing, China

Oleg L. FIGOVSKY, Dr. Sci. (Eng.), Israel Polymate research center, Nanotech Industries, Inc., Daly City, California, USA; Migdal HaEmek, Israel

Zhengyi FU, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Wuhan University of Technology, State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan, China

Leonid A. IVANOV, Cand. Sci. (Eng.), Russian Academy of Engineering, International Academy of Engineering, Center for New Technologies «NanoStroitelstvo», Moscow, Russian Federation

Sergei V. KALIUZHNIY, Dr. Sci. (Chem.), Prof., RUSNANO, Moscow, Russian Federation

Vadim G. KHOZIN, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Kazan State University of Architecture and Engineering, Department «Technology of Construction Materials, Products and Structures», Kazan, Russian Federation

Evgeniy V. KOROLEV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Vice Rector for Research, Saint Petersburg, Russian Federation

Leonid M. LYNKOV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Department «Information Security», Minsk, Belarus

Polad MALKIN, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Ben-Gurion University in the Negev, StartUpLab, Beer-Sheva, Israel

Viktor S. MECHTCHERINE, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Technical University of Dresden, Institute of Construction Materials, Dresden, Germany

Surendra P. SHAH, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Northwestern University, Evanston, Illinois, USA

Vladimir Y. SHEVCHENKO, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Silicate Chemistry named after I.V. Grebenshchikov of Russian Academy of Sciences, Coordinating Council on Development of Nanotechnologies attached to the Committee of the Council of the Federation of the Federal Assembly of the RF on Science, Culture, Education, Medicine and Ecology, Saint-Petersburg, Russian Federation

Pawel SIKORA, Ph.D., Associate Professor, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Department of General Civil Engineering, Szczecin, Poland

Konstantin G. SOBOLEV, Prof., University of Wisconsin-Milwaukee, Technical Committee of American Concrete Institute ACI 241 «Nanotechnologies of Concrete», Milwaukee, Wisconsin, USA

Valeriy I. TELICHENKO, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russian Federation

Larisa A. URKHANOVA, Dr. Sci. (Eng.), Prof., East-Siberian State University of Technologies and Management, Department «Production of Building Materials and Wares», Ulan-Ude, Russian Federation

Rongming WANG, Ph.D., Prof., Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, School of Mathematics and Physics University of Science and Technology Beijing, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Beijing, China

Li D. XU, Ph.D., Prof., Old Dominion University, of Information Technologies & Decision Sciences Department; Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), Norfolk, Virginia, USA

The Journal is registered as an independent mass media in the Ministry of Communication and Mass Media of the Russian Federation. (Registration Certificate Эл № ФС77 – 35813 of 31 March 2009 issued by the Federal Service on Supervision in the Sphere of Connection and Mass Communications).

Founder and Publisher – Center for New Technologies «Nanostroitel'stvo», Korolev, Moscow region, Russian Federation

Contacts: e-mail: l.a.ivanov@mail.ru

Address of edition: Russian Federation, 125009, Moscow, Gazetny per., bld. 9, str. 4

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru

Website: <http://nanobuild.ru/>

Release date of № 6 (Vol. 14) is 16.12.2022

ISSUED WITH SUPPORT OF



RUSSIAN ACADEMY
OF ENGINEERING



INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING



WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)



BEIJING INSTITUTE
OF INTELLECTUAL PROPERTY
(CHINA)

CONTENTS

HAPPY NEW YEAR 2023!	440	
PUBLISHER INFORMATION	441	
THE STUDY OF PROPERTIES OF NANOMATERIALS		
<i>Vakhitova R.I., Saracheva D.A., Kiyamov I.K., Sabitov L.S., Oleinik V.Iv.</i>		
Destruction of stable emulsions using nanodispersed fullerenes	444	
TECHNOLOGIES FOR THE PRODUCTION OF CONSTRUCTION MATERIALS AND PRODUCTS		
<i>Mazitova A.K., Builova E.A.</i>		
Obtaining corrosion inhibitors containing synergistic nanoadditives. Nanotechnologies in construction	449	
THE RESULTS OF THE SPECIALISTS’ AND SCIENTISTS’ RESEARCHES		
<i>Yange Wang, Yechen Wang, Jing Bai, Sibin Duan, Rongming Wang, Woon-Ming Lau.</i> Fabrication of W nanodot and Nitrogen Co-decorated Carbon Skeleton for Hydrogen Evolution Reaction		455
REVIEW OF NANOTECHNOLOGICAL INVENTIONS		
Ivanov L.A., Xu L.D., Muminova S.R., Ishkov A.D., Demenev A.V. Inventions in the area of nanomaterials and nanotechnologies. Part III.....	466	
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION		
Wuhan University of Technology.....	475	
APPLICATION OF NANOTECHNOLOGIES AND NANOMATERIALS IN CONSTRUCTION		
<i>Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A., Samchenko S.V., Kozlova I.V., Lukyanova N.A.</i>		
Influence of activation methods on the structural and technological characteristics of nanomodified cement compositions	481	
<i>Kasatkin S.P., Soloviova V.Y., Stepanova I.V., Kuznetsov D.V., Sinitsin D.A.</i>		
High-performance nano-modified concrete of increased strength and durability	493	
<i>Krasnovskikh M.P., Chudinov S.Yu., Slyusar N.N., Pugin K.G., Vaisman Ya.I.</i>		
Production of a nanostructured bitumen modifier in the reprocessing of automobile tires.....	501	
SYSTEM SOLUTIONS TO TECHNOLOGICAL PROBLEMS		
<i>Yurkevich M.G., Suleymanov R.R., Dorogaya E.S., Kurbatov A.A.</i>		
Assessment of heavy metals content in podzolic soil for various granulometric composition when applying activated sludge as the basis for nanofertilizer (the pulp-and-paper industry waste)	510	
CONTENT OF THE ISSUES PUBLISHED IN 2022	516	
PUBLISHING ETHICS	522	
AUTHOR GUIDELINES	526	
CALENDAR 2023	531	

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ
NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION
NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

ISSN 2075-8545 (online)

«Нанотехнологии в строительстве» – рецензируемый научный журнал.

Основной целью журнала является информационное обеспечение процесса создания и внедрения в мире наукоемких технологий (прежде всего – нанотехнологической продукции) в области строительства, жилищно-коммунального хозяйства, смежных отраслей (промышленности, энергетики и др.).

Основные задачи:

- Предоставление ученым и специалистам из разных стран возможности публиковать результаты своих исследований и получать информацию о современных технологиях и материалах, высокоэффективном оборудовании в области строительства, жилищно-коммунального хозяйства, смежных отраслей (промышленности, энергетики и др.).
- Информационная поддержка и участие в мероприятиях (форумах, конференциях, симпозиумах, семинарах, выставках, круглых столах и т.д.) по наноиндустрии и прикладным вопросам нанотехнологий в области строительства и жилищно-коммунального хозяйства, имеющих актуальное и перспективное практическое значение.

Журнал издается с 2009 года. Периодичность – 6 номеров в год.

В журнале публикуются работы по следующим темам: создание новых функциональных материалов; разработка теории формирования прочности и непроницаемости наноструктурированных систем; проблемы применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве и строительных материалах; диагностика наноструктур и наноматериалов строительных систем; технологии исследования свойств наноматериалов; технологические принципы создания наноструктур (расплавы, золь-гелевый синтез и др.). Тематика статей может быть иной, прямо или косвенно связанной с перечисленными направлениями.

Журнал принимает к публикации: оригинальные статьи; обзоры; дискуссионные материалы, комментарии, другие информационные материалы.

Язык издания: русский; английский.

Авторами и читателями издания являются:

- студенты, преподаватели, аспиранты и докторанты вузов;
- ученые и специалисты научно-исследовательских институтов и нанотехнологических центров;
- руководители и специалисты учреждений, организаций и предприятий строительного комплекса и жилищно-коммунального хозяйства;
- ученые и специалисты смежных со строительством отраслей;
- эксперты фирм-производителей продукции наноиндустрии.

РЕДАКЦИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР – ГУСЕВ Борис Владимирович, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Строительные материалы и технологии» Российского университета транспорта, президент Российской инженерной академии и Международной инженерной академии, член-корреспондент РАН, лауреат Государственных премий СССР и РФ, 5-ти премий Правительства РФ в области науки и образования, заслуженный деятель науки РФ, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, info-rae@mail.ru

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА – ИВАНОВ Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, Российская инженерная академия, Международная инженерная академия, Центр новых технологий «НаноСтроительство», г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, l.a.ivanov@mail.ru

ШЕФ-РЕДАКТОР – ЕВСТИГНЕЕВА Юлия Анатольевна, член Союза журналистов России, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, evstigneeva.ju@yandex.ru

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА ДИЗАЙНА И ВЕРСТКИ – РЕЗНИЧЕНКО Андрей Сергеевич, индивидуальный предприниматель, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, ras77222@yandex.ru

РУКОВОДИТЕЛЬ ГРУППЫ ПО ВНЕШНИМ СВЯЗЯМ – ПИСАРЕНКО Жанна Викторовна, д-р экон. наук, профессор кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, z.pisarenko@spbu.ru

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Питер Дж. М. БАРТОШ, профессор, Королевский Университет Белфаста, Технический комитет по нанотехнологиям в строительных материалах РИЛЕМ (2002–2009 гг.), Шотландский центр по нанотехнологиям в строительных материалах (Университет Западной Шотландии), г. Белфаст, Великобритания

ФАЛИКМАН Вячеслав Рувимович, д-р материаловедения, Научно-исследовательский центр «Строительство», ассоциация «Железобетон», Международный союз экспертов и лабораторий по испытанию строительных материалов, систем и конструкций (РИЛЕМ), технический комитет Американского института бетона ACI 241 «Нанотехнологии в бетоне», г. Москва, Российская Федерация

БАЙ Вэньлун, д-р философии, Пекинский институт интеллектуальной собственности, г. Пекин, Китай

ФИГОВСКИЙ Олег Львович, д-р техн. наук, Израильский исследовательский центр Polymate, Nanotech Industries, Inc., г. Дейли-Сити, Калифорния, США; г. Мигдаль-ха-Эмек, Израиль

Фу ДЖЕНЬИ, д-р техн. наук, профессор, Уханьский технологический университет, Государственная главная лаборатория передовых технологий для синтеза и обработки материалов, г. Ухань, Китай

ИВАНОВ Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, Российская инженерная академия, Международная инженерная академия, Центр новых технологий «НаноСтроительство», г. Москва, Российская Федерация

КАЛЮЖНЫЙ Сергей Владимирович, д-р хим. наук, профессор, ОАО «РОСНАНО», г. Москва, Российская Федерация

ХОЗИН Вадим Григорьевич, д-р техн. наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, кафедра «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций», г. Казань, Российская Федерация

КОРОЛЁВ Евгений Валерьевич, д-р техн. наук, Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, проректор по научной работе, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

ЛЫНЬКОВ Леонид Михайлович, д-р техн. наук, профессор, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, кафедра «Защита информации», г. Минск, Беларусь

МАЛКИН Полад, д-р ф.-м. наук, Университет Бен-Гуриона в Негеве, StartUpLab, г. Беэр-Шева, Израиль

МЕЩЕРИН Виктор Сергеевич, д-р техн. наук, профессор, Технический университет Дрездена, Институт строительных материалов, г. Дрезден, Германия

СУРЕНДРА П. Шах, д-р техн. наук, профессор, Северо-Западный Университет, г. Эванстон, Иллинойс, США

ШЕВЧЕНКО Владимир Ярославович, д-р хим. наук, профессор, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Координационный совет по развитию нанотехнологий при Комитете Совета Федерации ФС РФ по науке, культуре, образованию, здравоохранению и экологии, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

СИКОРА Павел, доктор наук, Западно-Поморский технологический университет, факультет гражданского и экологического строительства, факультет общего гражданского строительства, г. Щецин, Польша

СОБОЛЕВ Константин Геннадиевич, профессор, Университет Висконсин-Милуоки, технический комитет Американского института бетона ACI 241 «Нанотехнологии в бетоне», г. Милуоки, Висконсин, США

ТЕЛИЧЕНКО Валерий Иванович, д-р техн. наук, профессор, Московский государственный строительный университет (Национальный исследовательский университет), г. Москва, Российская Федерация

УРХАНОВА Лариса Алексеевна, д-р техн. наук, профессор, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, кафедра «Производство строительных материалов и изделий», г. Улан-Удэ, Российская Федерация

ВАН Жунмин, д-р философии, профессор, Пекинский Центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Школа математики и физики Пекинского университета науки и технологий, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, г. Пекин, Китай

СЮЙ ЛИ ДА, д-р философии, профессор, Университет Олд Доминион, Отдел информационных технологий; Институт инженеров по электротехнике и электронике (IEEE), г. Норфолк, Вирджиния, США

Журнал зарегистрирован как самостоятельное средство массовой информации в Федеральной службе по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций Министерства связи и массовых коммуникаций Российской Федерации (свидетельство о регистрации средства массовой информации Эл № ФС77 – 35813 от 31 марта 2009 г.).

Учредитель и издатель – ООО «Центр Новых Технологий «Наностроительство», г. Королев, Московская область, Российская Федерация

Контакты: e-mail: l.a.ivanov@mail.ru

Адрес редакции: Российская Федерация, 125009, г. Москва, Газетный пер., дом 9, стр. 4

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru; Сайт: http://nanobuild.ru/

Дата выхода в свет № 6, Том 14, 2022: 16.12.2022 г.

ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



РОССИЙСКОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



МЕЖДУНАРОДНОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



УХАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТЕХНОЛОГИЙ (КИТАЙ)



ПЕКИНСКОГО ИНСТИТУТА
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ (КИТАЙ)

СОДЕРЖАНИЕ

С НОВЫМ, 2023 ГОДОМ!	440	
ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	441	
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ		
<i>Вахитова Р.И., Сарачева Д.А., Киямов И.К., Сабитов Л.С., Олейник В.И.</i>		
Разрушение устойчивых эмульсий с помощью нанодисперсных фуллеренов.....	444	
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ		
<i>Мазитова А.К., Буйлова Е.А.</i>		
Получение ингибиторов коррозии, содержащих синергетические нанодобавки	449	
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ		
<i>Ян Ванг, Юечен Ванг, Цзин Бай, Сибин Дуан, Ронгмин Ванг, Ун-Мин Лау.</i>		
Изготовление углеродного скелета с W наноточками, встроенными в углеродную матрицу, легированную азотом, для реакции выделения водорода	455	
ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ		
<i>Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Муминова С.Р., Ишков А.Д., Деменев А.В.</i>		
Изобретения в области наноматериалов и нанотехнологий. Часть III	466	
МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО		
Уханьский технологический университет	475	
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ		
<i>Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А., Самченко С.В., Козлова И.В., Лукьянова Н.А.</i>		
Влияние способов активации на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементных композиций	481	
<i>Касаткин С.П., Соловьева В.Я., Степанова И.В., Кузнецов Д.В., Сеницин Д.А.</i>		
Высокоэффективный наномодифицированный бетон повышенной прочности и долговечности	493	
<i>Красновских М.П., Чудинов С.Ю., Слюсарь Н.Н., Пугин К.Г., Вайсман Я.И.</i>		
Производство наноструктурного модификатора битумов при переработке автомобильных покрышек	501	
СИСТЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ		
<i>Юркевич М.Г., Сулейманов Р.Р., Дорогая Е.С., Курбатов А.А.</i> Оценка содержания тяжелых металлов в подзолистой почве различного гранулометрического состава при внесении активного ила как основы нанодоброения (отход целлюлозно-бумажной промышленности)		510
СОДЕРЖАНИЕ НОМЕРОВ ЖУРНАЛА, ВЫШЕДШИХ В 2022 ГОДУ		516
ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА		522
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ		526
КАЛЕНДАРЬ НА 2023 ГОД		531

Destruction of stable emulsions using nanodispersed fullerenes

Roza II. Vakhitova¹ , Diana A. Saracheva^{1*} , Ilgam K. Kiyamov² , Linar S. Sabitov^{2*} , Vasily Iv. Oleinik³ 

¹ Almet'yevsk State Oil Institute, Almet'yevsk, Russia

² Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia

³ LLC «3DATA», Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: sarachevadiana85@mail.ru

ABSTRACT: Introduction. This article describes the results of the destruction processes studies of stable emulsion suspension sludge systems, conducted by the authors. Destruction processes are achieved by adding nanoparticles to demulsifying compositions. Currently, there is no universal composition demulsifier that effectively destroys emulsions formed in oil sludges. **Research methods.** To deal with this issues, the authors have conducted research on the creation of an effective demulsifier containing nanosized particles of fullerenes. The studies were carried out with dispersed oil-slurry emulsion-suspension systems, selected from open storage ponds of enterprises of JSC «TatOilgaz» and JSC «TAIF-NK». For the destruction of the oil-containing system of the emulsion-suspension type, a composite mixture of complex action has been developed, which includes anionic wetting agents, nonionic surfactants, flotation reagents, detergents and alkaline buffer solutions that provide the required value of a constant indicator of the acid-base balance of the aqueous medium. **Results and its discussion.** A composite demulsifying mixture of complex action, which increases the effectiveness of the wetting washing action of surfactants, namely, the diphilic structure of the dispersed medium changes to hydrophilic, that is, the contacts of particles having a monophilic surface with the hydrocarbon phase of the emulsion medium are broken. When particles pass into the water volume from the phase separation boundary, the layer on the surface of the emulsified water is destroyed. The dehydration time of petroleum products is reduced by almost 2 times. **Conclusion.** During the research, the intensification and increase of the efficiency have been successfully reached.

KEYWORDS: emulsion, demulsifier, fullerene, oil sludge.

FOR CITATION: Vakhitova R.I., Saracheva D.A., Kiyamov I.K., Sabitov L.S., Oleinik V.Iv. Destruction of stable emulsions using nano-dispersed fullerenes. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(6): 444–448. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-444-448>. – EDN: WWJZMG.

INTRODUCTION

Currently, with the improvement and development of reagent technologies, there is a wide application of demulsifiers, surfactants, multifunctional reagents of complex action, demulsifying composites in systems for the collection, transport and preparation of superviscous oils, in the field of petrochemical technologies, in petroleum and gas processing plants during the technological processes of desalination and deep dehydration of oil field raw materials [1 – 9]. Nevertheless, researchers and scientists have failed to develop a demulsifier of a universal composition that provides enough efficiency in the destruction of emulsion water-oil systems, especially stable

ones, formed by natural bitumen and super-viscous oils in various oilfields.

It is common practice to try to choose the most effective demulsifiers, to compose synergistic composite mixtures from various industrial reagents, but most often the required demulsification effect is not obtained.

The research is aimed at increasing the efficiency and intensity of the demulsification of oil-containing mixtures by dewatering stable oil-water emulsions, which include a large amount of mechanical impurities). As an object for research, we have selected emulsion-dispersed suspensions from oil sludge taken from open storage ponds at an oil sludge plant, and areas for dehydration of oil products, cleaning from silt) [10–12].

The oil sludge sample in Unit 1 is a waste of oilfield preparation in various small oil companies and oil and gas production departments. The intermediate stable emulsion layers separated from the settling tanks are temporarily stored in the form of storage or slop oils in large volumes of tanks, open or closed containers. The volumes of stable emulsions are sent for further preparation and processing. (Oil sludge accumulates in large volumes at industrial plants, therefore, specific open-type storage ponds are built, where oil sludge is stored and settled. During the settling period, drainage of separated solids and water to the bottom of the pond also occurs).

It is found as a result of the research that the aggregate state of the emulsion is abnormally stable to the possibility of destruction, as well as a change in the pour point of the hydrocarbon volume, i.e. the state of oil sludge depends on the low salinity of bound water, high content of mechanical impurities, high-molecular and refractory paraffins and ceresins, resinous-asphaltene substances in the oil sludge.)

Changes in the mechanical properties of the oil sludge emulsion (pumpability, mobility) in blocks for supplying raw materials to oil sludge plants in winter contributes to equipment malfunction. According to the technological regulations, the operation of oil sludge plants is seasonal (spring, summer and autumn seasons), which limits the time of disposal of oil sludge waste.

In the oil sludge storage ponds, substandard products are collected in the desalination processes, oily waste from the deep processing of oil production wells and emergency oil spills. Samples were taken from storage ponds at various enterprises.

To destroy the oil-containing system of the emulsion-suspension type, a composite mixture of complex action (KMKA) has been developed, which includes anionic wetting agents, nonionic surfactants, flotation reagents, detergents and alkaline buffer solutions, which provide a constant indicator of acid-base equilibrium $\text{pH} = 7/8$ of the water environment (separated and emulsified water).

EXPERIMENTAL PROCEDURE

When adding KMKA with a 250 g/t dosage to oil waste from oil sludge unit No. 1, the dehydrated oil sludge had the following composition: oil – 96.5% wt., Mechanical impurities – 1.2% wt., Water – 2.8% wt. Previously, oil sludge demulsification was carried out using various demulsifiers, such as Demulsifer, Reapon, Disolvan, Doufax, and Separol. All other things being equal, the oil sludge treated with demulsifiers had the following composition: mechanical impurities – not less than 2% wt., Water – more than 5% wt.

To increase the efficiency of oil sludge preparation, the authors propose to add nanodispersed carbon particles to the surfactant composition, which have a spatial spherical structure (fullerenes) and unique properties.

The C_{60} nanoparticle is the most widespread among fullerenes. This nanoparticle forms a closed spherical surface from regular polygons (pentagons and hexagons) [13–20].

After studying fullerenes of various industries, two control samples have been taken. At the initial stage of comparing identification fullerenes by the method of determining the mass concentrations of nanodispersed fullerenes as compositions. In this method, dilution is performed using high performance liquid chromatography. Toluene was used as an eluent. The photometric detection process was carried out in the range up to 324 nm.

Chromatographic analysis determined the composition of the samples. Sample No. 1 had the composition: fullerene C_{60} – 99.5%, C_{120}O – partial presence, sample No. 2 had the composition: C_{60} , C_{60}O nanoparticles and heavy nanoparticles – C_{70} , C_{70}O , C_{76} , C_{78} , C_{84} . The compositions of the samples under study are presented in Table.

According to their properties, fullerenes C_{70} – C_{120} do not particularly differ from fullerene C_{60} . However, they differ in the size of nanoparticles and in the spatial shape

Table 1

The composition of the control samples

Sample №1		
Compounds	Time, min	Composition, %
C_{60}	8.500	99.520
C_{60}O		0.000
C_{70}		0.000
C_{70}O		0.000
C_{120}O	20.270	0.480

Sample №2		
Compounds	Time, min	Composition, %
C_{60}	7.690	61.240
C_{60}O	8.590	1.170
C_{70}	12.530	34.710
C_{70}O	14.730	0.100
$(\text{C}_{76}, \text{C}_{78}, \text{C}_{84})$	17.420; 18.770; 19.570; 23.590	2.780

of a spherical structure, which tends to acquire an elliptical shape. The ability to easily capture atoms from other substances is at the heart of the processes of preparation, dosing and exposure to surface-active nanodispersed demulsifiers.

The preparation of nanodispersed surfactants was carried out using an acoustic rotor pulsating apparatus. To achieve maximum efficiency in the process of homog-

enization of the nanodispersed medium, the optimal conditions for the operation of the acoustic apparatus were selected. It was found that for 10 days the aggregate stability of the studied nanodispersed mixture (0.5% fullerene was added to the KMKA) was 100%. In samples No. 1 and No. 2, spontaneous separation of the nanodispersed system was not observed even during centrifugation at a rotational speed of 3500 rpm and for 5 minutes.

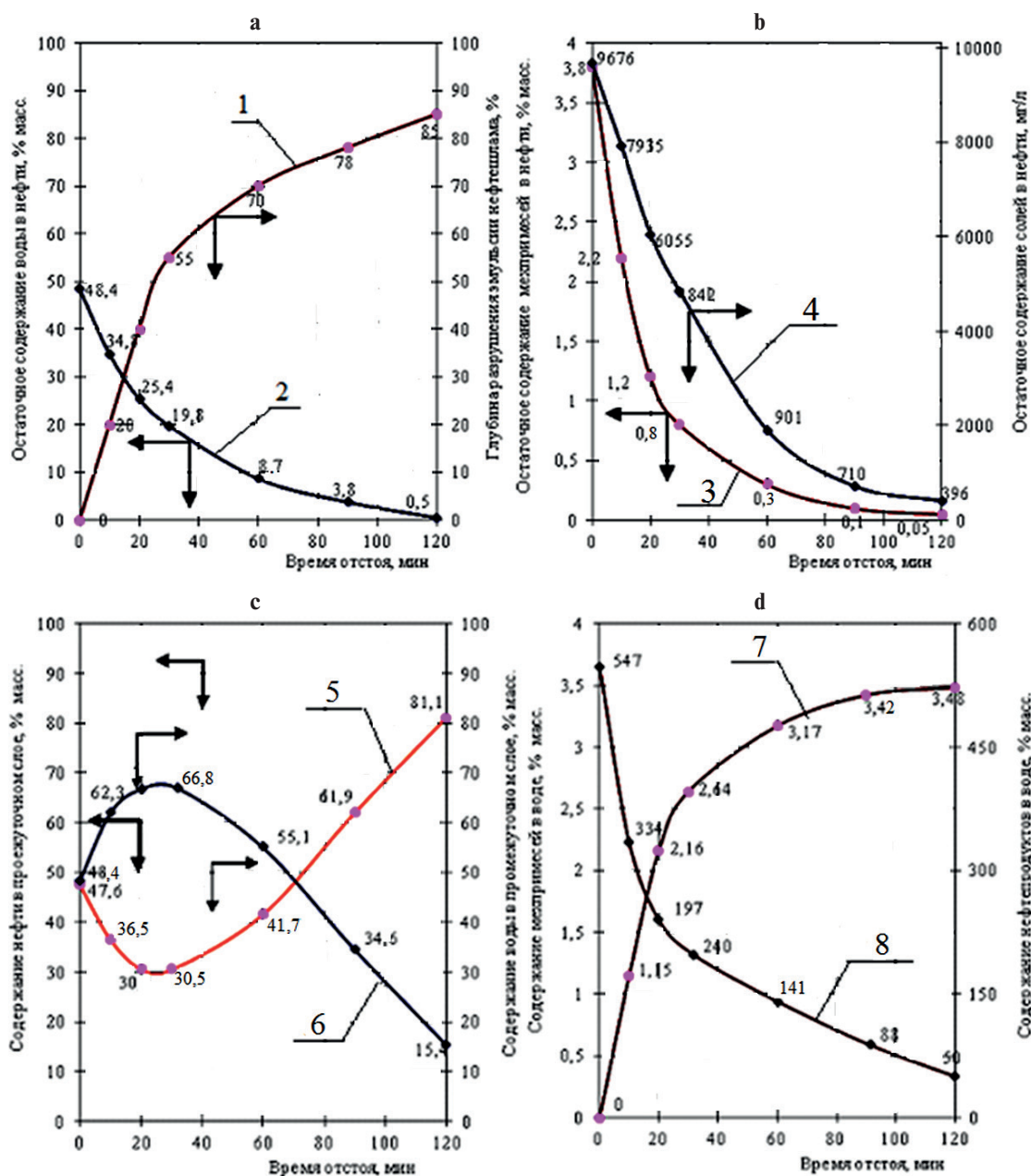


Fig. The process of destruction of oil sludge emulsion: graph 1 – the depth of destruction of the emulsion of oil sludge, %; graph 2 – residual water content in oil, % mass.; graph 3 – residual content of solids in oil, %; graph 4 – residual salt content in oil, mg/l; graph 5 – oil content in the studied layer, % mass.; graph 6 – water content in the studied layer, % mass.; graph 7 – the content of solids in water, % mass.; graph 8 – the content of petroleum products in water, % mass.

The process of dispensing the demulsifying composition was carried out through the nozzle devices of the reagent dispenser using an aerosol, which makes it possible to uniformly distribute nanodispersed fullerene particles by surfactant molecules in the suspension-emulsion medium of the oil sludge under study.

The specific consumption of the created demulsifier (0.5% fullerene was added to the KMKA) for the destruction of oil sludge was 180 g/t of oil. During the storage period of oil sludge in open storage ponds, its fractional composition changes. Therefore, together with the demulsifying composition, a middle distillate fraction was used (n.c. – 350°C in a volume of 20% wt. For oil), which reduced the viscosity of the dispersed oil medium and intensified the destruction of the emulsion-suspension mixture.

RESULTS AND DISCUSSION

The process of destruction of the oil sludge emulsion is shown in Figure 1. similar results were obtained when the destruction of the oil sludge mixture sampled in the storage ponds of TAIF-NK JSC.

As a result of the research, it was found that, despite the presence of a low content of water, salts, and mechanical impurities in oil (0.50 wt%; 396 mg/l; 0.050 wt%, respectively), the depth of destruction of the considered emulsion reaches 85% (Fig. a, b). This fact indicates the presence of an intermediate layer, which contains oil, mineralized water and particles of mechanical impurities (Fig. c). Therefore, during the preparation and processing of oil sludge in production conditions, it is necessary to organize a recycle in order to re-process the main stream and the intermediate (newly formed) layer. Also, drainage water must undergo additional processing from small dispersed globules of oil and mechanical impurities by settling and filtration, if necessary (Fig. d).

When analyzing the results of the process of destruction and separation of emulsion suspension oil sludge of control samples, the destructive ability of a composite demulsifying mixture in the composition with nanodispersed fullerene particles was theoretically substantiated.

When dosing the reagent into the oil sludge composition, fullerene nanoparticles, distributed uniformly in the volume of the demulsifier, entrain hydrophobic molecules of surfactants, facilitate transportation and diffusion processes in the continuous medium of the latter to the phase separation boundary, and increase adsorption on the smallest particles of mechanical impurities. These particles, in turn, act as emulsion stabilizers. At the same time, the detergent and wetting effect of surfactants is improved. The structure of the dispersed medium changes from diphilic to hydrophilic. In this case, the contacts with the hydrocarbon part of the emulsion are broken for particles with a monophilic surface. Then, from the phase separation boundary, the particles pass into the water volume, this process stimulates the destruction of the layers on the surface of the emulsified water. The process of dehydration of oil products begins to occur faster.

CONCLUSION

This paper examines the processes of destruction of stable emulsion suspension oil sludge systems, which are achieved by adding fullerene nanoparticles to demulsifying medium. When conducting experiments with control samples, the destructive ability of the proposed demulsifier in the composition with nanodispersed fullerenes in relation to stable emulsions has been demonstrated. It is possible to intensify and increase the efficiency of the oil dehydration process.

REFERENCES

1. Chulkova A.O., Prochukhan K.Yu., Shafikova E.A., Apkarimova G.I., Prochukhan Yu.A. The effectiveness of demulsifiers in the destruction process of oil acid emulsions. *Neftepromysl. Delo*. 2016; 7: 26 – 29 (in Russian).
2. Sladovskaya O.Yu., Otazhonov S.I., Galina L.A., Sladovsky A.G. Modern demulsifiers for the destruction of oil-water emulsions. *Vestn. Tekhnolog. Un-ta*. 2018; 21(2): 49 – 53 (in Russian).
3. Kang W., Yin X., Yang H., Zhao Y., Huang Z., Hou X., Sarsenbekuly B., Zhu Z., Wang P., Zhang X., Geng J., Aidarova S. Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2018; 545:197 – 204. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.055>.
4. Akberova A.F. Intensification of the process of destruction of stable oil-water emulsions using new effective composite demulsifiers. *Neftegaz. Delo*. 2019; 17(2): 68 – 73 (in Russian). <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2019-2-68-73>.
5. Akhmadova Kh.Kh., Takaeva M.A., Musaeva M.A., Syrkin A.M. The history of the development and use of demulsifiers in the extraction and preparation of oil for refining. *Istoriya Pedagog. Estestvoznani*. 2015; 1: 27 – 34 (in Russian).
6. Cao J., Xu Z., Gong Q., Jin Z., Zhang L. Study on the emulsion stability of shengli oilfield chunliang crude oil. *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong*. 2016; 32(5): 997 – 1004. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-8719.2016.05.018>.
7. Sladovskaya O.Y., Tsyganov D.G., Bashkirtseva N.Y., Mukhametzyanova A.A. Peculiarities of the process of destruction of stable water-oil emulsions in intermediate layers. *J. Chem. Technol. Metallurg*. 2018; 53(2): 191 – 201.

8. Grenoble Z., Trabelsi S. Mechanisms, performance optimization and new developments in demulsification processes for oil and gas applications. *Adv. Colloid Interf. Sci.* 2018; 260: 32 – 45. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.08.003>.
9. Tyugaeva E.S., Dolomatov M.Yu. Reasons for the formation of stable oil emulsions and methods for their destruction. *Universum: Tekhnich. Nauki.* 2017; 4 (37): 64 – 69 (in Russian).
10. Huseynova L.V., Huseynova M.A. The environmentally friendly technologies for oil sludge utilizing. *Modern Sci.* 2018; 3: 143 – 147.
11. Nafikova R.A., Dikhtyar T.D. Improving the technology for the preliminary preparation of oil sludge for centrifugation using ultrahigh frequency currents. *Neftepromysl. Delo.* 2014; 4: 52 – 55 (in Russian).
12. Gron V.A., Korostovenko V.V., Shakhrai S.G. The problem of the formation, processing and disposal of oil sludge. *Usp. Sovremen. Estestvozn.* 2013; 9: 159 – 162 (in Russian).
13. Shirinkin S.V. Fullerenes. History of discovery and use. *Energiya: Ekonomika, Tekhnika, Ekologiya.* 2013; 10: 63 – 66 (in Russian).
14. Mikhailov A.G., Novikova E.E. Fullerenes as a modification of carbon: production methods and use. *Rossiia Molodaya: Peredovye Tekhnologii – Promyshlennost'!* 2013; 2: 289 – 292 (in Russian).
15. Sodikov F., Tabarov S., Tuychiev Sh., Tuychiev L., Aknazarova Sh. Fullerenes C60 and C70 are surface-active substances. *Vestn. Tadzhik. Nats. Un-ta. Ser. Estestvenn. Nauk.* 2016: 1-3 (200): 88 – 90 (in Russian).
16. Kel A.V. Fullerenes and carbon nanotubes. *Innovatsion. Nauka.* 2016: 11-3: 23 – 25 (in Russian).
17. Altunina L.K., Svarovskaya L.I. Detergent compositions for oil sludge reclamation. *Petrol. Chem.* 2012; 52(2): 130 – 132. <https://doi.org/10.1134/S0965544112010033>.
18. Saikia N.J., Sengupta P., Gogoi P.K., Borthakur P.C. Physicochemical and cementitious properties of sludge from oil field effluent treatment plant. *Cement Concr. Res.* 2001; 31(8): 1221 – 1225.
19. Deza M., Sikirić M.D., Shtogrin M.I. Fullerenes and disk-full-erenes. *Russ. Mathemat. Surv.* 2013; 68(4): 665 – 720. <https://doi.org/10.1070/RM2013v068n04ABEH004850>.
20. Kroto H. C₆₀, fullerenes, giant fullerenes and soot. *Pure and Appl. Chem.* 1990; 62(3): 407 – 415. <https://doi.org/10.1351/pac199062030407>.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Roza Il. Vakhitova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Department “Electrical and Thermal Power Engineering”, Almeteyevsk State Oil Institute, Almeteyevsk, Russia, roza-w@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6563-1095>

Diana A. Saracheva – Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Department “Electrical and Thermal Power Engineering”, Almeteyevsk State Oil Institute, Almeteyevsk, Russia, sarachevadiana85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7639-8954>

Ilgam K. Kiyamov – Dr. Sci. (Econ.), Prof., Professor of the Department of structural design of Kazan (Volga Region) Federal University (KFU), Kazan, Russia, kiyamov.ilgam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2955-777X>

Linar S. Sabitov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of structural design of Kazan (Privolzhsky) Federal University (KFU), Kazan, Russia, sabitov-kgasu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7381-9752>

Vasily Iv. Oleinik – technical support engineer LLC «3DATA», Moscow, Russia, o-v-i-92@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4262-1003>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Roza Il. Vakhitova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Diana A. Saracheva – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

Ilgam K. Kiyamov – scientific management; research concept; writing the draft; final conclusions.

Linar S. Sabitov – scientific management; research concept; writing the draft; final conclusions.

Vasily Iv. Oleinik – participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; translation of a scientific article into technical English.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 26.10.2022; approved after reviewing 17.11.2022; accepted for publication 21.11.2022.

Использование нанодиспергированных фуллеренов для разрушения устойчивых эмульсий

Роза Ильгизовна Вахитова¹ , Диана Азатовна Сарачева^{1*} , Ильгам Киямович Киямов² ,
Линар Салихзанович Сабитов^{2*} , Василий Иванович Олейник³ 

¹ Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

³ ООО «ЗДАТА», Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: sarachevadiana85@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. В данной статье описаны результаты исследований процессов деструкции устойчивых эмульсионно-суспензионных иловых систем, проведенных авторами. Процессы деструкции достигаются добавлением наночастиц в деэмульгирующие составы. В настоящее время не существует деэмульгатора универсального состава, эффективно разрушающего эмульсии, образующиеся в нефтешламах. **Методы исследования.** Для решения этой проблемы авторы провели исследования по созданию эффективного деэмульгатора, содержащего наноразмерные частицы фуллеренов. Исследования проводились с дисперсными нефтешламовыми эмульсионно-суспензионными системами, отобранными из открытых водоемов предприятий ОАО «Татойлгас» и ОАО «ТАИФ-НК». Для разрушения нефтесодержащей системы эмульсионно-суспензионного типа разработана композиционная смесь комплексного действия, в состав которой входят анионные смачивающие агенты, неионогенные ПАВ, флотореагенты, детергенты и щелочные буферные растворы, обеспечивающие требуемое значение постоянного показателя кислотно-щелочного баланса водной среды. **Результаты и их обсуждение.** Композитная деэмульгирующая смесь комплексного действия, повышающая эффективность смачивающего моющего действия ПАВ, а именно дифильная структура дисперсионной среды изменяется на гидрофильную, то есть контакты частиц, имеющих монофильную поверхность, с углеводородной фазой эмульсионная среда нарушена. При переходе частиц в объем воды от границы раздела фаз происходит разрушение слоя на поверхности эмульгированной воды. Время обезвоживания нефтепродуктов сокращается почти в 2 раза. **Вывод.** В ходе исследований удалось добиться интенсификации и повышения эффективности.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: эмульсия, деэмульгатор, фуллерен, нефтешлам.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Вахитова Р.И., Сарачева Д.А., Киямов И.К., Сабитов Л.С., Олейник В.Ив. Использование нанодиспергированных фуллеренов для разрушения устойчивых эмульсий // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 444–448. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-444-448>. – EDN: WWJZMG.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Чулкова А.О., Прочухан К.Ю., Шафикова Е.А., Каримова Г.И., Прочухан Ю.А. Эффективность деэмульгаторов в процессе деструкции масляно-кислотных эмульсий. Нефтепромысловое дело. 2016. № 7. С. 26–29.
2. Сладовская О.Ю., Отажонов С.И., Галина Л.А., Сладовский А.Г. Современные деэмульгаторы для разрушения водонефтяных эмульсий. Вестник технологического университета. 2018. Т. 21. № 2. С. 49–53.
3. Kang W., Yin X., Yang H., Zhao Y., Huang Z., Hou X., Sarsenbekuly B., Zhu Z., Wang P., Zhang X., Geng J., Aidarova S. Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions. Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2018. V. 545. P. 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.col-surf.2018.02.055>.
4. Акберова А.Ф. Интенсификация процесса разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий с использованием новых эффективных композиционных деэмульгаторов. Нефтегазовое дело. 2019. Т. 17, № 2. С. 68–73. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2019-2-68-73>.

© Вахитова Р.И., Сарачева Д.А., Киямов И.К., Сабитов Л.С., Олейник В.Ив., 2022

5. Ахмадова Х.Х., Такаева М.А., Мусаева М.А., Сыркин А.М. История разработки и применения деэмульгаторов при добыче и подготовке нефти к переработке. История и педагогика естествознания. 2015. № 1. С. 27–34.
6. Cao J., Xu Z., Gong Q., Jin Z., Zhang L. Study on the emulsion stability of shengli oilfield chunliang crude oil. Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong. 2016. V. 32. N 5. P. 997 – 1004. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-8719.2016.05.018>.
7. Sladovskaya O.Y., Tsyganov D.G., Bashkirtseva N.Y., Mukhametzyanova A.A. Peculiarities of the process of destruction of stable water-oil emulsions in intermediate layers. J. Chem. Technol. Metallurg. 2018. V. 53. No. 2. P. 191–201.
8. Grenoble Z., Trabelsi S. Mechanisms, performance optimization and new developments in demulsification processes for oil and gas applications. Adv. Colloid Interf. Sci. 2018. V. 260. P. 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.08.003>.
9. Тюгаева Е.С., Долوماتов М.Ю. Причины образования устойчивых нефтяных эмульсий и методы их разрушения. Универсум: Технич. Науки. 2017. № 4 (37). С. 64–69.
10. Huseynova L.V., Huseynova M.A. The environmentally friendly technologies for oil sludge utilizing. Modern Sci. 2018. No. 3. P. 143–147.
11. Нафикова Р.А., Дихтяр Т.Д. Совершенствование технологии предварительной подготовки нефтешламов к центрифугированию с использованием токов сверхвысокой частоты. Нефтепромышленное дело. 2014. № 4. С. 52–55.
12. Грон В.А., Коростовенко В.В., Шахрай С.Г. Проблема образования, переработки и утилизации нефтешламов. Успехи современного естествознания. 2013. № 9. С. 159–162.
13. Ширинкин С.В. Фуллерены. История открытия и использования. Энергия: Экономика, Техника, Экология. 2013. № 10. С. 63–66.
14. Михайлов А.Г., Новикова Е.Е. Фуллерены как модификация углерода: методы получения и применения. Россия Молодая: Передовые Технологии – Промышленность! 2013. № 2. С. 289–292.
15. Содиков Ф., Табаров С., Туйчиев Ш., Туйчиев Л., Акназарова Ш. Фуллерены C60 и C70 являются поверхностно-активными веществами. Вестник таджикского национального университета. Серия «Естественные науки». 2016. № 1-3 (200). С. 88–90 (на русском языке).
16. Кель А.В. Фуллерены и углеродные нанотрубки. Инновации. Наука. 2016. № 11-3. С. 23–25.
17. Altunina L.K., Svarovskaya L.I. Detergent compositions for oil sludge reclamation. Petrol. Chem. 2012. V. 52. No. 2. P. 130–132. <https://doi.org/10.1134/S0965544112010033>.
18. Saikia N.J., Sengupta P., Gogoi P.K., Borthakur P.C. Physicochemical and cementitious properties of sludge from oil field effluent treatment plant. Cement Concr. Res. 2001. V. 31. No. 8. P. 1221–1225.
19. Deza M., Sikirić M.D., Shtogrin M.I. Fullerenes and disk-fullerenes. Russ. Mathemat. Surv. 2013. V. 68. No. 4. P. 665–720. <https://doi.org/10.1070/RM2013v068n04ABEH004850>.
20. Kroto H. C₆₀, fullerenes, giant fullerenes and soot. Pure and Appl. Chem. 1990. V. 62. No. 3. P. 407–415. <https://doi.org/10.1351/pac199062030407>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Вахитова Роза Ильгизовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Электроэнергетика», Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия, roza-w@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6563-1095>

Сарачева Диана Азатовна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Электроэнергетика», Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия, sarachevadiana85@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7639-8954>

Киямов Ильгам Киямович – доктор экономических наук, профессор, профессор кафедры конструктивно-дизайнерского проектирования Казанского (Приволжского) федерального университета (КФУ), Казань, Россия, kiyamov.ilgam@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2955-777X>

Сабитов Линар Салихзанович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры конструктивно-дизайнерского проектирования Казанского (Приволжского) федерального университета (КФУ), г. Казань, Россия, sabitov-kgasu@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7381-9752>

Олейник Василий Иванович – инженер технической поддержки ООО «3DATA», Москва, Россия, o-v-i-92@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4262-1003>

ВКЛАД АВТОРОВ

Вахитова Р.И. – научный менеджмент; концепция исследования; разработка методологии; участие в разработке учебных планов и их реализации; написание черновика; окончательные выводы.

Сарачева Д.А. – участие в разработке учебных планов и их реализации; последующая доработка текста; окончательные выводы.

Киямов И.К. – научный менеджмент; концепция исследования; написание черновика; окончательные выводы.

Сабитов Л.С. – научный менеджмент; концепция исследования; написание черновика; окончательные выводы.

Олейник В.И. – участие в разработке учебных планов и их реализации; написание черновика; перевод научной статьи на технический английский.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 26.10.2022; одобрена после рецензирования 17.11.2022; принята к публикации 21.11.2022.

Obtaining corrosion inhibitors containing synergistic nanoadditives

Aliya K. Mazitova , Evgenia A. Builova* 

Ufa State Oil Technical University, Ufa, Russia

* Corresponding author: e-mail: evg-builova@yandex.ru

ABSTRACT: Introduction. Construction materials, products and structures, and primarily their surfaces, during long-term operation have been destroying mainly as a result of two types of impact: corrosive, associated with the influence of an external, aggressive environment on the material, and erosive, caused by mechanical action. An effective and widely used means of protection against corrosion is the use of inhibitors. The search for effective methods of anticorrosion protection of metals and alloys is due to the great damage caused by corrosion, not only in technological or economic terms. No less dangerous is the deterioration of the ecological situation caused by the ingress of corrosion products or toxic reagents into the environment. The leading place among corrosion inhibitors is occupied by heterocyclic compounds, namely, nitrogen-containing compounds, in particular imidazoline derivatives.

Methods and materials. We synthesized 2-amyliidenehydrazinoimidazolinone-4n aminoguanidine, on the basis of which we obtained anticorrosion compositions with the addition of nanoadditives – derivatives of unsymmetrical triazines. **Results.** The synthesized anticorrosive compositions were tested by electrochemical and gravimetric methods in acidic and model environments.

Conclusion. The obtained compounds have a protective ability, and the results indicate the promising use of compositions with nanoadditives – derivatives of 1,2,4-aminotriazines as corrosion inhibitors.

KEYWORDS: corrosion inhibitors, composition based on nitrogen-containing corrosion inhibitors, imidazoline, anticorrosive activity.

FOR CITATION: Mazitova A.K., Builova E.A. Obtaining corrosion inhibitors containing synergistic nanoadditives. *Nanotechnologies in construction*. 2022; 14(6): 449–454. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-449-454>. – EDN: RASRBY.

INTRODUCTION

Protection of metals against corrosion is an urgent problem. Every year, a quarter of the metal produced in the world is lost as a result of corrosion processes [1–3].

Corrosion of metals is its spontaneous resolution due to chemical or electrochemical interaction with the environment, all metal products are exposed to such an effect [4, 5].

Most products, structures and materials used in all sectors of the national economy are exposed to corrosion damage. The equipment of oil and gas producing wells and oil refineries, sea vessels and floating docks, fuel tanks, cooling systems and mufflers of internal combustion engines, equipment of steam boilers, and rocketry are especially subjected to corrosion. Among the most dangerous consequences caused by corrosion is the deterioration of important operational properties by metal structures: mechanical strength, ductility, hardness, and other properties. Determining the main patterns of the

corrosion process makes it possible to significantly reduce the corrosion rate and lengthen the service life of metal structures and products. Building materials are used in different environments: in atmospheric conditions, in the environment of soil and water microorganisms, under the influence of ionizing radiation, at high temperatures, in organic conductive and non-conductive media, etc. Since materials of different chemical nature and structure are used in construction, their corrosion proceeds by different mechanisms. Reinforced concrete and concrete metal structures are the most common building materials, and therefore the problem of increasing the durability of various building structures, buildings and structures is of particular importance [6].

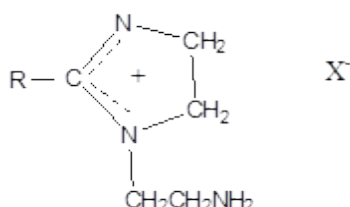
One of the most effective methods of combating corrosion is the use of inhibitors, since their use does not require a fundamental change in technological schemes of production, which solves many economic issues [7].

Today, corrosion inhibitors are being developed that are universal, affordable, and environmentally friendly [8].

Of greatest interest as corrosion inhibitors are nitrogen-containing organic substances, in particular, quaternary ammonium salts, imidazoline derivatives, and mixtures based on them [9, 10].

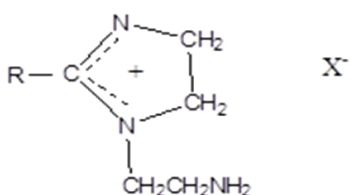
Various imidazolines used as corrosion inhibitors are described in the literature [11, 12], there are three main groups of imidazolines.

Hydroxyethylimidazolines.



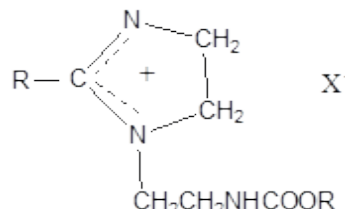
This type of cationic imidazolines is soluble both in non-polar solvents and in water; it is used in a number of industries as substances that change the rheological properties of liquids, improve the adhesive properties of lubricants to protect units and mechanisms with increased load or long service life.

Aminoethylimidazolines.



Used as corrosion inhibitors, emulsifiers in the oil industry, flocculants, detergents, stable in acidic environments.

Amidoethylimidazolines.



They are used as conditioners in laundry detergents, acid-stable detergents, flocculants, etc.

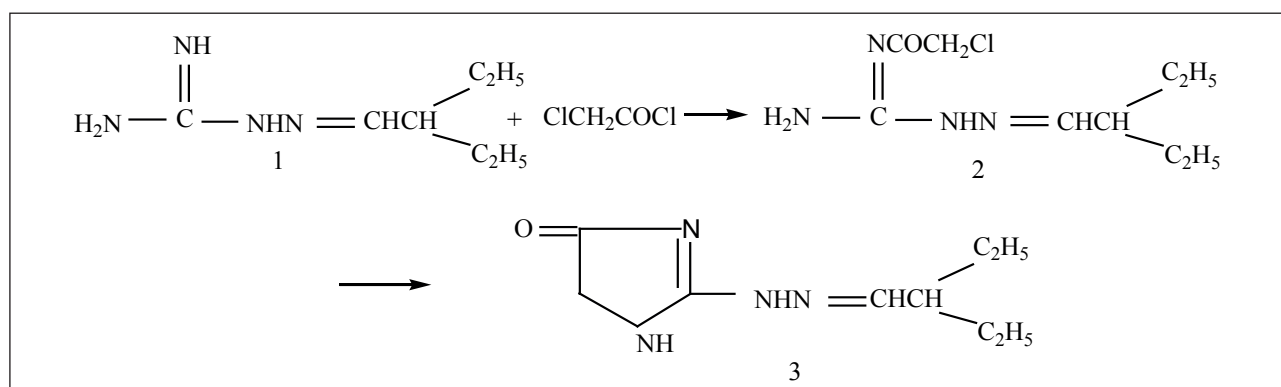
The aim of our study is to obtain corrosion inhibitors based on imidazoline and evaluate their inhibitory activity, as well as containing synergistic additives.

METHODS AND MATERIALS

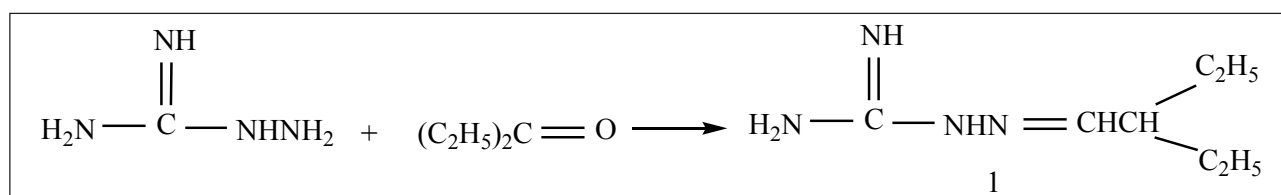
The essence of the study is to obtain a corrosion inhibitor containing 2-amylidenehydrazinoimidazolinone-4 as an active base, obtained on the basis of aminoguanidine (scheme 1).

Preparation of guanyldiethylketone diethylketone (1). The ketone guanyldiethylketone was synthesized according to the known method [13], the reaction proceeded according to the following scheme 2.

Guanyldiethylketone was obtained, yield 85%, melting point 136...138°C.



Scheme 1



Scheme 2

Preparation of 1-amyl-4-chloroacetylhydrazone (2). 5.4 g (0.035 mol) of guanylhydrazonedethylketone, 4.5 g (0.04 mol) of chloroacetylchloride, 3.3 g (0.04 mol) of sodium acetate and 5 ml of glacial acetic acid. The reaction mixture was heated to 40–50°C. After lowering the temperature, the reaction mixture was treated with diisopropyl ether, and the precipitate that formed was filtered off, which was recrystallized from ethanol.

Diethylketone 4-chloroacetylguanylhydrazone was obtained, yield 87%, melting point 147 – 148°C.

Preparation of 2-alkylidenehydrazinoimidazolinone-4 (3). A two-necked flask equipped with a mechanical stirrer and reflux condenser was charged with 0.05 mol of 1-amyl-4-chloroacetylguanylhydrazone and 10 ml of pyridine. The reaction mixture was boiled for 1 hour. After cooling, the precipitate formed was filtered off, washed with water and acetone, and recrystallized from glacial acetic acid.

Physico-chemical characteristics of 2-amylidenehydrazino-imidazolinone-4:

Yield: 95%.

T. pl. °C: 155...157.

IR spectrum, cm⁻¹: 1265, 1485, 1375, 1630, 1715.

Mass spectrum, m/z: 182, 110, 73.

The resulting product was tested as a corrosion inhibitor on samples of St20 steel under model and acidic conditions. The tests were carried out according to the program given in GOST 9.905-82 [14] by two methods.

In the electrochemical method, testing to determine the density of the corrosion current corresponding to the corrosion rate was carried out on a potentiostat of the PI-50.1.1 type in an electrochemical cell with an electrode under study made of St20 steel and a silver chloride reference electrode equipped with a platinum auxiliary electrode at a compound concentration of 100 mg/l in a model and acidic (pH = 3) medium. The corrosion current density was determined by extrapolating the Tafel plot to the value of the corrosion potential on the polarization curve. The protective effect of the compounds was evaluated by comparing the densities taken in non-inhibited and inhibited media.

In the gravimetric method, tests were carried out in an apparatus with a stirrer at a test medium flow rate of 1.0 m/s on samples made of St20 steel.

The results of the experiments are presented in table 1.

On the basis of a nitrogen-containing corrosion inhibitor, compositions with the addition of a solvent (bottle

residues of butyl alcohols) and nanoadditives, derivatives of asymmetric triazines, were obtained.

It is known from the literature data that amino derivatives of symmetrical triazine have been tested as an inhibitory additive [15]. However, the derivatives of the described triazines do not decompose in the environment and accumulate in the soil, which creates additional environmental problems. The derivatives of asymmetric triazines developed by us are ecologically safe, as they are easily hydrolyzed in the natural environment.

As nanoadditives, we offer 3-amino- and 4-amino-1,2,4-triazinon-5 (4, 5, respectively), which were obtained according to the procedure [16–18].

The resulting composite mixtures were tested as acid corrosion inhibitors by gravimetric and electrochemical methods. The tests were carried out on plates made of St20 steel.

In the electrochemical method, test specimens made of steel grade St20 were made in the form of plates and a 3% sodium chloride solution was used as a model medium. The polarization curves of the steel electrode at various concentrations and temperatures were recorded on a PI-50.1.1 potentiostat.

The studies were carried out without the addition of nanoadditives – derivatives of unsymmetrical triazines and with their participation.

RESULTS AND DISCUSSION

In the gravimetric method, the samples were prepared for testing according to GOST 9.506-87 [19]. The required amount of the inhibitor was added to the test media. The samples were placed in the apparatus with the test medium and kept for 6 hours. The tests were carried out in a hydrochloric acid medium, the concentration of which was 20%. After the expiration of time, the samples were subjected to visual inspection: the presence and color of corrosion products, the nature of corrosion products.

The corrosion rate was calculated by the formula:

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau},$$

where V_k is the corrosion rate, g • m⁻² • h⁻¹;
 m_1 is the mass of the sample before testing, g;

Table 1

Protective properties of 2-amylidenehydrazinoimidazolinone-4 in a model medium with respect to St20

№	Protective effect, %			
	Electrochemical method		Gravimetric method	
	Model environment	Acid environment	Model environment	Real Formation Water
1	88.1	90.0	90.1	92.1

Table 2

Results of the effectiveness of the inhibitory composition

№	The composition of the inhibitory composition	Inhibitor dosage, mg/l	Corrosion rate, $V_k, g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$	Protective effect, %
1	compound 3: compound 4 (1 : 0,25)	10	0.65	71
		25	0.11	80
		50	0.030	89
		100	0.11	80
2	compound 3: compound 4 (1 : 0,5)	10	0.54	81
		25	0.13	90
		50	0.006	94
		100	0.006	94
3	compound 3: compound 5 (1 : 0,25)	10	0.29	83
		25	0.12	91
		50	0.007	96
		100	0.006	96
4	compound 3: compound 5 (1 : 0,5)	10	0.5	90
		25	0.12	93
		50	0.008	97
		100	0.008	97

m_2 is the mass of the sample after testing, g;

S is the sample surface area;

τ is the test time, h.

The degree of protection against corrosion was determined by the formula:

$$Z = \frac{V_{k0} - V_{k1}}{V_{k0}},$$

where Z is the degree of protection, %

V_{k0} – corrosion rate of samples in a non-inhibited environment, $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$;

V_{k1} is the corrosion rate of samples in an inhibited environment, $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$.

The results of corrosion tests with the addition of nanoadditives of asymmetric triazine derivatives are shown in Table 2.

The corrosion rate in the test medium decreases with an increase in the inhibitor concentration; however, a further

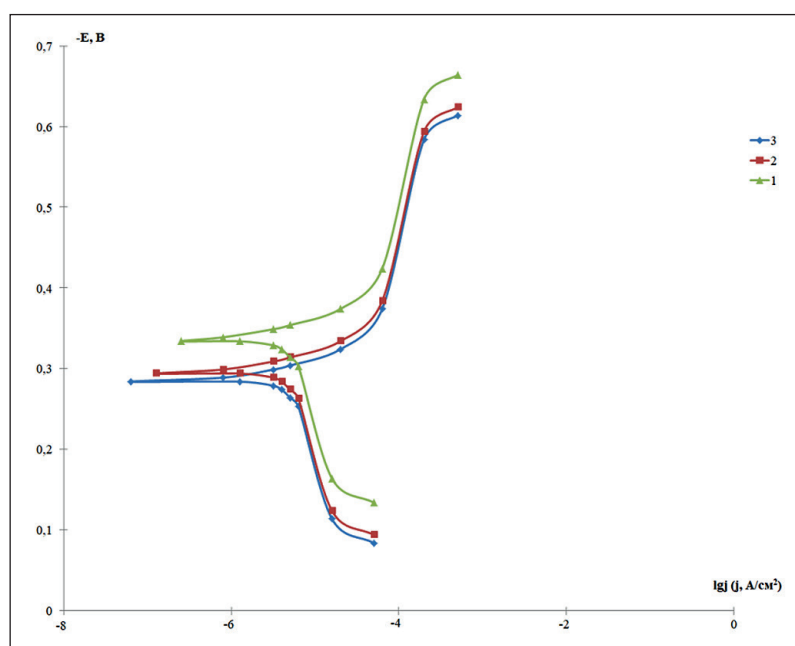


Figure. Polarization curves for electrodes from St20 in the background solution – 3% NaCl (1), with the addition of 3-aminotriazinone-5 (2) and 4-amino-1,2,3-triazinon-5 (3)

increase in the inhibitory additive concentration does not lead to a significant decrease in the corrosion process rate.

When conducting electrochemical tests, it was found that, regardless of the type of surface treatment of the samples, a shift of potentials to the region of negative values is observed with an increase in the experiment time. It was found that after the addition of nanoadditives to the composition of the inhibitory composition, for all samples, a shift of polarization diagrams to the region of more positive potentials is observed, Figure.

It can be seen from the data obtained that the introduction of nanoadditives based on unsymmetrical tri-

azines significantly reduces the rate of the cathodic reaction of the corrosion process.

CONCLUSION

The results obtained indicate a decrease in the corrosion process of the studied samples by introducing nanoadditives based on derivatives of asymmetric aminotriazines into the composition of the corrosion inhibitor. Therefore, to protect steel St 20 against corrosion in acidic or neutral environments, the resulting inhibitory compositions can be recommended.

REFERENCES

1. Kablov E.N. Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030. *Aviation materials and technologies*. 2012; 5: 7–17.
2. Levashova V.I., Antipova V.A. Development of hydrogen sulfide corrosion inhibitors for oil-producing equipment. *Petrochemistry*. 2003; 43–1: 60–64.
3. Kablov E.N. Corrosion or life. *Science and life*. 2012; 11:17–21.
4. Zhuk N.P. *Course of the theory of corrosion and protection of metals*. M.: Alliance: 2006.
5. Kozlova L.S., Sibileva S.V., Chesnokov D.V., Kuttyrev A.E. Corrosion inhibitors (overview). *Aviation materials and technologies*. 2015; 2:67–75.
6. Vernigova V.N., Korolev E.V., Eremin A.I., Sokolova Yu.A. *Corrosion of Building Materials*. Monograph. M.: Publishing House “Paleotype”; 2007.
7. Rakhmankulov I.L. *Corrosion inhibitors. Fundamentals of theory and practice of application*. Ufa: Mrs. Scientific publishin ghousetech. literature «Reaktiv»; 1997. Vol. 1.
8. Khafizov I.F., Khafizov F.Sh., Kilinbayeva A.S., Khalikova O.D. Evaluation of the inhibitory ability of an imidazoline-based inhibitor. *Chemistry and technology of oil and gas processing*. 2015; 1: 74–78.
9. Narzullaev A.Kh., Beknazarov Kh.S., Jalilov A.T.. *Chemical Technology*. 2019; (11) 68: 5–8.
10. Kuznetsov Yu.I. Organic atmospheric corrosion inhibitors. *Bulletin of Tambov University*. 2013; (18) 5: 2126–2131.
11. Yusevich A.I., Tsalko V.V., Osipenok E.M., Kuzemkin D.V. Synthesis and properties of 2-alkyl-1-(2-aminoethyl)-2-imidazolines. *Proceedings of BSTU. Series 2. Chemical technologies, biotechnologies, geoecology*. 2021; 2: 144–152.
12. Khaidarova G.R. Corrosion inhibitors for oilfield equipment. *Modern problems of science and education*. 2014; 6: 286–287.
13. *General practical work in organic chemistry* / transl. with him. Under the general editorship of A.N. Costa. M.: Mir; 1965.
14. GOST 9.905-2007. Unified system of protection against corrosion and aging. Methods of corrosion tests. General requirements.
15. Rummyantseva N.P., Belova V.S., Balmasov A.V. Investigation of the effect of a nitrogen-containing inhibitor on the corrosion resistance of structural steels. *Izv. universities. Chemistry and chem. technology*. 2020; 63 (11): 65–70.
16. Mazitova A.K., Buylova E.A., Aminova G.K. Synthesis of compounds of a number of 1,2,4-triazinones // *Bash. chemical journal*. 2006; 13(2): 5–9.
17. Galieva D.R., Mazitova A.K., Buylova E.A. Preparation of amino derivatives of 1,2,4-triazines // *Chemical reagents, reagents and processes of low-tonnage chemistry: Proceedings of the XXI International Scientific and Technical Conference “Reaktiv-2008”*. Ufa: GINTL “Reativ”. 2008: 76–78.
18. Faizulina S.R., Kalistratova T.A., Buylova E.A., Mazitova A.K., Galieva D.R. Synthesis of N-acylated derivatives of asymmetric aminotriazines. *Bash. chemical journal*. 2012; 19(3); 92–94.
19. GOST 9.506-87. Unified system of protection against corrosion and aging. Corrosion inhibitors of metals in water-oil environments. Methods for determining the protective ability.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aliya K. Mazitova – Dr. Sci. (Chem.), Prof., head of the department. “Applied and Natural Science Disciplines”, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, elenaasf@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2304-1692>

Evgenia A. Builova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor “Applied and Natural Science Disciplines”, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia, evg-builova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8799-6434>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Aliya K. Mazitova – scientific guidance; final conclusions.

Evgenia A. Builova – the concept of the study; writing the original text; carrying out the experimental part.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was received by the editors 13.10.2022; approved after peer review 03.11.2022; accepted for publication 07.11.2022.

Дискуссионная статья

УДК 620.197.3

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-449-454>

CC BY 4.0

Получение ингибиторов коррозии, содержащих синергетические нанодобавки

Алия Карамовна Мазитова , Евгения Андреевна Буйлова* 

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: evg-builova@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Строительные материалы, изделия, и конструкции, и, в первую очередь, их поверхности, в течение длительной эксплуатации разрушаются, в основном, в результате двух видов воздействия: коррозионного, связанного с влиянием на материал внешней, агрессивной среды, и эрозионного, вызываемого механическим воздействием. Эффективным и широко применяемым средством защиты от коррозии является использование ингибиторов. Поиск эффективных методов противокоррозионной защиты металлов и сплавов обусловлен большим ущербом, наносимым коррозией не только в технологическом или экономическом плане. Не менее опасно ухудшение экологической ситуации, вызванной попаданием в окружающую среду продуктов коррозии либо токсичных реагентов. Ведущее место среди ингибиторов коррозии занимают гетероциклические соединения, а именно азотсодержащие соединения, в частности, производные имидазолинов. **Методы и материалы.** Нами был синтезирован 2-амилиденгидразиоимидазолин-4-аминогуанидина, на основе которого получили антикоррозионные композиции с добавлением нанодобавок – производных несимметричных триазинов. **Результаты.** Синтезированные антикоррозионные композиции были испытаны электрохимическим и гравиметрическим методами в условиях кислой и модельной сред. **Заключение.** Полученные соединения обладают защитной способностью, и результаты свидетельствуют о перспективности использования композиций с нанодобавками – производных 1,2,4-аминотриазинов в качестве ингибиторов коррозии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ингибиторы коррозии, композиция на основе азотсодержащих ингибиторов коррозии, имидазолин, антикоррозионная активность.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Мазитова А.К., Буйлова Е.А. Получение ингибиторов коррозии, содержащих синергетические нанодобавки // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 449–454. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-449-454>. – EDN: RASRBY.

ВВЕДЕНИЕ

Защита металлов от коррозии является актуальной проблемой. Ежегодно четверть произведенного в мире металла теряется в результате протекания коррозионных процессов [1–3].

Коррозия металлов представляет собой самопроизвольное его разрушение вследствие химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой, такому воздействию подвергаются все металлические изделия [4,5].

Коррозионным разрушениям подвергается большинство изделий, конструкций и материалов, применяемых во всех отраслях народного хозяйства. Особенно интенсивно подвергаются коррозии оборудование нефтегазодобывающих скважин

и нефтеперерабатывающих заводов, морские суда и плавучие доки, топливные баки, системы охлаждения и глушители двигателей внутреннего сгорания, оборудование паровых котлов, ракетная техника. К числу наиболее опасных последствий, вызываемых коррозией, относится ухудшение металлоконструкциями важных эксплуатационных свойств: механической прочности, пластичности, твердости и др. Определение основных закономерностей коррозионного процесса дает возможность существенно снизить скорость коррозии и удлинить срок службы металлических конструкций и изделий. Строительные материалы эксплуатируются в разных средах: в атмосферных условиях, в среде микроорганизмов почвы и воды, под воздействием ионизирующих излучений, при высоких температурах, в органических

© Мазитова А.К., Буйлова Е.А., 2022

электропроводящих и неэлектропроводящих средах и т.д. Поскольку в строительстве используются материалы разной химической природы и структуры, то коррозия их протекает по разным механизмам. Железобетон и металлические конструкции, бетон — наиболее распространенные строительные материалы, и поэтому проблема повышения долговечности различных строительных конструкций, зданий и сооружений приобретает особое значение [6].

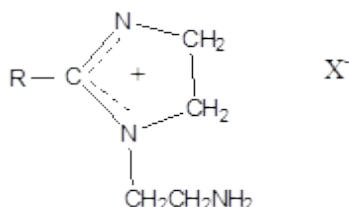
Одним из наиболее эффективных методов борьбы с коррозией является использование ингибиторов, так как их применение не требует принципиального изменения технологических схем производства, что решает многие экономические вопросы [7].

На сегодняшний день ведется разработка таких ингибиторов коррозии, которые обладают универсальностью, доступностью и экологической безопасностью для окружающей среды [8].

Наибольший интерес в качестве ингибиторов коррозии представляют азотсодержащие органические вещества, в частности четвертичные аммониевые соли, производные имидазолинов, а также смеси на их основе [9, 10].

Различные имидазолины, применяемые в качестве ингибиторов коррозии, описаны в литературе [11, 12], существуют три основные группы имидазолинов.

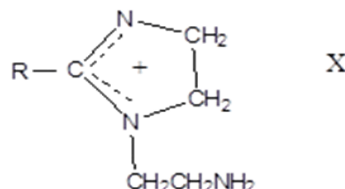
Гидроксиэтилимидазолины



Этот тип катионных имидазолинов растворим как в неполярных растворителях, так и в воде, применяется в ряде отраслей промышленности как вещество,

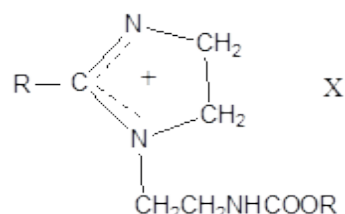
меняющее реологические свойства жидкостей, улучшающее адгезионные свойства смазок для защиты узлов и механизмов с повышенной нагрузкой или большой продолжительностью эксплуатации.

Аминоэтилимидазолины



Используются как ингибиторы коррозии, эмульгаторы в нефтяной отрасли, флокулянты, детергенты, стабильные в кислой среде.

Амидоэтилимидазолины



Находят применение как кондиционеры в средствах для стирки, стабильные в кислой среде детергенты, флокулянты и др.

Целью нашего исследования является получение ингибиторов коррозии на основе имидазолина и оценка их ингибирующей активности, а также содержащих синергические добавки.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Сущность исследования состоит в получении ингибитора коррозии, содержащего в качестве активной основы 2-амилидентгидразиоимидазолин-4, полученный на основе аминоканидина (см. схему 1).

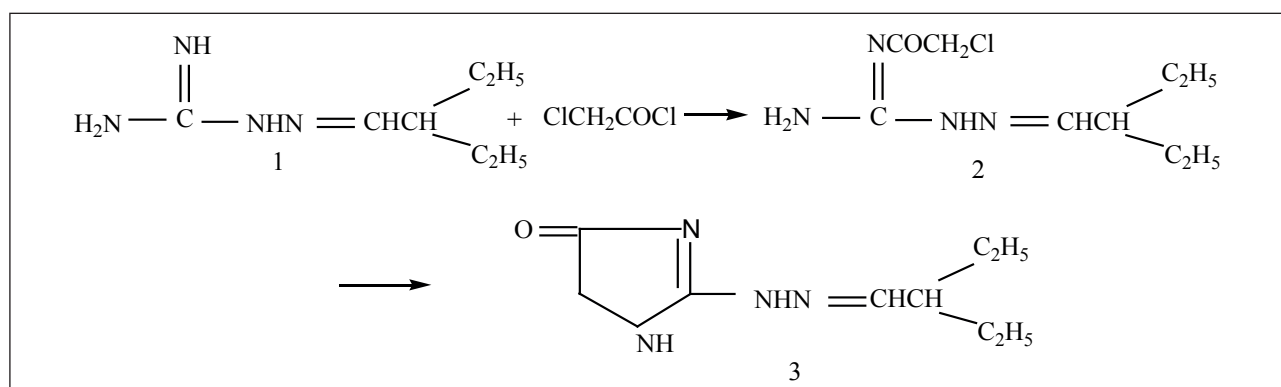


Схема 1

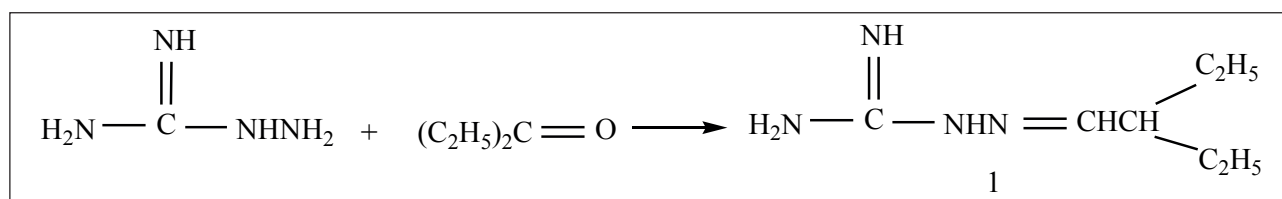


Схема 2

Получение гуанилгидразонадиэтилкетона (1). Гуанилгидразон кетона синтезировали по известной методике [13], реакция протекала по схеме 2.

Получили гуанилгидразон диэтилкетона, выход 85%, температура плавления 136...138°C.

Получение 1-амил-4-хлорацетилгидразон (2). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали при помешивании 5,4 г (0,035 моль) гуанилгидразондиэтилкетона, 4,5 г (0,04 моль) хлорацетилхлорида, 3,3 г (0,04 моль) ацетата натрия и 5 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь нагревали до 40...50°C. После снижения температуры реакционную смесь обрабатывали диизопропиловым эфиром и отфильтровывали выпавший осадок, который перекристаллизовывали из этанола.

Получили 4-хлорацетилгуанилгидразон диэтилкетона, выход 87%, температура плавления 147...148°C.

Получение 2-алкилиденгидразиномимдазолинона-4 (3). В двугорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, загружали 0,05 моль 1-амил-4-хлорацетилгуанилгидразона и 10 мл пиридина. Реакционную смесь кипятили 1 час. После охлаждения образующийся осадок отфильтровывали, промыли водой и ацетоном, перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты.

Физико-химические характеристики 2-амилиденгидразиномимдазолинона-4:

Выход: 95%.

Т. пл. °C: 155...157.

ИК-спектр, см⁻¹: 1265, 1485, 1375, 1630, 1715.

Масс-спектр, m/z: 182, 110, 73.

Полученный продукт был испытан в качестве ингибитора коррозии на образцах стали марки Ст20

в условиях модельной и кислой сред. Испытания проводили по программе, приведенной в ГОСТ 9.905-82 [14], двумя методами.

При электрохимическом методе испытания по определению плотности коррозионного тока, соответствующего скорости коррозии, проводили на потенциостате типа ПИ-50.1.1 в электрохимической ячейке с исследуемым электродом, изготовленным из стали марки Ст20, и хлорсеребряным электродом сравнения, снабженным платиновым вспомогательным электродом при концентрации соединений 100 мг/л в модельной и кислой (pH = 3) среде. Плотность коррозионного тока определяли экстраполяцией участка Тафеля до значения потенциала коррозии на поляризационной кривой. Защитный эффект соединений оценивали сравнением плотностей, снятых в неингибированной и ингибированной средах.

При гравиметрическом методе испытания проводили в аппарате с перемешивающим устройством со скоростью течения испытуемой среды 1,0 м/с на образцах, изготовленных из стали марки Ст20.

Результаты опытов представлены в табл. 1.

На основе азотсодержащего ингибитора коррозии получили композиции с добавлением растворителя (кубовые остатки бутиловых спиртов) и нанодобавки — производные несимметричных триазинов.

Из литературных данных известно, что аминоксодержащие производные симметричного триазина испытаны в качестве ингибирующей добавки [15]. Однако производные описанных триазинов не разлагаются в окружающей среде и аккумулируются в почве, что создает дополнительные экологические проблемы. Разработанные нами производные несимметричных триазинов экологически безопасны, так как легко гидролизуются в естественной среде.

Таблица 1

Защитные свойства 2-амилиденгидразиномимдазолинона-4 в модельной среде по отношению к Ст20

№	Защитный эффект, %			
	Электрохимический метод		Гравиметрический метод	
	Модельная среда	Кислая среда	Модельная среда	Реальная пластовая вода
1	88,1	90,0	90,1	92,1

В качестве нанодобавок мы предлагаем 3-амино-и 4-амино-1,2,4-триазинов-5 (4, 5, соответственно), которые были получены по методике [16–18].

Полученные композиционные смеси были испытаны в качестве ингибиторов кислотной коррозии гравиметрическим и электрохимическим методами. Испытания проводили на пластинках из стали Ст20.

При электрохимическом методе образцы испытания из стали марки Ст20 делали в форме пластинок и в качестве модельной среды использовали 3%-ный раствор хлорида натрия. Поляризационные кривые стального электрода при различных концентрациях и температурах снимали на потенциостате ПИ-50.1.1.

Исследования проводили без добавления нанодобавок — производных несимметричных триазинов и с их участием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При гравиметрическом методе образцы готовили к испытанию по ГОСТ 9.506-87 [19]. В исследуемые среды добавляли необходимое количество ингибитора. Образцы помещали в аппарат с испытуемой средой и выдерживали в течение 6 часов. Испытания проводили в среде соляной кислоты, концентрация которой 20%. По истечении времени образцы подвергали визуальному осмотру: наличие и цвет продуктов коррозии, характер продуктов коррозии.

Скорость коррозии вычисляли по формуле:

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau},$$

где V_k — скорость коррозии, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;

m_1 — масса образца до испытания, г;

m_2 — масса образца после испытания, г;

S — площадь поверхности образца;

τ — время испытания, ч.

Степень защиты от коррозии определяли по формуле:

$$Z = \frac{V_{k0} - V_{k1}}{V_{k0}},$$

где Z — степень защиты, %

V_{k0} — скорость коррозии образцов в неингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;

V_{k1} — скорость коррозии образцов в ингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Результаты коррозионных испытаний с добавлением нанодобавок производных несимметричных триазинов приведены в табл. 2.

Скорость коррозии в испытуемой среде с увеличением концентрации ингибитора уменьшается, однако дальнейшее увеличение концентрации ингибирующей добавки не приводит к значительному снижению скорости коррозионного процесса.

При проведении электрохимических испытаний установили, что независимо от типа обработки поверхности образцов наблюдается смещение потенци-

Таблица 2

Результаты эффективности действия ингибирующей композиции

№	Состав ингибирующей композиции	Дозировка ингибитора, мг/л	Скорость коррозии, $V_k, \text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Защитный эффект, %
1	соединение 3: соединение 4 (1 : 0,25)	10	0,65	71
		25	0,11	80
		50	0,030	89
		100	0,11	80
2	соединение 3: соединение 4 (1 : 0,5)	10	0,54	81
		25	0,13	90
		50	0,006	94
		100	0,006	94
3	соединение 3: соединение 5 (1 : 0,25)	10	0,29	83
		25	0,12	91
		50	0,007	96
		100	0,006	96
4	соединение 3: соединение 5 (1 : 0,5)	10	0,5	90
		25	0,12	93
		50	0,008	97
		100	0,008	97

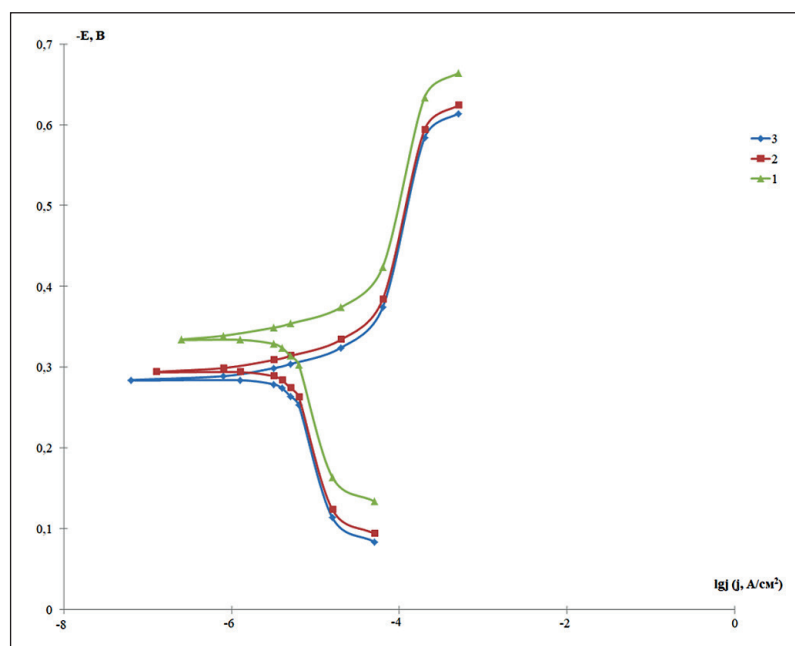


Рис. Поляризационные кривые для электродов из Ст20 в фоновом растворе – 3 %-ный NaCl(1) с добавлением 3-аминотриазина-5 (2) и 4-амино-1,2,3-триазина-5 (3)

алов в область отрицательных значений при увеличении времени эксперимента. Было установлено, после добавления нанодобавок в состав ингибирующей композиции для всех образцов наблюдается смещение поляризационных диаграмм в область более положительных потенциалов (рис.).

Из полученных данных видно, что введение нанодобавок на основе несимметричных триазинов значительно снижает скорость катодной реакции коррозионного процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о снижении коррозионного процесса исследуемых образцов путем введения в состав ингибитора коррозии нанодобавки на основе производных несимметричных аминотриазин. Следовательно для защиты стали Ст 20 от коррозии в условиях кислой или нейтральной средах могут быть рекомендованы полученные ингибирующие композиции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. 5. 7 – 17.
2. Левашова В.И., Антипова В.А. Разработка ингибиторов сероводородной коррозии нефтедобывающего оборудования // Нефтехимия. 2003. 43. 1. 60 – 64.
3. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. 2012. 11. 17 – 21.
4. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Альянс, 2006. 472 с.
5. Козлова Л.С., Сибилева С.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. 2. 67 – 75.
6. Вернигова В.Н., Королев Е.В., Еремин А.И., Соколова Ю.А. Коррозия строительных материалов: Монография. М.: Изд-во «Палеотип», 2007. 176 с.
7. Рахманкулов И.Л. Ингибиторы коррозии. Основы теории и практики применения. Уфа: Гос. изд-во науч. техн. лит-ры «Реактив», 1997. Т.1. 296 с.
8. Хафизов И.Ф., Хафизов Ф.Ш., Килинбаева А.С., Халикова О.Д. Оценка ингибирующей способности ингибитора на основе имидазолина // Химия и технология переработки нефти и газа. 2015. 1. С. 74 – 78.
9. Нарзуллаев А.Х., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. // Химическая технология. 2019. 11. 68. С. 5 – 8.
10. Кузнецов Ю.И. Органические ингибиторы атмосферной коррозии. // Вестник Тамбов. Ун-та. 2013. 18. 5. С. 2126 – 2131.

11. Юсевич А.И., Цалко В.В., Осипенко Е.М., Куземкин Д.В. Синтез и свойства 2-алкил-1-(2-аминоэтил)-2-имидазолинов // Труды БГТУ. Серия 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. 2. С. 144 – 152.
12. Хайдарова Г.Р. Ингибиторы коррозии для нефтепромыслового оборудования // Современные проблемы науки и образования. 2014. 6. С. 286 – 287.
13. Общий практикум по органической химии / пер. с нем. Под общей редакцией А.Н. Коста. М.: Мир, 1965. 678 с.
14. ГОСТ 9.905-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования.
15. Румянцева Н.П., Белова В.С., Балмасов А.В. Исследование влияния азотсодержащего ингибитора на коррозионную стойкость конструкционных сталей // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. 63 (11). С. 65 – 70.
16. Мазитова А.К., Буйлова Е.А., Аминова Г.К. Синтез соединений ряда 1,2,4-триазинов // Баш.химический журнал. 2006. 13 (2). С. 5 – 9.
17. Галиева Д.Р., Мазитова А.К., Буйлова Е.А. Получение аминопроизводных 1,2,4-триазинов // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXI Международной научно-техн. конференции «Реактив-2008». Уфа: ГИИТЛ «Реактив», 2008. С. 76 – 78.
18. Файзулина С.Р., Калистратова Т.А., Буйлова Е.А., Мазитова А.К., Галиева Д.Р. Синтез N-ацилированных производных несимметричных аминотриазинов // Баш.химический журнал. 2012. 19 (3). С. 92 – 94.
19. ГОСТ 9.506-87. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мазитова Алия Карамовна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладные и естественно-научные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, elenaasf@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2304-1692>

Буйлова Евгения Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия, evg-builova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8799-6434>

ВКЛАД АВТОРОВ

Мазитова А.К. – научное руководство; итоговые выводы.

Буйлова Е.А. – концепция исследования; написание исходного текста; проведение экспериментальной части.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 13.10.2022; одобрена после рецензирования 03.11.2022; принята к публикации 07.11.2022.

Fabrication of W nanodot and Nitrogen Co-decorated Carbon Skeleton for Hydrogen Evolution Reaction

Yange Wang¹, Yechen Wang¹, Jing Bai^{1,2 *}, Sibin Duan^{1 *}, Rongming Wang^{1 *}, Woon-Ming Lau^{1,2 *}

¹ Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Center for Green Innovation, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China

² Shunde Graduate School of University of Science and Technology Beijing, Foshan 528000, China

* Corresponding authors: e-mail: xingqingcaoyuan@163.com (Jing Bai), sibinduan@ustb.edu.cn (Sibin Duan), rmwang@ustb.edu.cn (Rongming Wang), leolau@ustb.edu.cn (Woon-Ming Lau)

ABSTRACT: Metal dots-nitrogen-carbon catalysts have become a hot topic in recent years because of special coordination environment. Herein, for the study the W nanodots and nitrogen co-decorated carbon skeleton (W@NC) was prepared for hydrogen evolution reaction (HER). In particular, NaCl templates not only restrict the growth of nanodots, but also improve the purity of phase. By optimizing the feeding ratio of ammonium metatungstate, W nanodots (the size is about 1.2 ± 0.6 nm) dispersed well on N-doped C skeleton, and this special structure could effectively promote electron transfer and ion diffusion during HER process. As a result, the optimized W@NC hybrids exhibited excellent HER performance in alkaline media with a rather low over-potential (228 mV at 10 mA cm^{-2}) and outstanding durability over 10 h.

KEY WORDS: W nanodots; N-doped carbon skeleton; NaCl template; Freeze-drying; Hydrogen evolution reaction.

ACKNOWLEDGEMENTS: This research was funded by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51901012, 51971025 and 12034002), Beijing Natural Science Foundation (2212034), the post-doctor Research Foundation of Shunde Graduate School of University of Science and Technology Beijing (2020BH007), Foshan Talents Special Foundation (BKBS202003), Foshan Science and Technology Innovation Project (2018IT100363), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (FRF-BD-20-13A and FRF-TP-20-011A1) and 111 Project (B170003).

FOR CITATION: Yange Wang, Yechen Wang, Jing Bai, Sibin Duan, Rongming Wang, Woon-Ming Lau. Fabrication of W nanodot and Nitrogen Co-decorated Carbon Skeleton for Hydrogen Evolution Reaction. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(6): 455–465. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-455-465>. – EDN: SQQGUT.

1. INTRODUCTION

The consumption of non-renewable energy (such as fossil, coal) and environmental problems are becoming increasingly serious, so, the demand for clean and sustainable energy such as hydrogen and solar energy has been increasing [1, 2]. Especially, hydrogen as a kind of clean renewable energy has received much attention because of its high energy (142,351 kJ/kg), no pollution and low cost [3, 4]. Water splitting, a promising method for hydrogen production [5], requires precious metal-based materials (like Pt, Pd, etc.) as catalysts to achieve robust catalytic performance. However, the scarcity and high cost of Pt-based and other precious metals-based catalysts

have seriously hindered its widespread applications [2, 6]. Therefore, it is imperative to design and manufacture hydrogen evolution reaction (HER) catalysts with high cost-effective, resource-rich and high-performance advantages [7].

Among various candidates, metal nanodot-nitrogen-carbon (M–N–C) catalysts have been proved to be efficient catalysis due to their special coordination environment, which can adjust the electronic structure [6, 8–10]. Nanodot, a zero-dimensional material, has high specific surface area and higher catalyst utilization efficiency, which makes M–N–C catalyst have higher catalytic activity [11–13]. Carbon skeleton as the carrier of metal nanodots not only can effectively avoid agglomeration of nanodots, but as

a bridge between the nanodots also can effectively improve their electron transport performance [4, 14]. In addition, metal nitride (MN_x) and nitrogen-doped carbon (NC) can be produced by doping N element, which can improve the conductivity of the catalyst and increase the number of active sites [15–17]. For example, He and his colleagues prepared Ni–S–W–C electrode by pulse electrodeposition for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte with an over-potential of 262 mV at a current density of 10 mA cm^{-2} [4]. Lin's team successfully prepared a dual-function electrode by encapsulating ultrafine FeNi alloy nanoparticles in N-doped layered carbon nanosheet for high-efficiency Zn-air batteries, which could be repeatedly charged and discharged for 1100 h at 5 mA cm^{-2} and for 600 h at 10 mA cm^{-2} [8]. Tian et al. recently large-scale prepared an economical, highly durable, and efficient catalyst (Pt_3Co alloy nanoparticles supported on carbon) for high-performance oxygen reduction reaction by the NaCl-template-assisted freeze drying approach as a simple and scalable method [18].

Based on the full consideration of the potential of M–N–C composites as an efficient catalyst, the W nanodot and nitrogen co-decorated carbon skeleton (W@NC) consisting of uniform tungsten nanodots ($1.2 \pm 0.6 \text{ nm}$) and interconnected N-doped carbon skeleton, was prepared for hydrogen evolution reaction. Specifically, the use of NaCl is the key to our strategy owing to that NaCl can not only act as a template to limit the growth of nanodots, but also participates in the pyrolysis reaction to improve the purity of phase. When used as HER catalyst, the W@NC electrode exhibited excellent HER performance in alkaline media with an over-potential of 228 mV at current density of 10 mA cm^{-2} .

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Preparation of W@NC Catalysts

W nanodots embedded N-doped carbon (W@NC) was prepared as follows. 150 mg $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$, 220 mg $C_{10}H_{16}N_2Na_2O_8Zn$, 20 mg $C_6H_{12}O_6$ and 1 g NaCl (cube crystals template owns the advantages of low cost, environmental friendliness, and ease of removal) were dissolved into 25 mL deionized (DI) water, and dry under -273°C . The as prepared precursor was annealed at 750°C for 2 h under Ar. The product was washed by DI water to remove NaCl and then dried at 60°C , defined as W@NC. For preparation of W@NC materials with lower and higher tungsten concentrations, 75 mg and 225 mg of $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ were instead added into the precursor solution above, and the resulting samples were designated as W@NC-L and W@NC-H, respectively.

To explore the role of templates, tungsten@N-doped carbon composite was prepared without the addition of NaCl templates using the similar procedure.

2.2. Material Characterization

The field-emission scanning electron microscopy (FESEM; Zeiss SUPRA55) and transmission electron microscopy (TEM; JEOL, JEM-2200FS, 200kV) with energy dispersive X-ray spectroscopic (EDX) were used to observe the morphologies and structures of the catalyst. The catalysts were identified by X-ray diffraction (XRD) patterns (using a Rigaku Smartlab(3) D8 Advance X-ray diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The elemental chemical and surface electronic states of the samples were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, PHI5000 VersaProbe III with an Al $K\alpha$ X-ray source). Raman spectra were collected by an HR800 UV micro-Raman spectrometer.

2.3. HER characterizations

All the HER measurements were performed on the CHI 660E electrochemical workstation (CH Instruments, Inc., Shanghai, China). 5 mg W@NC and 40 μL Nafion solution (5 wt%) were dispersed 960 mL ethanol and coated on Ni foam ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) for vacuum drying overnight as working electrode. And the Hg/HgO electrode was used as reference electrode, graphite rod was used as the counter electrodes for a three electrode cell with 1 M KOH as electrolyte. And all potentials were calibrated to the RHE using the following equation: $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.098 + 0.0591 \text{ pH}$, ($\text{pH} = 13.7$ in 1 M KOH). The linear sweep voltammetry (LSV) curves without the iR-corrected were recorded at 2 mV s^{-1} . Cyclic voltammetry curve (CV) with different scanning rates ($2 - 10 \text{ mV s}^{-1}$) were performed at the region ($-0.043 \sim 0.057 \text{ V}$ vs. RHE) avoiding Faradaic currents. Electrochemical impedance spectra (EIS) at an AC voltage (5 mV) were performed from 100 kHz to 10 mHz. The durability of hydrogen evolution reaction was evaluated by chronoamperometry.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 illustrates the synthesis process of W@NC. First, the four components $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$, $C_{10}H_{16}N_2Na_2O_8Zn$, $C_6H_{12}O_6$ and NaCl were completely dissolved in DI water. The solution was freeze-dried to create precursor with a stable 3D assembly. Subsequently, the precursor was annealed in Ar to produce the W@NC/NaCl. During the annealing process, the in situ reaction took place between $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ and $C_{10}H_{16}N_2Na_2O_8Zn$ on the surface of NaCl template, forming uniform W nanodots embedded in N-doped carbon matrix. Finally, the NaCl template was removed with DI water to obtain W@NC. The morphology and physicochemical properties of the sample may be influenced by different W/C ratio, which can affect the catalytic performance. Therefore, in order to obtain the optimal HER catalyst, a similar synthe-

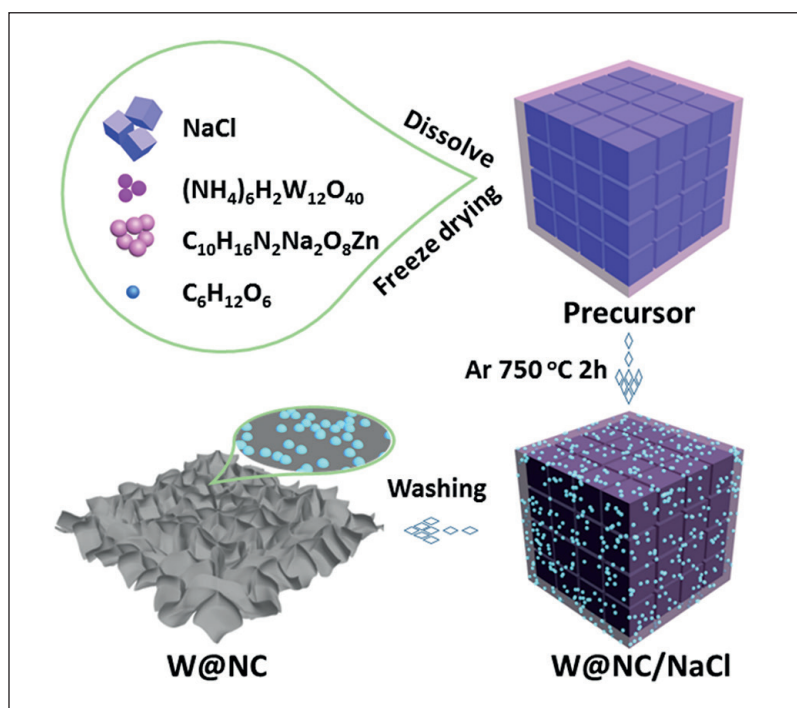


Fig. 1. Schematic illustration of the preparation process for the W@NC

sis process was used to prepare samples with different amounts of $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (75, 150 and 225 mg), named W@NC-L, W@NC and W@NC-H, respectively.

The effect of $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ usage on the morphology and phase was studied in Fig. 2. As expected, the morphology of W@NC-L, W@NC, and W@NC-H are based on carbon skeletons. With the increase of tungsten

content, nanodots or nanoparticles could be observed on the carbon skeleton, and the diffraction peak intensity of tungsten nitride (WN) increased gradually. It was clear that the morphology of W@NC-L was identical with carbon skeleton (Fig. 2a), and the XRD pattern (Fig. 2b) of the W@NC-L distinctly exhibited a significant diffraction peak at around 26.2° , which was assigned to the C

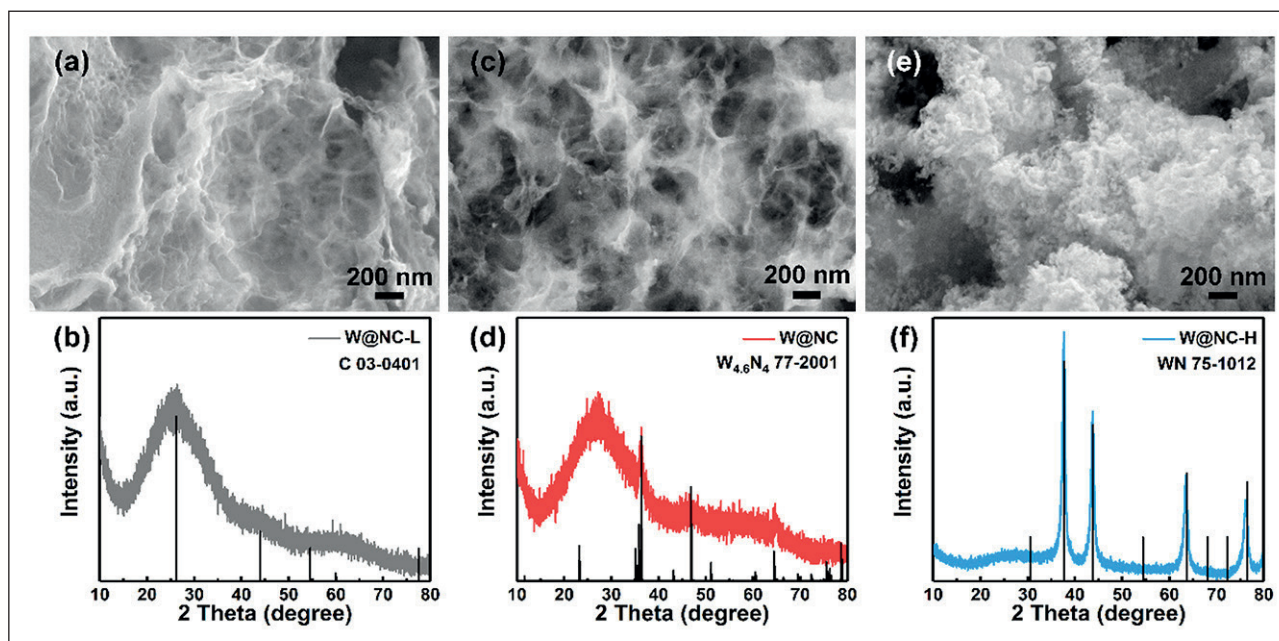


Fig. 2. SEM images and XRD patterns of (a and b) W@NC-L, (c and d) W@NC and (e and f) W@NC-H

(JCPDS card No. 03-0401). It is noteworthy that a few nanodots were observed on the carbon skeleton in W@NC (Fig. 2c), and obvious nanoparticles were observed on the carbon skeleton in W@NC-H (Fig. 2e), indicating that nanodots inevitably agglomerated into nanoparticles with W dosage greater than 150 mg. The diffraction peaks of W@NC (Fig. 2d) at 36.3, 46.8 and 64.4° corresponded to $W_{4.6}N_4$ (JCPDS card No. 77-2001). And the diffraction peaks of W@NC-H (Fig. 2f) at 37.6, 43.8, 63.6 and 76.4° corresponded to WN (JCPDS card No. 75-1012). The characteristic peaks for W@NC provided direct evidence for the existence of W and C in the hybrid.

The graphite degree of carbon in the hybrid was further studied by Raman spectroscopy (Fig. 3a). The peaks around 1353 and 1583 cm^{-1} correspond to the D (the disordered sp^2 -hybridized carbon) and G (the result of the highly ordered graphite) bands of the carbon, respectively [19, 20]. Compared with those of the W@NC-L, the G band of the W@NC shifted up to 1587 cm^{-1} , indicating the successful doping of the N atoms [17]. Meanwhile, the I_D/I_G of W@NC (1.098) was the same as that of W@NC-L (1.098), which was slightly smaller than W@NC-H (1.151), indicating the almost similar degree of graphitization. However, the vibration peaks of W@NC-H (Fig. 3b)

at 695 and 800 cm^{-1} corresponded to the Raman peaks of WN, confirming the successful preparation of the WN [17, 21].

In addition, it is notable that NaCl plays a key role in the successful preparation of W@NC. For comparison, the tungsten@N-doped carbon composites without NaCl present obvious nanoparticle structure (Fig. 4a and b), and its XRD diffraction peaks (Fig. 4c) are inconsistent with that of W@NC, which is reasonable to infer that NaCl can not only limit the growth of nanodots to regulate the morphology of materials, but also participates in the pyrolysis reaction to improve the purity of phase.

The morphology and structure of the W@NC hybrid were further investigated by TEM. The TEM image (Fig. 5a and b) clearly reveals that the tungsten nanodots were uniformly distributed on interconnected carbon skeletons. The size distribution of W nanodots (Fig. 5c) conforms to a normal probability distribution, and the size of the nanodots was around 1.2 ± 0.6 nm. The black dot in high resolution TEM (HRTEM, Fig. 5d) and the dispersion ring in selected area electron diffraction (SAED, Fig. 5e) results suggested that W nanodots did not aggregate into nanoparticles [10]. Besides, the elemental mapping of C, W and O in W@NC hybrid (Fig. 5f) showed

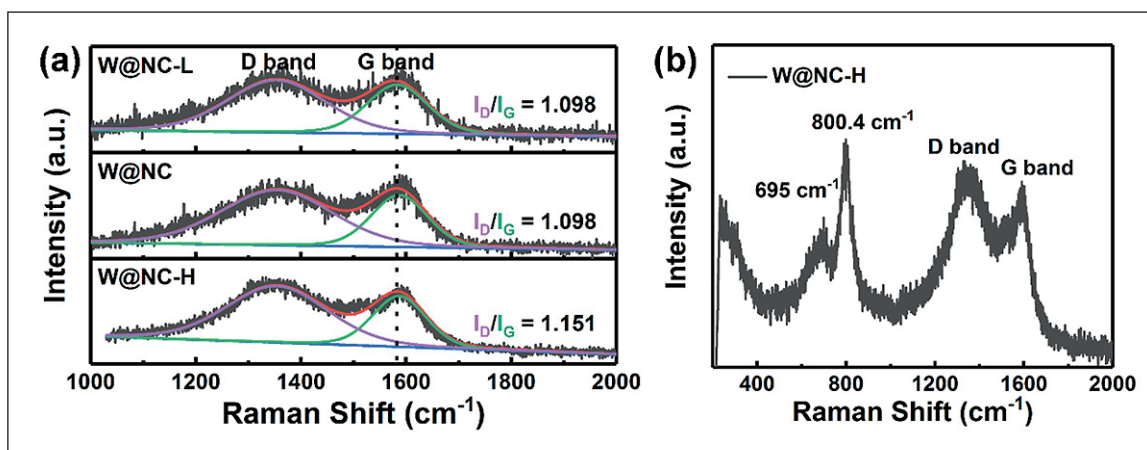


Fig. 3. Raman spectra of W@NC-L, W@NC and W@NC-H

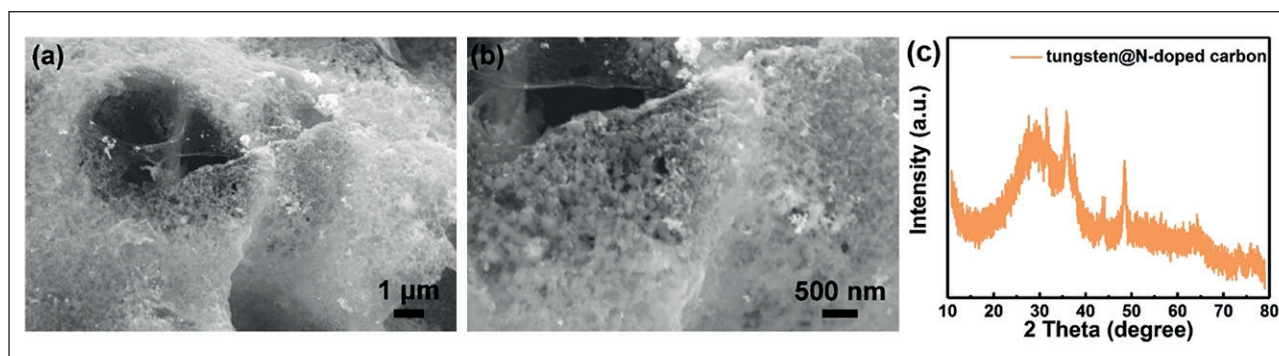


Fig. 4. (a, b) SEM images and (c) XRD pattern of tungsten@N-doped carbon composite without NaCl

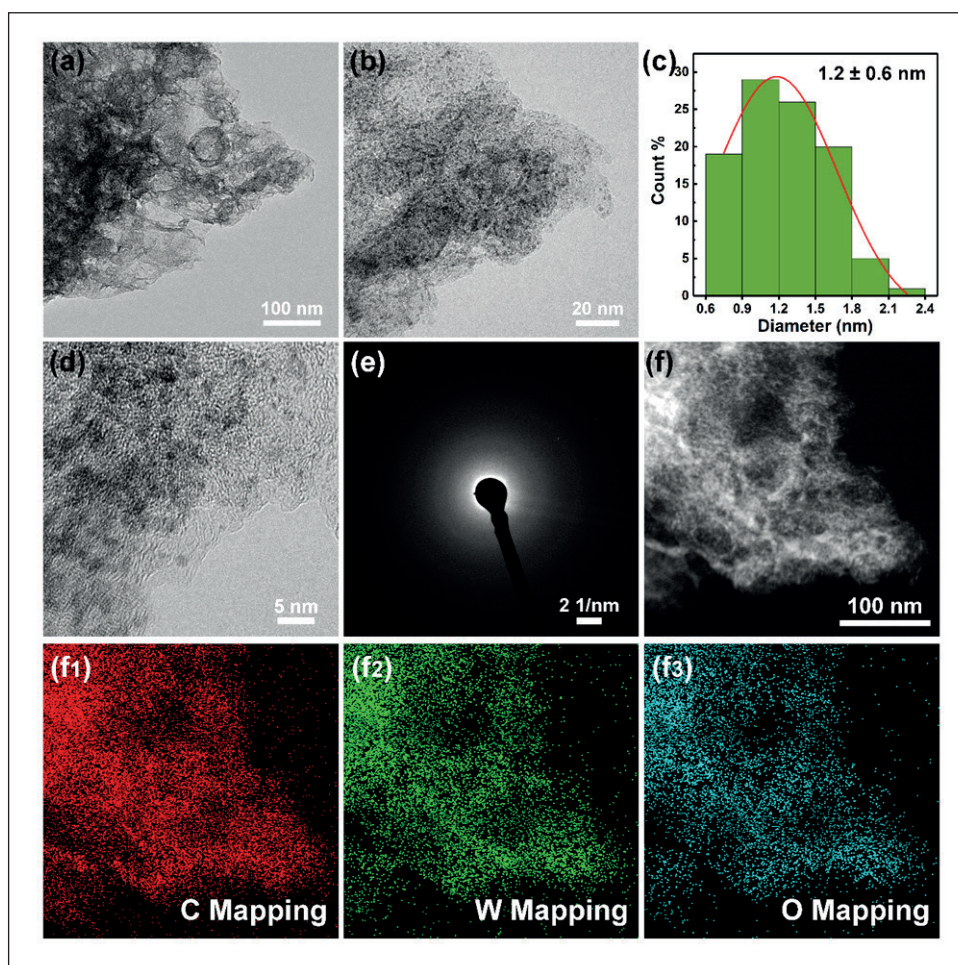


Fig. 5. (a and b) TEM images at different magnifications, (c) Histogram of particle size distribution, (d) HRTEM image, (e) SAED pattern and (f) Dark-field FE-TEM image with EDS mapping images of W@NC

that all element were evenly distributed in the material. Noting that the absence of an N signal may be due to nitrogen levels below the instrument's detection limit.

The surface composition and chemical states of W@NC hybrids were also determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The survey XPS spectrum in Fig. 6 reveals that the surface of W@NC consisted of C (72.9%), W (3.2%), N (8.8%) and O (15%) elements, which indicates that N was doped in the carbon skeleton. The high-resolution C 1s spectrum in Fig. 7a can be split into four peaks. The peaks centered at 284.8, 285.9, 286.8 and 288.2 eV corresponds to the C = C, the C–N, C–O and C = O bonds, respectively [22, 23]. The high resolution spectrum of W 4f can be deconvoluted into two doublets (Fig. 7b). Two peaks at 33.3 and 35.6 eV were ascribed to W⁴⁺, and the other two peaks at high band energy (35.8 and 38.0 eV) belonged to W⁶⁺, which is the predominate component of W in W@NC hybrid [24]. The N 1s spectrum (Fig. 7c) shows three peaks at 398.5 eV, 400.4 eV and 402.0 eV, which were indexed to pyridinic N, pyrrolic N and graphitic N, respectively [6, 22]. Additionally,

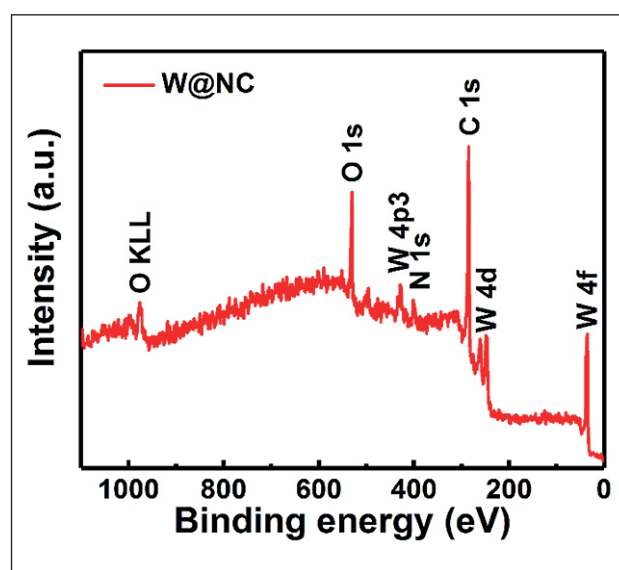


Fig. 6. XPS survey of W@NC

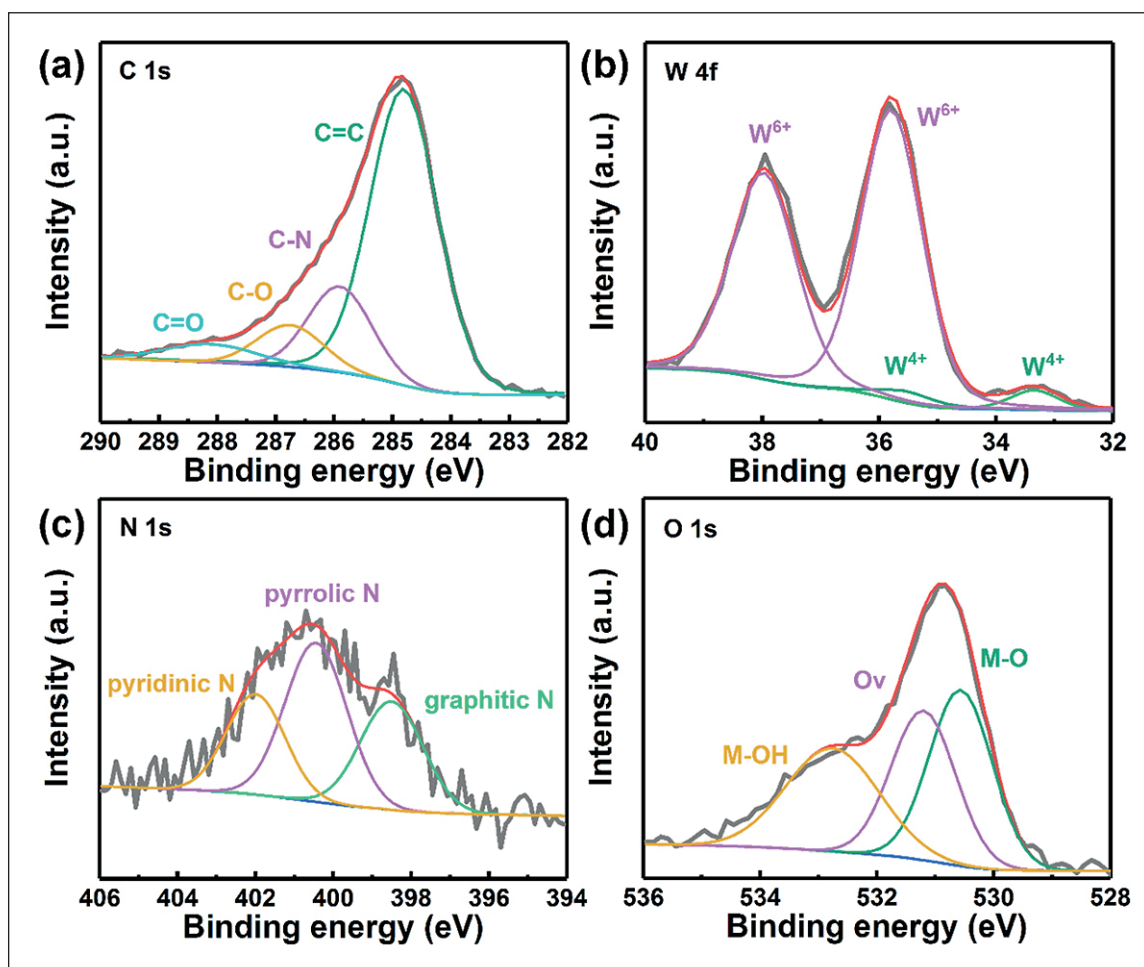


Fig. 7. The XPS spectra of (a) C 1s, (b) W 4f, (c) N 1s and (d) O 1s in W@NC

the XPS spectra of O 1s (Fig. 7d) confirms the existence of oxygen vacancy (O_v , 531.2 eV), lattice oxygen atoms of metal-oxygen (M-O, 530.5 eV) and surface-adsorbed hydroxyl group (M-OH, 532.8 eV) in the sample [25, 26].

The hydrogen evolution activities of all catalysts were evaluated by linear scanning voltammetry (LSV) in Ar-saturated 1 M KOH. Fig. 8a shows the polarization curves without iR-compensation at a scan rate of 2 mV s⁻¹. The W@NC exhibited optimal catalytic HER performance with 228 mV over-potential at a current density of 10 mA cm⁻², which is comparable to that of recently reported non-noble metal catalysts (Tab. 1). The LSV curve of W@NC-H almost coincides with that of W@NC, and the performance was better than that of W@NC-L, indicating that the hydrogen evolution performance reaches saturation when the dosage of W was 150 mg. Tafel slope in Fig. 8b was obtained by linear fitting of polarization curve. Noting that the Tafel slope of W@NC (165.8 mV dec⁻¹) was similar to W@NC-H (165.4 mV dec⁻¹), which was lower than that of W@NC-L (210.4 mV dec⁻¹). The lower Tafel slope value indicated that the reaction dynamics processes of W@NC and W@

NC-H were relatively faster and thus HER activity was higher. Fig. 8c shows the Nyquist plots of catalysts at -0.19 V vs. RHE. The charge transfer resistance (R_{ct}) of the material decreased with the increase of W content, indicating that HER electron dynamics accelerates with the increase of W content [27, 28]. However, the R_{ct} of W@NC-H (7.97 ohm) was similar with that of W@NC (8.35 ohm), indicating that when the W content is greater than 150 mg, its influence on R_{ct} decreases.

In order to further explore the effect of W content on the electrochemical active surface area (ECSA), the cyclic voltammetry of the material (Fig. 9) was measured in the region without Faradaic currents at scan rates varying from 2 to 10 mV s⁻¹ to calculate the double layer capacitance (C_{dl}), which is proportional to ECSA [7, 29–32]. As shown in Fig. 8d, the C_{dl} values were ranked as follows: W@NC-L (236.2 mF cm⁻²) > W@NC (219.9 mF cm⁻²) >> W@NC-H (91.4 mF cm⁻²), indicating that high loading will reduce the active specific surface area. Based on the above analysis, the optimal HER activity of W@NC can be ascribed to the optimal synergistic catalytic effect between the active W nanodots

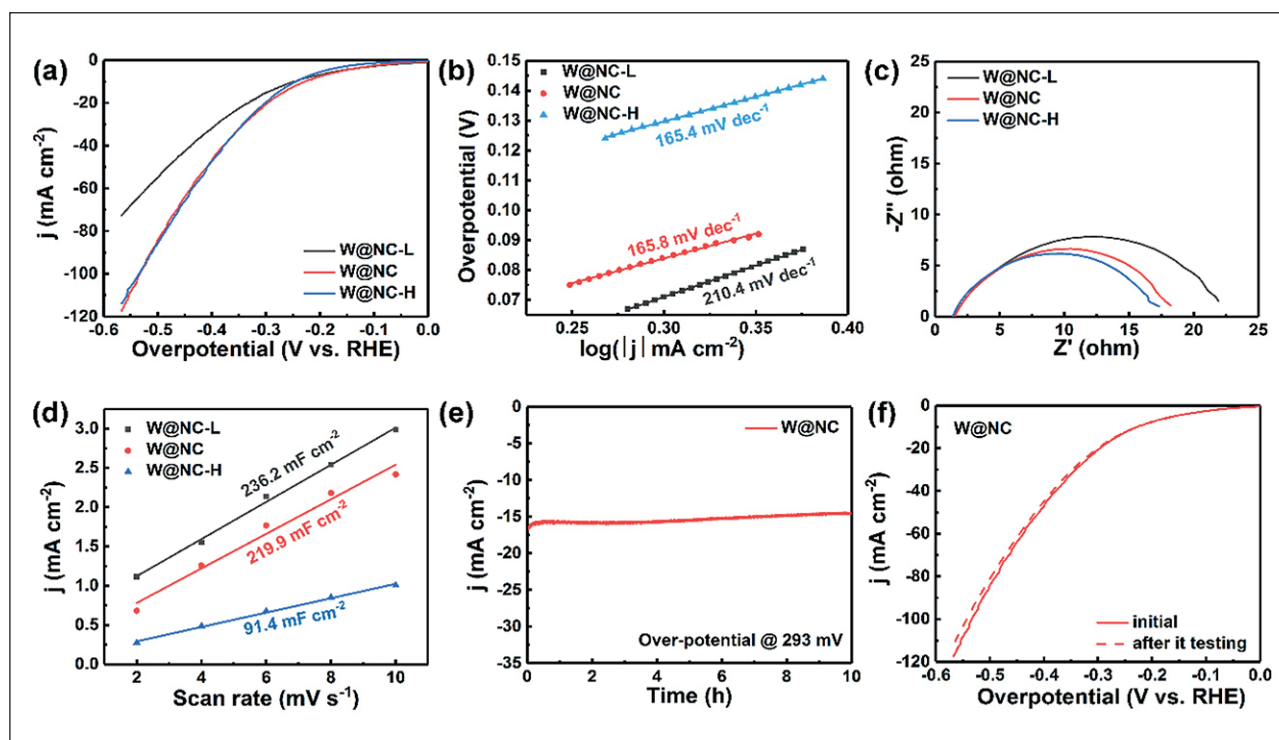


Fig. 8. (a) Polarization curves without iR correction, (b) Tafel plots, (c) EIS Nyquist plots and (d) C_{dl} for W@NC-L, W@NC and W@NC-H. (e) Time dependence of current density under static over-potential of 293 mV for W@NC. (f) Polarization curves without iR correction of the W@NC before and after i-t testing

Table 1

Summary of HER properties on our W@NC catalyst and the reported catalysts

Catalysts	Over-potential at 10 mA cm ⁻² (mV)	Tafel slope (mV dec ⁻¹)	Electrolyte	References
W@NC	228	165.8	1 M KOH	This work
Ni-S-W-C	262	105	30% KOH	[4]
Mo ₂ C	262	114	1 M KOH	[7]
WN	571	164.0	1 M KOH	[22]
WC _{1-x}	216	122.2	1 M KOH	[22]
Meso-WO _{2.83}	287	95	1 M KOH	[25]
O _v -WO _x @NC	434@20	125	1 M KOH	[26]
WN NA/CC	285	92	1 M KOH	[33]
b	332	136	1 M KOH	[34]
WC	227	142.4	1 M KOH	[35]
WN	313@20	118	1 M KOH	[36]
W/WO ₂ NA@CP	297	74.5	1 M KOH	[37]
WN _x -NRC	255	115	0.5 M H ₂ SO ₄	[38]
WS ₃	704	109	0.5 M H ₂ SO ₄	[39]
C-WP	216	59	0.5 M H ₂ SO ₄	[40]
WS _x @OMC	213	74	0.5 M H ₂ SO ₄	[41]

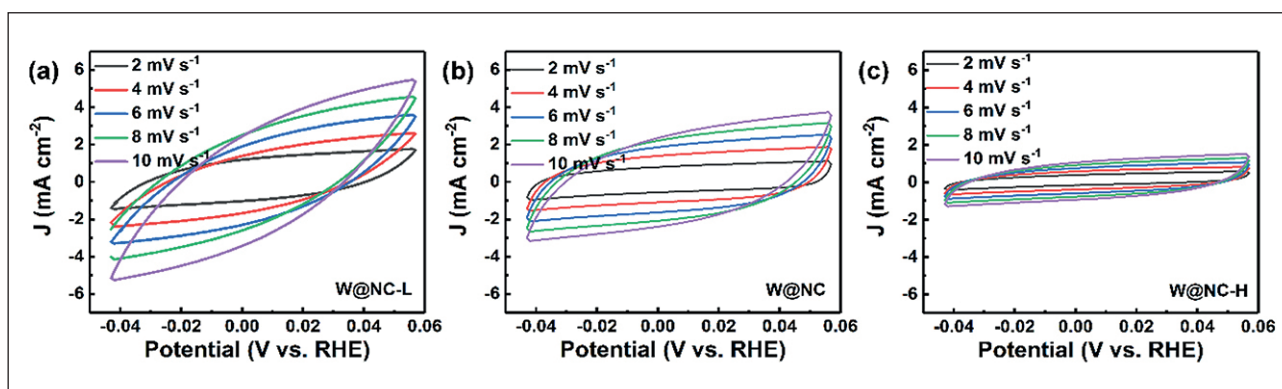


Fig. 9. CV curves of (a) W@NC-L, (b) W@NC and (c) W@NC-H with different rates from 2 to 10 mV s⁻¹

and the conductive carbon skeleton. The long-term stability of W@NC at a constant over-potential of 293 mV was evaluated by chronoamperometry. As shown in Fig. 8e, the current density almost remained unchanged, and the negligible degradation could be ignored after the continuous test over 10 h. And the polarization curve of W@NC catalyst after 10 h stability test showed negligible decay (Fig. 8f).

Based on the above results of electrochemical study, the increased catalytic activity of W@NC can be attributed to the following reasons: 1) The unique structure can increase the contact area between catalyst and electrolyte, which is more conducive to mass charge transfer. 2) N-doped conductive C skeleton not only facilitates electron transfer, but also acts as a “spacer” to effectively prevent W nanodots from agglomeration. 3) An appropriate amount of W nanodots was uniformly an-

chored on the carbon matrix, more effectively exposing the active sites.

4. CONCLUSIONS

In this work, the W nanodots and nitrogen co-decorated carbon skeleton (W@NC) was prepared for alkaline hydrogen evolution reaction. The interconnected carbon skeleton not only prevents the agglomeration of W nanodots, but also provides a good conductive substrate. By optimizing the loading capacity of W nanodots, W@NC has the best performance (a lower over-potential of 228 mV at 10 mA cm⁻² and long-term operation over 10 h) when W dosage is 2 mM. The excellent electrochemical performance of the W@NC hybrid may be ascribed to the synergistic effect between uniformly dispersed W nanodots and conductive N-doped carbon skeleton.

REFERENCES

1. Hu Y., Yu B., Li W.X., Ramadoss M., Chen Y.F. W₂C nanodot-decorated CNT networks as a highly efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution in acidic and alkaline media. *Nanoscale*. 2019; 11(11): 4876-4884. <https://doi.org/10.1039/c8nr10281c>
2. Shi M.Q., Jiang Z.Z., Mei B.B., Li Y.Y., Sun F.F., Yu H.S., Xu Y.H. Tuning the hydrogen evolution performance of 2D tungsten disulfide by interfacial engineering. *J. Mater. Chem. A*. 2021; 9(11): 7059-7067. <https://doi.org/10.1039/d0ta10673a>
3. Shan A.X., Teng X.A., Zhang Y., Zhang P.F., Xu Y.Y., Liu C.R., Li H., Ye H.Y., Wang R.M. Interfacial electronic structure modulation of Pt-MoS₂ heterostructure for enhancing electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*. 2022; 94: 106913. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106913>
4. Wu Y.H., He H.W. A novel Ni-S-W-C electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte. *Mater. Lett.* 2019; 209: 532-534. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.086>
5. Lin Z.P., Xiao B.B., Wang Z.P., Tao W.Y., Shen S.J., Huang L.A., Zhang J.T., Meng F.Q., Zhang Q.H., Gu L., Zhong W.W. Planar-coordination PdSe₂ nanosheets as highly active electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Adv. Funct. Mater.* 2021; 31(32): 2102321. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102321>
6. Li C.F., Zhao J.W., Xie L.J., Wu J.Q., Li G.R. Water adsorption and dissociation promoted by Co*/N-C*-biactive sites of metallic Co/N-doped carbon hybrids for efficient hydrogen evolution. *Appl. Catal. B-Environ.* 2021; 282: 119463. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119463>

7. Yang C.F., Zhao R., Xiang H., Wu J., Zhong W.D., Li W.L., Zhang Q., Yang N.J., Li X.K. Ni-activated transition metal carbides for efficient hydrogen evolution in acidic and alkaline solutions. *Adv. Energy Mater.* 2020: 10(37): 2002260. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002260>
8. Li X.F., Liu Y.J., Chen H.B., Yang M., Yang D.G., Li H.M., Lin Z.Q. Rechargeable Zn-air batteries with outstanding cycling stability enabled by ultrafine FeNi nanoparticles-encapsulated N-doped carbon nanosheets as a bifunctional electrocatalyst. *Nano Lett.* 2021: 21(7): 3098–3105. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00279>
9. Zhang Z.H., Yang X.N., Liu K.H., Wang R.M. Epitaxy of 2D Materials toward Single Crystals. *Adv. Sci.* 2022: 9(8): 2105201. <https://doi.org/10.1002/advs.202105201>
10. Bisen O.Y., Yadav A.K., Nanda K.K. Self-organized single-atom tungsten supported on the N-doped carbon matrix for durable oxygen reduction. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2020: 12(39): 43586–43595. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c10234>
11. Qu Y.T., Wang L.G., Li Z.J., Li P., Zhang Q.H., Lin Y., Zhou F.Y., Wang H.J., Yang Z.K., Hu Y.D., Zhu M.Z., Zhao X.Y., Han X., Wang C.M., Xu Q., Gu L., Luo J., Zheng L.R., Wu Y.E. Ambient synthesis of single-atom catalysts from bulk metal via trapping of atoms by surface dangling bonds. *Adv. Mater.* 2019: 31(44): 1904496–1902503. <https://doi.org/10.1002/adma.201904496>
12. Zhang L.L., Liu D.B., Muhammad Z., Wan F., Xie W., Wang Y.J., Song L., Niu Z.Q., Chen J. Single nickel atoms on nitrogen-doped graphene enabling enhanced kinetics of lithium-sulfur batteries. *Adv. Mater.* 2019: 31(40): 1903955. <https://doi.org/10.1002/adma.201903955>
13. Zhang E.H., Wang T., Yu K., Liu J., Chen W.X., Li A., Rong H.P., Lin R., Ji S.F., Zheng X.S., Wang Y., Zheng L.R., Chen C., Wang D.S., Zhang J.T., Li Y.D. Bismuth single atoms resulting from transformation of metal-organic frameworks and their use as electrocatalysts for CO₂ reduction. *J. Am. Chem. Soc.* 2019: 141(42): 16569–16573. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b08259>
14. Wei R.C., Gu Y., Zou L.L., Xi B.J., Zhao Y.X., Ma Y.N., Qian Y.T., Xiong S.L., Xu Q. Nanoribbon superstructures of graphene nanocages for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Nano Lett.* 2020: 20(10): 7342–7349. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02766>
15. Zhao L., Zhang Y., Huang L.B., Liu X.Z., Zhang Q.H., He C., Wu Z.Y., Zhang L.J., Wu J., Yang W., Gu L., Hu J.S., Wan L.J. Cascade anchoring strategy for general mass production of high-loading single-atomic metal-nitrogen catalysts. *Nat. Commun.* 2019: 10: 1278. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09290-y>
16. Liu Z.Z., Zhang X.M., Song H., Yang Y.X., Zheng Y., Gao B., Fu J.J., Chu P.K., Huo K.F. Electronic modulation between tungsten nitride and cobalt dopants for enhanced hydrogen evolution reaction at a wide range of pH. *ChemCatChem.* 2020: 12(11): 2962–2966. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000391>
17. Zhang J., Chen J.W., Luo Y., Chen Y.H., Wei X.Y., Wang G., Wang R.L. Sandwich-like electrode with tungsten nitride nanosheets decorated with carbon dots as efficient electrocatalyst for oxygen reduction. *Appl. Surf. Sci.* 2019: 466: 911–919. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.116>
18. Han X.F., Batool N., Wang W.T., Teng H.T., Zhang L., Yang R., Tian J.H. Templated-assisted synthesis of structurally ordered intermetallic Pt₃Co with ultralow loading supported on 3D porous carbon for oxygen reduction reaction. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2021: 13(31): 37133–37141. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08839>
19. Wu Q., Liang J., Yi J.D., Shi P.C., Huang Y.B., Cao R. Porous nitrogen/halogen dual-doped nanocarbons derived from imidazolium functionalized cationic metal-organic frameworks for highly efficient oxygen reduction reaction. *Sci. China Mater.* 2018: 62(5): 671–680. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9364-5>
20. Teng X.A., Shan A.X., Zhu Y.C., Wang R.M., Lau W.M. Promoting methanol-oxidation-reaction by loading PtNi nano-catalysts on natural graphitic-nano-carbon. *Electrochim. Acta.* 2020: 353: 136542. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136542>
21. He D.Q., Xiang J.L., Zha C.Y., Wu R., Deng J., Zhao Y.W., Xie H.G., Liu Y., Wang P.C., Wang W., Yin Y., Qin T.S., Zhu C., Rao Z.H., Wang L., Huang W. The efficient redox electron transfer and powered polysulfide confinement of carbon doped tungsten nitride with multi-active sites towards high-performance lithium-polysulfide batteries. *Appl. Surf. Sci.* 2020: 525: 146625. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146625>
22. Tong R., Qu Y.J., Zhu Q., Wang X.N., Lu Y.H., Wang S.P., Pan H. Combined experimental and theoretical assessment of WX_y (X = C, N, S, P) for hydrogen evolution reaction. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020: 3(1): 1082–1088. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02114>
23. Yan H.J., Meng M.C., Wang L., Wu A.P., Tian C.G., Zhao L., Fu H.G. Small-sized tungsten nitride anchoring into a 3D CNT-rGO framework as a superior bifunctional catalyst for the methanol oxidation and oxygen reduction reactions. *Nano Res.* 2015: 9(2): 329–343. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0912-x>
24. Ling Y., Kazim F., Ma S.X., Zhang Q., Qu K.G., Wang Y.G., Xiao S.L., Cai W.W., Yang Z.H. Strain induced rich planar defects in heterogeneous WS₂/WO₃ enable efficient nitrogen fixation at low overpotential. *J. Mater. Chem. A.* 2020: 8(26): 12996–13003. <https://doi.org/10.1039/c9ta13812a>

25. Cheng H.F., Klapproth M., Sagaltchik A., Li S., Thomas A. Ordered mesoporous $\text{WO}_{2.83}$: Selective Reduction Synthesis, Exceptional localized surface plasmon resonance and enhanced hydrogen evolution reaction activity. *J. Mater. Chem. A*. 2018; 6(5): 2249–2256. <https://doi.org/10.1039/c7ta09579a>
26. Lv C.C., Yan G.Y., Wang X.B., Gao L.J., Xu S.C., San X.Y., Wang S.F., Li Y.G., Huang Z.P. Ni loaded on N-doped carbon encapsulated tungsten oxide nanowires as an alkaline-stable electrocatalyst for water reduction. *Sustain. Energy. Fuels*. 2020; 4(2): 788–796. <https://doi.org/10.1039/c9se00616h>
27. Zhang H.F., Pan Q., Sun Z.P., Cheng C.W. Three-dimensional macroporous W_2C inverse opal arrays for the efficient hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*. 2019; 11(24): 11505–11512. <https://doi.org/10.1039/c9nr03548f>
28. Feng Q., Xiong Y.Y.H., Xie L.J., Zhang Z., Lu X.E., Wang Y.J., Yuan X.Z., Fan J.T., Li H., Wang H.J. Tungsten carbide encapsulated in grape-like N-doped carbon nanospheres: one-step facile synthesis for low-cost and highly active electrocatalysts in proton exchange membrane water electrolyzers. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2019; 11(28): 25123–25132. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b04725>
29. Lin H.L., Liu N., Shi Z.P., Guo Y.L., Tang Y., Gao Q.S. Cobalt-doping in molybdenum-carbide nanowires toward efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Adv. Funct. Mater.* 2016; 26(31): 5590–5598. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600915>
30. Li W.R., Zhao H.F., Li H., Wang R.M. Fe doped NiS nanosheet arrays grown on carbon fiber paper for a highly efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Nanoscale Adv.* 2022; 4(4): 1220–1226. <https://doi.org/10.1039/d2na00004k>
31. Lv Y.P., Duan S.B., Zhu Y.C., Yin P., Wang R.M. Enhanced OER performances of $\text{Au@NiCo}_2\text{S}_4$ core-shell heterostructure. *Nanomaterials*. 2020; 10(4): 611. <https://doi.org/10.3390/nano10040611>
32. Lv Y.P., Duan S.B., Zhu Y.C., Guo H.Z., Wang R.M. Interface control and catalytic performances of Au-NiS_x heterostructures. *Chem. Eng. J.* 2020; 382: 122794. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122794>
33. Shi J.L., Pu Z.H., Liu Q., Asiri A. M., Hu J.M., Sun X.P. Tungsten nitride nanorods array grown on carbon cloth as an efficient hydrogen evolution cathode at all pH values. *Electrochim. Acta*. 2015; 154: 345–351. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.096>
34. Jin H.Y., Zhang H., Chen J.Y., Mao S.J., Jiang Z., Wang Y., A general synthetic approach for hexagonal phase tungsten nitride composites and their application in the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A*. 2018; 6(23): 10967–10975. <https://doi.org/10.1039/c8ta02595a>
35. Abbas S.C., Wu J., Huang Y., Babu D.D., Anandhababu G., Ghausi M.A., Wu M., Wang Y., Novel strongly coupled tungsten-carbon-nitrogen complex for efficient hydrogen evolution reaction. *Inter. J. Hydrog. Energ.* 2018; 43(1): 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.065>
36. Lv C.C., Wang X.B., Gao L.J., Wang A.J., Wang S.F., Wang R.N., Ning X.K., Li Y.G., Boukhvalov D.W., Huang Z.P., Zhang C. Triple functions of Ni(OH)_2 on the surface of WN nanowires remarkably promoting electrocatalytic activity in full water splitting. *ACS Catal.* 2020; 10(22): 13323–13333. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02891>
37. Zhao Y.X., Lv C.C., Huang Q.L., Huang Z.P., Zhang C. Self-supported tungsten/tungsten dioxide nanowires array as an efficient electrocatalyst in hydrogen evolution reaction. *RSC Adv.* 2016; 6(92): 89815–89820. <https://doi.org/10.1039/c6ra17194j>
38. Zhu Y.P., Chen G., Zhong Y.J., Zhou W., Shao Z.P. Rationally designed hierarchically structured tungsten nitride and nitrogen-rich graphene-like carbon nanocomposite as efficient hydrogen evolution electrocatalyst. *Adv. Sci.* 2018; 5(2): 1700603. <https://doi.org/10.1002/advs.201700603>
39. Latiff N.M., Wang L., Mayorga-Martinez C.C., Sofer Z., Fisher A.C., Pumera M. Valence and oxide impurities in MoS_2 and WS_2 dramatically change their electrocatalytic activity towards proton reduction. *Nanoscale*. 2016; 37: 16752–16760. <https://doi.org/10.1039/c6nr03086f>
40. Zhang X.Y., Guo T., Liu T.Y., Lv K.Y., Wu Z.Z., Wang D.Z., Tungsten phosphide (WP) nanoparticles with tunable crystallinity, W vacancies, and electronic structures for hydrogen production. *Electrochim. Acta*. 2019; 323(10): 134798. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134798>
41. Seo B., Jung G.Y., Kim J.H., Shin T.J., Jeong H.Y., Kwak S.K., Joo S.H. Preferential horizontal growth of tungsten sulfide on carbon and insight into active sulfur sites for the hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*. 2018; 10(8): 3838–3848. <https://doi.org/10.1039/c7nr08161h>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yange Wang – Ph. D, student, Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Center for Green Innovation, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China, E-mail: wygnjzy@163.com

Yechen Wang – M.Sc., student, Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Center for Green Innovation, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China, E-mail: s20190809@xs.ustb.edu.cn

Jing Bai – Ph. D, lecturer, Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Center for Green Innovation, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083; Shunde Graduate School of University of Science and Technology Beijing, Foshan 528000, China, xingqingcaoyuan@163.com

Sibin Duan – Ph. D, associate professor, Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Center for Green Innovation, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China, E-mail: sibinduan@ustb.edu.cn

Rongming Wang – Ph. D, professor, Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Center for Green Innovation, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083, China, rmwang@ustb.edu.cn

Woon-Ming Lau – Ph. D, professor, Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing Key Laboratory for Magneto-Photoelectrical Composite and Interface Science, Center for Green Innovation, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083; Shunde Graduate School of University of Science and Technology Beijing, Foshan 528000, China, leolau@ustb.edu.cn

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 20.10.2022; approved after reviewing 14.11.2022; accepted for publication 17.11.2022

Изготовление углеродного скелета с W наноточками, встроенными в углеродную матрицу, легированную азотом, для реакции выделения водорода

Ян Ванг¹, Юечен Ванг¹, Цзин Бай^{1,2 *}, Сибин Дуан^{1 *}, Ронгмин Ванг^{1 *}, Ун-Мин Лау^{1,2 *}

¹ Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай

² Высшая школа Шунде Пекинского университета науки и технологии, Фошань 528000, Китай

* Авторы, ответственные за переписку: e-mail: xingqingcaoyuan@163.com (Цзин Бай), sibinduan@ustb.edu.cn (Сибин Дуан), rmwang@ustb.edu.cn (Ронгмин Ванг), leolau@ustb.edu.cn (Ун-Мин Лау)

АННОТАЦИЯ: Металлические точно-азотно-углеродные катализаторы стали широко обсуждаемой темой в последние годы благодаря особой среде координации. В настоящей работе для реакции выделения водорода (HER) был подготовлен углеродный скелет с W наноточками, встроенными в углеродную матрицу, легированную азотом (W@NC). В частности, матрицы NaCl не только ограничивают рост наноточек, но и улучшают чистоту фазы. Оптимизируя соотношение подачи метаволь-фрамата аммония, наночастицы W (размер около $1,2 \pm 0,6$ нм) хорошо диспергируются на C-каркасе, легированном N, и эта специальная структура может эффективно способствовать переносу электронов и диффузии ионов во время процесса HER. В результате оптимизированные гибриды W@NC продемонстрировали отличные рабочие характеристики в щелочных средах с очень низким избыточным потенциалом (228 мВ при 10 мА см⁻²) и исключительной долговечностью в течение 10 часов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: W наноточки; N-легированный углеродный скелет; NaCl матрица; сушка при температуре ниже нуля градусов; реакция выделения водорода.

БЛАГОДАРНОСТИ: Это исследование финансировалось Национальным фондом естественных наук Китая (№ 51901012, 51971025 и 12034002), Пекинским фондом естественных наук (2212034), Фондом постдокторских исследований Высшей школы Шунде Пекинского университета науки и технологии (2020BH007), Специальным фондом талантов Фошаня (BKBS202003), Фондами фундаментальных исследований для центральных университетов (FRF-BD-20-13A и FRF-TP-20-011A1) и Проектом 111 (№ B170003).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Ян Ванг, Юечен Ванг, Цзин Бай, Сибин Дуан, Ронгмин Ванг, Ун-Мин Лау. Изготовление углеродного скелета с W наноточками, встроенными в углеродную матрицу, легированную азотом, для реакции выделения водорода // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 455–465. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-455-465>. – EDN: SQQGUT.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hu Y., Yu B., Li W.X., Ramadoss M., Chen Y.F. W₂C nanodot-decorated CNT networks as a highly efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution in acidic and alkaline media. *Nanoscale*. 2019; 11(11): 4876–4884. <https://doi.org/10.1039/c8nr10281c>
2. Shi M.Q., Jiang Z.Z., Mei B.B., Li Y.Y., Sun F.F., Yu H.S., Xu Y.H. Tuning the hydrogen evolution performance of 2D tungsten disulfide by interfacial engineering. *J. Mater. Chem. A*. 2021; 9(11): 7059–7067. <https://doi.org/10.1039/d0ta10673a>
3. Shan A.X., Teng X.A., Zhang Y., Zhang P.F., Xu Y.Y., Liu C.R., Li H., Ye H.Y., Wang R.M. Interfacial electronic structure modulation of Pt-MoS₂ heterostructure for enhancing electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*. 2022; 94: 106913. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106913>

© Ян Ванг, Юечен Ванг, Цзин Бай, Сибин Дуан, Ронгмин Ванг, Ун-Мин Лау, 2022

4. Wu Y.H., He H.W. A novel Ni-S-W-C electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte. *Mater. Lett.* 2019; 209: 532–534. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.086>
5. Lin Z.P., Xiao B.B., Wang Z.P., Tao W.Y., Shen S.J., Huang L.A., Zhang J.T., Meng F.Q., Zhang Q.H., Gu L., Zhong W.W. Planar-coordination PdSe₂ nanosheets as highly active electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Adv. Funct. Mater.* 2021; 31(32): 2102321. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102321>
6. Li C.F., Zhao J.W., Xie L.J., Wu J.Q., Li G.R. Water adsorption and dissociation promoted by Co^{*}-/N-C^{*}-biactive sites of metallic Co/N-doped carbon hybrids for efficient hydrogen evolution. *Appl. Catal. B-Environ.* 2021; 282: 119463. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119463>
7. Yang C.F., Zhao R., Xiang H., Wu J., Zhong W.D., Li W.L., Zhang Q., Yang N.J., Li X.K. Ni-activated transition metal carbides for efficient hydrogen evolution in acidic and alkaline solutions. *Adv. Energy Mater.* 2020; 10(37): 2002260. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002260>
8. Li X.F., Liu Y.J., Chen H.B., Yang M., Yang D.G., Li H.M., Lin Z.Q. Rechargeable Zn-air batteries with outstanding cycling stability enabled by ultrafine FeNi nanoparticles-encapsulated N-doped carbon nanosheets as a bifunctional electrocatalyst. *Nano Lett.* 2021; 21(7): 3098–3105. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c00279>
9. Zhang Z.H., Yang X.N., Liu K.H., Wang R.M. Epitaxy of 2D Materials toward Single Crystals. *Adv. Sci.* 2022; 9(8): 2105201. <https://doi.org/10.1002/advs.202105201>
10. Bisen O.Y., Yadav A.K., Nanda K.K. Self-organized single-atom tungsten supported on the N-doped carbon matrix for durable oxygen reduction. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2020; 12(39): 43586–43595. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c10234>
11. Qu Y.T., Wang L.G., Li Z.J., Li P., Zhang Q.H., Lin Y., Zhou F.Y., Wang H.J., Yang Z.K., Hu Y.D., Zhu M.Z., Zhao X.Y., Han X., Wang C.M., Xu Q., Gu L., Luo J., Zheng L.R., Wu Y.E. Ambient synthesis of single-atom catalysts from bulk metal via trapping of atoms by surface dangling bonds. *Adv. Mater.* 2019; 31(44): 1904496–1902503. <https://doi.org/10.1002/adma.201904496>
12. Zhang L.L., Liu D.B., Muhammad Z., Wan F., Xie W., Wang Y.J., Song L., Niu Z.Q., Chen J. Single nickel atoms on nitrogen-doped graphene enabling enhanced kinetics of lithium-sulfur batteries. *Adv. Mater.* 2019; 31(40): 1903955. <https://doi.org/10.1002/adma.201903955>
13. Zhang E.H., Wang T., Yu K., Liu J., Chen W.X., Li A., Rong H.P., Lin R., Ji S.F., Zheng X.S., Wang Y., Zheng L.R., Chen C., Wang D.S., Zhang J.T., Li Y.D. Bismuth single atoms resulting from transformation of metal-organic frameworks and their use as electrocatalysts for CO₂ reduction. *J. Am. Chem. Soc.* 2019; 141(42): 16569–16573. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b08259>
14. Wei R.C., Gu Y., Zou L.L., Xi B.J., Zhao Y.X., Ma Y.N., Qian Y.T., Xiong S.L., Xu Q. Nanoribbon superstructures of graphene nanocages for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Nano Lett.* 2020; 20(10): 7342–7349. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02766>
15. Zhao L., Zhang Y., Huang L.B., Liu X.Z., Zhang Q.H., He C., Wu Z.Y., Zhang L.J., Wu J., Yang W., Gu L., Hu J.S., Wan L.J. Cascade anchoring strategy for general mass production of high-loading single-atomic metal-nitrogen catalysts. *Nat. Commun.* 2019; 10: 1278. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09290-y>
16. Liu Z.Z., Zhang X.M., Song H., Yang Y.X., Zheng Y., Gao B., Fu J.J., Chu P.K., Huo K.F. Electronic modulation between tungsten nitride and cobalt dopants for enhanced hydrogen evolution reaction at a wide range of pH. *ChemCatChem.* 2020; 12(11): 2962–2966. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000391>
17. Zhang J., Chen J.W., Luo Y., Chen Y.H., Wei X.Y., Wang G., Wang R.L. Sandwich-like electrode with tungsten nitride nanosheets decorated with carbon dots as efficient electrocatalyst for oxygen reduction. *Appl. Surf. Sci.* 2019; 466: 911–919. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.116>
18. Han X.F., Batool N., Wang W.T., Teng H.T., Zhang L., Yang R., Tian J.H. Templated-assisted synthesis of structurally ordered intermetallic Pt₃Co with ultralow loading supported on 3D porous carbon for oxygen reduction reaction. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2021; 13(31): 37133–37141. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08839>
19. Wu Q., Liang J., Yi J.D., Shi P.C., Huang Y.B., Cao R. Porous nitrogen/halogen dual-doped nanocarbons derived from imidazolium functionalized cationic metal-organic frameworks for highly efficient oxygen reduction reaction. *Sci. China Mater.* 2018; 62(5): 671–680. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9364-5>
20. Teng X.A., Shan A.X., Zhu Y.C., Wang R.M., Lau W.M. Promoting methanol-oxidation-reaction by loading PtNi nano-catalysts on natural graphitic-nano-carbon. *Electrochim. Acta.* 2020; 353: 136542. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136542>
21. He D.Q., Xiang J.L., Zha C.Y., Wu R., Deng J., Zhao Y.W., Xie H.G., Liu Y., Wang P.C., Wang W., Yin Y., Qin T.S., Zhu C., Rao Z.H., Wang L., Huang W. The efficient redox electron transfer and powered polysulfide confinement of carbon doped tungsten nitride with multi-active sites towards high-performance lithium-polysulfide batteries. *Appl. Surf. Sci.* 2020; 525: 146625. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146625>

22. Tong R., Qu Y.J., Zhu Q., Wang X.N., Lu Y.H., Wang S.P., Pan H. Combined experimental and theoretical assessment of WX₂ (X = C, N, S, P) for hydrogen evolution reaction. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020; 3(1): 1082–1088. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02114>
23. Yan H.J., Meng M.C., Wang L., Wu A.P., Tian C.G., Zhao L., Fu H.G. Small-sized tungsten nitride anchoring into a 3D CNT-rGO framework as a superior bifunctional catalyst for the methanol oxidation and oxygen reduction reactions. *Nano Res.* 2015; 9(2): 329–343. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0912-x>
24. Ling Y., Kazim F., Ma S.X., Zhang Q., Qu K.G., Wang Y.G., Xiao S.L., Cai W.W., Yang Z.H. Strain induced rich planar defects in heterogeneous WS₂/WO₃ enable efficient nitrogen fixation at low overpotential. *J. Mater. Chem. A.* 2020; 8(26): 12996–13003. <https://doi.org/10.1039/c9ta13812a>
25. Cheng H.F., Klapproth M., Sagaltchik A., Li S., Thomas A. Ordered mesoporous WO_{2.83}: Selective Reduction Synthesis, Exceptional localized surface plasmon resonance and enhanced hydrogen evolution reaction activity. *J. Mater. Chem. A.* 2018; 6(5): 2249–2256. <https://doi.org/10.1039/c7ta09579a>
26. Lv C.C., Yan G.Y., Wang X.B., Gao L.J., Xu S.C., San X.Y., Wang S.F., Li Y.G., Huang Z.P. Ni loaded on N-doped carbon encapsulated tungsten oxide nanowires as an alkaline-stable electrocatalyst for water reduction. *Sustain. Energy. Fuels.* 2020; 4(2): 788–796. <https://doi.org/10.1039/c9se00616h>
27. Zhang H.F., Pan Q., Sun Z.P., Cheng C.W. Three-dimensional macroporous W₂C inverse opal arrays for the efficient hydrogen evolution reaction. *Nanoscale.* 2019; 11(24): 11505–11512. <https://doi.org/10.1039/c9nr03548f>
28. Feng Q., Xiong Y.Y.H., Xie L.J., Zhang Z., Lu X.E., Wang Y.J., Yuan X.Z., Fan J.T., Li H., Wang H.J. Tungsten carbide encapsulated in grape-like N-doped carbon nanospheres: one-step facile synthesis for low-cost and highly active electrocatalysts in proton exchange membrane water electrolyzers. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2019; 11(28): 25123–25132. <https://doi.org/10.1021/acsaami.9b04725>
29. Lin H.L., Liu N., Shi Z.P., Guo Y.L., Tang Y., Gao Q.S. Cobalt-doping in molybdenum-carbide nanowires toward efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Adv. Funct. Mater.* 2016; 26(31): 5590–5598. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600915>
30. Li W.R., Zhao H.F., Li H., Wang R.M. Fe doped NiS nanosheet arrays grown on carbon fiber paper for a highly efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Nanoscale Adv.* 2022; 4(4): 1220–1226. <https://doi.org/10.1039/d2na00004k>
31. Lv Y.P., Duan S.B., Zhu Y.C., Yin P., Wang R.M. Enhanced OER performances of Au@ NiCo₂S₄ core-shell heterostructure. *Nanomaterials.* 2020; 10(4): 611. <https://doi.org/10.3390/nano10040611>
32. Lv Y.P., Duan S.B., Zhu Y.C., Guo H.Z., Wang R.M. Interface control and catalytic performances of Au-NiS_x heterostructures. *Chem. Eng. J.* 2020; 382: 122794. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122794>
33. Shi J.L., Pu Z.H., Liu Q., Asiri A. M., Hu J.M., Sun X.P. Tungsten nitride nanorods array grown on carbon cloth as an efficient hydrogen evolution cathode at all pH values. *Electrochim. Acta.* 2015; 154: 345–351. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.096>
34. Jin H.Y., Zhang H., Chen J.Y., Mao S.J., Jiang Z., Wang Y., A general synthetic approach for hexagonal phase tungsten nitride composites and their application in the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A.* 2018; 6(23): 10967–10975. <https://doi.org/10.1039/c8ta02595a>
35. Abbas S.C., Wu J., Huang Y., Babu D.D., Anandhababu G., Ghausi M.A., Wu M., Wang Y., Novel strongly coupled tungsten-carbon-nitrogen complex for efficient hydrogen evolution reaction. *Inter. J. Hydrog. Energ.* 2018; 43(1): 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.065>
36. Lv C.C., Wang X.B., Gao L.J., Wang A.J., Wang S.F., Wang R.N., Ning X.K., Li Y.G., Boukhvalov D.W., Huang Z.P., Zhang C. Triple functions of Ni(OH)₂ on the surface of WN nanowires remarkably promoting electrocatalytic activity in full water splitting. *ACS Catal.* 2020; 10(22): 13323–13333. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02891>
37. Zhao Y.X., Lv C.C., Huang Q.L., Huang Z.P., Zhang C. Self-supported tungsten/tungsten dioxide nanowires array as an efficient electrocatalyst in hydrogen evolution reaction. *RSC Adv.* 2016; 6(92): 89815–89820. <https://doi.org/10.1039/c6ra17194j>
38. Zhu Y.P., Chen G., Zhong Y.J., Zhou W., Shao Z.P. Rationally designed hierarchically structured tungsten nitride and nitrogen-rich graphene-like carbon nanocomposite as efficient hydrogen evolution electrocatalyst. *Adv. Sci.* 2018; 5(2): 1700603. <https://doi.org/10.1002/advs.201700603>
39. Latiff N.M., Wang L., Mayorga-Martinez C.C., Sofer Z., Fisher A.C., Pumera M. Valence and oxide impurities in MoS₂ and WS₂ dramatically change their electrocatalytic activity towards proton reduction. *Nanoscale.* 2016; 37: 16752–16760. <https://doi.org/10.1039/c6nr03086f>
40. Zhang X.Y., Guo T., Liu T.Y., Lv K.Y., Wu Z.Z., Wang D.Z., Tungsten phosphide (WP) nanoparticles with tunable crystallinity, W vacancies, and electronic structures for hydrogen production. *Electrochim. Acta.* 2019; 323(10): 134798. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134798>

41. Seo B., Jung G.Y., Kim J.H., Shin T.J., Jeong H.Y., Kwak S.K., Joo S.H. Preferential horizontal growth of tungsten sulfide on carbon and insight into active sulfur sites for the hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*. 2018; 10(8): 3838–3848. <https://doi.org/10.1039/c7nr08161h>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ян Ванг – аспирант (Ph.D), Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай, e-mail: wygnjzy@163.com

Юечен Ванг – магистрант, Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай, e-mail: s20190809@xs.ustb.edu.cn

Цзин Бай – доктор наук (Ph.D), преподаватель, Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай; Высшая школа Шунде Пекинского университета науки и технологии, Фошань 528000, Китай, e-mail: xingqingcaoyuan@163.com

Сибин Дуан – доктор наук (Ph.D), доцент, Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай, e-mail: sibinduan@ustb.edu.cn

Ронгмин Ванг – доктор наук (Ph.D), профессор, Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай, e-mail: rmwang@ustb.edu.cn

Ун-Мин Лау – доктор наук (Ph.D), профессор, Пекинский центр передовых инноваций в области геномной инженерии материалов, Пекинская ключевая лаборатория магнито-фотоэлектрических композитов и интерфейсов, Центр зеленых инноваций, Пекинский университет науки и технологии, Пекин, 100083, Китай; Высшая школа Шунде Пекинского университета науки и технологии, Фошань 528000, Китай, e-mail: leolau@ustb.edu.cn

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 20.10.2022; одобрена после рецензирования 14.11.2022; принята к публикации 17.11.2022.

Inventions in the area of nanomaterials and nanotechnologies. Part III¹⁾

Leonid A. Ivanov^{1*} , Li D. Xu² , Svetlana R. Muminova³ , Aleksandr D. Ishkov⁴ , Aleksey V. Demenev⁵ 

¹ Russian Academy of Engineering, Moscow, Russia

² Old Dominion University, Norfolk, Virginia, USA

³ Financial University under the Government of the Russian Federation, Moscow, Russia

⁴ Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia

⁵ Russian State University of Tourism and Service, Cherkizovo, Moscow region, Russia

* Corresponding author: e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

ABSTRACT: Introduction. Advanced technologies inspire people by demonstrating the latest achievements (materials, methods, systems, technologies, devices etc.) that dramatically change the world. This, first of all, concerns nanotechnological inventions designed by scientists, engineers and specialists from different countries. **Main part.** The article provides an abstract overview of inventions of scientists, engineers and specialists from different countries: Russia, USA, Turkmenistan, Japan et al. The results of the creative activity of scientists, engineers and specialists, including inventions in the field of nanotechnology and nanomaterials allow, when introduced to industry, achieving a significant effect in construction, housing and communal services, and related sectors of the economy. For example, the invention «Modifying additive» is related to the road construction and can be applied in production of asphalt-concrete, including that with utilizing of nanotechnologies. To improve performance characteristics of bitumen and asphalt concrete one can use modifying additive which comprises a mix of carbon nanomaterials. The aim of the invention is to solve the task of creating new technology which could provide obtaining of asphalt concrete with enhanced performance characteristics. The following inventions in the field of nanotechnology can also be interesting for specialists: a method to obtain multi-layered nanocomposite coating; a method of laser surface treatment for steel products; a device to obtain graphene-containing suspension; a method to obtain nanocrystal silicon powder; a self-cleaning material with chemical and biological protection properties; a method of obtaining nanostructured composite material on the basis of aluminum; a device control system with the shape memory effect to manipulate micro- and nanoobjects; a method to form plasmon nanostructures on the object surfaces to provide non-destructive analysis of low concentrations of chemical compounds by Raman spectroscopy et al. **Conclusion.** One of the most challenging tasks the economy of every country face is to increase industrial competitiveness through technological upgrade. From the side of the state and companies the principal object to control in this process are the people and enterprises dealing with introduction of inventions and new technologies.

KEYWORDS: nanotechnologies in construction, nanocomposite coating, nanocrystal powder, nanostructured composite material, nanoobject.

FOR CITATION: Ivanov L.A., Xu L.D., Muminova S.R., Ishkov A.D., Demenev A.V. Inventions in the area of nanomaterials and nanotechnologies. Part III. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(6): 466–474. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-466-474>. – EDN: QGCTUF.

INTRODUCTION

Advanced technologies impress people's imagination demonstrating the latest achievements (materials, methods, systems, technologies, devices etc.) that

dramatically change the world. This primarily concerns nanotechnological inventions designed by scientists, engineers and specialists from different countries (Russia, USA, Ukraine, Turkmenistan, Japan et al.).

¹⁾ The end. Parts I, II have been published in the journal "Nanotechnologies in construction". 2022. Vol. 14. № 1, № 2.

© Ivanov L.A., Xu L.D., Muminova S.R., Ishkov A.D., Demenev A.V., 2022

MAIN PART

A modifying additive (RU 2781192 C1)

Road carpet is considered to be a cost-consuming and complex engineering project in both construction and maintenance processes. The most relevant problem is still a task to design an optimum asphalt binder along with granulometric crushed agent composition from a perspective of performance characteristics of final road carpet.

Asphalt binders, even those designed according to existing state standards, are not always capable to provide required inter-repair period of bitumen-concrete mixture. It is the lack of proper quality of bitumen-concrete mixtures that is the main cause of low durability of asphalt-concrete (fragility in the temperature range lower -20°C in combination with strong softening in the range above 50°C).

To meet real requirements of climate conditions of environment and car traffic it is necessary to use various additives and modifiers in composition of asphalt binders. The additives on the basis of styrene-butadiene-styrene (SBS) are often employed as such modifiers.

To improve performance characteristics of bitumen and asphalt concrete it is proposed to use modifying additive which comprises a mix of carbon nanomaterials. The scope of the invention is to solve the task of creating new technology which could provide obtaining of asphalt concrete with enhanced performance characteristics [1].

The imposed task is resolved in the following way: a modifying additive comprises a mix of carbon nanomaterials which are distributed in the matrix of oil extract of grade A and include single-layer carbon nanotubes, multi-layered carbon nanotubes, graphene and carbon nanofibers at the following component ratio, mass.%:

- single-layer carbon nanotubes – 0.01 – 7.5%,
- multi-layered carbon nanotubes – 0.01 – 7.5%,
- graphene – 0.01 – 7.5%,
- carbon nanofibers – 0.01 – 7.5%,
- oil extract – the rest.

Single-layer carbon nanotubes, multi-layered carbon nanotubes, graphene and carbon nanofibers can be of any grade and any manufacturer. The additive is obtained when carbon nanomaterial is introduced into oil extract of grade A on three-roller grinding mill with heat transfer by heat-carrier. The obtained product is a plastic mass.

The technical result is the additive which enhances performance characteristics of road asphalt and asphalt concrete. The invention is related to road construction and can be applied in production of asphalt-concrete, including that with employment of nanotechnologies.

A device to obtain graphene-containing suspension (RU 2777632 C1)

The invention is related to the technology of obtaining graphene-containing suspensions by shear graphite exfoliation in liquid and can be used in various industries in the processes of modification of plastic lubricants, epoxy resins and concretes with graphite. The technical task of the given invention is to increase efficiency of graphite exfoliation and to rise the degree of conversion from graphite into graphene [2].

The imposed task is resolved in the following way: the device contains a stator in the form of cylindrical shell with holes for supplying and drawing suspension and a rotor with blades. The length of the rotor is divided into N sections and the blades at each further section on the circle are shifted in respect to the blades at a certain angle, at this, along the length of the rotor between the blades of neighbor sections there is a gap, which size is 5–10 mm.

The efficiency of the proposed method and the device for its implementation has been tested by comparing with the prototype. The prototype was a device built according the patent RF №2737925 with inner diameter of the stator 42 mm and the length 180 mm. The rotor possesses four radial slots in which feathering blades are located. The dimension of the proposed device is the same, but the rotor along the length is divided into three sections, the length of each section is 54 mm. The distance between the sections is 5 mm, and the distance between end blades and end walls is 4 mm. At each section the blades are rotated respect to the blades at previous section at the angle $\phi = 30^{\circ}$, calculated by formula. For each test series the initial suspension with graphite concentration from 10 to 20% in volume 10 liters was prepared. The suspension was supplied into the device with the pump which performance was from 2 to 4 liters per minute. After every 5 treatment cycles a concentration of graphene plates in suspension was measured. It was found out that the intensity of exfoliation process when using the proposed method and the device is about by 10% higher than that of the prototype. Moreover, by 10–15% more particles of graphite were converted into graphene plates.

A method of laser surface treatment for steel products (RU 2777793 C1)

The invention is related to hardening and enhancing of mechanical properties and increasing resistance to various types of wearing of steel articles and it can be applied in many machinery industries. The technical result is performance of the process of hardening steel articles without additional treatment and additional equipment, with possibility to control the extent of hardening [3].

The technical result is achieved due to the fact that the method of laser treatment of surface of steel articles

comprises laser impact on the surface of steel articles. This laser impact is performed with technological laser complex equipped with ytterbium impulse fiber laser with power density $108\text{--}109\text{ W/cm}^2$, pulse duration from 50 to 200 nanoseconds with pulse repetition time 20 kHz, at this, stacking of laser spots is more 97%. This method of treatment of steel articles provides narrow deep (50–70 μm , up to 600 μm) zones of remelted material with hardness 720 HV (for steel 45) and 1150 HV (for steel 40X).

The advantage of the proposed method is localization of its impact, possibility to apply treatment in hard-to-reach places at significant distance. All that results in deep “knife” fusion penetration of metal, without necessity to expose the article to mechanical treatment later. Thus, the laser systems, equipped with fiber lasers which impulse duration is tens-hundreds of nanoseconds, make it possible not only to perform engraving and labeling of article surface but also to impact on near-surface zone of material, changing the properties of the whole article.

A method to obtain nanocrystal silicon powder (RU 2777468 C1)

The invention is related to the area of nanotechnology and nanomaterials, in particularly, to obtaining nanosized silicon powders by means of gas-phase method and it can be used in production of lithium-ion batteries, solar panels and lacquer coatings [4].

The technical problem of the given invention is to obtain nanocrystal silicon powder which average size of particles is less than 20 nm in continuous mode by means of ecology-friendly method with high performance and possibility to control the average size of particles.

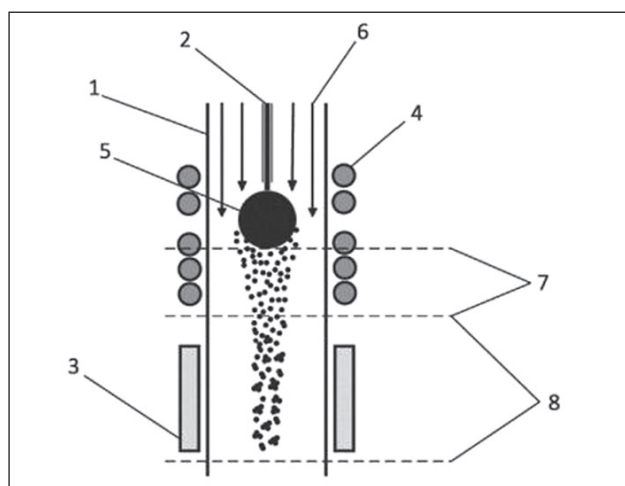


Fig. 1. Structure diagram for the proposed method to obtain nanocrystal silicon powder: 1 – reactor; 2 – monocrystal silicon bar; 3 – ohmic heater; 4 – counterflow inductor; 5 – a drop of melted silicon; 6 – laminar flow of gas-carrier; 7 – condensation zone; 8 – cooling zone

The imposed task is resolved in the following way: the method to obtain nanocrystal silicon powder is designed to be implemented in the reactor with vertical orientation in which counterflow inductor is located. There is an ohmic heater under the counterflow inductor. A monocrystal silicon bar with the spherical seed at its end is immersed from the top in the heater and silicon is preheated to rise its electric conductivity. After that, preliminary heated seed is placed in high-frequency field of counterflow inductor and silicon is heated in high-frequency field up to melting temperature. Melted drop is suspended in the levitation condition between waps of the inductor and is vaped in continuous laminar flow of gas-carrier. The transfer of atomic vapor to the condensation zone, and then to the cooling zone with further accumulation in the filter is provided by the same flow of gas-carrier. Compensation of the vaped drop is performed due to continuous supply of monocrystal silicon bar.

The implementation of the proposed method to obtain nanocrystal silicon powder is shown on the figures 1–3.

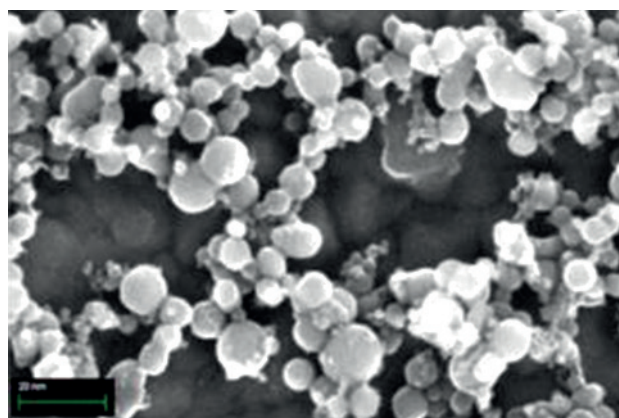


Fig. 2. The image made by scanning electric microscopy of obtained nanocrystal silicon particles

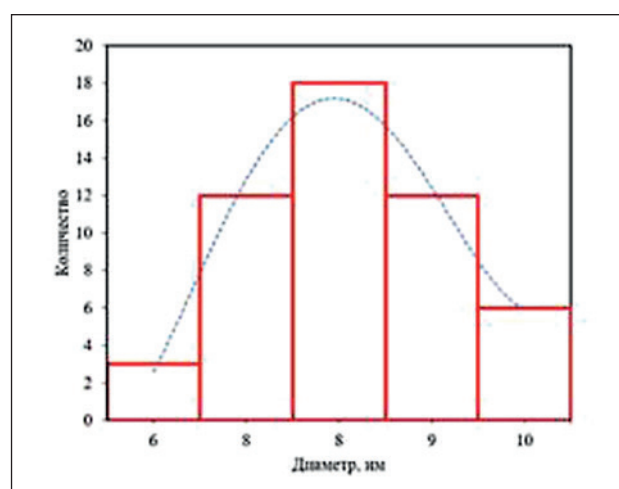


Fig. 3. Distribution of nanocrystal silicon particles by size

A self-cleaning material with chemical and biological protection properties (RU 2780376 C2)

The invention is related to self-cleaning materials with chemical and biological protection properties, the efficiency of which is based on combined action of hydrolytic properties of ferment nanoparticles that are stabilized by bacitracin and possess antimicrobial effect, and tantalum oxide nanoparticles with biocide properties which are used as modifiers of tissue and non-tissue materials [5]. Self-cleaning material is aimed at protecting against mycotoxins and toxic organophosphorus compounds (OPC) as well as against the cells of different microorganisms (bacteria, false yeasts and spores of filamentous fungi) and can be used in production of environment protection means, high-efficiency wear of personal and collective protection including those available for massive protection in emergency situations (disasters and terroristic attacks), in production of protection apparels, masks and other options of articles to be applied in manufacturing (industrial and agricultural) conditions.

Self-cleaning material with chemical and biological protection properties are aimed at preventing human body from contact damages caused by chemical and biological contaminants. If these contaminants get into the material, detoxification and self-cleaning processes run due to initiation of functional activity of the components which the basic material (tissue or non-tissue basis) was modified by.

The efficiency of activity of self-cleaning material with chemical and biological protection properties is determined by the range of their functioning respect to toxins and cells of microorganisms, efficiency of detoxification under minimum number of elements that are introduced in tissue or non-tissue material to modify it and its properties in the proper way.

The proposed invention is characterized by:

- simplified composition of the self-cleaning material, since there is no specially introduced stabilizing component for the ferment as the applied antibiotic acts as stabilizer.
- significant widening of substances which can be exposed to detoxification;
- unified composition of the material, which can be used to protect against many types of microorganism cells and self-cleaning from them for the time which is less than that of prototype (the prototype's time is 24 hour) etc.

A method of cohesive hardening of bitumen (RU 2781584 C2)

The invention is related to road construction materials on the basis of bitumen – road concrete mixes, in particularly, to the method of cohesive hardening of bi-

tumen. The method is performed by introducing carbon scaffold structures into bitumen under the temperature of its processing, at this, intercalated graphite taken in quantity at least 2.5% of bitumen weight acts as scaffold structure. The technical result of the proposed invention is cohesive hardening of bitumen by means of intercalated graphite. That simplifies manufacturing technology of road concrete mix (for example, there is no need to prepare modified bitumen by ultrasound mixers) and provides evident reliable binding bitumen molecules into polymer product [6].

Widely applied technique to enhance strength-cohesive parameters of bitumen is to add high-molecular polymer: comparatively short length of bitumen molecules (500–6000 Daltons), keeping its basic properties – water resistance and lability which determines adsorbing capacity to the fillers – are reinforced by embedded long molecules of high-molecular polymers, thus making the system relaxing, i.e. withstanding tensile and compressive loads. As a rule, the quantity of introduced polymers is about 10 mass.% of bitumen.

Another way to increase the strength of bitumen compositions (that doesn't exclude the first one) is to use, mainly, anisometric fillers. At this, the fillers are added in comparatively large amount – up to 40% of composition volume.

The proposed invention involves using intercalated graphite (IG) for cohesive hardening of bitumen. IG is added by simple mixing in dissolver or in mixing device of any design. When preparing the mix, it is heated up to the temperature about 180–200°C being mixing. IG starts blowing up, decomposing in layers, that strongly affects mixing process. The layers by their surface electrons bind proton-donor ingredients of common bitumen composition, for example, carboxylic groups which are contained in asphaltene fraction. Besides of this, unconditional presence of even small amount of water makes it possible to join electron-donor molecules which are contained in bitumen tar fraction and which contain atoms of oxygen, nitrogen, sulfur. Some authors consider (and explain!) the activity of carbon nanobodies as well as IG by the presence of labile electrons on the surfaces of these substances (that is true), regarding these additives to be the catalysts of red-ox transitions.

A method of obtaining multi-layered nanocomposite coating (RU 2780078 C1)

The invention is related to the methods of applying multilayered coatings with synergetic effect of the layers with physical and mechanical properties and nanocomposite anti-corrosion top layer and can be used in machinery, mining- and oil industries, in tool-making and repairs manufacturing for strengthening substrate in the form of machine parts, friction pairs and cutting tool, it

also can be used to increase their thermodynamic stability when processing materials with low thermal conductivity and high friction coefficient [7].

The advantage of the proposed method is that it reliably allows obtaining specified composition, structure and complex of properties of the coating for each layer. The method makes it possible to control structure formation, phase and element composition of formed layers by changing basic technological precipitation parameters.

The claimed technological modes allow obtaining multifunctional coating with synergetic effect of sublayer TiN, layers TiAlN and TiAlSiN with physical and mechanical properties and anticorrosion characteristic of nanocomposite top layer, as well as high adhesive strength of coating with substrate material.

The test results demonstrate that the proposed coating obtained with this method possesses high physicom-mechanical, tribological, anticorrosion properties and high adhesive strength of coating with substrate material.

Spintronic detector of terahertz oscillations on the basis of nanoheterostructure antiferromagnetic – high-density metal (RU 2781081 C1)

The invention is related to measurement technique and concerns detector of terahertz oscillations. The detector contains a substrate which is transparent for radiation, one surface of it is open for radiation detection and another one comprises heterostructure based on a layer of ferromagnetic material, the first layer of non-magnetic metal and receiving electrodes [8]. Additionally, the second layer of non-magnetic metal was introduced, this layer is between the substrate and the layer of antiferromagnetic material. Antiferromagnetic material is a mono-axial conductive metal antiferromagnetic with light axis of anisotropy and it contains current leads to pass static current in the layer surface to change detector frequency. The receiving electrodes are located on the surface of the first layer of non-magnetic metal and are oriented perpendicular to current flow on the layer of anti-ferromagnetic material. The technical result is the possibility to change detector frequency.

The fig. 4 demonstrates the scheme of the device detecting terahertz oscillations that contains multilayer heterostructure comprising sequentially located on the substrate 2 the first layer of platinum 3, the layer of antiferromagnetic 4, the second layer of platinum 5 and the electrodes 6 and 7. The current lead 9 connects the second layer of platinum 5 and the electrodes 6 and 7 with voltage meter 8. The first layer of platinum 3 is connected to the source of static current 1 by means of the current lead 10. The layer of antiferromagnetic 4 is to be made of mono-axial conductive metal antiferromagnetic with light axis of anisotropy, for example, IrMn. The invention can be

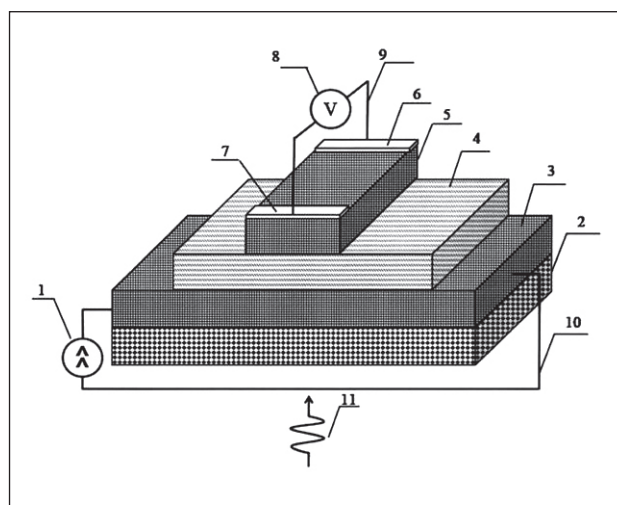


Fig. 4. The scheme of the device detecting terahertz oscillations

realized on the basis of existing materials and technologies of nano- and microelectronics.

A method of obtaining nanostructured composite material on the basis of aluminum (RU 2780728 C1)

The drawback of existing method used to produce aluminum composite is that carbon nanotubes are insufficiently evenly distributed in the volume of aluminum matrix, at the same time, nanotubes partially destroy and become amorphous when obtaining aluminum composite.

The supposed invention refers to the method of obtaining nanostructured composite material on the basis of aluminum, modified with carbon nanotubes, with enhanced physical and mechanical properties that can be used as construction material for machinery and aerospace industries [9].

The technical result is the enhanced properties: microhardness, tensile strength, compressive strength and bending resistance. All that expands opportunities to use the material in machinery and aerospace industries.

The proposed method of obtaining nanostructured composite material on the basis of aluminum is performed in the following way. At the first stage the components of the initial charged material are batched up: quantity of aluminum powder and cetyl acetic acid is 0.6 weight% and quantity of carbon nanotubes is 1.5–1.9 weight.%. After that, the obtained mix is processed for 190 minutes in attritor, rotation rate is 390 cycles per minute. At the next stage the metal block is pressed under the temperature 20°C and pressure 430 MPa. At the conclusive stage hot pressing is performed under the temperature 545°C and pressure 610 MPa.

A method to form plasmon nanostructures on the object surfaces to provide non-destructive analysis of low concentrations of chemical compounds by Raman spectroscopy (RU 2780404 C1)

The result which is the aim of the given invention achieves high sensitivity of the method of surface-enhanced combinational scattering and the simultaneous provision of the opportunity to remove plasmon nanostructures from the object surface without its damage. All that makes the proposed analysis method non-destructive.

The essence of the invention is as follows. Formation of plasmon structures on the object surfaces for non-destructive analysis of small concentrations of chemical compounds in objects by means of Raman spectroscopy consists of the following stages: obtaining flow of aerosol with nanoparticles in the transport gas flow, heating of aerosol with nanoparticles in the transport gas flow to obtain spherical nanoparticles of specified size from metals, transportation of the obtained flow of aerosol with nanoparticles to the head with the nozzle, focusing of the flow of nanoparticle aerosol with the nozzle, precipitation of nanoparticles from focused flow of aerosol on the surface of analyzed object. The feature of the given method is that it employs non-sintered dry particles, free of solvents, binders and other admixtures, obtained from plasmon-active metals with unit sizes that provide local strengthening of electromagnetic field of the probing laser radiation of Raman spectrometer, at this precipitation of nanoparticles on the surface of the analyzed object is per-

formed with low rate to provide sufficiently weak fixation of nanoparticles to the object surface in order to remove them later without damaging the object (for example, by blowing by inert gas flow) and provide partial coverage of micro zone to be measured on the object surface with a monolayer of particles to maximize the range of surface-strengthened combinational scattering. The technical result: obtained possibility to form plasmon nanostructures on the object surface that allow performing the method of surface-strengthened combinational scattering with high sensitivity and simultaneously to provide possibility for further removing plasmon nanostructures from the object surface without its damaging, all that makes the given method non-destructive [10]. The principal scheme of formation of plasmon nanostructures on object surfaces is shown on fig. 5.

A device control system with the shape memory effect to manipulate micro- and nanoobjects (RU 2778525 C1)

The invention is related to a device control system with the shape memory effect (SME) to manipulate micro- and nanoobjects. The scope of the proposed invention is to enhance quality and nanomanipulation process technology by minimizing heat drift of manipulation device (nanonippers) under its thermal activation, that results in decreased inaccuracy of manipulation process as well as in reduced consumption of current and increased its fast operation speed and its performance in general [11].

The imposed tasks are achieved in the following way. The device control system with SME to manipulate micro- and nanoobjects includes microwire, at the conical end of which (cutting grinding of it is done by electrochemical corrosion) there is a device with SME to manipulate micro- and nanoobjects and an operating field with manipulated object and a heating source. The base of the wire is fixed on the nanopositioner, and the heating source is a small-sized resistive heating element which has thermal contact with microwire near its end, and electronic system of power supply and control over the current running through resistive element, there are also leading wires connecting resistive element with electronic system of power supply and current control. The shape of the microwire end is variable, it is a combination of geometrical shapes – blunted cone, cylinder with diameter less than that of wire bottom and a cone, at the top of which there is the device with SME to manipulate micro- and nanoobjects and the heating element is on the surface of the cylinder with smaller diameter very close to the cone (diameter of cylindric part of the microwire end is mainly 5–10 times less than that of microwire bottom).

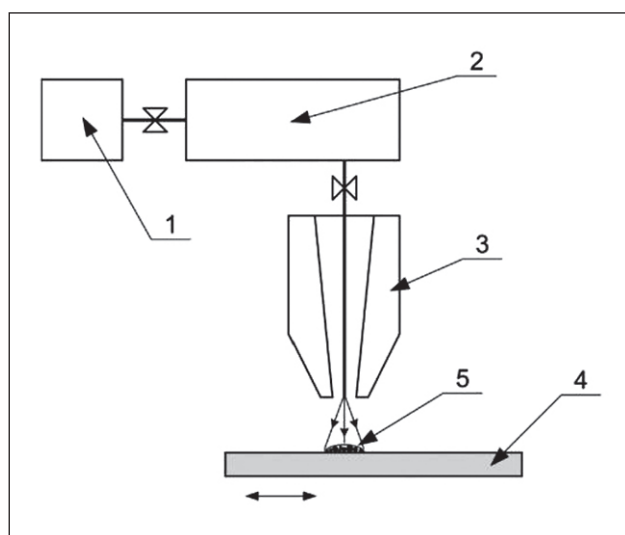


Fig. 5. The principal scheme of formation of plasmon nanostructures on object surfaces: 1 – source of flow of aerosol nanoparticles; 2 – unit of nanoparticle optimization; 3 – focusing head of the nozzle; 4 – analyzed object; 5 – plasmon nanostructure

The specialists can also be interested in the following inventions related to nanotechnologies:

- A method to obtain biocide suspension applied on wallpaper and wall finishings [12].
- A method to produce conductive nanocell with quantum dots [13].
- A surface-modified nanodiamond, dispersed composition of nanodiamond and a method of obtaining surface-modified nanodiamond [14].
- Nanomodified building mortar [15].
- A method of obtaining active in visible spectrum photocatalysts with nanosize titanium dioxide with anatase structure and a mixture of anatase and rutile, doped with transition metals (ni, v, ag, cu, mn) [16].
- A device for producing graphene-containing suspensions by means of graphite cascade exfoliation [17].
- A method of obtaining nanosize films of titanium nitride [18].
- A method to produce dry construction mixtures [19].
- A method of obtaining conductive coating on the basis of carbon nanotubes [20].
- A protective nanomarker with spectrum identification code for marking valuable articles and a method of marking valuable articles with protective nanomarker [21].
- Innovative technology of municipal wastewater treatment for rapid sludge sedimentation and enhancing pollutants removal with nano-material [22].
- A nanosize quartz and a method of obtaining it [23].
- A method of obtaining monolayer silicen [24].
- A fluorescent multi-purpose nanosize mark and conjugates on the basis of it [25].
- Copoly(urethan-imide) polymer structure with shape memory effect [26].
- Dry sliding wear behavior of Fe–Cr–C–B hardfacing alloy modified with nano-CeO₂ and its mechanisms of modification [27].
- A method of designing productive stratum of low-permeability [28].
- Technologies of obtaining flexible and transparent electronic components on the basis of graphene-like structures in polymer for electronics and microelectronics [29].
- A method of obtaining layered composite carbon-molybdenum disulphide [30].
- A composition on the basis of oxide nanostructures to provide surface with superhydrophobic properties [31].
- A method to excite standing spin waves in nanostructured epitaxial films of iron garnet by means of femtosecond laser impulses [32].
- Functional element of quantum emitter [33].

CONCLUSION

One of the most challenging tasks the economy of every country face is to increase industrial competitiveness through technological upgrade. From the side of the state and companies the principal object to control in this process are the people and enterprises dealing with introduction of inventions and new technologies. Therefore, we hope that the information published in this section will be in demand and useful for specialists.

REFERENCES

1. Schwarzman D. I., Napartovich M.A., Gershevich M.I. A modifying additive. Patent RF 2781192. 2022-10-07.
2. Pershin V.F., Al-Mashkhadani A.M.R., Osipov A.A., Tkachev A.G. A device to obtain graphene-containing suspension. Patent RF 2777632. 2022-08-08.
3. Nozdrina O.V., Melnikov A.G., Tarasov S.Yu. et al. A method of laser surface treatment for steel products. Patent RF 2777793. 2022-08-10.
4. Markov A.N., Kapinos A.A., Vorotyntsev A.V. et al. A method to obtain nanocrystal silicon powder. Patent RF 2777468. 2022-08-04.
5. Efremenko E.N., Zavialova N.V., Lyagin I.V. et al. A self-cleaning material with chemical and biological protection properties. Patent RF 2780376. 2022-09-22.
6. Bukhalyonkov A.V., Shubin V.I., Mnatsakanov S.S. A method of cohesive hardening of bitum. Patent RF 2781584. 2022-10-14.
7. Kameneva A.L. A method of obtaining multi-layered nanocomposite coating. Patent RF 2780078. 2022-09-19.
8. Kozlova E.E., Safin A.R., Kalyabin D.V. et al. Spintronic detector of terahertz oscillations on the basis of nano-heterostructure antiferromagnetic – high-density metal. Patent RF 2781081. 2022-10-05.
9. Sapunov V.V., Varlamov S.A. A method of obtaining nanostructured composite material on the basis of aluminum. Patent RF 2780728. 2022-09-29.

10. Ivanov V.V., Efimov A.A., Korniyushin D. et al. A method to form plasmon nanostructures on the object surfaces to provide non-destructive analysis of low concentrations of chemical compounds by Raman spectroscopy. Patent RF 2780404. 2022-09-22.
11. Koledov V.V., Prokunin A.V., Shavrov V.G. et al. A device control system with the shape memory effect to manipulate micro- and nanoobjects. Patent RF 2778525. 2022-08-22.
12. Ivanov L.A., Xu L.D., Razumeev K.E., Pisarenko Zh.V., Demenev A.V. Inventions of scientists, engineers and specialists from different countries in the area of nanotechnologies. Part VI. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(6): 370–378. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-370-378>.
13. Gavrikov M.V., Glukhovskoy E.G., Zhukov N.D. et al. A method to produce conductive nanocell with quantum dots. Patent RF 2777199. 2022-08-01.
14. Shiro Daisuke, Kume Atsushi. A surface-modified nanodiamond, dispersed composition of nanodiamond and a method of obtaining surface-modified nanodiamond. Patent RF 2780325. 2022-09-21.
15. Ivanov L.A., Xu L.D., Bokova E.S., Ishkov A.D., Borisova O.N. Inventions in the area of nanomaterials and nanotechnologies. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(1): 18–26. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-18-26>.
16. Gainanova A.A., Kuzmicheva G.M. A method of obtaining active in visible spectrum photocatalysts with nanosize titanium dioxide with anatase structure and a mixture of anatase and rutile, doped with transition metals (Ni, V, Ag, Cu, Mn). Patent RF 2776582. 2022-07-22.
17. Pershin V.F., Al-Jarakh R.A.S., Al-Mashkhadani A.M.R. et al. A device for producing graphene-containing suspensions by means of graphite cascade exfoliation. Patent RF 2776502. 2022-07-21.
18. Akashev L.A., Popov N.A., Shevchenko V.G. A method of obtaining nanosize films of titanium nitride. Patent RF 2777062. 2022-08-01.
19. Ivanov L.A., Xu L.D., Bokova E.S., Ishkov A.D., Muminova S.R. Nanotechnologies: are view of inventions and utility models. Part V. *Nanotechnologies in Construction*. 2020; 12(6): 331–338. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-6-331-338>.
20. Romashkin A.V., Levin D.D., Polikarpov Yu.A. A method of obtaining conductive coating on the basis of carbon nanotubes. Patent RF 2779608. 2022-09-12.
21. Mikhailov M.D., Manshina A.A., Mamonova D.V. et al. A protective nanomarker with spectrum identification code for marking valuable articles and a method of marking valuable articles with protective nanomarker. Patent RF 2779619. 2022-09-12.
22. Ivanov L.A., Xu L.D., Bokova E.S., Ishkov A.D., Muminova S.R. Inventions of scientists, engineers and specialists from different countries in the area of nanotechnologies. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(1): 23–31. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-13-1-23-31>.
23. Rozhkova N.N., Rigaeva Yu.L., Rozhkov S.S. et al. A nanosize quartz and a method of obtaining it. Patent RF 2778691. 2022-08-23.
24. Zhizhin E.V., Pudikov D.A., Komolov A.S. A method of obtaining monolayer silicen. Patent RF 2777453. 2022-08-04.
25. Kuznetsov D.B., Dezhurov S.V. A fluorescent multi-purpose nanosize mark and conjugates on the basis of it. Patent RF 2777648. 2022-08-08.
26. Didenko A.L., Smirnova V.E., Vaganov G.V. et al. Copoly(urethan-imide) polymer structure with shape memory effect. Patent RF 2777175. 2022-08-01.
27. Ivanov L.A., Xu L.D., Bokova E.S., Demenev A.V., Ivanov V.A. Inventions of scientists, engineers and specialists from different countries in the area of nanotechnologies. Part III. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(3): 158–165. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-3-158-165>.
28. Nazimov N.A., Vakhin A.V., Nurgaliev D.K. A method of designing productive stratum of low-permeability. Patent RF 2776516. 2022-07-21.
29. Shiversky A.V., Abaimov S.G., Akhatov I.Sh. Technologies of obtaining flexible and transparent electronic components on the basis of graphene-like structures in polymer for electronics and microelectronics. Patent RF 2778215. 2022.
30. Zheleznov V.V., Saenko N.S., Maiorov V.Yu. et al. A method of obtaining layered composite carbon-molybdenum disulphide. Patent RF 2777083. 2022-08-01.
31. Ivanov L.A., Xu L.D., Muminova S.R., Feoktistova V.M., Romanova E.V. Inventions in the area of nanomaterials and nanotechnologies. Part II. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(2): 105–112. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-105-112>.
32. Belotelov V.I., Berzhansky V.N., Ignatieva D.O. A method to excite standing spin waves in nanostructured epitaxial films of iron garnet by means of femtosecond laser impulses. Patent RF 2777497. 2022-08-04.
33. Kotlyar K.P., Reznik R.R., Soshnikov I.P. et al. Functional element of quantum emitter. Patent RF 2781531. 2022-10-13.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Leonid A. Ivanov – Cand. Sci. (Eng.), Vice President of the Russian Academy of Engineering, Member of the International Journalist Federation; Moscow, Russia, L.a.ivanov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9513-8712>

Li D. Xu – Ph.D., Prof., Old Dominion University, of Information Technologies & Decision Sciences Department; Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), Norfolk, Virginia, USA, LXu@odu.edu, <https://orcid.org/0000-0002-3263-5217>

Svetlana R. Muminova – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Department of Data Analysis and Machine Learning, Financial University under the Government of the Russian Federation, Moscow, Russia, srmuminova@fa.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5236-607X>

Aleksandr D. Ishkov – Cand. Sci. (Psychology), Associated Professor, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Head of the Department of Social, Psychological and Legal Communications, Moscow, Russia, aishkov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1709-0175>

Aleksey V. Demenev – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Higher School of Service, Russian State University of Tourism and Service, Cherkizovo, Moscow region, Russia, saprmgus@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1573-6665>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 19.10.2021; approved after reviewing 06.12.2022; accepted for publication 08.12.2022.

Изобретения в области наноматериалов и нанотехнологий. Часть III¹⁾

Леонид Алексеевич Иванов^{1*}, Ли Да Сюй², Светлана Рашидовна Муминова³,
Александр Дмитриевич Ишков⁴, Алексей Владимирович Деменев⁵

¹ Российская инженерная академия, Москва, Россия

² Университет Олд Доминион, Норфолк, Вирджиния, США

³ Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

⁵ Российский государственный университет туризма и сервиса, пос. Черкизово, Московская область, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

РЕЗЮМЕ: Введение. Высокие технологии поражают воображение людей, демонстрируя все новые и новые достижения (материалы, способы, системы, технологии, устройства и др.), кардинально меняющие окружающий мир. Это, прежде всего, можно отнести к изобретениям ученых, инженеров и специалистов из разных стран в области нанотехнологий. **Основная часть.** В статье в реферативной форме проводится обзор изобретений ученых, инженеров и специалистов из разных стран: России, США, Туркмении, Японии и др. Результаты творческой деятельности ученых, инженеров и специалистов, в т.ч. и изобретения в области нанотехнологий и наноматериалов позволяют при их внедрении добиться значительного эффекта в строительстве, жилищно-коммунальном хозяйстве, смежных отраслях экономики. Например, изобретение «Модифицирующая добавка» относится к области строительного производства в автомобильной отрасли и может быть применено при изготовлении асфальтобетона, в том числе с использованием нанотехнологий. Предлагается для улучшения эксплуатационных свойств битумов и асфальтобетона использовать модифицирующую добавку, включающую смесь углеродных наноматериалов. Изобретение направлено на решение задачи по созданию новой технологии, обеспечивающей получение асфальтобетона с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Также представляют интерес для специалистов следующие изобретения в области нанотехнологий: способ получения многослойного нанокompозитного покрытия; способ лазерной обработки поверхности стальных изделий; устройство для получения графеносодержащей суспензии; способ получения нанокристаллического порошка кремния; самоочищающийся материал со свойствами химико-биологической защиты; способ получения наноструктурного композиционного материала на основе алюминия; система управления устройством с эффектом памяти формы для манипулирования микро- и нанообъектами; способ формирования плазменных наноструктур на поверхностях объектов для неразрушающего анализа малых концентраций химических соединений методом рамановской спектроскопии и др. **Заключение.** Одна из актуальных задач экономики любой страны – повышение конкурентоспособности промышленности за счет ее технологического переоснащения. И в этом направлении главным объектом внимания со стороны государства и компаний становятся люди или предприятия, чья основная работа связана с изобретением и внедрением новых технологий.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанотехнологии в строительстве, нанокompозитное покрытие, нанокристаллический порошок, наноструктурный композиционный материал, нанообъект.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Муминова С.Р., Ишков А.Д., Деменев А.В. Изобретения в области наноматериалов и нанотехнологий. Часть III // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 466–474. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-466-474>. – EDN: QGCTUF.

ВВЕДЕНИЕ

Высокие технологии поражают воображение людей, демонстрируя все новые и новые достижения (материалы, способы, системы, технологии,

устройства и др.), кардинально меняющие окружающий мир. Это, прежде всего, можно отнести к изобретениям ученых, инженеров и специалистов из разных стран (России, США, Туркмении, Японии и др.) в области нанотехнологий.

¹⁾ Окончание. Часть I, II опубликованы в журнале «Нанотехнологии в строительстве». 2022. Т. 14. № 1, № 2.

© Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Муминова С.Р., Ишков А.Д., Деменев А.В., 2022

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Модифицирующая добавка (RU 2781192 C1)

Дорожное покрытие является дорогостоящим и сложным в строительстве и в содержании инженерно-техническим сооружением. Подбор оптимального битумного вяжущего вместе с гранулометрическим составом щебня, исходя из эксплуатационных условий конечного дорожного полотна, остается одной из самых приоритетных задач в настоящее время.

Битумные вяжущие, даже подобранные согласно принятым государственным стандартам, не всегда могут обеспечить требуемый межремонтный пробег асфальтобетонных смесей. Именно недостаточное качество битумных смесей является главной причиной низкой долговечности асфальтобетонов (хрупкость в температурном диапазоне ниже -20°C в сочетании с сильным размягчением в диапазоне выше 50°C).

Для удовлетворения реальных требований климатических условий окружающей среды и особенностей автомобильного трафика необходимо использование различных добавок и модификаторов в составе битумных вяжущих. Часто в качестве таких модификаторов применяются добавки на основе стирол-бутадиен-стирол.

Предлагается для улучшения эксплуатационных свойств битумов и асфальтобетона использовать модифицирующую добавку, включающую смесь углеродных наноматериалов. Заявленное изобретение направлено на решение задачи по созданию новой технологии, обеспечивающей получение асфальтобетона с улучшенными эксплуатационными характеристиками [1].

Задача решается тем, что модифицирующая добавка включает смесь углеродных наноматериалов, которые распределены в матрице нефтяного экстракта марки А и включают одностенные углеродные нанотрубки, многостенные углеродные нанотрубки, графен и углеродные нановолокна при следующем соотношении компонентов, масс. %:

- одностенные углеродные нанотрубки — 0,01–7,5%,
- многостенные углеродные нанотрубки — 0,01–7,5%,
- графен — 0,01–7,5%,
- углеродные нановолокна — 0,01–7,5%,
- нефтяной экстракт — остальное.

Одностенные углеродные нанотрубки, многостенные углеродные нанотрубки, графен и углеродные нановолокна используются любых производителей и марок. Добавка получается путем введения углеродного наноматериала в нефтяной экстракт марки А на трехвалковой мельнице с отводом тепла

теплоносителем. Получаемый продукт представляет собой пластическую массу.

Техническим результатом, обеспечиваемым приведенной совокупностью признаков, является добавка, приводящая к улучшению эксплуатационных свойств битумов и асфальтобетона. Изобретение относится к области строительного производства в автомобильной отрасли и может быть применено при изготовлении асфальтобетона, в том числе с использованием нанотехнологий.

Устройство для получения графеносодержащей суспензии (RU 2777632 C1)

Изобретение относится к технике получения графеносодержащих суспензий путем сдвиговой эксфолиации графита в жидкости и может быть использовано в различных отраслях промышленности при модифицировании графеном пластичных смазок, эпоксидных смол, бетонов и т.д. Технической задачей настоящего изобретения является повышение эффективности эксфолиации графита и повышение степени преобразования графита в графен [2].

Указанная задача решается тем, что в устройстве, содержащем статор в виде цилиндрической оболочки с отверстиями для подвода и отвода суспензии, ротор с лопастями, ротор по длине разделен на N участков, и лопасти на каждом последующем участке по окружности смещены по отношению к лопастям на определенный угол, причем по длине ротора между лопастями соседних участков есть зазор размером от 5 до 10 мм.

Эффективность предлагаемого способа и устройства для его реализации была проверена экспериментально, путем сравнения с прототипом. В качестве прототипа было использовано устройство, выполненное по прототипу (патент РФ №2737925) с внутренним диаметром статора 42 мм и длиной 180 мм. Ротор имеет четыре радиальных паза, в которых расположены подвижные лопасти. Предлагаемое устройство имело те же размеры, но ротор по длине разделен на три участка, каждый из которых имел длину 54 мм. Расстояния между участками 5 мм, а расстояния между крайними лопастями и торцевыми стенками 4 мм. Лопасти на каждом участке повернуты относительно лопастей на предыдущем участке на угол $\phi = 30^{\circ}$, рассчитанный по формуле. Для каждой серии опытов готовили исходную суспензию с концентрацией графита от 10 до 20% в объеме 10 литров. Суспензию подавали в устройство насосом с производительностью от 2 до 4 литров в минуту. После каждых 5 циклов обработки определяли концентрацию графеновых пластин в суспензии. Оказалось, что интенсивность процесса эксфолиации с использованием предлагаемого

способа и устройства примерно на 10% выше, чем у прототипа. Кроме этого, на 10–15% больше частиц графита преобразовались в графеновые пластины.

Способ лазерной обработки поверхности стальных изделий (RU 2777793 C1)

Изобретение относится к области упрочнения, улучшения механических свойств и стойкости к различным видам износа стальных изделий и может использоваться в различных отраслях машиностроения. Технический результат – реализация процесса упрочнения стальных изделий, без необходимости применения дополнительной обработки и дополнительного оборудования, с возможностью регулирования глубины упрочнения [3].

Технический результат достигается тем, что способ лазерной обработки поверхности стальных изделий включает лазерное воздействие на поверхность стальных изделий. Лазерное воздействие производят посредством технологического лазерного комплекса, оборудованного иттербиевым импульсным волоконным лазером с плотностью мощности 108–109 Вт/см², длительностью импульсов от 50 до 200 нс с частотой следования 20 кГц при наложении лазерных пятен свыше 97%. При таком способе воздействия на стальное изделие образуются узкие глубокие (50–70 мкм, до 600 мкм) зоны переплавленного материала с твердостью 720 HV (для стали 45), 1150 HV (для стали 40X).

Преимуществом предложенного способа является локализация воздействия, возможность обработки труднодоступных мест на значительном расстоянии. В результате такой обработки получаем глубокое «кинжальное» проплавление металла без необходимости дальнейшей механической обработки изделия. Таким образом, с помощью лазерных комплексов, оборудованных волоконными лазерами с длительностью импульса десятки-сотни наносекунд, возможно проводить не только гравировку и маркировку поверхностей изделий, но и влиять на приповерхностную структуру материала, изменяя свойства всего изделия.

Способ получения нанокристаллического порошка кремния (RU 2777468 C1)

Изобретение относится к области нанотехнологий и наноматериалов, а именно к получению наноразмерных порошков кремния газофазным методом, и может быть использовано в производстве литий-ионных батарей, солнечных панелей и лакокрасочных покрытий [4].

Технической задачей заявляемого изобретения является получение нанокристаллического порошка

кремния со средним размером частиц менее 20 нм в непрерывном режиме экологически безопасным способом с высокой производительностью и возможностью регулировать средний размер частиц.

Поставленная задача решается путем разработки способа получения нанокристаллического порошка кремния в реакторе с вертикальной ориентацией, в пространство которого помещают противоточный индуктор, под которым устанавливают омический нагреватель, сверху в область нагревателя опускают монокристаллический кремниевый стержень с затравкой на конце в виде шара и производят предварительный нагрев кремния для увеличения его электропроводимости, затем предварительно разогретую затравку помещают в высокочастотное поле противоточного индуктора и нагревают кремний в высокочастотном электромагнитном поле до температуры плавления, расплавленную каплю подвешивают в состоянии левитации между витками противоточного индуктора и испаряют в замкнутом непрерывном ламинарном потоке газа-носителя. Унос атомного пара в зону конденсации, затем в зону охлаждения с последующим сбором на фильтре обеспечивают тем же потоком газа-носителя. Восполнение испаряемой капли осуществляют непрерывной равномерной подачей монокристаллического кремниевый стержня.

Осуществление заявляемого способа получения нанокристаллического порошка кремния поясняется следующими рисунками 1–3.

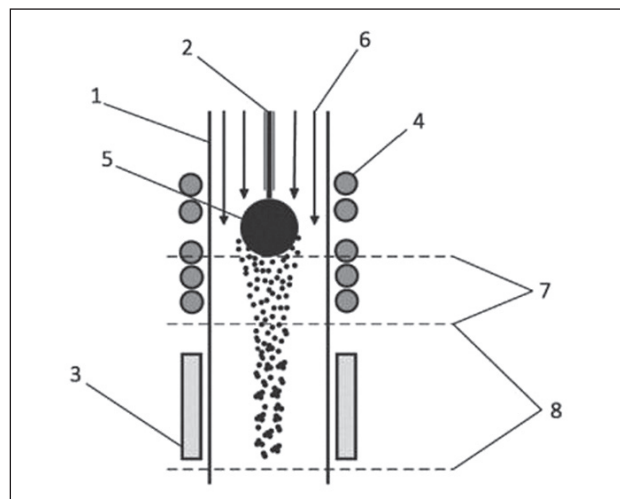


Рис. 1. Схема устройства для предлагаемого способа получения нанокристаллического порошка кремния: 1 – реактор; 2 – монокристаллический кремниевый стержень; 3 – омический нагреватель; 4 – противоточный индуктор; 5 – капля расплавленного кремния; 6 – ламинарный поток газа-носителя; 7 – область конденсации; 8 – область охлаждения

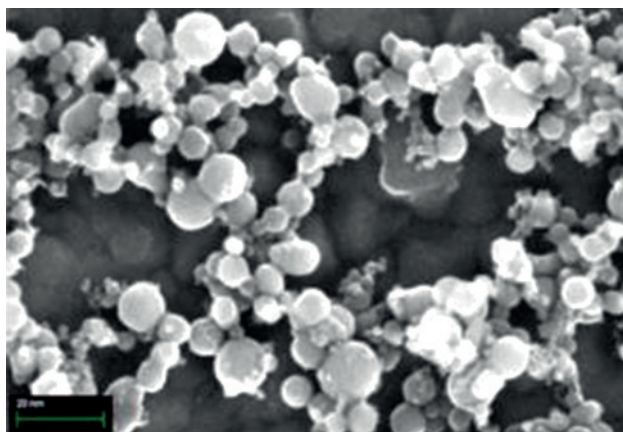


Рис. 2. Изображение, полученное посредством сканирующей электронной микроскопии полученных нанокристаллических частиц кремния

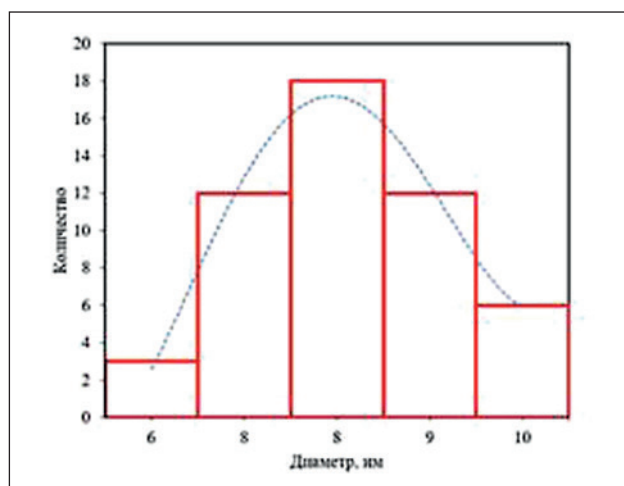


Рис. 3. Распределение нанокристаллических частиц кремния по размерам

Самоочищающийся материал со свойствами химико-биологической защиты (RU 2780376 C2)

Изобретение относится к самоочищающимся материалам со свойствами химико-биологической защиты, действие которых основано на комбинированном проявлении гидролитических свойств ферментными наночастицами, стабилизированными бацитрацином, обладающим противомикробным действием, и наночастицами оксида тантала, имеющими биоцидные свойства, которыми модифицированы тканевые и нетканые материалы [5]. Самоочищающийся материал предназначен для защиты от микотоксинов и токсичных фосфорорганических соединений (ФОС), а также от клеток различных микроорганизмов (бактерий, дрожжей, архей и спор мицелиальных грибов) и может быть

использован при изготовлении средств экологической защиты объектов окружающей среды, высокоэффективных средств индивидуальной и коллективной защиты.

Самоочищающиеся материалы с защитными химико-биологическими свойствами предназначены для предотвращения контактного поражения химическими и биологическими загрязнителями тела человека, а при их попадании в материал происходит детоксификация таких загрязнителей и самоочищение материала за счет проявления функциональной активности теми компонентами, которыми модифицирован исходный материал (тканевая или нетканая основа).

Эффективность действия самоочищающихся материалов с химико-биологическими защитными свойствами определяется широтой спектра их действия в отношении токсинов и клеток микроорганизмов, эффективностью детоксификации при минимальном количестве компонентов, вводимых в тканевый или нетканый материал, с целью его модификации и придания ему необходимых свойств.

Заявляемое техническое решение характеризуется упрощением состава самоочищающегося материала, так как в нем нет специально вводимого стабилизирующего компонента для фермента, так как роль стабилизатора играет применяемый антибиотик и т.д.

Способ когезионного упрочнения битума (RU 2781584 C2)

Изобретение относится к дорожно-строительным материалам на основе битума – асфальтобетонным смесям, в частности к способу когезионного упрочнения битума. Способ осуществляют путем введения углеродных каркасных структур в битум при температуре его переработки, причем в качестве каркасной структуры применяют интеркалированный графит в количестве не менее 2,5% массы битума. Техническим результатом заявленного изобретения является когезионное упрочнение битума посредством применения интеркалированного графита, что обеспечивает простоту технологии изготовления асфальтобитумной смеси, в частности нет необходимости отдельной стадии приготовления модифицированного битума с применением ультразвуковых смесителей, и очевидную надежность связывания молекул битума в полимерный продукт [6].

Общепризнанным приемом повышения прочностных-когезионных параметров битума является введение в него высокополимеров: сравнительно малые длины битумных молекул (500–6000 дальтонов), сохраняя свои основные свойства – водостойкость и подвижность, обуславливающую адсорбционную способность к наполнителям, армируются встраиваемыми

мыми длинными молекулами высокополимеров, тем самым придавая системе способность подвергаться растягивающим и сжимающим нагрузкам, т.е. релаксировать. Полимеров обычно вводят порядка 10 масс. % от битума.

Другой способ повышения прочности битумных композиций (не исключаяющий первого) — это применение в основном анизометрических наполнителей. При этом наполнители вводятся в сравнительно большом количестве — до 40% объема композиции.

Предлагаемый авторами способ заключается в использовании для когезионного упрочнения битума интеркалированного графита (ИГ). ИГ вводится в битум посредством обычного перемешивания в диссольтере или в перемешивающем агрегате любой конструкции. При приготовлении композиции ее нагревают до температур порядка 180–200°C при продолжении перемешивания. ИГ начинает вспучиваться, распадаясь на слои, чем вносит существенный вклад в процесс перемешивания. Слои своими поверхностными электронами связывают протонодонорные ингредиенты общего состава битума, например, карбоксильные группы, содержащиеся во фракции асфальтенов.

Способ получения многослойного нанокompозитного покрытия (RU 2780078 C1)

Изобретение относится к способам нанесения многослойных покрытий с синергетическим эффектом слоев с физико-механическими свойствами и нанокompозитным антикоррозионным верхним слоем и может быть использовано в машиностроительном, в инструментальном и ремонтном производствах для упрочнения подложки в виде деталей машин [7].

Преимущество заявляемого способа состоит в том, что он позволяет получить гарантированно заданный состав, структуру и комплекс свойств покрытия для каждого слоя. Способ позволяет управлять структурообразованием, фазовым и элементарным составом формируемых слоев путем изменения основных технологических параметров осаждения.

Заявляемые технологические режимы позволяют получить многофункциональное покрытие с синергетическим эффектом подслоя TiN, слоев TiAlN и TiAlSiN с физико-механическими свойствами и антикоррозионным свойством нанокompозитного верхнего слоя, а также высокой адгезионной прочностью покрытия с материалом подложки.

Из результатов испытаний следует, что покрытие, полученное по заявленному способу, обладает комплексом высоких физико-механических, трибологических, антикоррозионных свойств и высокой адгезионной прочностью покрытия с материалом подложки.

Спинтронный детектор терагерцовых колебаний на основе наногетероструктуры антиферромагнетик — тяжелый металл (RU 2781081 C1)

Изобретение относится к области измерительной техники и касается детектора терагерцовых колебаний. Детектор содержит прозрачную для излучения подложку, одна поверхность которой открыта для приема излучения, а на другой размещена гетероструктура на основе последовательно расположенных слоев антиферромагнитного материала (первого слоя немагнитного металла), а также приемные электроды [8]. Дополнительно введен второй слой немагнитного металла, размещенный между подложкой и слоем антиферромагнитного материала. Антиферромагнитный материал представляет собой одноосный проводящий металлический антиферромагнетик с легкой осью анизотропии и снабжен токопроводами для пропускания постоянного электрического тока в плоскости слоя для перестройки частоты детектора. Приемные электроды размещены на поверхности первого слоя немагнитного металла и ориентированы перпендикулярно направлению тока по слою антиферромагнитного материала. Технический результат заключается в обеспечении возможности перестройки частоты детектора.

На рис. 4 представлена структура устройства детектирования терагерцовых колебаний, которое содержит многослойную гетероструктуру, содержащую размещенные на подложке 2 последовательно расположенные первый слой платины 3, слой антиферромагнетика 4, второй слой платины 5 и электроды 6 и 7. Токопровод 9 соединяет второй слой платины 5 и электроды 6 и 7 с вольтметром 8. Первый слой

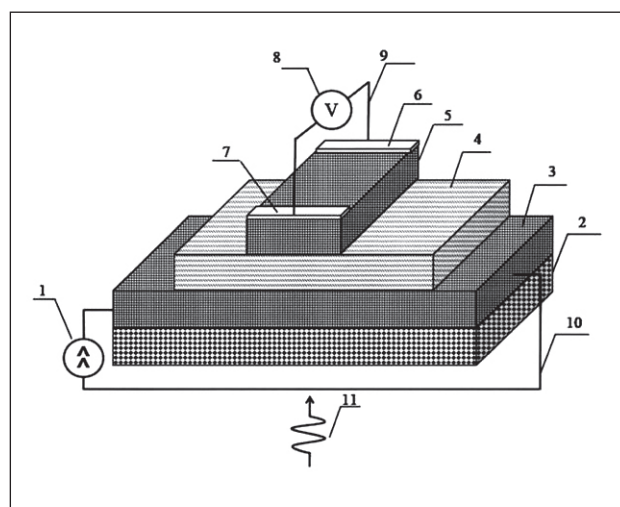


Рис. 4. Структура устройства детектирования терагерцовых колебаний

платины 3 подключен к источнику постоянного тока 1 с помощью токопровода 10. Слой антиферромагнетика 4 должен быть выполнен из одноосного проводящего металлического антиферромагнетика с легкой осью анизотропии, например, IrMn . Патентуемое устройство может быть реализовано на основе известных материалов и технологий нано- и микроэлектроники.

Способ получения наноструктурного композиционного материала на основе алюминия (RU 2780728 C1)

Заявленное изобретение относится к способу получения наноструктурного композиционного материала на основе алюминия, модифицированного углеродными нанотрубками, с улучшенными физико-механическими свойствами, который может использоваться в качестве конструкционного материала для машиностроения и авиакосмической отрасли [9].

Технический результат - увеличение таких механических свойств, как микротвердость, прочность при растяжении, сжатии и изгибе, что расширяет возможность использования материала в машиностроении и аэрокосмической отрасли.

Заявляемый способ получения наноструктурного композиционного материала на основе алюминия осуществляется следующим образом. На первом этапе выполняют дозирование компонентов исходной шихты: порошка алюминия, стеариновой кислоты, в количестве 0,6 вес.% и углеродных нанотрубок в количестве 1,5...1,9 вес.%. Далее производят обработку полученной смеси в течение 190 минут в атриторе при частоте вращения 390 оборотов в минуту. На следующем этапе прессуют заготовку при температуре 20°C и давлении 430 МПа. На заключительном этапе проводят горячее прессование при температуре 545°C и давлении 610 МПа.

Способ формирования плазмонных наноструктур на поверхностях объектов для неразрушающего анализа малых концентраций химических соединений методом рамановской спектроскопии (RU 2780404 C1)

Сущность изобретения заключается в том, что формирование плазмонных наноструктур на поверхностях объектов для неразрушающего анализа малых концентраций химических соединений в объектах методом Рамановской спектроскопии включает получение потока аэрозоля с наночастицами в потоке транспортного газа, нагрев аэрозоля с наночастицами в потоке транспортного газа с обеспечением получения наночастиц сферической формы требуемого

размера из металлов, транспортировку полученного потока аэрозоля с наночастицами к головке с соплом, фокусировку соплом потока аэрозоля наночастиц, осаждение наночастиц из сфокусированного потока аэрозоля на поверхность анализируемого объекта, отличающийся тем, что используют неагломерированные сухие наночастицы, свободные от растворителей, связующих и иных примесей, полученные из плазмонно-активных металлов с модальными размерами, обеспечивающими локальное усиление электромагнитного поля зондирующего лазерного излучения Рамановского спектрометра, при этом осаждение наночастиц на поверхность анализируемого объекта производят с низкой скоростью для обеспечения достаточно слабого крепления наночастиц к поверхности объекта с возможностью их последующего удаления без повреждения объекта, например, сдуванием струей инертного газа, и обеспечивают неполное покрытие необходимого для проведения измерений микроразмерного участка поверхности объекта монослоем наночастиц для максимизации спектра поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния. Технический результат: обеспечение возможности формирования плазмонных наноструктур на поверхностях объектов, позволяющих выполнять с высокой чувствительностью метод поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния при одновременном обеспечении возможности последующего удаления плазмонных наноструктур с поверхности объекта без его повреждения, что делает данный метод анализа неразрушающим [10]. Принципиальная схема

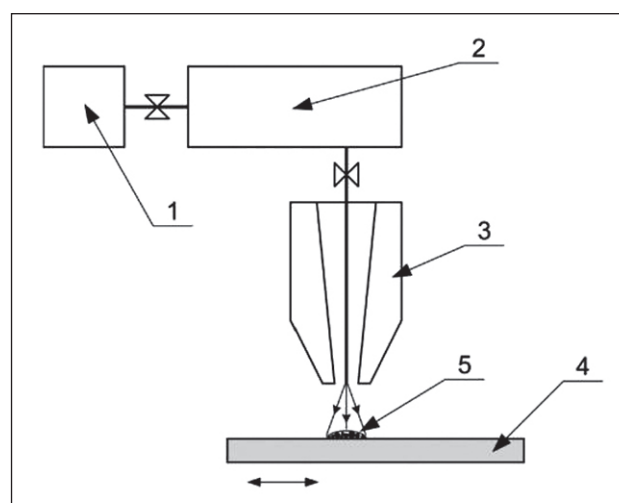


Рис. 5. Принципиальная схема формирования плазмонных наноструктур на поверхностях объектов:
1 — генератор потока аэрозольных наночастиц;
2 — блок оптимизации наночастиц; 3 — фокусирующая головка сопла; 4 — анализируемый объект; 5 — плазмонная наноструктура

формирования плазмонных наноструктур на поверхностях объектов приведена на рис. 5.

Система управления устройством с эффектом памяти формы для манипулирования микро- и нанообъектами (RU 2778525 C1)

Изобретение относится к системе управления устройством с эффектом памяти формы (ЭПФ) для манипулирования микро- и нанообъектами. Цель предполагаемого изобретения: повышение качества и технологичности процесса наноманипулирования за счет минимизации теплового дрейфа устройства манипулирования (нанопинцета) при его термической активации, что приводит к уменьшению погрешности процесса манипулирования, а также снижение потребляемого тока и повышение его быстродействия и производительности в целом [11].

Поставленные цели достигаются тем, что в системе управления устройством с ЭПФ для манипулирования микро- и нанообъектами, которая включает микропроводку, на ее конце, который выполнен коническим, заточка которого осуществляется методами электро-химического травления, закреплено устройство с ЭПФ для манипулирования микро- и нанообъектами, а также рабочее поле с манипулируемым объектом и источник подогрева, а основание микропровода укреплено на нанопозиционере, причем источник подогрева выполнен в виде малоразмерного резистивного нагревающего элемента, расположенного в тепловом контакте с микропроводкой вблизи ее конца, и электронную систему питания и управления током, протекающим через резистивный элемент, а также подводящие провода, соединяющие резистивный элемент с электронной системой питания и управления током, конец микропровода имеет переменный профиль, который является комбинацией геометрических фигур: усеченный конус, цилиндр с диаметром меньшим, чем диаметр проволоки у ее основания, и конус, на острие которого расположено устройство с ЭПФ для манипулирования микро- и нанообъектами, причем нагревательный элемент располагается на поверхности цилиндра с меньшим диаметром в непосредственной близости к конусу (цилиндрическая часть микропровода на ее конце имеет диаметр преимущественно в 5–10 раз меньше, чем микропровода у ее основания).

Также представляют интерес для специалистов следующие изобретения в области нанотехнологий:

- Способ получения биоцидной суспензии для покрытия обоев и настенных покрытий [12].
- Способ изготовления проводящей наноячейки с квантовыми точками [13].
- Поверхностно-модифицированный наноалмаз, дисперсная композиция наноалмаза и способ производства поверхностно-модифицированного наноалмаза [14].
- Наномодифицированный строительный раствор [15].
- Способ получения активных в видимой области спектра фотокатализаторов с наноразмерными диоксидами титана со структурой анатаза и смеси анатаза и рутила, допированных переходными металлами (ni, v, ag, cu, mn) [16].
- Устройство для производства графеносодержащих суспензий каскадной эксфолиацией графита [17].
- Способ получения наноразмерных пленок нитрида титана [18].
- Способ производства сухих строительных смесей [19].
- Способ получения проводящего покрытия на основе углеродных нанотрубок [20].
- Защитный наномаркер со спектральным идентификационным кодом для маркировки ценных изделий и способ маркировки ценных изделий защитным наномаркером [21].
- Инновационная технология очищения сточных вод с целью быстрого отстаивания осадка и улучшения очистки от загрязнений с помощью наноматериалов [22].
- Наноразмерный кварц и способ его получения [23].
- Способ получения монослойного силицена [24].
- Флуоресцентная многоцелевая наноразмерная метка и конъюгаты на её основе [25].
- Сополи(уретан-имидная) полимерная структура, обладающая эффектом памяти формы [26].
- Характеристики износа сухого скольжения сплава для покрытия Fe–Cr–C–B, модифицированный наноCeO₂ и его механизмы модификации [27].
- Способ разработки продуктивного низкопроницаемого пласта [28].
- Технологии получения гибких и прозрачных электронных компонентов на основе графеноподобных структур в полимере для электроники и микроэлектроники [29].
- Способ получения слоистого композита углерод - дисульфид молибдена [30].
- Композиция на основе оксидных наноструктур для придания поверхности супергидрофобных свойств [31].
- Способ возбуждения стоячих спиновых волн в наноструктурированных эпитаксиальных плёнках феррит-граната с помощью фемтосекундных лазерных импульсов [32].
- Функциональный элемент квантового излучателя [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одна из актуальных задач экономики любой страны – повышение конкурентоспособности промышленности за счет ее технологического переоснащения. И в этом направлении главным объек-

том внимания со стороны государства и компаний становятся люди или предприятия, чья основная работа связана с внедрением новых технологий. Поэтому надеемся, что публикуемая в данной рубрике информация будет востребованной и полезной для специалистов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Шварцман Д. И., Напартович М.А., Гершевич М.И. Модифицирующая добавка // Патент 2781192 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 28.
2. Першин В.Ф., Аль-Машхадани А.М.Р., Осипов А.А, Ткачев А.Г. Устройство для получения графеносодержащей суспензии // Патент 2777632 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
3. Ноздрина О.В., Мельников А.Г., Тарасов С.Ю. и др. Способ лазерной обработки поверхности стальных изделий // Патент 2777793 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
4. Марков А.Н., Капинос А.А., Воротынцев А.В. и др. Способ получения нанокристаллического порошка кремния // Патент 2777468 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
5. Ефременко Е.Н., Завьялова Н.В., Лягин И.В. и др. Самоочищающийся материал со свойствами химико-биологической защиты // Патент 2780376 РФ МПК С2. 2022. Бюл. № 27.
6. Бухалёнков А.В., Шубин В.И., Мнацаканов С.С. Способ когезионного упрочнения битума // Патент 2781584 РФ МПК С2. 2022. Бюл. № 29.
7. Каменева А.Л. Способ получения многослойного нанокompозитного покрытия // Патент 2780078 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 26.
8. Козлова Е.Е., Сафин А.Р., Калябин Д.В. и др. Спинтронный детектор терагерцовых колебаний на основе наногетероструктуры антиферромагнетик – тяжелый металл // Патент 2781081 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 28.
9. Сапунов В.В., Варламов С.А. Способ получения наноструктурного композиционного материала на основе алюминия // Патент 2780728 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 28.
10. Иванов В.В., Ефимов А.А., Корнюшин Д. и др. Способ формирования плазмонных наноструктур на поверхностях объектов для неразрушающего анализа малых концентраций химических соединений методом рамановской спектроскопии // Патент 2780404 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 27.
11. Коледов В.В., Прокунин А.В., Шавров В.Г. и др. Система управления устройством с эффектом памяти формы для манипулирования микро- и нанообъектами // Патент 2778525 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 24.
12. Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Разумеев К.Э., Писаренко Ж.В., Деменев А.В. Изобретения ученых, инженеров и специалистов из разных стран в области нанотехнологий. Часть VI // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 6. С. 370–378. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-370-378>.
13. Гавриков М.В., Глуховской Е.Г., Жуков Н.Д. и др. Способ изготовления проводящей наноячейки с квантовыми точками // Патент 2777199 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
14. Широ Даисукэ, Куме Ацуси. Поверхностно-модифицированный наноалмаз, дисперсная композиция наноалмаза и способ производства поверхностно-модифицированного наноалмаза // Патент 2780325 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 27.
15. Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Бокова Е.С., Ишков А.Д., Борисова О.Н. Изобретения в области наноматериалов и нанотехнологий. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 1. С. 18–26. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-1-18-26>.
16. Гайнанова А.А., Кузьмичева Г.М. Способ получения активных в видимой области спектра фотокатализаторов с наноразмерными диоксидами титана со структурой анатаза и смеси анатаза и рутила, допированных переходными металлами (pi, v, ag, cu, mn) // Патент 2776582 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 21.
17. Першин В.Ф., Аль-Джарах Р.А.С., Аль-Машхадани А.М.Р. и др. Устройство для производства графеносодержащих суспензий каскадной эксфолиацией графита // Патент 2776502 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 21.
18. Акашев Л.А., Попов Н.А., Шевченко В.Г. Способ получения наноразмерных пленок нитрида титана // Патент 2777062 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
19. Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Бокова Е.С., Ишков А.Д., Муминова С.Р. Изобретения, основанные на использовании нанотехнологий, позволяют получить принципиально новые технические результаты. Часть V // Нанотехнологии в строительстве. 2020. Том 12, № 6. С. 331–338. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-6-331-338>.
20. Ромашкин А.В., Левин Д.Д., Поликарпов Ю.А. Способ получения проводящего покрытия на основе углеродных нанотрубок // Патент 2779608 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 26.
21. Михайлов М.Д., Маньшина А.А., Мамонова Д.В. и др. Защитный наномаркер со спектральным идентификационным кодом для маркировки ценных изделий и способ маркировки ценных изделий защитным наномаркером // Патент 2779619 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 26.

22. Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Бокова Е.С., Ишков А.Д., Муминова С.Р. Изобретения ученых, инженеров и специалистов из разных стран в области нанотехнологий. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Том 13, № 1. С. 23–31. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-1-23-31>.
23. Рожкова Н.Н., Ригаева Ю.Л., Рожков С.С. и др. Наноразмерный кварц и способ его получения // Патент 2778691 РФ МПК С2. 2022. Бюл. № 24.
24. Жижин Е.В., Пудиков Д.А., Комолов А.С. Способ получения монослойного силицена // Патент 2777453 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
25. Кузнецов Д.Б., Дежуров С.В. Флуоресцентная многоцелевая наноразмерная метка и конъюгаты на её основе // Патент 2777648 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
26. Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Ваганов Г.В. и др. Сополи(уретан-имидная) полимерная структура, обладающая эффектом памяти формы // Патент 2777175 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
27. Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Бокова Е.С., Деменев А.В., Иванов В.А. Изобретения ученых, инженеров и специалистов из разных стран в области нанотехнологий. Часть III // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Том 13, № 3. С. 158–165. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-3-158-165>.
28. Назимов Н.А., Вахин А.В., Нургалиев Д.К. Способ разработки продуктивного низкопроницаемого пласта // Патент 2776516 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 21.
29. Шиверский А.В., Абаимов С.Г., Ахатов И.Ш. Технологии получения гибких и прозрачных электронных компонентов на основе графеноподобных структур в полимере для электроники и микроэлектроники // Патент 2778215 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 23.
30. Железнов В.В., Саенко Н.С., Майоров В.Ю. и др. Способ получения слоистого композита углерод – дисульфид молибдена // Патент 2777083 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
31. Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Муминова С.Р., Феоктистова В.М., Романова Е.В. Изобретения в области наноматериалов и нанотехнологий. Часть II // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 2. С. 105–112. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-2-105-112>.
32. Белотелов В.И., Бержанский В.Н., Игнатъева Д.О. Способ возбуждения стоячих спиновых волн в наноструктурированных эпитаксиальных пленках феррит-граната с помощью фемтосекундных лазерных импульсов // Патент 2777497 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 22.
33. Котляр К.П., Резник Р.Р., Сошников И.П. и др. Функциональный элемент квантового излучателя // Патент 2781531 РФ МПК С1. 2022. Бюл. № 29.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванов Леонид Алексеевич – канд. техн. наук, вице-президент Российской инженерной академии, член Международной федерации журналистов, Москва, Россия, L.a.ivanov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9513-8712>

Сюй Ли Да – д-р философии, профессор, Университет Олд Доминион, Отдел информационных технологий; Институт инженеров по электротехнике и электронике (IEEE), Норфолк, Вирджиния, США, LXu@odu.edu, <https://orcid.org/0000-0002-3263-5217>

Муминова Светлана Рашидовна – канд. техн. наук, доцент, Департамент анализа данных и машинного обучения, Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, Москва, Россия, srmuminova@fa.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5236-607X>

Ишков Александр Дмитриевич – канд. психол. наук, доцент, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, зав. кафедрой Социальных, психологических и правовых коммуникаций, Москва, Россия, aishkov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1709-0175>

Деменев Алексей Владимирович – канд. техн. наук, доцент, Высшая школа сервиса, Российский государственный университет туризма и сервиса, пос. Черкизово, Московская область, Россия, saprmgus@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1573-6665>

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 19.10.2022; одобрена после рецензирования 06.12.2022; принята к публикации 08.12.2022.

WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Wuhan University of Technology (hereafter referred to as WUT) is a national key university under the direct administration of the Ministry of Education. It is one of the first batch of universities which have entered the national “211 Project” and the national “Double-Top” Plan for Promoting the Development of World-class Universities and Disciplines. WUT is jointly constructed by the Ministry of Education and the Ministry of Transport. It is also the largest university inside the Ministry of Education in talents cultivation for building materials, transportation and automobile, WUT has become an important base for the cultivation of high-level scientific talents and technological innovation for the three major industrial sectors.

The University has three main campuses, namely, the Mafangshan Campus, the Yujiatou Campus and the South Lake Campus, with a total occupying land area of 267 hectares. Currently, WUT has over 5,400 staff and faculty members, over 36,000 undergraduates, over 18,000 postgraduates and Ph.D. students and about 1,700 international students. It owns 25 academic schools, 4 National Technology Innovation Bases and 4 modern libraries with a collection of 3.2953 million books. Since 2000, WUT has been awarded 23 National Science and Technology prizes, ranking in the forefront of all Chinese colleges and universities. In 2019, WUT was listed in Times Higher Education World University Rankings, QS Asia University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings and ShanghaiRanking’s Academic Ranking of World Universities.

Since the founding of New China, WUT has cultivated more than 600,000 senior professionals. Over the past decade, the first-time employment rate of graduates has remained above 95%, and about 55% of total employed graduates join the world’s Top 500 enterprises and emerging industries.

Over the years, WUT has made rapid development by following the spirit of “Sound in Morality, Broad in Learning and Pursuing Excellence”; and the principle of “Take the students’ cultivation as our essence, and take academic development as our priority”;. The university focuses on the lofty ideal of building an excellent university to win worldwide recognition and admiration and

exercises the educational concept of “implementing excellent education, nurturing excellent talents and creating an excellent life”. Guided by the WUT Charter approved by the Ministry of Education, WUT is committed to the modernization of the governance system and capability, aiming to rank among the world-class universities with distinctive features.

Introduction to MSE Discipline of Wuhan University of Technology

1. Briefs of WUT’s MSE

Founded in 1958, the Materials Science & Engineering (MSE) discipline of Wuhan University of Technology (WUT) was supported in priority through the “State 211 Project for Higher Education Universities” from 1995 to 2015, and has been supported via the “World-Class University & World-Class Discipline” development plan of China since 2016. WUT’s MSE ranks A+ among 172 leading universities in China (No.1 alongside MSEs of Tsinghua University and Beihang University) in the 4th round national discipline evaluation organized by the Ministry of Education in 2017, and is world top 1% in Clarivate Analytics’ Essential Science Indicators.

WUT’s MSE owns 1 member of Chinese Academy of Sciences, 3 members of Chinese Academy of Engineering, 3 members of Academia Europaea, 1 member of the Royal Academy of Belgium, 1 member of the World Academy of Ceramics, 1 fellow of the Australian Academy of Technology and Engineering, 10 fellows of the Royal Society of Chemistry, American Physics Society and American Ceramic Society. It also owns 23 national high-level talents including recipients of the National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (equal of NSF Career Awards), and 22 national high-level young talents.

WUT’s MSE has established 2 state key laboratories, the State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing and the State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures. The State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing was evaluated “Excel-



lence” among 21 state key laboratories in MSE in 2018. It also has built 2 state international joint-research laboratories, and 4 bases of foreign outstanding expertise-introduction for discipline innovation (also known as “111 Project”).

2. Representative Achievements and Academics

Targeting the frontiers of global science and technology, and striving to fulfill the significant needs of the country, WUT’s MSE has invested 1.25 billion RMB (190 million USD) in the past 5 years in 6 primary research areas, including green manufacturing of environmentally friendly building materials, key materials serving in extreme environments, high-performance energy conversion and storage materials, and frontiers of interdisciplinary materials science. The representative achievements and academics during 2016–2020 are briefed as follows:

(1) WUT’s MSE has been granted over 330 national key projects, with a total fund of 1.2 billion RMB (185 million USD).

(2) WUT’s MSE has won 5 national science and technology awards, and has published over 4000 papers, including 3 in *Nature*, 1 in *Science*, 46 in the sister journals of *Nature*, *Science* and *Cell*, 69 in *Advanced Materials*. Among these publications, 229 are highly cited or hot papers.

(3) Prof. Qingjie Zhang was elected as member of Chinese Academy of Sciences in 2017. Prof. Lianmeng Zhang was elected as member of Chinese Academy of Engineering in 2017. Prof. Zhengyi Fu was elected as member of Chinese Academy of Engineering in 2021. Profs. Liqiang Mai, Pei Cheng and Shaowen Cao were listed as Highly Cited Researchers by Clarivate Analytics in 2020.

3. Talents Cultivation and Representative Graduates

WUT’s MSE aims at cultivating top-notch creative talents with exceptional pursuit and ability, international vision to lead the future development of materials science and materials industry. Currently, there are 5418 students in WUT’s MSE, among which 673 are PhD students and 2289 are master students.

Prof. Ce-Wen Nan, PhD graduate in 1992, was elected as member of Chinese Academy of Sciences in 2011, is now director of Research Institute of MSE in Tsinghua University. Dr. ShouPeng, graduate in 1982, was elected as member of Chinese Academy of Engineering in 2019, is now chairman of the Advisory Committee of International Commission on Glass. Prof. Yi-Bing Cheng, graduate in 1983, was elected as fellow of the Australian Academy of Technology and Engineering in 2007. Prof. James ZhijianShen, graduate in 1978 and professor of Department of Materials and Environmental Chemistry at Stockholm University, was elected as member of the World Academy of Ceramics in 2017. Dr. Yuxian Zhou, graduate in 2003, is the president of China National Building Materials Group Corporation, a leading company in materials industry that ranks No. 187 in Fortune Global 500 in 2020. Dr. Yeqing Li, graduate in 1984, is the president of Huaxin Cement Co., Ltd., cradle of the Chinese cement industry.

4. Domestic and International Impacts

Prof. Qingjie Zhang, a member of Chinese Academy of Sciences, has been selected as member of the 1st National Basic Research Strategy Advisory Committee of the Ministry of Science and Technology since 2020, and panel chair of Major Research Plan of Materials Science

of the National Natural Science Foundation of China since 2019.

Prof. Qingjie Zhang received the 2017 Frontiers of Science and Technology – Rustum Roy Lecture Award from the American Ceramic Society, in recognition of his contribution to global energy challenges and developments of thermoelectric materials and systems in China. Prof. Zhengyi Fu, member of Chinese Academy of Engineering, received the Samuel Geijsbeek PACRIM International Award in 2019, for his contribution in the field of ceramics technology that has resulted in significant industrial and academic impact, international advocacy, and visibility of the field. Prof. Liqiang Mai received the Research Excellence Award in the International Conference on Electrochemical Energy Science and Technology in 2018, for his contribution in advanced in-situ characterization of single-nanowire devices for energy storage and conversion. Asso. Prof. Wei Ji, received the 2019 Ross Coffin Purdy Award from the American Ceramic Society in recognition of his contribution to ceramic technical literature in 2017.

16 world-recognized scholars, including 3 Nobel Laureates, have been appointed Lecturing Professors by WUT's MSE since 2016. Faculty members in WUT's MSE have collaborated with these scholars and obtained 19 key international cooperation research projects, as well as published 256 joint research papers in top-level journals including Nature and Science.

WUT's MSE has organized 13 high-level international conferences. Together with MSE of Tsinghua University, WUT's MSE hosted the 1st World University Forum on Materials Science and Engineering Leadership in 2019, and announced <Wuhan Declaration for the 21st Century Materials Science and Engineering Sustainable Development>. The representatives of this forum include heads of MSE of Northwestern University, UC Berkeley, UC Los Angeles, UC Irvine, Pennsylvania State University, Georgia Institute of Technology, University of Washington, University of Texas at Austin, University of Central Florida, University of Birmingham, University of Surrey, University of Lorraine, Monash University, Tohoku University, Seoul National University, National University of Singapore, Tel-Aviv University, Indian Institute of Technology – BHU, etc. from 15 countries (USA, UK, France, Australia, Japan, Korea, Singapore, Israel, India, etc.), deans of top 50 MSE schools in China, and presidents of 5 world material research societies (American Ceramic Society, European Ceramic Society, Ceramic Society of Japan, Korean Ceramic Society, and Colombian Materials & Minerals Society).

Overview of International School of Materials Science and Engineering

Driven by the great demand for national higher education reformation, the International School of Ma-



World University Forum on Materials Science & Engineering Leadership 世界大学材料科学与工程领导论坛



materials Science and Engineering (hereafter referred to as ISMSE), WUT is aimed to building the top-notch innovative talent training base and knowledge innovation centre of Materials Science and Engineering. In April 2014, ISMSE was founded and approved by the Hubei Provincial Department of Education. In June 2015, ISMSE was selected into the list of the “Network of International Centers for Education” supported by the Ministry of Education of P. R. China and the Ministry of Science and Technology (former State Administration of Foreign Experts Affairs).

ISMSE is devoted to educate a unique class of professional leaders in materials science and engineering who can push the boundaries of knowledge and technology to serve the needs of the nation and the world by providing students with a comprehensive curriculum, which is academically rigorous and provides students with vital skills of critical thinking, communication, team work and continuous learning, and also by exposing all students to meaningful international experiences, including lectures by distinguished visiting professors from different countries, short term visits to high level international universities and continuous engagement activities with international students. ISMSE has established the first Material Advantage Chapter in China in 2016. The chapter has won the Chapter of Excellence Award four times from 2018 to 2021, among 102 chapters all over the world.

ISMSE builds the platforms for academic exchanges and interdisciplinary promotions. The World University Forum on Materials Science and Engineering Leadership was held in October 2019 in Wuhan. More than 50 chairs of MSE department around the world attended the forum. It was the first global MSE forum and to discuss relevant issues and devise a strategy that provided the global MSE community with a blueprint for the future, which was announced as <Wuhan Declaration>.

**State Key Laboratory of Advanced Technology for
Materials Synthesis and Processing
(Wuhan University of Technology)**

The State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing was approved by the State Development Planning Commission in 1987. After state inspection, it was opened for the public in March 1990. The laboratory is under the direct administration of the Ministry of Science and Technology. Currently, Professor Gu Binglin, an academican of the Chinese Academy of Sciences, is the Chair of the laboratory's academic committee, and Professor Fu Zhengyi, an academican of the Chinese Academy of Engineering, is the Director of the laboratory. The laboratory is located in the Wuhan University of Technology, and it is a state key laboratory that specializes in the field of new materials. The Department of Materials Science and Engineering at the Wuhan University of Technology has been classified as a first-class State Key Discipline, included in the national “985” project of “Build a world-class discipline program,” and is ranked as A+ in the fourth round of national discipline evaluation. Aiming at the global frontier research of materials science and addressing the primary national needs, this laboratory provides a world-class platform for materials compounding and preparation technology, for developing advanced composite materials for national major projects and pillar industries, and for providing support at the national strategic level. Original and systematic research results, with international impact in transformative technologies, frontier new materials, and interdisciplinary fields, have been reported in this laboratory, and therefore, it leads the international development in several strategic frontier new materials. The laboratory fosters the development of global first-class research talent through advanced scientific research in the field of materials science and technology. In addition, the laboratory has

created a culture of international collaborative innovation and has carried out “Win-Win” international cooperative research, thereby enhancing the international influence, attractiveness, and cohesion of the laboratory. The laboratory has achieved a historic breakthrough in the evaluation of the State Key laboratories in the field of materials science.

Centering on the overall vision and objectives, the laboratory focuses on the establishment and development of multi-component, multi-scale, and multi-level composite principles and material design theories that are built on core research platforms comprising material gradient composite technology, in-situ composite technology, nanocomposite technology, and their integrated innovations. Currently, research on five key materials, including advanced composite materials for national major projects and pillar industries, efficient energy conversion and storage materials for new energy technologies, nanocomposite biomaterials for life sciences, information functional materials for information technology, and frontier new materials for transformative technologies, is being carried out in this laboratory. Therefore, the laboratory has established the following five distinctive research directions: gradient composite technology and new materials, in-situ composite technology and new materials, nanocomposite technology and new materials, transformative technology and frontier new materials, and material composite principles and material design.

The laboratory has an active and innovative research team that mainly comprise young and middle-aged researchers. There are hundred permanent staff members, including one academicians of the Chinese Academy of Sciences, two academicians of the Chinese Academy of Engineering, one academicians of the Royal Academies for Science and the Arts of Belgium, two academicians of the European Academy of Sciences and Arts, one academicians of the Australian Academy of Technology and Engineering, one academicians of the World Academy of Ceramics, twelve national level researchers, one chief scientist of the National “973” program, five recipients of the national “Outstanding Youth Science Fund,” and thirty recipients of the “national talent Support Plan”. etc. This laboratory has been actively supporting outstanding scholars to visit and conduct collaborative research worldwide in world-class universities and research institutions. In recent years, the laboratory has sent several outstanding young scholars to world-class international universities for more than one year to conduct visits and collaborative research.

The laboratory emphasizes global academic exchange and collaboration. In the last five years, we have hired twenty-five international scholars as honorary and visiting professors in the main research areas, with an aim to create cordial working conditions for world-renowned

scientists to conduct collaborative research in the laboratory.

The laboratory has carried out substantial “Win-Win” collaborations with the University of Michigan; Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA); the Institute for Materials Research, Tohoku University (Japan); the Materials Research Center, University of Oxford (UK); Composites Research Center, the University of California (US); and the National Institute of Fuel Cells (Canada), among other internationally renowned research institutions. The Ministry of Science and Technology has established the “International Joint Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,” which is one of the first thirty-three international joint laboratories in China. Additionally, the State Administration of Foreign Experts Affairs and the Ministry of Education have jointly formed three discipline bases supported by the Program of Innovation and Talent Introduction, namely “New Material Composite Technology and Advanced Functional Materials,” “Advanced Preparation Technology and Application Engineering of New Functional Thin Film Materials,” and “Innovation and Talent Introduction Base of Life Composites.” Relying on these important international collaboration platforms, the laboratory has undertaken several state key projects with international collaborations and achieved fruitful results in international collaboration and exchanges.

Currently, the laboratory has a floor area of 25,350 square meters, with several advanced materials synthesis and processing instruments, as well as state-of-the-art instruments specializing in materials structure analysis, characterization, and performance testing. The total estimated value of the instrumentation asset is approximately 350.66 million RMB.

Introduction to Interdisciplinary Materials

The new scientific journal *Interdisciplinary Materials* (ISSN: 2767-441X) has been launched by Wuhan University of Technology and John Wiley & Sons, Inc in Dec, 2021. The first issue will be published in Jan, 2022 and the journal is free for publication in the first 3 years.

Interdisciplinary Materials is an open-access, peer-reviewed, and rapid-publication journal focusing on the interdisciplinary researches between materials science and other disciplines, such as physics, chemistry, mathematics, mechanics, biology, energy, environment, information, engineering, etc. The journal aims at reporting cutting-edge developments across science and technology around the world.

Interdisciplinary Materials is expected to take an interdisciplinary, frontier, and integrated approach to all areas of materials research while cultivating the exchange



of ideas between scientists involved in the different disciplines. Readership will include physicists, chemists, mathematicians, mechanics, biologists, and energy, environment, materials scientists, engineers from academia and industry as well as policymakers.

Interdisciplinary Materials invites you to submit high-quality, innovative full-length research articles, rapid communications, reviews, perspectives, comments, and other editorial content of general interest to the field of interdisciplinary materials.

Contact information

Address: 122 Luoshi Road, Hongshan District, Wuhan, Hubei, P. R. China
Postal Code: 430070
Supporting Institution: Wuhan University of Technology
Tel: 86-27-87884448; Fax: 86-27-87879466
E-mail: sklwt@whut.edu.cn
Contacts: Zhao Xiang, Zhou Lihua

R

УХАНЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Уханьский технологический университет (далее УТУ) — национальный стратегический университет под прямым управлением Министерства образования. Является одним из первых университетов, вошедших в государственные программы «211 Project» и «Double Top» для содействия развития университетов и дисциплин мирового уровня. УТУ был образован Министерством образования совместно с Министерством транспорта. Также является крупнейшим университетом при Министерстве образования по подготовке специалистов в области строительных материалов, транспорта и машиностроения. УТУ стал важным центром по выращиванию научно-технических кадров инновационных разработок для трех крупнейших сфер.

В университете расположены 3 кампуса — Мафангшан, Юдзитау и СауфЛейк, в общей сложности занимающих площадь 267 гектаров. В настоящее время в УТУ работает более 5400 человек персонала и факультетских сотрудников, более 36 000 студентов, свыше 18 000 аспирантов и выпускников и около 1700 международных студентов. Университету принадлежит 25 академических школ, 4 национальных технологических инновационных центра и 4 современных библиотеки с фондом в 32 953 миллионов книг. С 2000 года УТУ удостоился 23 государственных научных и технических премий, занимая первые позиции в рейтинге всех китайских университетов и колледжей. В 2019 году УТУ был внесен в рейтинги Times Higher Education World University Rankings, QSA sia University Rankings, U.S. News Best Global Universities Rankings и Shanghai Ranking & rsquo; Academic Ranking of World Universities.

С момента образования Нового Китая УТУ подготовил более 600 000 высокопрофессиональных специалистов. В течение последних десяти лет процент впервые трудоустроенных выпускников остается свыше 95% и составляет около 55% от всех трудоустроенных выпускников в международном рейтинге «Top 500 компаний и новых отраслей».

На протяжении многих лет УТУ прошел огромное развитие, следуя девизу «быть нравственно непоколебимым, разносторонним в учении, стремящимся к совершенству», а также принципу «сделать воспи-

тание студентов нашей сущностью, а академическое развитие — приоритетом». Университет фокусируется на высокой идее развития непревзойденного университета для завоевания всемирного признания и восхищения и воплощает образовательную концепцию «внедрение отличного образования, воспитание первоклассных кадров и создание прекрасной жизни». Руководствуясь Хартией УТУ, утвержденной Министерством образования, УТУ вовлечен в модернизацию правительственной системы с целью занять свое место среди университетов мирового уровня с отличительными признаками.

Знакомство с научным направлением материаловедения и инженерного дела в Уханьском технологическом университете

Краткое описание

Основанное в 1958 году в УТУ научное направление «Материаловедение и инженерное дело» (МИД) приоритетно поддерживалось государственной программой «211 проектов для университетов» в период с 1995 по 2015 годы, а с 2016 года поддержка стала осуществляться через план развития КНР «Университеты и научные дисциплины мирового уровня». Рейтинг этого направления составляет A+ среди 172 ведущих университетов в Китае (№1 наравне с направлением в университетах Тцинхуаи Бейхан) в 4-ом раунде, организованном Министерством образования в 2017 году, а также входит в топовый международный 1% в системе Clarivate Analytics' Essential Science Indicators.

В МИД вовлечены: 1 член Китайской академии наук, 3 члена Китайской инженерной академии, 3 члена Европейской академии, 1 член Бельгийской королевской Академии, 1 член Международной академии керамики, 1 член Австралийской академии технологий и инженерии, 10 членов Королевского химического общества, Американского общества физики и Американского общества керамики. Данное направление также включает 23 китайских высокопрофессиональных сотрудника, некоторые из которых являются стипендиатами национального фонда



National Natural Science Foundation of China for Distinguished Young Scholars (аналогичен премии NSF Career Awards), и 22 китайских молодых специалиста.

Для содействия дисциплине были основаны 2 государственных лаборатории: Государственная стратегическая лаборатория передовых технологий для синтеза и обработки материалов и Государственная стратегическая лаборатория силикатных материалов для архитектуры. Первая лаборатория получила оценку «превосходно» среди 21 государственных стратегических лабораторий по МИД в 2018 году. Помимо этого были построены 2 государственных международных лаборатории для совместных исследований и 4 базы внедрения зарубежных компетенций как инновационного составляющего научной области (известны как «111 Project»).

Значимые достижения и профессорско-преподавательский состав

Ставя целью покорить международную науку и технологии, а также желая удовлетворить масштабные потребности страны, за последние 5 лет инвестиции УТУ в рамках направления МИД составили 1,25 миллиардов юаней (190 миллионов долларов) в 6 основных областях исследований, таких как зеленое производство экологичных материалов, ключевые материалы, подверженные экстремальным условиям, высокопроизводительные энергопреобразующие и аккумулирующие материалы, а также в междисциплинарных областях материаловедения.

Репрезентативные достижения и профессорско-преподавательский состав за 2016–2020

Направление МИД получило гранты в более 330 национальных ключевых проектах, суммарное

финансирование составило 1,2 миллиардов юаней (185 миллионов долларов).

Направление МИД выиграло 5 национальных научных и технологических премий, было опубликовано свыше 4000 научных работ, 3 из которых в журнале Nature, 1 в Science, 46 в дочерних журналах Nature, Science и Cell, 69 – в Advanced Materials. Среди данных публикаций 229 – высоко цитируемые работы.

Проф. Циндзи Джан был избран в члены Китайской академии наук в 2017. Проф. Лианмен Джан был избран в члены Китайской инженерной академии в 2017. Проф. Дженги Фу был избран в члены Китайской инженерной академии в 2021. Проф. Лициан Май, Пэй Чханги Шаовен Цхао были признаны самыми цитируемыми исследователями в системе Clarivate Analytics в 2020.

Подготовка высококвалифицированных кадров и известные выпускники

Специальность МИД направлена на подготовку специалистов высшего класса с исключительными компетенциями и международным видением будущего развития материаловедения и индустрии материалов. В настоящий момент на данной специальности обучаются 5418 студентов WUT's MSE, среди которых 673 – аспиранты и 2289 – студенты магистратуры.

Проф. Цхе-Вен Нан, получивший степень кандидата наук в 1992, был избран членом Китайской академии наук в 2011, в настоящий момент является директором Исследовательского института МИД в Университете Тцинхуа. Д-р Шоу Пханг, выпускник 1982 года, был избран в члены Китайской инженерной академии в 2019, сейчас является председателем Консультативного комитета Меж-

дународной комиссии по стеклу. Проф. И-Бинг Чханг, выпускник 1983 года, был избран членом Австралийской академии технологий и инженерии в 2007 году. Проф. Джеймс Джидзиен Шен, выпускник 1978 года и профессор Департамента материалов и химии окружающей среды в Стокгольмском университете, был избран в члены Международной академии керамики в 2017 году. Д-р Юсиен Джоу, выпускник 2003 года, является президентом Китайского национального объединения строительных материалов, ведущей компании в индустрии материалов, занявшей 187 позицию в рейтинге Fortune Global 500 в 2020 году. Д-р Йецинг Ли, выпускник 1984 года, президент компании Huaxin Cement Co Ltd., являющейся, по сути, колыбелью китайской цементной индустрии.

Внутренние и международные контакты

Проф. Циндзи Джан, член Китайской академии наук, является членом Первого национального базового исследовательского стратегического консультативного комитета министерства науки технологий с 2020 года и председателем комитета Главного исследовательского плана материаловедения национального фонда естественных наук Китая с 2019 года.

Проф. Циндзи Джан получил в 2017 году премию Frontiers of Science and Technology – Rustum Roy Lecture Award от Американского общества керамики в знак признания его вклада в решение глобальных вызовов по энергетике и разработок термоэлектрических материалов и систем в Китае. Проф. Дженги Фу, член Китайской инженерной академии, получил международный приз Samuel Geijsbeek PACRIM в 2019 году за свой вклад в область керамических технологий, которые оказывают значительное влияние на промышленность и научную сферу, а также международную популяризацию. Проф. Лициан Май получила награду the Research Excellence на Международной конференции по электрохимической энергетике и технологиям в 2018 за свой вклад в перспективное локальное исследование однананопроводных устройств для хранения и преобразования энергии. Доцент Вей Дзи получил в 2019 году награду Ross Coffin Purdy Award от Американского общества керамики за вклад в техническую литературу о керамике в 2017 г.

16 ученых с мировыми именами, включая 3 Нобелевских лауреата, стали профессорами специальности МИД в УТУ с 2016 г. Сотрудники факультета сотрудничали по программе МИД с указанными учеными и получили 19 ключевых международных совместных проектов, а также опубликовали 256 совместных научных работ в журналах высокого уровня, среди которых Nature и Science.

В рамках программы МИД были организованы 13 международных конференций высокого уровня. Совместно с Университетом Цинхуа по направлению МИД УТУ провел 1-ый Международный университетский форум по управлению материаловедением и инженерным делом в 2019 и анонсировал «Уханьскую декларацию 21 века по развитию материаловедения и устойчивого строительства». Участниками данного форума были руководители направления МИД в университетах: Northwestern University, UC Berkeley, UC Los Angeles, UC Irvine, Pennsylvania State University, Georgia Institute of Technology, University of Washington, University of Texas at Austin, University of Central Florida, University of Birmingham, University of Surrey, University of Lorraine, Monash University, Tohoku University, Seoul National University, National University of Singapore, Tel-Aviv University, Indian Institute of Technology – BHU и др. из 15 стран (США, Великобритания, Франция, Австралия, Япония, Корея, Сингапур, Израиль, Индия и др.), деканы 50 ведущих научных школ по МИД из Китая и президенты 5 международных материаловедческих научных обществ (Американское общество керамики, Европейское общество керамики, Японское общество керамики, Корейское общество керамики и Колумбийское общество по материалам и минералам).

Обзор международных школ по материаловедению и инженерному делу

Для реализации необходимой реформы национальной системы высшего образования в апреле 2014 года в УТУ была основана и утверждена Департаментом образования провинции Хубэй Международная школа материаловедения и инженерного дела (МШМИД), которая должна стать базой подготовки высококвалифицированных специалистов и центра формирования инноваций по направлению МИД. В июне 2015 года МШ МИД была избрана для внесения в список «Сеть международных образовательных центров», поддерживаемая Министерством образования КНР и Министерством науки и технологий.

МШ МИД предназначена для обучения уникальных профессионалов-лидеров по материаловедению и инженерным наукам, которые могут изменить границы знаний и технологий для реализации потребностей страны и мира, обучая студентов по обширному и интенсивному учебному плану, предусматривающему развитие таких компетенций, как критическое мышление, коммуникативные способности, навыки командной работы и непрерывного обучения, а также путем вовлечения студентов в серьезный международный опыт, включающий лекции приглашенных профессоров из разных стран,



краткосрочные посещения университетов мирового уровня и постоянное взаимодействие с международными студентами.

Международная школа материаловедения и инженерного дела открыла первое отделение по достижениям в области материаловедения в Китае в 2016 году. С 2018 по 2021 год отделение четыре раза получало главную награду за выдающиеся достижения среди 102 отделений по всему миру.

МШ МИД строит платформы для академического обмена и междисциплинарных мероприятий. Международный университетский форум по управлению материаловедением и инженерным делом проводился в октябре 2019 года в Ухане. Более 50 кафедр по МИД со всего мира посетили форум. Он стал первым глобальным форумом по МИД, на котором обсуждались актуальные вопросы и стратегии, которые позволят глобальному сообществу понять будущий план развития, анонсированный в Уханьской декларации.

Государственная стратегическая лаборатория передовых технологий для синтеза и обработки материалов (Уханьский университет технологий)

Государственная стратегическая лаборатория передовых технологий для синтеза и обработки материалов была утверждена Государственным комитетом планирования развития в 1987. После проведенной инспекции она открылась для общества

в марте 1990 года. Лаборатория находится под управлением Министерства науки и технологий. В настоящий момент профессор Гу Биньлинь, академик Китайской академии наук, является председателем комиссии лаборатории, а профессор Фу Дженги, академик Китайской инженерной академии – директор академии. Лаборатория расположена в УТУ и является стратегической лабораторией, специализирующейся на новых материалах. Департамент материаловедения и инженерного дела в УТУ был определен как первоклассный в рейтинге State Key Discipline, вошедший в государственный «985» проект «Разработка программы научных дисциплин мирового уровня» и получил рейтинг A+ в 4 туре государственной оценки направлений. Ставя целью достичь мирового уровня исследований в области материаловедения и поддержать государственные интересы, данная лаборатория обеспечивает платформу для разработки новейших материалов и технологий, для развития передовых композитных материалов, необходимых в крупнейших национальных проектах и ведущих отраслях, а также для выполнения национальных стратегических задач. В лаборатории получены результаты уникальных и системных исследований, которые повлияли на общемировые преобразующие технологии, новые материалы и междисциплинарные области, и, таким образом, это привело мировое сообщество к открытию новых сфер для изучения материалов. Лаборатория активно готовит исследовательские кадры путем включения в научную работу. Более того, лаборатория обра-

World University Forum on Materials Science & Engineering Leadership 世界大学材料科学与工程领导论坛



зовала культуру международного инновационного сотрудничества и провела взаимовыгодное исследование, способствуя, таким образом, мировой значимости, привлекательности и сплоченной работе лаборатории. Лаборатория достигла исторического прорыва в оценке государственных стратегических лабораторий по материаловедению.

Основываясь на общей концепции и целях, лаборатория фокусируется на создании и развитии многокомпонентных, крупномасштабных и многоуровневых композитных принципах и теоретических обоснованиях разработки материалов, построенных на важнейших исследовательских платформах, включающих технологии градиентных композитов, композитные технологии на местах производства работ, нанокompозиты и их сочетания. В настоящий момент в лаборатории проводятся исследования по 5 ключевым направлениям: новейшие композитные материалы для государственных крупных проектов и отраслей, эффективные энергопреобразующие и энергонакопительные материалы и технологии, нанокompозитные биоматериалы для естественных наук, функциональные материалы для информационных технологий и передовые материалы для преобразовательных технологий. В связи с этим лаборатория определила 5 различных направлений: технологии градиентных композитов и новых материалов, композитные технологии на местах производства работ, нанокompозитные технологии и материалы, преобразующие технологии, а также принципы проектирования и создания материалов. В лаборатории работает инновационная и активная команда исследователей, преимущественно состоящая из специалистов молодого и среднего возраста. Постоянный штат сотрудников включает одного члена Китайской академии наук, двух членов Китайской инженерной академии, одного академика Бельгийской королевской ака-

демии наук и искусств, двух академиков Австралийской академии технологий и инженерного дела, одного члена Международной академии керамики, двенадцать научных сотрудников национального уровня, одного ведущего научного сотрудника программы «973», пять стипендиатов национального фонда «Outstanding Youth Science Fund» и тридцать стипендиатов национального фонда «National Talent Support Plan» и др. Лаборатория активно поддерживает выдающихся ученых в посещении и проведении совместных научных работ в ведущих университетах и институтах по всему миру. В течение последних нескольких лет лаборатория направила несколько талантливых ученых в различные ведущие университеты для выполнения совместных исследований сроком более чем на 1 год.

Лаборатория уделяет особое внимание международному академическому обмену и сотрудничеству. За последние 5 лет было нанято 25 ученых с мировым именем и созданы комфортные рабочие условия для проведения исследований.

Также лаборатория взаимовыгодно сотрудничала со следующими организациями: University of Michigan; Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA); the Institute for Materials Research, Tohoku University (Япония); the Materials Research Center, University of Oxford (Великобритания); Composites Research Center, the University of California (США); the National Institute of Fuel Cells (Канада) и другими знаменитыми исследовательскими центрами и институтами.

Министерство науки и технологий основало «Международную совместную лабораторию передовых технологий для синтеза и обработки материалов», которая входит в первые тридцать три международных совместных лабораторий Китая. Более того, Государственное управление по делам иностранных экспертов и Министерство образования вместе основали три направления, поддержанных Програм-

мой развития инноваций и кадрового потенциала: «Новые технологии композитных материалов и новейших функциональных материалов», «Новейшие подготовительные технологии и прикладное проектирование новых функциональных пленочных материалов» и «Инновационное и кадровое обеспечение of Life композитов». Опираясь на эти важнейшие платформы, лаборатория получила государственные ключевые проекты с международным участием и достигла существенных результатов в международном сотрудничестве и обмене.

В настоящий момент лаборатория обладает площадью 25350 квадратных метров, с передовым оборудованием для синтеза и обработки материалов, а также современными инструментальными средствами для анализа структуры материалов, изучения их характеристик и тестирования эксплуатационных качеств. Общая стоимость оборудования составляет примерно 350,66 миллионов юаней.

Знакомство с журналом

«Междисциплинарные материалы»

Новый научный журнал «Междисциплинарные материалы» (Interdisciplinary Materials) (ISSN: 2767-441X) был основан УТУ издательством «John Wiley & Sons, Inc» в декабре 2021. Первый выпуск был в ян-

варе 2022, и в первые три года публикации в нем будут бесплатны.

«Междисциплинарные материалы» является открытым, рецензируемым и быстро публикуемым журналом, ориентированным на междисциплинарные исследования на стыке материаловедения и других научных областей, таких как физика, химия, математика, механика, биология, энергия, экология, информатика, инженерное искусство и др. Цель журнала — публикация новейших достижений в науке и технике во всем мире.

Ожидается, что «Междисциплинарные материалы» воплотит междисциплинарный и системный подходы в изучении материалов для обеспечения обмена научными достижениями между специалистами из различных областей. Читательская аудитория будет включать физиков, химиков, математиков, специалистов по механике, биологии, энергетике, экологии, материаловедению, инженеров из академических и отраслевых структур, а также представителей государственной власти.

«Междисциплинарные материалы» приглашает Вас подавать качественные, содержащие научную и практическую новизну статьи, а также рецензии, обзоры, отклики и другой содержательный контент, представляющий интерес в сфере междисциплинарных материалов.



Контактная информация

Уханьский технологический университет

430070, Китай, провинция Хубей, г. Ухань,
район Хуншань, 122 Луоши Роуд,
Тел: 86-27-87884448; Факс: 86-27-87879466
E-mail: sklwtut@whut.edu.cn
Контактные лица: Джао Сянг, Джоу Лихуа

R

Influence of Activation Methods on the Structural and Technological Characteristics of Nanomodified Cement Compositions

Natalia O. Kopanitsa¹ , Olga V. Demyanenko¹ , Anzhelika A. Kulikova^{1*} , Svetlana V. Samchenko² ,
Irina V. Kozlova² , Nadezhda A. Lukyanova² 

¹ Tomsk State University of Architecture and building, Tomsk, Russia

² National Research Moscow State Civil Engineering University, Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: lika.panda.19@gmail.com

ABSTRACT: Introduction. We studied the effect of nanosized silicon dioxide (SiO₂) on the structural and technological characteristics of nanomodified cement compositions introduced together with activated mixing water. **Materials and research methods.** Activation of mixing water was carried out by means of magnetic field and ultrasonic action. For investigation the capability to maintain their properties for a long time, the stability of silica suspensions in activated water was studied. For finding out the effect of activated silica suspensions on the structure and properties of composite materials based on cement, the physical and mechanical properties of the studied compositions were explored. X-ray and differential thermal analysis of the hardened activated nanomodified cement paste were also carried out. **Results and discussion.** The positive role of the suspension of silicon dioxide in activated water was associated with a decrease in the microheterogeneity of the hardened cement paste, ensuring the stability of its physical and mechanical characteristics. Based on the above mentioned observations, a mechanism was proposed for more efficient incorporation of nanosized silicon dioxide into cement hydration processes both due to chemisorption with Ca(OH)₂ in the hardening cement paste and due to the topological effect of nanoparticle localization in defects and ultramicrovoids of a crystallizing disperse system. **Conclusion.** The results show that suspensions of silica in activated water can maintain their properties for a long time. Graphical dependencies are shown, indicating the effectiveness of the use of activated silica suspensions in the production of cement composites. This quality makes it possible to obtain repair compounds with the required properties during construction work for various purposes.

KEYWORDS: cement compositions, nanomodifiers, magnetic treatment, ultrasonic treatment, mixing water.

ACKNOWLEDGMENTS: The study was financially supported by NRU MGSU within the framework of the 2022 competition for fundamental and applied research (R&D) by research teams of organizations that are members of the Industry Consortium "Construction and Architecture" (contract No. 12/K dated May 27, 2022) in order to implement the Program development of NRU MGSU for 2021–2030 as part of the implementation of the Strategic Academic Leadership Program "Priority 2030".

FOR CITATION: Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A., Samchenko S.V., Kozlova I.V., Lukyanova N.A. Influence of Activation Methods on the Structural and Technological Characteristics of Nanomodified Cement Compositions. *Nanotechnologies in Construction*. 2022; 14(6): 481–492. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492>. – EDN: PFYSQZ.

INTRODUCTION

Currently, much attention is paid to the development of nanotechnologies in various fields of science and technology. Promising nanodispersed materials include nanocomposites based on silicon compounds [1–3]. The effect of nanomodification on the structure, phase composition, and properties of materials is being actively studied [4–6, 24–28]. The introduction of nanotechnology

elements into the system is accompanied by intentional molecular engineering, neoformations, nanostructures, nanosystems and nanoobjects [7, 8].

Most frequently, nanosized silica particles are considered as growth stimulants in biotechnology for the development of the agro-industrial complex [9, 10].

For the construction industry, nanosized silicon compounds are also of interest [11–14]. For example, it was shown in [15] that the introduction of nano-SiO₂ and

nano- Al_2O_3 into cement at low relative humidity (60% relative humidity) and low air pressure (50 kPa, 60 kPa, 70 kPa) contributes to compaction of the microstructure, increasing the degree cement hydration and improved flexural and compressive strength, in contrast to samples that do not contain nanocomponents.

The purpose of this research is to establish the influence of activation methods on the structural and technological characteristics of nanomodified cement compositions by activating the mixing water under the influence of a magnetic field and ultrasonic action.

The analysis shows that the processes of hydration and structure formation of cement stone can be “activated” by affecting the mixing water. This leads to intensification of the processes of structure formation, modification of the structure and properties of composite materials. In [16, 17], changes in the structural, optical, kinetic, magnetic, and other physicochemical properties of the studied cement systems are noted. The external influences (chemical, physical) of the field on the components of a disperse system is considered both at the microlevel are considered: from the standpoint of the rearrangement of electron shells, and at the macrolevel, where structural macroscopic formations are modeled, as well as when using various kinds of nanoadditives at the level of formation of nanostructures in composite materials [18, 19]. Despite the promise of using activated water, it has not yet been widely used in construction technologies [20, 21]. The effect of magnetic activation of mixing water on the properties of composites with a mineral matrix and on the course of their structure formation processes is associated with a change in the properties of the treatment object itself, as well as with the intensity and degree of structure restructuring, as well as with a change in the degree of cement hydration in solid and liquid phases. In the technology of repeated magnetic activation of mixing water, regardless of its type, additional oxygen is introduced into the treatment object and a magnetic field is applied simultaneously, which stimulates the course of processes with a change in the energy saturation of water during treatment and its holding after activation. The treatment of a liquid by a rotating magnetic field enhances its effect on the molecules as a result of the orientational action, which reduces to their combination into complexes. In liquids with polar molecules, the orientational polarization is more pronounced. The electrostatic field is a special case of the electromagnetic field, therefore, the phenomena occurring in the liquid under the influence of this field will be similar, because the magnetic moments of the electrons interact with the external field. The paper presents comparative data on the assessment of the influence of different nano- SiO_2 content of the modes of cyclic magnetic activation of water and cement slurry on the strength characteristics of cement stone and the water demand of cement paste.

MATERIALS AND RESEARCH METHODS

Portland cement CEM I 42,5N from the Topkinsky cement plant GOST 31108-2020 was used as a binder.

The chemical and mineralogical compositions of Portland cement clinker are shown in Table 1.

Silicon dioxide obtained by the plasma-arc method was used as a modifying additive [22, 23]. To obtain a nanopowder, diatomite from the Kamyshlovskoe deposit of the Sverdlovsk region in Russia was used as a raw material. Characteristics of nano-modifier silicon dioxide (SiO_2) is given in Table 2, micrograph of nano- SiO_2 and size distribution curve of SiO_2 nanoparticles are shown in Figures 1 and 2, respectively.

As can be seen from Figure 1, SiO_2 nanoparticles with a polydisperse size distribution have a characteristic spherical shape and are presented in the form of agglomerates.

Based on the data of micrographs, the size distribution of nanoparticles (for at least 1000 particles) was estimated using the iTEM software (Olympus, Japan). The diagram presented in Figure 2 shows that the nanoparticles of the resulting powder have a size distribution in the range from 10 to 300 nm, but their largest number (82% vol.) is in the range up to 100 nm. The distribution peak falls on particles 11–20 nm in size (13% vol.) [24].

Characteristics of nanomodifiers based on SiO_2 used in the work (Ts – nanosized particles; T – finely dispersed particles) are presented in Table 3.

When conducting experimental studies for mixing cement, water was used that meets GOST 23732-2011. The silicon dioxide nanomodifier was introduced into the water before it was activated in an amount of 0,01–0,05% by weight of the cement.

Table 1
Portland cement clinker and its main components

Chemical analysis of Portland cement, %		Mineralogical composition of clinker (main components of the phase, %)	
CaO	61.9	C_3S	68.9
SiO_2	19.8		
Al_2O_3	4.6	C_2S	12.6
Fe_2O_3	3.0		
MgO	3.6	C_3A	6.0
SO_3	2.8	C_4AF	11.4
R_2O	0.9	CaO	1.1

Table 2

Main characteristics of the nanomodifier (SiO_2)

Indicator name	Indicator value
Appearance	Ultrafine powder, gray
Mass fraction of oxides, %, not less than	
SiO_2	95.0
Fe_2O_3	0.11
Al_2O_3	0.17
CaO	0.25
R_2O	1.9
MgO	1.0
P_2O_5	1.0
SO_3	0.6
Mass fraction of water, % no more than	3.0
Mass fraction of losses on ignition, % no more than	1.06
Specific surface, m^2/g	38
Average particle size, nm	40

To activate mixing water by means of a magnetic field, an installation was used, which is a rack with magnetic funnels successively attached to it (Figure 3).

Treatment of water mixing cement paste was carried out in a magnetic funnel in the field of a permanent magnet. One cycle of water treatment was considered

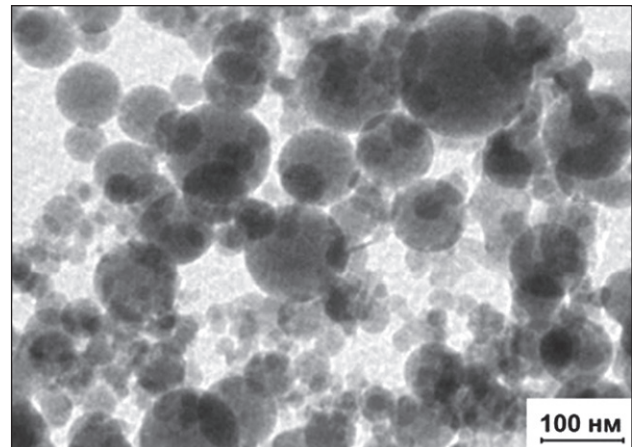


Fig. 1. Micrograph of SiO_2 nanopowder

Table 3

Characteristics of nanomodifiers

Characteristic	Specific surface, m^2/g	Average particle size, nm
Ts10	10	45.00
Ts38	38	37.12
Ts59	59	48.34
T84	82.9	43.71
T90	92	41.50
T110	111	24.50
T140	140	22.61

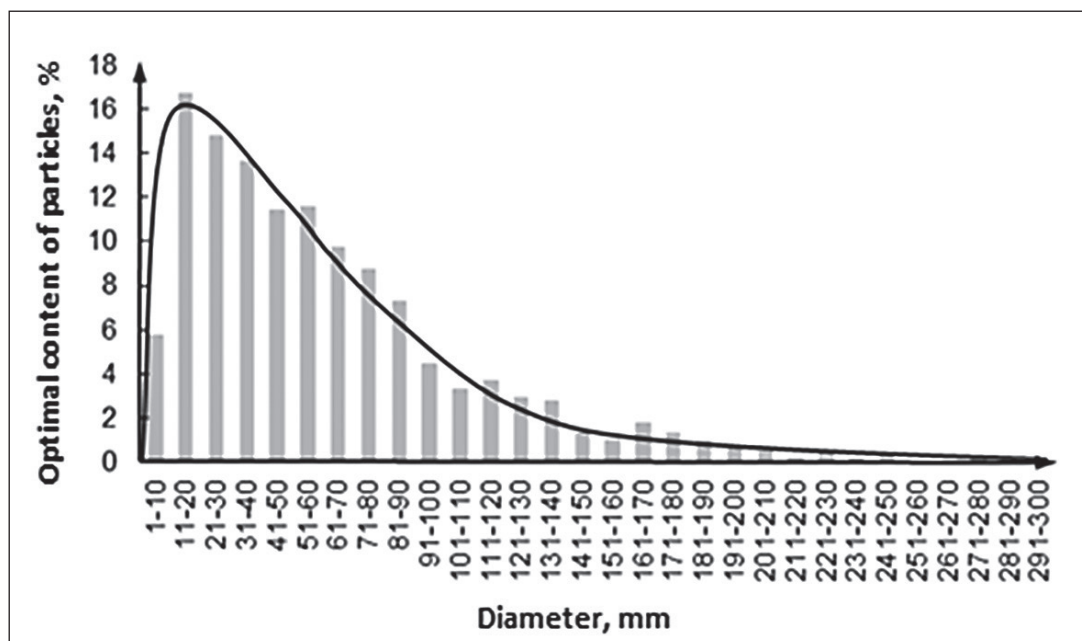


Fig. 2. Size distribution diagram of SiO_2 nanoparticles

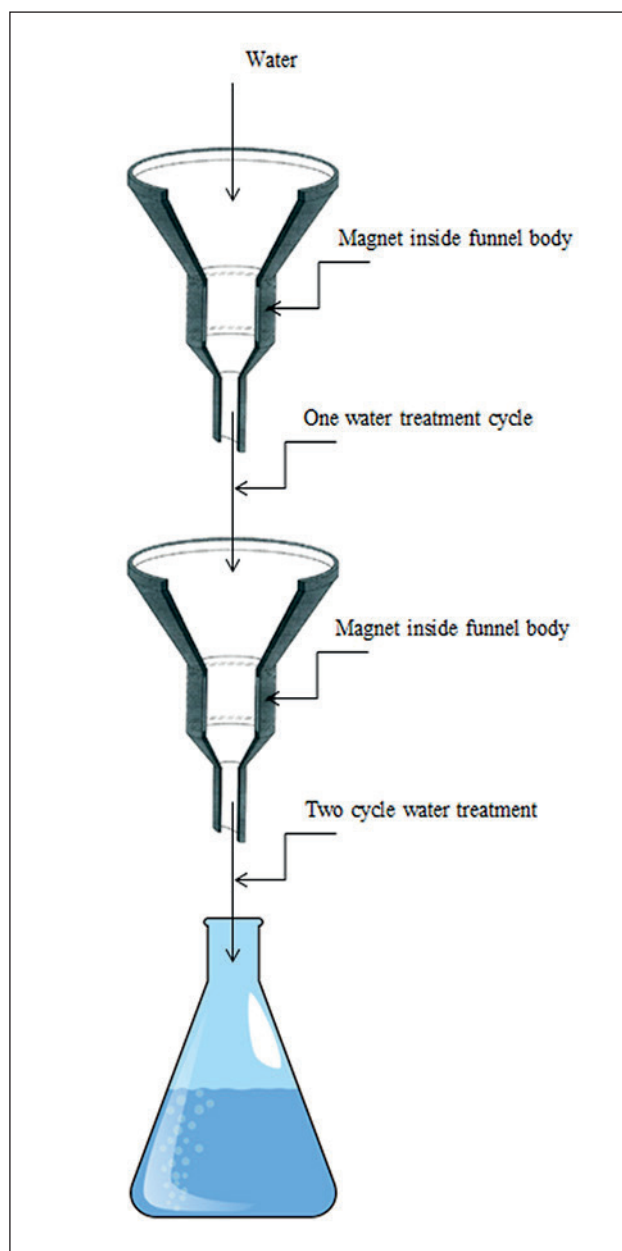


Fig. 3. Scheme of magnetic activation of mixing water

the passage of water through one funnel equipped with a magnetic field.

After reaching the required number of cycles of magnetic water treatment, the cement was mixed with mixing water and a nanomodifier until a cement paste of normal density was obtained.

Mixing water activation by ultrasonic treatment was carried out in an ultrasonic bath YAXUN YX-3560 (30W/50W). Specifications: power: 30/50 W; operating frequency: 42 kHz; timer: 1–30 minutes (auto-off). Mixing water was treated for 3 minutes at a power of 50 watts. The suspension of the silica nanomodifier prepared in this way was used to obtain a cement paste of normal density.

The studies were carried out on cube samples $20 \times 20 \times 20$ mm in size, made from cement paste of normal density, hardening under normal conditions ($T = 18\text{--}20^\circ\text{C}$, $W = 90\text{--}100\%$). The compressive strength of the samples was evaluated at 28 days of curing. For comparative analysis, modified compositions and control Portland cement were investigated. At least 5 samples were prepared for each composition. The strength value was determined as the arithmetic mean value of 5 samples, the coefficient of variation was not more than 5%.

The hydration products of the hardened cement paste were determined by X-ray phase analysis and derivatographic analysis.

X-ray phase analysis was performed on an XRD-6000 diffractometer (Shimadzu, Japan) using $\text{CuK}\alpha$ radiation. The analysis of the phase composition was carried out using the PCPDFWIN and PDF-4+ databases, as well as the POWDERCELL 2,5 full-profile analysis program.

The features of phase transformations in the cement system and the change in the mass of chemically bound water were determined by derivatographic analysis using an STA 449 F3 Jupiter device.

RESULTS AND DISCUSSION

Obtaining and stabilization of suspensions of silicon dioxide nanomodifier.

To establish the aggregative stability of the silicon dioxide (SiO_2) nanomodifier, the prepared solutions were poured into cylinders with a volume of $V = 100 \text{ cm}^3$ and the process of their sedimentation was observed. During the experiment, already 50–70 minutes after dispersion, particles with a content of 0,05% of the nanomodifier began to settle, after 90 and 180 minutes, respectively, 0,03% and 0,01% of the particles of the nanomodifier. Consequently, sedimentation proceeds most rapidly in mixing water containing 0,05% nanomodifier silicon dioxide (SiO_2), and mixing water containing 0,01 and 0,03% nanomodifier is the most aggregatively stable. The dependence of the deposition rate of the nanomodifier silicon dioxide (SiO_2) on their concentration is shown in Figure 4.

As can be seen from the presented data (Figure 4), the stability of systems at low concentrations of the nanomodifier (from 0,01 to 0,03%) is commensurate, and in systems with a concentration of these particles from 0,04 to 0,05%, where mixing water was used activated by magnetic fields are more stable. In systems treated with ultrasonic treatment, they begin to settle after 50 minutes, compared to 70 minutes fixed for systems activated by magnetic field.

Such stability of water-silicon dioxide (SiO_2) nanomodifier systems, activated by magnetic field, may be due to the increased effect on both water molecules and

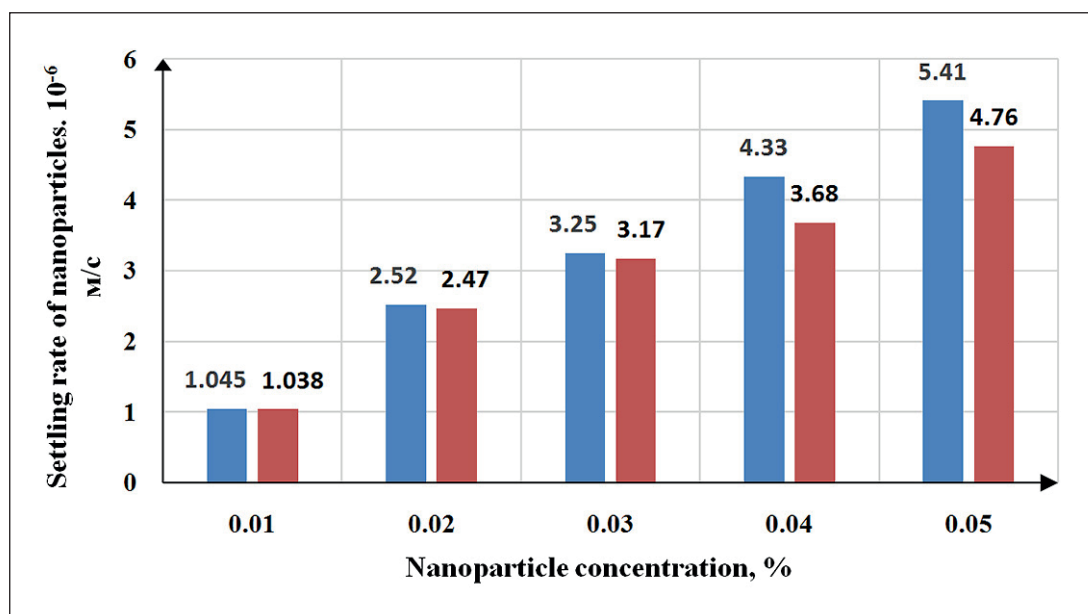


Fig. 4. Dependence of the particle settling rate on the concentration of silicon dioxide nanomodifier: 1 – Activated mixing water by magnetic field (MF); 2 – Activated mixing water by means of ultrasonic influence (USI)

SiO₂ nanoparticles as a result of orientational action, which reduces to their combination into aquacomplexes [SiO₂ · nH₂O].

Ultrasonic action on the system water – nanomodifier silicon dioxide (SiO₂) contributes to the dispersion of SiO₂ conglomerates, and water dipoles, surrounding individual particles with an active surface, also form aqua complexes that can act as a substrate for the growth and nucleation of crystal hydrates.

Thus, it can be concluded that the activation of systems water – nanomodifier silicon dioxide (SiO₂) both by magnetic field and by ultrasonic action are effective methods for obtaining activated mixing water containing nanosized particles.

Study of the effect of activated mixing water with silicon dioxide nanomodifier (SiO₂) on the properties of cement paste.

Experimental studies were carried out to assess the influence of structural characteristics of nano-SiO₂, methods for obtaining nanosized particles, a rational ratio in the “cement-nanoadditive” system, conditions for the uniform distribution of nanoparticles in the volume of cement paste and the stability of the obtained characteristics.

The studies were carried out on cube samples 20×20×20 mm in size, made from cement paste of normal density with different ratios of additives. The content of the nano-SiO₂ additive varied from 0,01 to 0,05% by weight of the cement. For research, silicon dioxide nanomodifiers with different values of specific surface from

10 to 140 m²/g were used. To determine the rational way to introduce additives, three options were investigated:

- Method 1 – the additive was pre-mixed with mixing water;
- Method 2 – the additive was mixed with cement until homogeneous, after which it was closed with water;
- Method 3 – the additive was mixed with mixing water, the suspension was subjected to ultrasonication, after which it was added and mixed with cement.

After molding, the samples hardened under normal conditions (T = 18–20°C, W = 90–100%). The compressive strength of the samples was evaluated at 28 days of curing. At least 5 samples were prepared for each composition. The strength value was determined as the arithmetic mean value of 5 samples, the coefficient of variation was not more than 5%. The results of the conducted studies are presented in table 4.

Analysis of the data presented in Table 4 shows that all types of nano-SiO₂ studied in the work provide an increase in the strength of the cement stone in 28 days of hardening from 2 to 38% compared to the control sample. The significance of the effect depends on the modifiable factors. An increase in the specific surface of nano-SiO₂ from 10 to 38 m²/g affects the increase in strength by 32% compared to the control sample, but a further increase in the specific surface does not lead to a significant increase in the strength of the cement stone, which is associated with an increase in the water demand of the binder, due to which further studies were carried out on nano-SiO₂ (Ts38). The analysis of the obtained results, depending on the method of introducing the additive, shows the

Table 4
Characteristics of Cement Stone with Nano-SiO₂

Sample number	Sample	Additive content, % by weight of cement	Water cement ratio	R ²⁸ , MPa		
				With mixing water (1 way)	Dry (2 way)	Ultrasonic processing (3 way)
1.	Control	0.00	0.270	68.1	68.1	72.2
2.	Cement+Ts-10	0.01	0.275	68.3	68.8	74.0
3.	Cement+Ts-10	0.02	0.275	74.1	75.3	76.0
4.	Cement+Ts-10	0.03	0.275	76.0	76.5	81.0
5.	Cement+Ts-10	0.04	0.280	77.0	76.8	82.1
6.	Cement+Ts-10	0.05	0.280	76.7	77.0	83.0
7.	Cement +Ts38	0.01	0.270	67.0	74.0	79.0
8.	Cement +Ts38	0.02	0.265	74.2	81.0	79.8
9.	Cement +Ts38	0.03	0.267	83.0	90.0	95.0
10.	Cement +Ts38	0.04	0.270	84.0	93.7	95.3
11.	Cement +Ts38	0.05	0.275	85.1	94.0	96.1
12.	Cement +Ts59	0.01	0.275	69.0	69.9	84.0
13.	Cement +Ts59	0.02	0.280	73.0	71.0	85.0
14.	Cement +Ts59	0.03	0.285	71.0	71.8	86.6
15.	Cement +Ts59	0.04	0.290	67.0	71.9	87.0
16.	Cement +Ts59	0.05	0.290	71.0	72.6	87.1
17.	Cement +T84	0.01	0.275	76.0	77.0	77.0
18.	Cement +T84	0.02	0.280	75.0	81.0	77.1
19.	Cement +T84	0.03	0.280	64.9	83.0	81.0
20.	Cement +T84	0.04	0.285	77.0	83.9	80.1
21.	Cement +T84	0.05	0.290	78.0	84.0	81.9
22.	Cement +T90	0.01	0.280	64.6	77.0	73.0
23.	Cement +T90	0.02	0.285	72.3	77.2	77.0
24.	Cement +T90	0.03	0.285	75.2	77.3	83.8
25.	Cement +T90	0.04	0.285	75.0	79.0	84.1
26.	Cement +T90	0.05	0.290	76.0	81.0	85.0
27.	Cement +T110	0.01	0.265	66.0	68.0	82.0
28.	Cement +T110	0.02	0.265	70.0	72.0	83.0
29.	Cement +T110	0.03	0.265	68.0	73.0	86.0
30.	Cement +T110	0.04	0.275	65.0	69.0	86.6
31.	Cement +T110	0.05	0.275	64.9	67.0	86.8
32.	Cement +T140	0.01	0.270	68.0	71.0	84.0
33.	Cement +T140	0.02	0.270	69.0	73.0	85.4
34.	Cement +T140	0.03	0.270	69.9	73.3	88.0
35.	Cement +T140	0.04	0.280	71.1	74.5	89.0
36.	Cement +T140	0.05	0.285	73.0	74.9	89.1
37.	Cement +SiO _{2pl}	0.01	0.270	64.0	69.0	71.0
38.	Cement +SiO _{2pl}	0.02	0.270	67.0	64.0	69.0
39.	Cement +SiO _{2pl}	0.03	0.270	82.0	87.0	90.0
40.	Cement +SiO _{2pl}	0.04	0.270	85.0	88.0	93.5
41.	Cement +SiO _{2pl}	0.05	0.280	86.0	89.0	94.1

greatest efficiency when mixing the additive with cement (increase in the strength of the modified cement stone is 38%), as well as with ultrasonic treatment of an aqueous suspension – up to 41% compared with control samples. With the first method of adding the additive, it was noted that nano-SiO₂ particles agglomerate, which prevents their uniform distribution throughout the volume of the mixture and does not give a significant effect of increasing strength. It should also be noted that ultrasonic exposure to an aqueous suspension with nanosized silicon dioxide does not significantly increase the strength of the cement stone, but the technology for producing mixtures becomes more complicated.

The optimal content of nano-SiO₂ additive in cement compositions is 0,03% by weight of cement [22, 24]. From the results presented in Table 4, it can be seen that the increase in the strength of cement stone in 28 days of hardening is 28% for composition 4 (additive content 0,03%), 29,2% for composition 5 (additive content 0,04%) and 30,7% for composition 6 (additive content 0,05%).

Features of phase transformations in the cement system and the change in the mass of chemically bound water, in the temperature range from 20 to 1000°C, were determined by derivatographic analysis (DTA). Figures 5–6 show comparative derivatograms of the control and modified samples of cement stone with TG and DSC curves.

On the derivatogram (Figure 5) of the control sample of cement stone, by the 28th day of hardening, the first peak of the endoeffect is identified at 109°C with a weight

loss of 8,63% due to the removal of free, and then, weakly bound water, the peak area is 366 J/g; the peak of the endo effect at a temperature of 100–120°C corresponds to the dehydration of C₂SH₂ C₂S₃H₂; endoeffect (peak 460°C) with a weight loss of 2,59% refers to the dehydration of CaOH₂, calcium hydrosilicates of the C₂SH(B), C₂SH₂ type peak area 76,59 J/g; the endoeffect (peak 696°C) with a weight loss of 3,29% is associated with the dehydration of highly basic calcium hydrosilicates: tobermorite-like phases, C₂SH(C), C₂SH₂ and CaCO₃ decarbonization.

In the modified cement stone sample, the derivatogram (Figure 6) shows a shift of endoeffects towards higher temperatures; the first peak of the endoeffect, at 115°C, can presumably be explained by the transition of weakly bound water into chemically bound water. An increase in the peak area to 380.6 J/g, compared with the control sample, indicates the formation of a larger amount of nanostructured hydrated compounds. Endoeffects in the range of 440–490°C with a mass loss of 3.16% are responsible for the removal of water associated with partial surface hydration of the original mineral, and endoeffects at a temperature of 700–800°C with a mass loss of 3.91% are associated with complete dehydration calcium hydrosilicate type CSH(I). An increase in the intensity and area of the peaks indicates an increase in the number of hydrate neoplasms.

Comparative X-ray phase analysis of the hydration products of the control cement and cement with Ts38

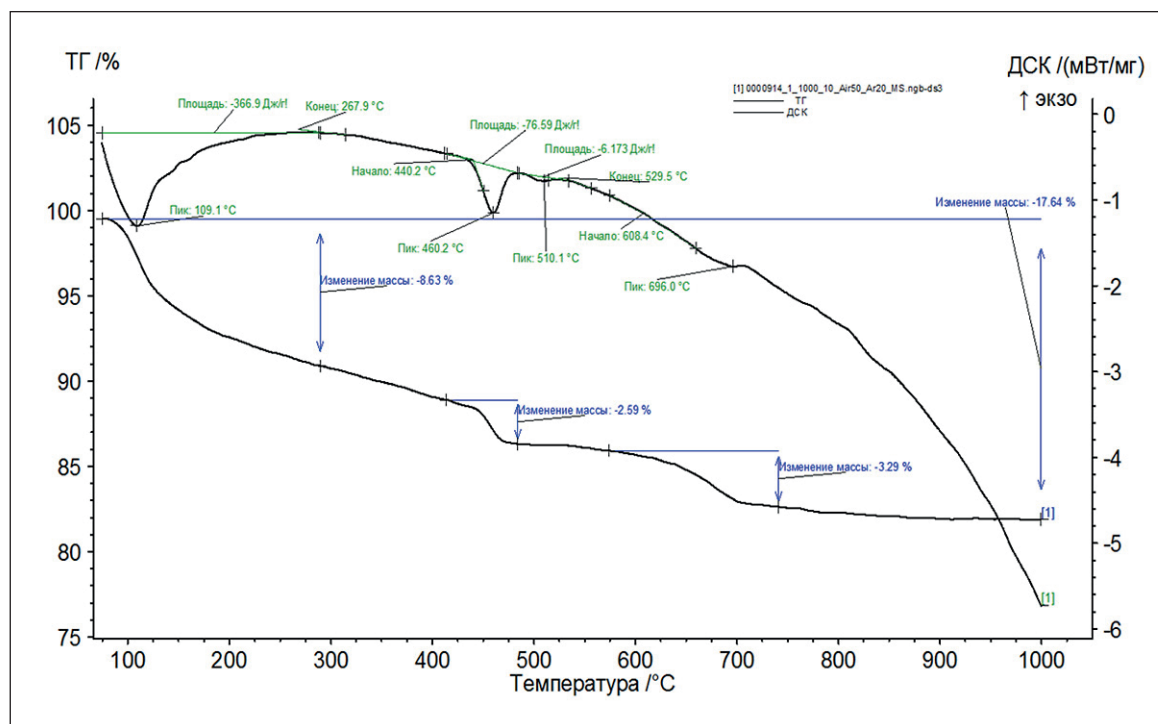


Fig. 5. Derivatogram of the control sample of cement stone in 28 days of hardening

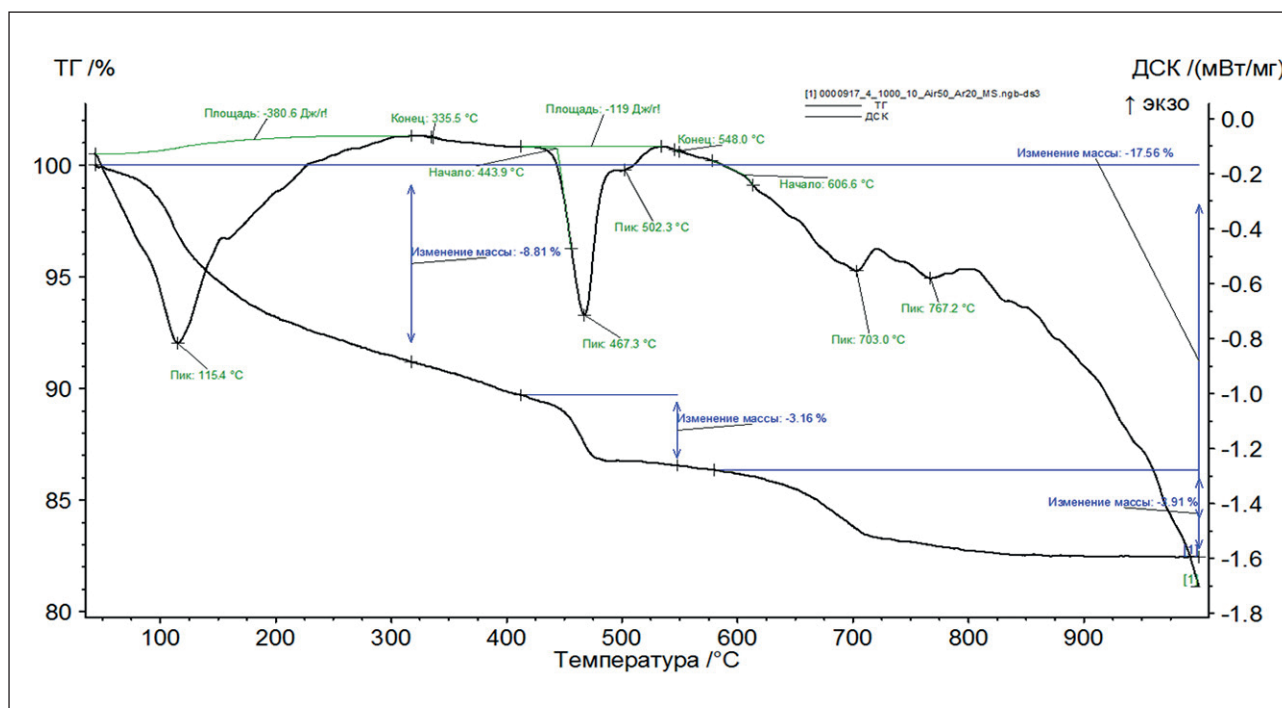


Fig. 6. Derivatogram of a sample of cement stone with the addition of nano-SiO₂ in 28 days of hardening

(Figure 7, 8) confirms the formation of new crystalline phases in the modified cement stone. According to the data of X-ray phase analysis, the introduction of nano-SiO₂ additive activates the binding of calcium hydroxide, contributing to an increase in the content of low-basic calcium hydrosilicates C-S-H ($d/n = 4.94; 2.92; 2.18; 2.06; 1.98; 1.82 \cdot 10^{-10}$ m), which leads to an increase in the strength of the cement stone. A significant decrease in the proportion of free calcium

hydroxide is confirmed on the diffraction patterns by an increased background in the region of small angles and a decrease in the intensity of the peaks of the Ca(OH)₂ crystalline phases ($d/n = 4.9; 2.63; 1.79; 1.48 \cdot 10^{-10}$ m), which is associated with hydration reactions of cement clinker minerals.

To assess the effect of cyclic magnetic activation of mixing water and cement paste with the addition of a nanomodifier, cube samples of 20×20×20 mm in size

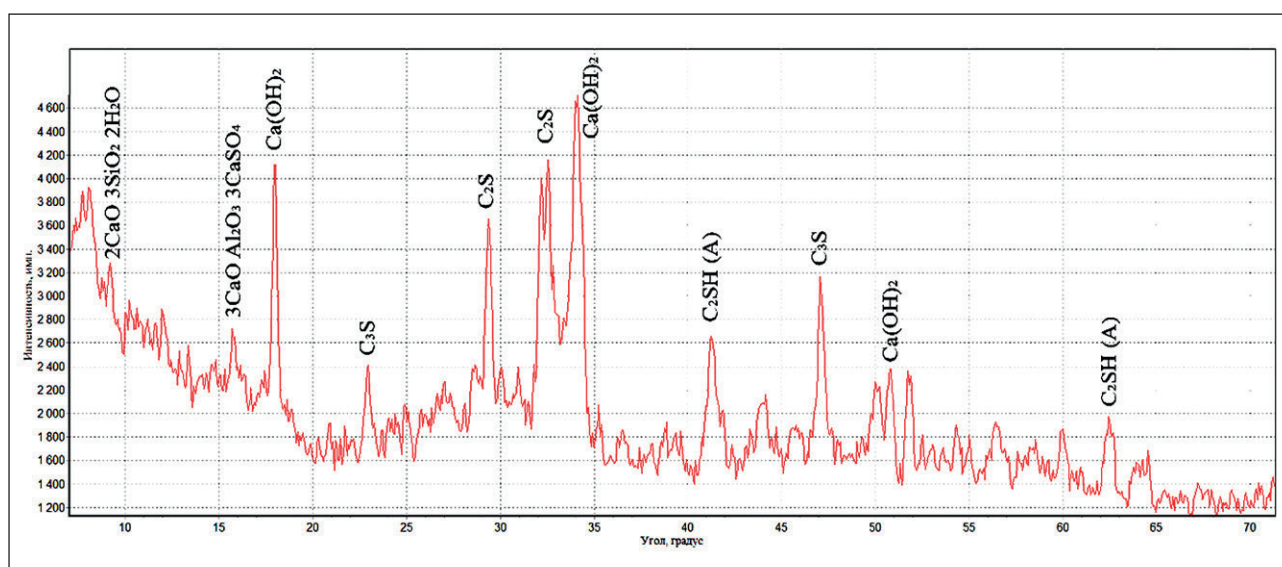


Fig. 7. Diffractogram of the control cement stone in 28 days of hardening

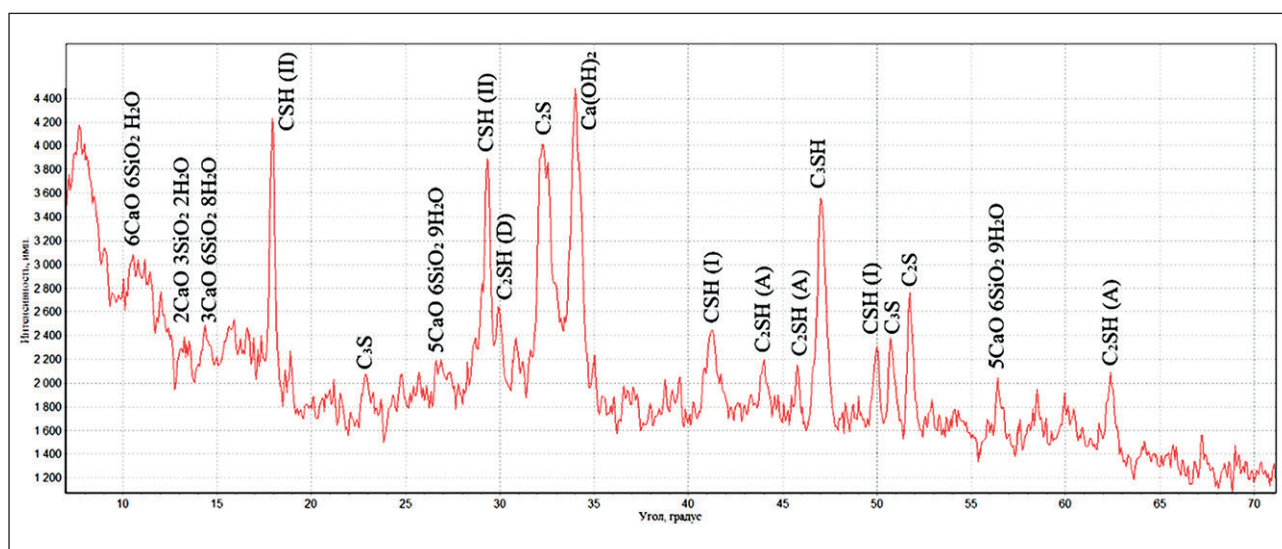


Fig. 8. Diffraction pattern of cement stone on the 28th day of hardening: cement + nano-SiO₂

were prepared. The number of cycles of magnetic treatment of mixing water was 5, 10, 15, 20, 25.

Data on the effect of cyclic magnetic treatment of water for mixing cement paste with the addition of a nano-modifier on the strength of cement stone are presented in Table 5.

Analysis of the data presented in Table 5 shows that with 10 cycles of water treatment for mixing cement paste, it leads to a change in the main physical and mechanical characteristics of the resulting composites. The strength of the nanomodified cement stone is increased by 38% (composition 3) compared to the control composition, without activation. At the same time, for each composition, the coefficient of variation was calculated, which for composition 3 is 4.75%, which proves the effectiveness of the developed method for activating mixing water on the uniform distribution of nanoparticles in the volume

of cement paste. The water demand of cement stone is reduced from 0.27 to 0.255.

Features of phase transformations in the cement system and the change in the mass of chemically bound water, in the temperature range from 20 to 1000°C, were determined by derivatographic analysis (DTA). Figure 9 shows the derivatogram of a nanomodified cement stone sample with activated mixing water.

On the derivatogram (Figure 9) of the modified cement stone, by the 28th day of hardening, the first peak of the endoeffect at 104°C is identified and is associated with the removal of water adsorbed by finely dispersed neoplasms; endoeffect (peak 460°C) with a weight loss of 1.32% and peak (508.1°C) refers to the dehydration of CaOH₂, calcium hydrosilicates of the C₂SH(B) type, C₂SH₂ peak area 26 J/g; the endoeffect (peak 717°C) is associated with the dehydration of highly basic cal-

Table 5

Characteristics of nano-SiO₂ cement stone with magnetic treatment

Sample number	Sample	Additive content, % by weight of cement	Number of processing cycles	Water cement ratio	R ²⁸ , MPa	The coefficient of variation, %
K	C+W	0	0	0.27	68.1	6.25
1	(C+nano-SiO ₂)+W	0.03	0	0.27	87.0	6.9
2	(C+nano-SiO ₂)+W	0.03	5	0.267	89.1	6.1
3	(C+nano-SiO ₂)+W	0.03	10	0.255	94.2	4.75
4	(C+nano-SiO ₂)+W	0.03	15	0.26	91.4	5.1
5	(C+nano-SiO ₂)+W	0.03	20	0.265	93.6	5.36
6	(C+nano-SiO ₂)+W	0.03	25	0.26	93.7	4.99

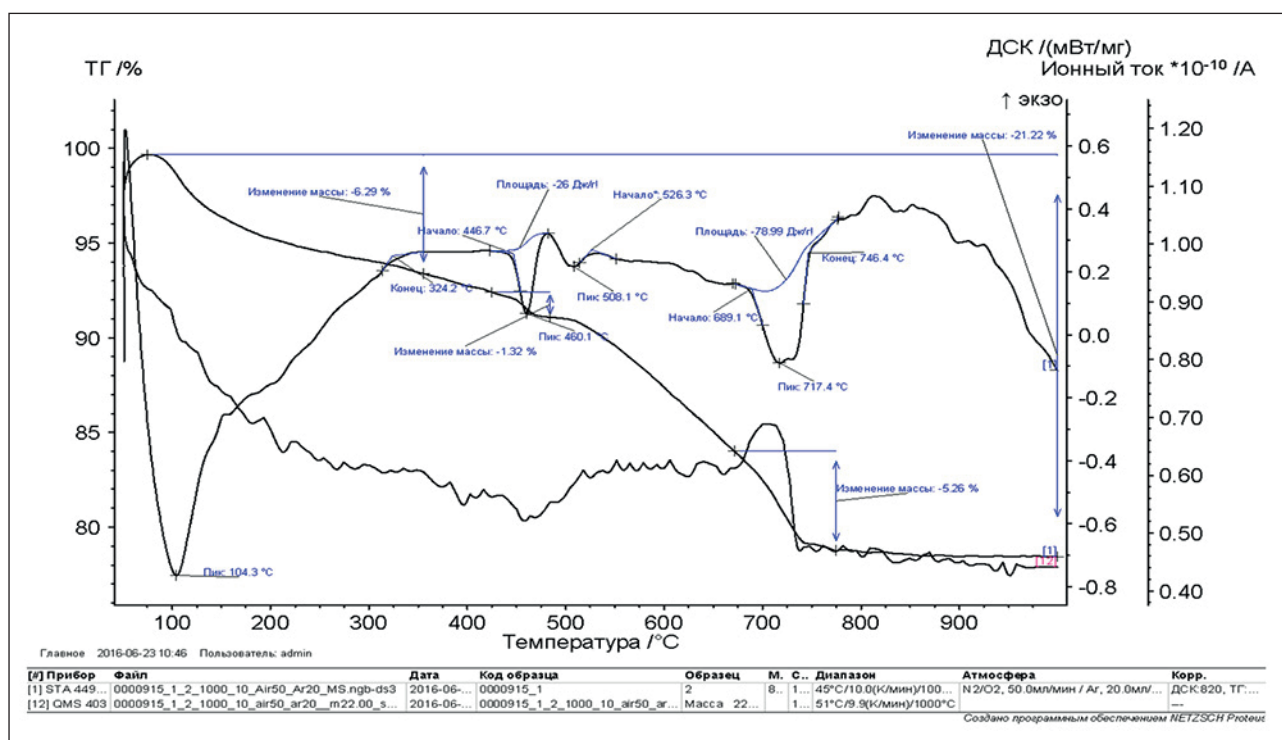


Fig. 9. Derivatogram of a sample of cement stone with the addition of nano-SiO₂ with activated mixing water

cium hydrosilicates: tobermorite-like phases, C₂SH(C), C₂SH₂.

CONCLUSION

The obtained results of experimental studies on the role of magnetic treatment of mixing water together with the use of nano-SiO₂ in composite materials based on Portland cement prove the effective possibility of con-

trolling the structural state and phase composition of the hardening cement stone with a significant increase in its strength. The magnetic activation of mixing water together with the additive improves the quality of the cement stone, ensuring the stability of the obtained characteristics. The established patterns of changes in the physical and mechanical parameters of the studied compositions indicate the effectiveness of the use of water activated by a magnetic field in the production of building materials.

REFERENCES

1. Pustovgar A.P., Vedenin A.D. Teploizolyacionnye nanokompozity na osnove aerogelya kremnezema. *Nauchno-tekhnicheskij vestnik Povolzh'ya*. 2013; 1: 252-254. (In Russ)
2. Skoczylas K., Rucinska T. The effects of low curing temperature on the properties of cement mortars containing nanosilica. *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*. 2019; 11 (5): 536-544.
3. Kim L.V., Potapov V.V., Kashutin A.N., Gorbach V.A., Shalaev K.S., Gorev D.S. Increasing of concrete strength using nanosilica extracted from the hydrothermal solutions. Proceedings of the Twenty-third (2013). *International Offshore and Polar Engineering Conference*. Anchorage, Alaska, USA, June 30-July 5, ISOPE. 2013: 148-152.
4. Zhang A., Yang W., Ge Y., Wang Y., Liu P. Effect of nanomaterials on the mechanical properties and microstructure of cement mortar under low air pressure curing. *Construction and Building Materials*. 2020; 249: 118787. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118787>.
5. Sorvacheva YU.A. Vliyaniye nano-kremnezema na kinetiku protekaniya shchelochnoj korrozii betona. *Izvestiya Peterburgskogo universiteta putej soobshcheniya*. 2014; 2 (39): 118-123. (In Russ)
6. Feng H., Zhao X., Chen G., Miao C., Zhao X., Gao D., Sun G. The effect of nano-particles and water glass on the water stability of magnesium phosphate cement-based mortar. *Materials*. 2019; 12(22): 3755. <https://doi.org/10.3390/ma12223755>.

7. Shabanova T.A., Prihod'ko N.G., Auelhankyzy M. and Mansurov Z.A. Fullerity i "strukturny rosta" nanoob"ektov. *Inzhenerno-fizicheskij zhurnal*. 2016; 89(4): 1034–1040.
8. Kwan A.K.H., Li L.G. Combined effect of water film thickness and paste film thickness on rheology of mortar. *Materials and Structures*. 2012; 45 (1): 1359–1374.
9. Zelenkov V.N., Potapov V.V. Gidrotermal'nyj nanokremnezem v sel'skohozyajstvennom rastenievodstve i biotekhnologii. *Nanoindustriya*. 2020; 13. (1 (94)): 22–33. (In Russ)
10. Bekuzarova S.A., Datieva I.A., Dzampaeva M.V. Gidrotermal'nyj nanokremnezem kak stimulyator rosta i razvitiya rastenij odnoletnih vidov klevra i amaranta. *Nauchnaya zhizn'*. 2021; 16 (2 (114)): 162–171. (In Russ)
11. Gorev D.S., Potapov V.V., Goreva T.S. Nanokremnezem na osnove gidrotermal'nyh rastvorov: harakteristiki, rezul'taty povysheniya prochnosti melkozernistogo betona. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*. 2018; 8: 54–58. (In Russ)
12. Maagi M.T., Lupyana S.D., Gu J. Effect of Nano-SiO₂, Nano-TiO₂ and Nano-Al₂O₃ Addition on Fluid Loss in Oil-Well Cement Slurry. *International Journal of Concrete Structures and Materials*. 2019; 13(1); 62. <https://doi.org/10.1186/s40069-019-0371-y>.
13. Potapov V., Kashutin A., Serdan A., SHalaev K., Gorev D. Nanokremnezem: povyshenie prochnosti betonov. *Nanoindustriya*. 2013; 3 (41): 40–49. (In Russ)
14. Potapov V.V., Tumanov A.V., Gorbach V.A., Kashutin A.N., SHalaev K.S. Poluchenie kompleksnoj dobavki na osnove nanodispersnogo dioksida kremniya dlya povysheniya prochnosti betona. *Himicheskaya tekhnologiya*. 2013; 14 (7): 394–401. (In Russ)
15. Zhang A., Yang W., Ge Y., Wang Y., Liu P. Effect of nanomaterials on the mechanical properties and micro-structure of cement mortar under low air pressure curing. *Construction and Building Materials*. 249 (2020) 118787. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118787>.
16. Stark J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. *Cement and Concrete Research*. 2011; 41: 666–678.
17. Thomas J. J. A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *Journal of American Ceramic Societies*. 2007; 90(10): 3282–3288.
18. Juilland P., Galussi E., Flatt R., Scrivener K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement and Concrete Research*. 2010; 40: 831–844.
19. Sobolev K., Flores I., Hermosillo R. Nanomaterials and Nanotechnology for Highperformance cement composites. *Proceedings of ACI Session on, 132 Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives*. Denver. 2006; 91–118. (In Russ)
20. Erofeev V.T., Mitina E.A. [i dr.] Kompozicionnye stroitel'nye materialy na aktivirovannoj vode zatvoreniya. *Stroitel'nye materialy*. 2007; 11: 56–57. (In Russ)
21. V. N. Safronov, G. G. Petrov, S. A. Kugaevskaya [i dr.] Svoystva tverdeyushchih kompozicij na omagnichennoj vode. *Vestnik TGASU*. 2005; 1: 134–142. (In Russ)
22. Kosmachev P.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K. Issledovanie struktury i svoystv nanoporoshka SiO₂ poluchennogo plazmennym metodom iz prirodnyh syr'evykh materialov. *Izv. vuzov. Fizika*. 2017; 60 (2): 46–50. (In Russ)
23. Il'ves V.G., Zuev M.G., Sokovin S.YU., Murzakaev A.M. Svoystva amorfno nanoporoshka dioksida kremniya, poluchennogo impul'snym elektronnyim ispareniem. *Fizika tverdogo tela*. 2015; 57(12): 2439–2445 (In Russ)
24. Kosmachev P.V., Dem'yanenko O. V., Vlasov V.A., Kopanica N.O., Skripnikova N.K. Kompozicionnye materialy na osnove cementa s nanodispersnym dioksidom kremniya. *Vestnik TGASU*. 2017; 4: 139–146. (In Russ)
25. Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A. (2022) *Effective Polyfunctional Additive for Composite Materials Based on Cement*. In: Klyuev S.V. (eds) *Digital Technologies in Construction Engineering*. Lecture Notes in Civil Engineering, vol 173. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_17.
26. Kulikova A.A. Kompleksnye modificiruyushchie dobavki dlya stroitel'nyh smesey na cementnoj osnove. A.A. Kulikova, O.V. Dem'yanenko, E.A. Sorokina, N.O. Kopanica. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2019; 21 (6): 140–148. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2019-21-6-140-148> (In Russ)
27. Dem'yanenko O.V. Ocenka vliyaniya kompleksnoj polifunkcional'noj dobavki na ekspluatacionnye harakteristiki cementnogo kamnya i betona. O. V. Dem'yanenko, A.A. Kulikova, N.O. Kopanica. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2020; 22 (5): 139–152. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2020-22-5-139-152> (In Russ)
28. Dem'yanenko O.V. Vliyanie kompleksnykh modificiruyushchih dobavok na ekspluatacionnye svoystva tyazhelogo betona. O. V. Dem'yanenko, A.A. Kulikova, N.O. Kopanica, A.G. Petrov. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo. Novosibirsk*. 2021; 5: 23–32. <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2021-749-5-23-32> (In Russ)

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Natal'ya O. Kopanitsa – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Tomsk State University of Architecture and Building, Faculty of Civil Engineering, Department of Building Materials and Technologies, Tomsk, Russia, kopanitsa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0991-8550>

Olga V. Dem'yanenko – Senior Lecturer, Tomsk State University of Architecture and Building, Faculty of Civil Engineering, Department of Building Materials and Technologies, Tomsk, Russia, demyanenko.olga.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0391-808X>

Anzhelika A. Kulikova – Post-graduate Student, Tomsk State University of Architecture and Building, Faculty of Civil Engineering, Department of Building Materials and Technologies, Tomsk, Russia, lika.panda.19@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6723-0084>

Svetlana V. Samchenko – Dr. Sci. (Eng.), Prof., National Research Moscow State Civil Engineering University, Institute of Industrial and Civil Engineering, Department of Building Materials, Moscow, Russia, samchenko@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3523-593X>

Irina V. Kozlova – Cand. Sci. (Eng.), associate professor, National Research Moscow State Civil Engineering University, Institute of Industrial and Civil Engineering, Department of Building Materials, Moscow, Russia, iv.kozlova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8269-5624>

Nadezhda A. Lukyanova – Cand. Sci. (Eng.), associate professor, National Research Moscow State Civil Engineering University, Institute of Industrial and Civil Engineering, Department of Building Materials, Moscow, Russia, galcevanadezda@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2014-6739>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Natal'ya O. Kopanitsa – scientific leadership; setting goals and objectives of the study; development of research methodology; analysis of research results.

Olga V. Dem'yanenko – literature review; conducting the experimental part of the study; processing results; writing original text.

Anzhelika A. Kulikova – conducting the experimental part of the study; processing results; graphical and tabular presentation of the results.

Svetlana V. Samchenko – setting goals and objectives of the study; development of research methodology; analysis of research results; formation of final conclusions.

Irina V. Kozlova – conducting the experimental part of the study; processing and interpretation of research results.

Nadezhda A. Lukyanova – literature review; processing and interpretation of research results; text revision.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 06.10.2022; approved after reviewing 07.11.2022; accepted for publication 10.11.2022.

Научная статья

УДК 691.542

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492>

CC BY 4.0

Влияние способов активации на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементных композиций

Наталья Олеговна Копаница¹ , Ольга Викторовна Демьяненко¹ , Анжелика Андреевна Куликова^{1*} ,
Светлана Васильевна Самченко² , Ирина Васильевна Козлова² , Надежда Алексеевна Лукьянова² 

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

² Национальный исследовательский университет Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: lika.panda.19@gmail.com

АННОТАЦИЯ: Введение. В работе изучалось влияние наноразмерного диоксида кремния (SiO_2) на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементных композиций введенного совместно с активированной водой затворения. **Материалы и методы исследования.** Активация воды затворения осуществлялась посредством воздействия магнитного поля и ультразвукового воздействия. Для изучения способности сохранять свои свойства длительное время была изучена устойчивость суспензий диоксида кремния в активированной воде. Чтобы выяснить влияние активированной суспензии диоксида кремния на структуру и свойства композиционных материалов на основе цемента, были изучены физико-механические показатели исследуемых композиций. Также были проведены рентгеновский и дифференциально-термический анализ затвердевшего активированного наномодифицированного цементного теста. **Результаты и обсуждение.** Положительная роль суспензии диоксида кремния в активированной воде была связана со снижением микронеоднородности затвердевшего цементного теста, обеспечением стабильности его физико-механических характеристик. На основании этих наблюдений был предложен механизм более эффективного включения наноразмерного диоксида кремния в процессы гидратации цемента, как за счет хемосорбции с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в твердеющей цементной пасте, так и за счет топологического эффекта локализации наночастиц в дефектах и ультрамикроразрывах кристаллизующейся дисперсной системы. **Заключение.** Результаты показывают, что суспензии диоксида кремния в активированной воде способны сохранять свои свойства длительное время. Показаны графические зависимости, свидетельствующие об эффективности использования активированной суспензии диоксида кремния в производстве цементных композитов. Это качество позволяет получать ремонтные составы с требуемыми свойствами при проведении строительных работ разного назначения.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементные композиции, наномодификаторы, магнитная обработка, ультразвуковое воздействие, вода затворения.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2022 года на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций – членов Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» (договор № 12/К от 27.05.2022) в целях исполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 годы в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А., Самченко С.В., Козлова И.В., Лукьянова Н.А. Влияние способов активации на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементных композиций // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 481–492. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-481-492>. – EDN: PFYSQZ.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время уделяется много внимания развитию нанотехнологий в различных сферах науки и техники. К перспективным нанодисперс-

ным материалам относят нанокompозиты на основе соединений кремния [1–3].

Активно изучается влияние наномодификации на структуру, фазовый состав и свойства материалов [4–6, 24–28]. Внедрение в систему элементов нано-

© Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А., Самченко С.В., Козлова И.В., Лукьянова Н.А., 2022

технологии сопровождается целенаправленной инженерией молекул, новообразований, наноструктур, наносистем и нанообъектов [7, 8].

Наиболее часто наноразмерные частицы кремнезема рассматриваются в качестве стимуляторов роста в биотехнологиях для развития агропромышленного комплекса [9, 10].

Для строительной отрасли наноразмерные соединения кремния также представляют интерес [11–14]. Например, в работе [15] показано, что введение nanoSiO_2 и $\text{nanoAl}_2\text{O}_3$ в цемент при низкой относительной влажности (60% относительной влажности) и низком давлении воздуха (50 кПа, 60 кПа, 70 кПа) способствует уплотнению микроstructures, увеличению степени гидратации цемента и улучшению прочности на изгиб и сжатие в отличие от образцов, не содержащих в своем составе нанокomпонентов.

Целью данной работы является установление влияния способов активации на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементных композиций посредством активации воды затворения воздействием магнитного поля и ультразвуковым воздействием.

Анализ показывает, что процессы гидратации и структурообразования цементного камня можно «активировать» путем воздействия на воду затворения. Это приводит к интенсификации процессов структурообразования, модифицированию структуры и свойств композиционных материалов. В [16, 17] отмечаются изменения структурных, оптических, кинетических, магнитных и других физико-химических свойств исследуемых цементных систем. Рассматривается влияние внешних воздействий (химическое, физическое) поля на компоненты дисперсной системы как на микроуровне — с позиций перестройки электронных оболочек, так и на макроуровне, где моделируются структурные макроскопические образования, а также при использовании различного рода нанодобавок на уровне формирования наноструктур в композиционных материалах [18, 19]. Несмотря на перспективность использования активированной воды, широкого применения в строительных технологиях она до настоящего времени не находит [20, 21]. Влияние магнитной активации воды затворения на свойства композитов с минеральной матрицей и на течение процессов их структурообразования связано как с изменением свойств самого объекта обработки, так и с интенсивностью и степенью перестройки структуры, а также с изменением степени гидратации цемента по твердой и жидкой фазам. В технологии повторной магнитной активации воды затворения, независимо от ее типа, одновременно происходит внесение в объект обработки дополнительного кислорода и воздействие магнитного поля, что стимулирует течение процессов с изменением

энергонасыщенности воды в процессе обработки и выдержки ее после активации. Обработка жидкости вращающимся магнитным полем усиливает свое воздействие на молекулы в результате ориентационного действия, сводящееся к их соединению в комплексы. В жидкостях с полярными молекулами ориентационная поляризация выражается сильнее. Электростатическое поле является частным случаем электромагнитного поля, поэтому и явления, происходящие в жидкости под влиянием этого поля, будут аналогичными, т.к. магнитные моменты электронов взаимодействуют с внешним полем. В работе представлены сравнительные данные по оценке влияния различного содержания nano-SiO_2 режимов цикловой магнитной активации воды и цементной суспензии на прочностные характеристики ЦК и водопотребность цементного теста.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве вяжущих материалов использовался портландцемент ЦЕМ I 42,5Н Топкинского цементного завода ГОСТ 31108-2020.

Химический и минералогический составы клинкера портландцемента приведены в табл. 1.

В качестве модифицирующей добавки использовался диоксид кремния, полученный плазменно-дуговым методом [22, 23]. Для получения нанопорошка в качестве сырья использовался диатомит Камышловского месторождения Свердловской области в России. Характеристика наномодификатора диоксида кремния (SiO_2) приведена в табл. 2, микрофотография nano-SiO_2 и кривая распределения наночастиц SiO_2 по размерам представлены на рис. 1 и 2, соответственно.

Как видно из рис. 1, наночастицы SiO_2 полидисперсного распределения по размерам имеют харак-

Таблица 1
Портландцементный клинкер и его основные составляющие

Химический анализ портландцемента, %		Минералогический состав клинкера (основные составляющие фазы, %)	
CaO	61,9	C ₃ S	68,9
SiO ₂	19,8		
Al ₂ O ₃	4,6	C ₂ S	12,6
Fe ₂ O ₃	3,0		
MgO	3,6	C ₃ A	6,0
SO ₃	2,8	C ₄ AF	11,4
R ₂ O	0,9	CaO	1,1

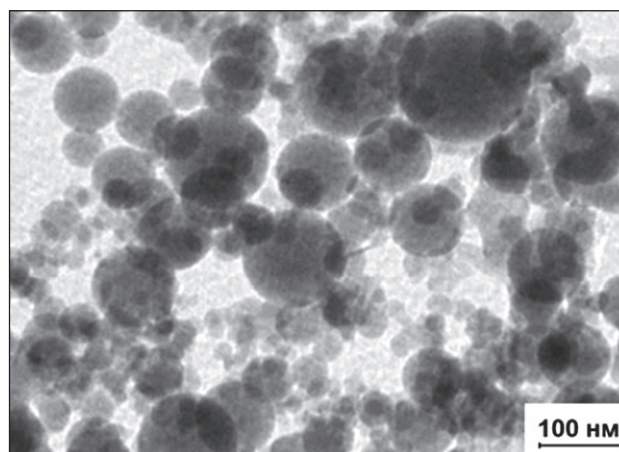
Таблица 2

Основные характеристики наномодификатора (SiO_2)

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Ультрадисперсный порошок, цвет серый
Массовая доля оксидов, %, не менее	
SiO_2	95,0
Fe_2O_3	0,11
Al_2O_3	0,17
CaO	0,25
R_2O	1,9
MgO	1,0
P_2O_5	1,0
SO_3	0,6
Массовая доля воды, % не более	3,0
Массовая доля потерь при прокаливании (п.п.п.), % не более	1,06
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	38
Средний размер частиц, нм	40

терную сферическую форму и представлены в виде агломератов.

На основании данных микрофотографий, распределение наночастиц по размерам (не менее чем для 1000 частиц) оценивалось с использованием программного обеспечения iTEM (Olympus, Japan).

Рис. 1. Микрофотография нанопорошка SiO_2

Представленная на рисунке 2 диаграмма показывает, что наночастицы полученного порошка имеют распределение по размерам в диапазоне от 10 до 300 нм, но наибольшее их количество (82% об.) находится в интервале до 100 нм. Пик распределения приходится на частицы размерами 11–20 нм (13% об.) [24].

Характеристики используемых в работе наномодификаторов на основе SiO_2 (Ts – наноразмерные частицы; Т – тонкодисперсные частицы) представлены в табл. 3.

При проведении экспериментальных исследований для затворения цемента использовалась вода, удовлетворяющая ГОСТ 23732-2011. Наномодификатор диоксида кремния вводился в воду перед тем, как она подвергалась активации в количестве 0,01–0,05 % от массы цемента.

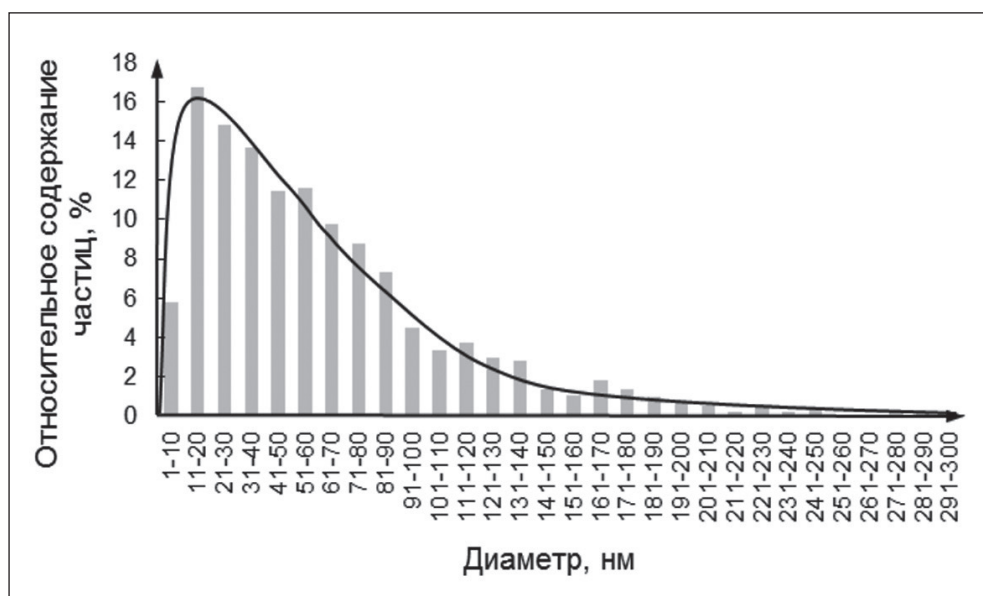
Рис. 2. Диаграмма распределения наночастиц SiO_2 по размерам

Таблица 3

Характеристики наномодификаторов

Характеристика	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц, нм
Ts10	10	45,00
Ts38	38	37,12
Ts59	59	48,34
T84	82,9	43,71
T90	92	41,50
T110	111	24,50
T140	140	22,61

Для активации воды затворения посредством воздействия магнитного поля использовалась установка, представляющая собой стойку с последовательно прилепленными к ней магнитными воронками (рис. 3).

Обработка воды затворения цементного теста осуществлялась в магнитной воронке в поле постоянного магнита. Одним циклом обработки воды считали прохождение воды через одну воронку, оснащенную магнитным полем.

После достижения необходимого количества циклов магнитной обработки воды цемент смешивался с водой затворения и наномодификатором до получения цементного теста нормальной густоты.

Активация воды затворения посредством ультразвукового воздействия проводилась в ультразвуковой ванне YAXUN YX-3560 30W/50W. Технические характеристики: мощность: 30/50 Вт; рабочая частота: 42 кГц; таймер: 1–30 минут (автоотключение). Вода затворения обрабатывалась 3 минуты при мощности 50 Вт. Подготовленная таким образом суспензия наномодификатора диоксида кремния использовалась для получения цементного теста нормальной густоты.

Исследования проводились на образцах-кубиках размерами 20×20×20 мм, изготовленных из цементного теста нормальной густоты, твердеющих в нормальных условиях ($T = 18–20^{\circ}\text{C}$, $W = 90–100\%$). Прочность при сжатии образцов оценивалась в 28 суток твердения. Для сравнительного анализа были исследованы модифицированные составы и контрольный портландцемент. Для каждого состава готовилось не менее 5 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов, коэффициент вариации не более 5%.

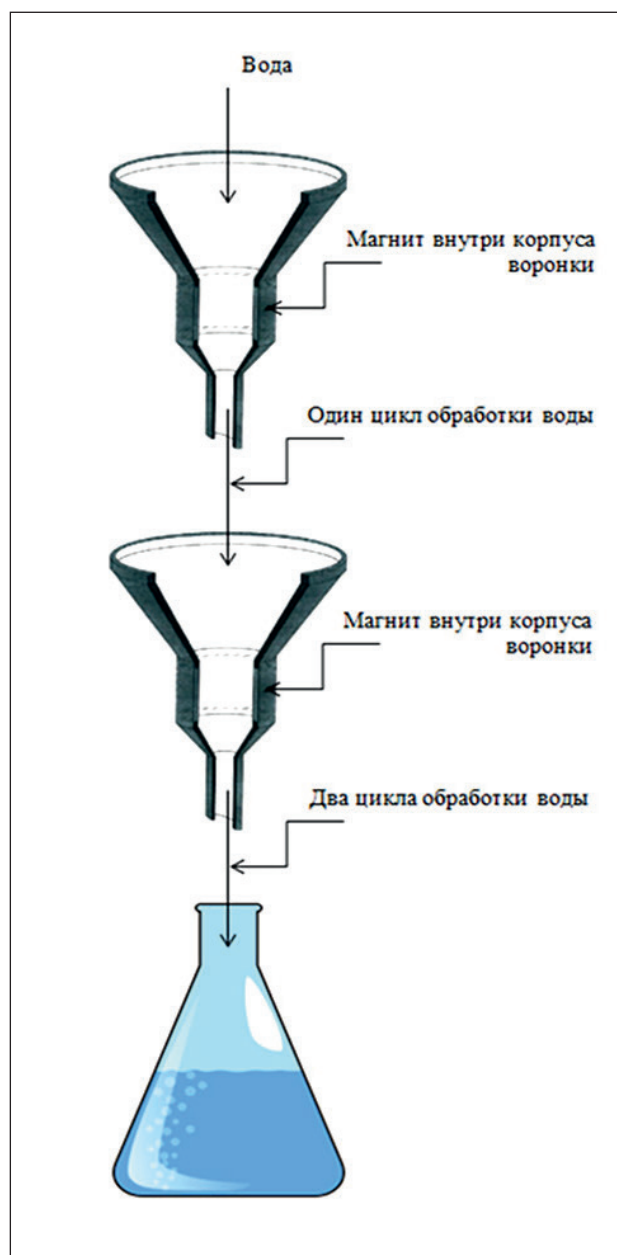


Рис. 3. Схема магнитной активации воды затворения

Методами рентгенофазового анализа и дериватографическим анализом определены продукты гидратации затвердевшей цементной пасты.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре XRD – 6000 (Shimadzu, Япония) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2,5.

Особенности фазовых превращений в цементной системе и изменение массы химически связанной воды определены дериватографическим анализом с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение и стабилизация суспензий наномодификатора диоксида кремния.

Для установления агрегативной устойчивости наномодификатора диоксида кремния (SiO_2) подготовленные растворы переливали в цилиндры объемом $V = 100 \text{ см}^3$ и наблюдали за процессом их седиментации. В ходе эксперимента уже через 50–70 мин после диспергирования начали оседать частицы с содержанием 0,05% наномодификатора, через 90 и 180 мин соответственно, 0,03% и 0,01% частиц наномодификатора. Следовательно, седиментация протекает быстрее всего в воде затворения, содержащей 0,05% наномодификатора диоксида кремния (SiO_2), а наиболее агрегативно устойчива вода затворения, содержащая 0,01 и 0,03% наномодификатора. Зависимость скорости осаждения наномодификатора диоксида кремния (SiO_2) от их концентрации показана на рис. 4.

Как видно из представленных данных (рис. 4), устойчивость систем при малых концентрациях наномодификатора (от 0,01 до 0,03%) соизмеримы, а в системах с концентрацией этих частиц от 0,04 до 0,05%, где использовалась вода затворения, активированная посредством воздействия магнитного поля, проявляют большую устойчивость. В системах, обработанных посредством ультразвукового воздействия, начинают оседать через 50 минут против 70 минут, фиксируемых для систем, активированных посредством воздействия магнитного поля.

Такая устойчивость систем вода – наномодификатор диоксид кремния (SiO_2), активированных посредством воздействия магнитного поля, может быть обусловлена усилением своего воздействия как на молекулы воды, так и на наночастицы SiO_2 в результате ориентационного действия, сводящееся к их соединению в аквакомплексы $[\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$.

Ультразвуковое воздействие на систему вода – наномодификатор диоксид кремния (SiO_2) способствует диспергированию конгломератов SiO_2 , а диполи воды, окружая отдельные частицы, имеющие активную поверхность, также образуют аквакомплексы, которые могут выступать как подложка для роста и зарождения кристаллогидратов.

Таким образом, можно заключить, что активирование систем вода – наномодификатор диоксид кремния (SiO_2) как посредством воздействия магнитного поля, так и ультразвуковым воздействием, являются эффективными приемами для получения активированной воды затворения, содержащей наноразмерные частицы.

Изучение влияния активированной воды затворения с наномодификатором диоксида кремния (SiO_2) на свойства цементного теста.

Для оценки влияния структурных характеристик SiO_2 , способов получения наноразмерных частиц, рационального соотношения в системе «цемент-нанодобавка», условий равномерности распределения наночастиц в объеме цементного теста

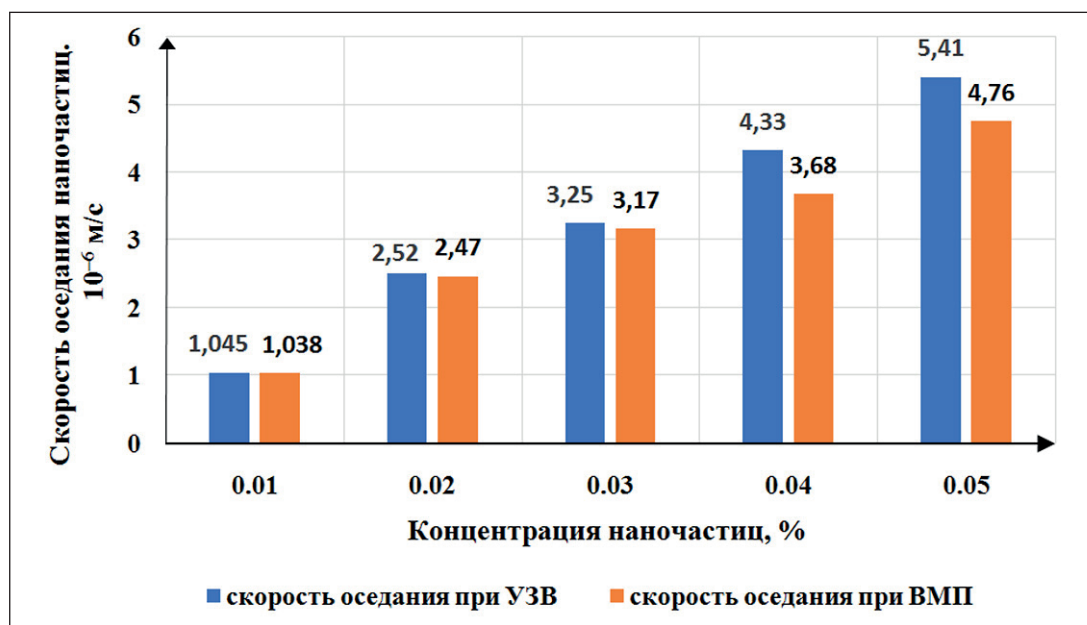


Рис. 4. Зависимость скорости оседания частиц от концентрации наномодификатора диоксида кремния: 1 – Активированная вода затворения посредством воздействия магнитного поля (ВМП); 2 – Активированная вода затворения посредством ультразвукового воздействия (УЗВ)

Таблица 4

Характеристики цементного камня с nanoSiO_2

Номер образца	Образец	Содержание добавки, % от массы цемента	В/Ц	R ²⁸ сж, МПа		
				С водой затворения (1 способ)	В сухом состоянии (2 способ)	УЗВ (3 способ)
1.	Контрольный	0,00	0,270	68,1	68,1	72,2
2.	Цемент+Ts-10	0,01	0,275	68,3	68,8	74,0
3.	Цемент+Ts-10	0,02	0,275	74,1	75,3	76,0
4.	Цемент+Ts-10	0,03	0,275	76,0	76,5	81,0
5.	Цемент+Ts-10	0,04	0,280	77,0	76,8	82,1
6.	Цемент+Ts-10	0,05	0,280	76,7	77,0	83,0
7.	Цемент+Ts38	0,01	0,270	67,0	74,0	79,0
8.	Цемент+Ts38	0,02	0,265	74,2	81,0	79,8
9.	Цемент+Ts38	0,03	0,267	83,0	90,0	95,0
10.	Цемент+Ts38	0,04	0,270	84,0	93,7	95,3
11.	Цемент+Ts38	0,05	0,275	85,1	94,0	96,1
12.	Цемент+Ts59	0,01	0,275	69,0	69,9	84,0
13.	Цемент+Ts59	0,02	0,280	73,0	71,0	85,0
14.	Цемент+Ts59	0,03	0,285	71,0	71,8	86,6
15.	Цемент+Ts59	0,04	0,290	67,0	71,9	87,0
16.	Цемент+Ts59	0,05	0,290	71,0	72,6	87,1
17.	Цемент+T84	0,01	0,275	76,0	77,0	77,0
18.	Цемент+T84	0,02	0,280	75,0	81,0	77,1
19.	Цемент+T84	0,03	0,280	64,9	83,0	81,0
20.	Цемент+T84	0,04	0,285	77,0	83,9	80,1
21.	Цемент+T84	0,05	0,290	78,0	84,0	81,9
22.	Цемент+T90	0,01	0,280	64,6	77,0	73,0
23.	Цемент+T90	0,02	0,285	72,3	77,2	77,0
24.	Цемент+T90	0,03	0,285	75,2	77,3	83,8
25.	Цемент+T90	0,04	0,285	75,0	79,0	84,1
26.	Цемент+T90	0,05	0,290	76,0	81,0	85,0
27.	Цемент+T110	0,01	0,265	66,0	68,0	82,0
28.	Цемент+T110	0,02	0,265	70,0	72,0	83,0
29.	Цемент+T110	0,03	0,265	68,0	73,0	86,0
30.	Цемент+T110	0,04	0,275	65,0	69,0	86,6
31.	Цемент+T110	0,05	0,275	64,9	67,0	86,8
32.	Цемент+T140	0,01	0,270	68,0	71,0	84,0
33.	Цемент+T140	0,02	0,270	69,0	73,0	85,4
34.	Цемент+T140	0,03	0,270	69,9	73,3	88,0
35.	Цемент+T140	0,04	0,280	71,1	74,5	89,0
36.	Цемент+T140	0,05	0,285	73,0	74,9	89,1
37.	Цемент+SiO _{2пл}	0,01	0,270	64,0	69,0	71,0
38.	Цемент+SiO _{2пл}	0,02	0,270	67,0	64,0	69,0
39.	Цемент+SiO _{2пл}	0,03	0,270	82,0	87,0	90,0
40.	Цемент+SiO _{2пл}	0,04	0,270	85,0	88,0	93,5
41.	Цемент+SiO _{2пл}	0,05	0,280	86,0	89,0	94,1

и стабильности полученных характеристик проведены экспериментальные исследования.

Исследования проводились на образцах-кубиках размером $20 \times 20 \times 20$ мм, изготовленных из цементного теста нормальной густоты с разным соотношением добавок. Содержание добавки nanoSiO_2 варьировалось от 0,01 до 0,05% от массы цемента. Для исследований использовались наномодификаторы диоксида кремния с различными значениями удельной поверхности от 10 до $140 \text{ м}^2/\text{г}$. Для определения рационального способа введения добавок было исследовано три варианта:

- 1 способ — добавка предварительно смешивалась с водой затворения;
- 2 способ — добавка смешивалась с цементом до однородного состояния, после чего затворялась водой;
- 3 способ — добавка смешивалась с водой затворения, суспензия подвергалась УЗВ, после чего добавлялась и перемешивалась с цементом.

Образцы после формования твердели в нормальных условиях ($T = 18\text{--}20^\circ\text{C}$, $W = 90\text{--}100\%$). Прочность при сжатии образцов оценивалась в 28 суток твердения. Для каждого состава готовилось не менее 5 образцов. Значение прочности определялось как среднеарифметическое значение из 5 образцов, коэффициент вариации не более 5%. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 4.

Анализ данных, представленных в табл. 4, показывает, что все исследуемые в работе виды nanoSiO_2 обеспечивают повышение прочности цементного камня в 28 суток твердения от 2 до 38% по сравнению с контрольным образцом. Значимость эффекта зависит от изменяемых факторов. Увеличение удельной поверхности nanoSiO_2 с 10 до $38 \text{ м}^2/\text{г}$ влияет на повышение значения прочности на 32% по сравнению с контрольным образцом, но дальнейшее увеличение удельной поверхности не приводит к существенному повышению прочности цементного камня, что связано с увеличением водопотребности вяжущего, в связи с чем дальнейшие исследования проводились на nanoSiO_2 (Ts38). Анализ полученных результатов, в зависимости от способа введения добавки, показывает наибольшую эффективность при смешивании добавки с цементом (повышение прочности модифицированного цементного камня составляет 38%), а также с ультразвуковой обработкой водной суспензии — до 41% по сравнению с контрольными образцами. При первом способе введения добавки отмечено, что частицы nanoSiO_2 агломерируются, что препятствует равномерному распределению их по всему объему смеси и не дает значимого эффекта повышения прочности. Необходимо также отметить, что УЗВ водной суспензии с наноразмерным диоксидом кремния существенно не увеличивает

прочность цементного камня, но технология производства смесей усложняется.

Оптимальное содержание добавки nanoSiO_2 в цементных композициях составляет 0,03% от массы цемента [22, 24]. Из результатов, представленных в табл. 4, видно, что прирост прочности цементного камня в 28 суток твердения составляет 28% у состава 4 (содержание добавки 0,03%), 29,2% у состава 5 (содержание добавки 0,04%) и 30,7% у состава 6 (содержание добавки 0,05%).

Особенности фазовых превращений в цементной системе и изменение массы химически связанной воды в интервале температур от 20 до 1000°C определены дериватографическим анализом (ДТА). На рис. 5–6 представлены сравнительные дериватограммы контрольного и модифицированного образцов цементного камня с кривыми ТГ и ДСК.

На дериватограмме (рис. 5) контрольного образца цементного камня к 28 суткам твердения идентифицируются первый пик эндоэффекта при 109°C с потерей массы 8,63% за счет удаления свободной и, далее, слабосвязанной воды, площадь пика 366 Дж/г ; пик эндоэффекта при температуре $100\text{--}120^\circ\text{C}$ соответствует дегидратации C_2SH_2 , $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$; эндоэффект (пик 460°C) с потерей массы 2,59% относится к дегидратации CaOH_2 , гидросиликатов кальция типа $\text{C}_2\text{SH(B)}$, C_2SH_2 площадь пика $76,59 \text{ Дж/г}$; эндоэффект (пик 696°C) с потерей массы 3,29% связан с дегидратацией высокоосновных гидросиликатов кальция: тоберморитоподобных фаз, $\text{C}_2\text{SH(C)}$, C_2SH_2 и декарбонизацией CaCO_3 .

В модифицированном образце цементного камня на дериватограмме (рис. 6) наблюдаются смещение эндоэффектов в сторону более высоких температур, первый пик эндоэффекта — при 115°C — предположительно может объясняться переходом слабосвязанной воды в химически связанную. Увеличение площади пика до $380,6 \text{ Дж/г}$ по сравнению с контрольным образцом свидетельствует об образовании большего количества наноструктурированных гидратных соединений. Эндоэффекты в интервале $440\text{--}490^\circ\text{C}$ с потерей массы 3,16% отвечают за удаление воды, связанной за счет частичной поверхностной гидратации исходного минерала, а эндоэффекты при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$ с потерей в массе 3,91% связаны с полной дегидратацией гидросиликата кальция типа CSH(I) . Увеличение интенсивности и площади пиков свидетельствует об увеличении количества гидратных новообразований.

Сравнительный рентгенофазовый анализ продуктов гидратации контрольного цемента и цемента с Ts38 (рис. 7, 8) подтверждает образование новых кристаллических фаз в модифицированном цементном камне. Согласно данным рентгенофазового анализа, введение добавки nanoSiO_2 активизирует

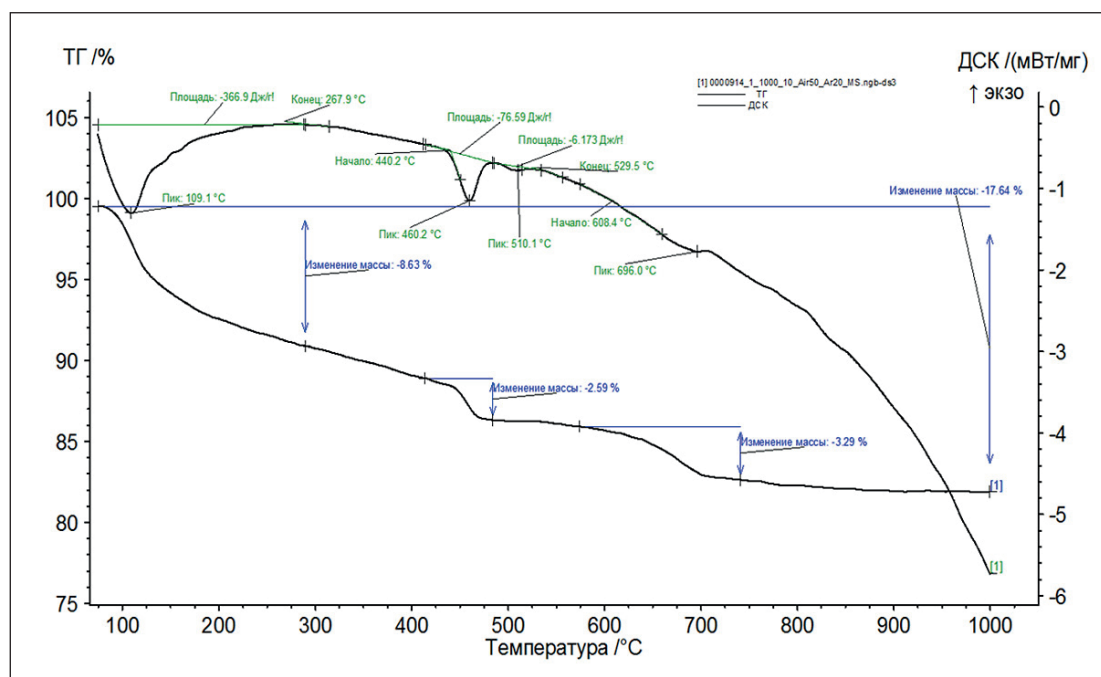
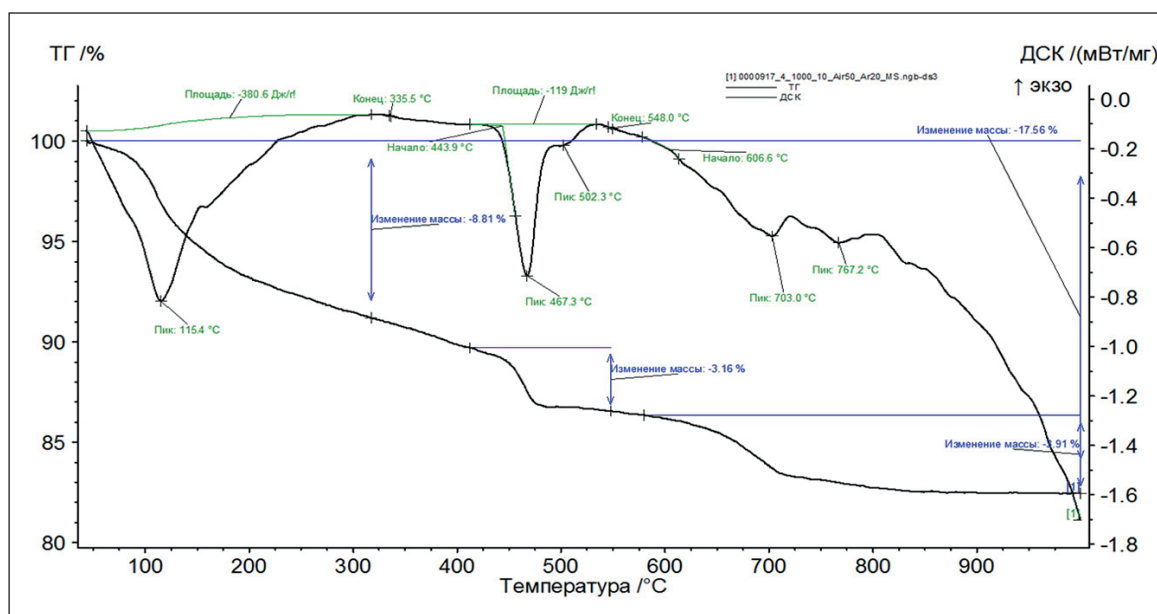


Рис. 5. Дериватограмма контрольного образца цементного камня в 28 суток твердения

Рис. 6. Дериватограмма образца цементного камня с добавкой nanoSiO_2 в 28 суток твердения

связывание гидроксида кальция, способствуя увеличению содержания низкоосновных гидросиликатов кальция C-S-H ($d/n = 4,94; 2,92; 2,18; 2,06; 1,98; 1,82 \cdot 10^{-10}\text{м}$), что приводит к повышению прочности цементного камня. Значительное уменьшение доли свободного гидроксида кальция подтверждается на дифрактограммах повышенным фоном в области малых углов и снижением интенсивности пиков кристаллических фаз Ca(OH)_2 ($d/n = 4,9; 2,63; 1,79;$

$1,48 \cdot 10^{-10}\text{м}$), что связано с реакциями гидратации клинкерных минералов цемента.

Для оценки влияния цикловой магнитной активации воды затворения и цементного теста с добавкой наномодификатора готовились образцы-кубики размером $20 \times 20 \times 20\text{ мм}$. Количество циклов магнитной обработки воды затворения составило 5, 10, 15, 20, 25.

Данные по влиянию цикловой магнитной обработки воды для затворения цементного теста с до-

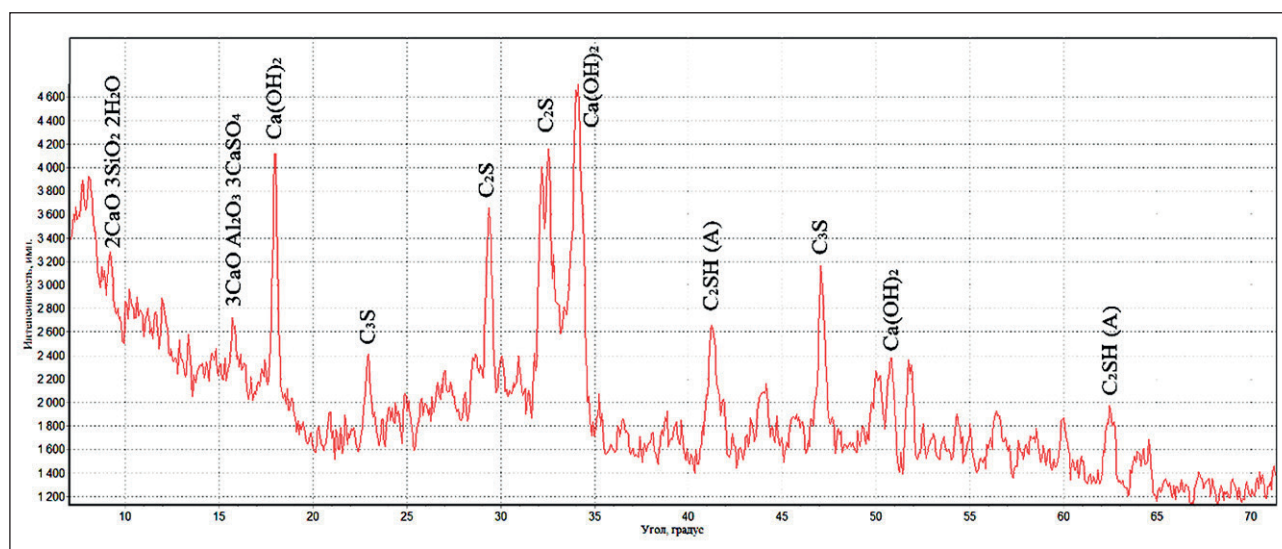


Рис. 7. Диффрактограмма контрольного цементного камня в 28 суток твердения

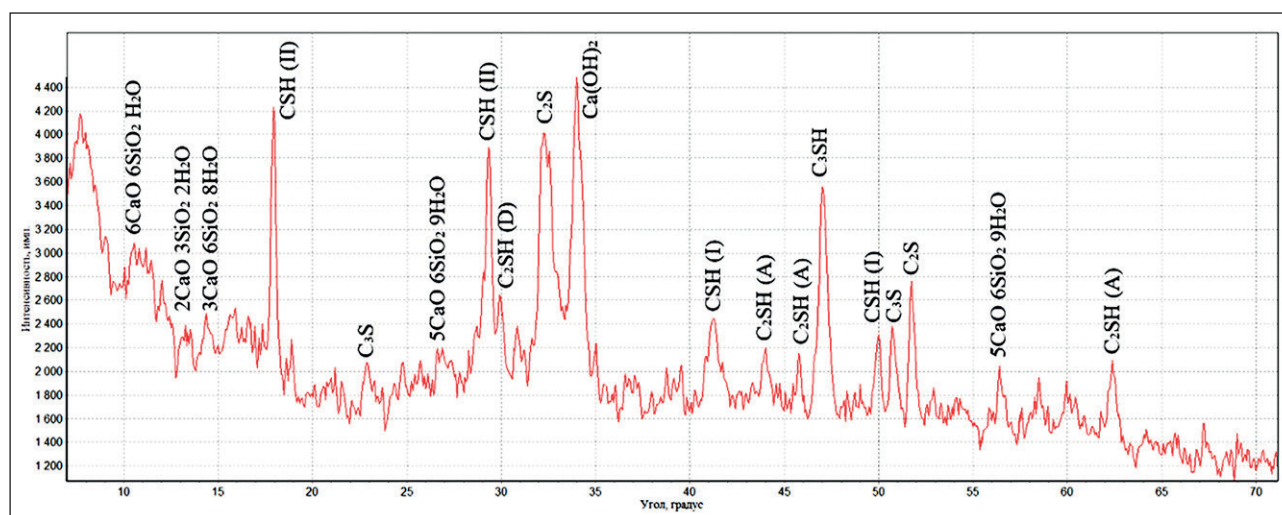


Рис. 8. Диффрактограмма цементного камня на 28 сутки твердения: Ц + nano-SiO₂

бавкой наномодификатора на прочность цементного камня представлены в табл. 5.

Анализ данных, представленных в табл. 5, показывает, что при 10 циклах обработки воды для затворения цементного теста приводит к изменению основных физико-механических характеристик полученных композитов. Прочность наномодифицированного цементного камня повышается на 38% (состав 3) по сравнению с контрольным составом, без активации. При этом для каждого состава был рассчитан коэффициент вариации, который для состава 3 составляет 4,75%, что доказывает эффективность разработанного способа активации воды затворения на равномерность распределения наночастиц в объеме цементного теста. Водопотребность цементного камня снижается с 0,27 до 0,255.

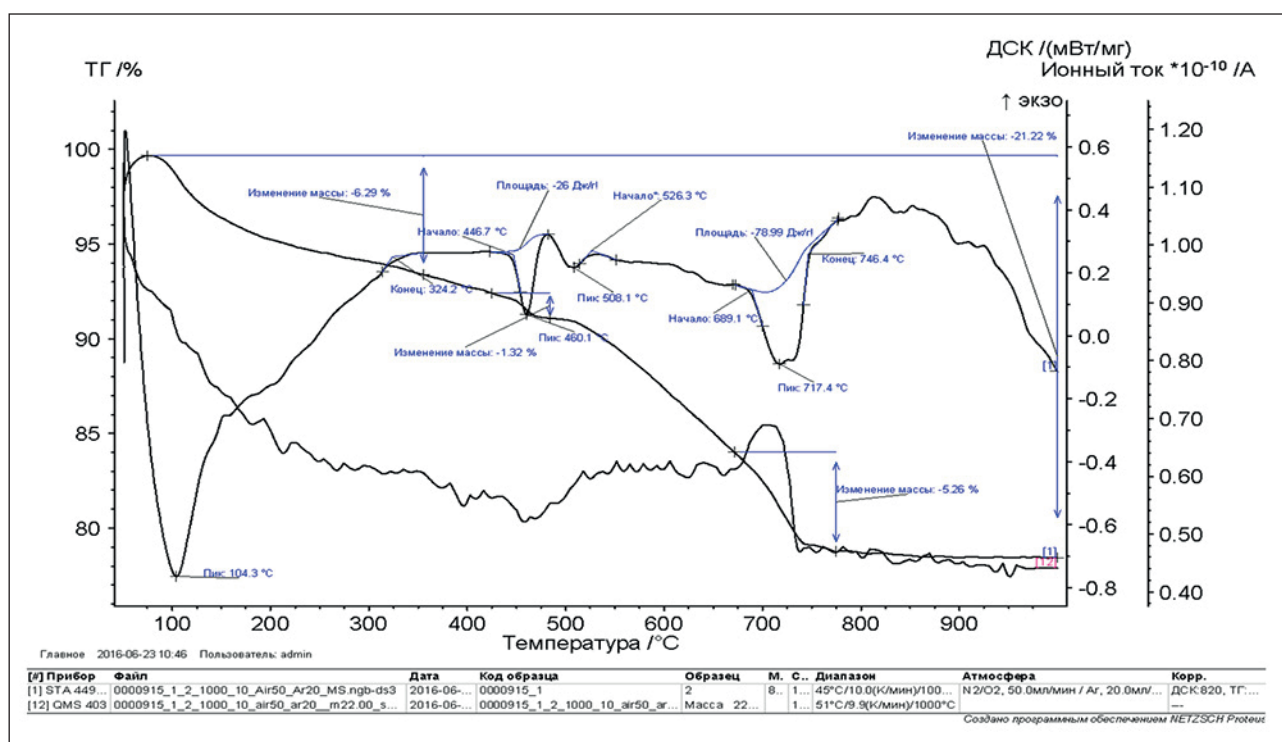
Особенности фазовых превращений в цементной системе и изменение массы химически связанной воды, в интервале температур от 20 до 1000°C определены дериватографическим анализом (ДТА). На рис. 9 представлена дериватограмма образца наномодифицированного цементного камня с активированной водой затворения.

На дериватограмме (рис. 9) модифицированного цементного камня к 28 суткам твердения идентифицируются первый пик эндозффекта при 104°C и связан с удалением воды, адсорбционно связанной тонкодисперсными новообразованиями; эндозффект (пик 460°C) с потерей массы 1,32% и пик (508,1°C) относится к дегидратации CaOH₂, гидросиликатов кальция типа C₂SH(B), C₂SH₂ площадь пика 26 Дж/г; эндозффект (пик 717°C), связан с дегидратацией вы-

Таблица 5

Характеристики цементного камня с nanoSiO_2 с магнитной обработкой

Номер образца	Образец	Содержание добавки, % от массы цемента	Количество циклов обработки	В/Ц	$R^{28\text{сж}}$, МПа	Коэффициент вариации, %
К	Ц+В	0	0	0,27	68,1	6,25
1	(Ц+нано- SiO_2)+В	0,03	0	0,27	87,0	6,9
2	(Ц+ нано- SiO_2)+В	0,03	5	0,267	89,1	6,1
3	(Ц+ нано- SiO_2)+В	0,03	10	0,255	94,2	4,75
4	(Ц+ нано- SiO_2)+В	0,03	15	0,26	91,4	5,1
5	(Ц+ нано- SiO_2)+В	0,03	20	0,265	93,6	5,36
6	(Ц+ нано- SiO_2)+В	0,03	25	0,26	93,7	4,99

Рис. 9. Дериватограмма образца цементного камня с добавкой nanoSiO_2 с активированной водой затворения

сокоосновных гидросиликатов кальция: тоберморитоподобных фаз, $\text{C}_2\text{SH}(\text{C})$, C_2SH_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты экспериментальных исследований о роли магнитной обработки воды затворения совместно с применением nanoSiO_2 в композиционных материалах на основе портландцемента доказывают эффективную возможность регулирова-

ния структурного состояния и фазового состава твердеющего цементного камня при значительном росте его прочности. Магнитная активация воды затворения совместно с добавкой повышает качество цементного камня, обеспечивая стабильность полученных характеристик. Установленные закономерности изменения физико-механических показателей исследуемых композиций свидетельствуют об эффективности применения воды, активированной магнитным полем, в производстве строительных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Пустовгар А.П., Веденин А.Д. Теплоизоляционные нанокompозиты на основе аэрогеля кремнезема // Научно-технический вестник Поволжья. 2013. № 1. С. 252–254.
2. Skoczylas K., Rucinska T. The effects of low curing temperature on the properties of cement mortars containing nanosilica // Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal. 2019. Т. 11. № 5. С. 536–544.
3. Kim L.V., Potapov V.V., Kashutin A.N., Gorbach V.A., Shalaev K.S., Gorev D.S. Increasing of concrete strength using nanosilica extracted from the hydrothermal solutions // Proceedings of the Twenty-third (2013) International Offshore and Polar Engineering Conference, Anchorage, Alaska, USA, June 30–July 5, 2013, ISOPE, P. 148–152.
4. Zhang A., Yang W., Ge Y., Wang Y., Liu P. Effect of nanomaterials on the mechanical properties and microstructure of cement mortar under low air pressure curing, Construction and Building Materials. 249 (2020) 118787. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118787>
5. Сорвачева Ю.А. Влияние нано-кремнезема на кинетику протекания щелочной коррозии бетона // Известия Петербургского университета путей сообщения. 2014. № 2 (39). С. 118–123.
6. Feng H., Zhao X., Chen G., Miao C., Zhao X., Gao D., Sun G. The effect of nano-particles and water glass on the water stability of magnesium phosphate cement based mortar, Materials. 12(22) (2019) 3755. <https://doi.org/10.3390/ma12223755>
7. SHabanova T.A., Prihod'ko N.G., Auelhankyzy M. and Mansurov Z.A. Fullerity i “strukturny rosta” nanoob’ektov, Inzhenerno-fizicheskij zhurnal, vol. 89(4), pp. 1034–1040, 2016.
8. Kwan A.K.H., Li L.G. Combined effect of water film thickness and paste film thickness on rheology of mortar. Materials and Structures. 2012. Vol. 45. № 1. P. 1359–1374.
9. Зеленков В.Н., Потапов В.В. Гидротермальный нанокремнезем в сельскохозяйственном растениеводстве и биотехнологии // Наноиндустрия. 2020. Т. 13, № 1 (94). С. 22–33.
10. Бекузарова С.А., Датиева И.А., Дзампаева М.В. Гидротермальный нанокремнезем как стимулятор роста и развития растений однолетних видов клевера и амаранта // Научная жизнь. 2021. Т. 16, № 2 (114). С. 162–171.
11. Горев Д.С., Потапов В.В., Горева Т.С. Нанокремнезем на основе гидротермальных растворов: характеристики, результаты повышения прочности мелкозернистого бетона // Современные наукоемкие технологии. 2018. № 8. С. 54–58.
12. Maagi M.T., Lupyana S.D., Gu J. Effect of Nano-SiO₂, Nano-TiO₂ and Nano-Al₂O₃ Addition on Fluid Loss in Oil-Well Cement Slurry, International Journal of Concrete Structures and Materials. 13(1) (2019) 62. <https://doi.org/10.1186/s40069-019-0371-y>
13. Потапов В., Кашутин А., Сердан А., Шалаев К., Горев Д. Нанокремнезем: повышение прочности бетонов. Наноиндустрия. 2013. № 3 (41). С. 40–49.
14. Потапов В.В., Туманов А.В., Горбач В.А., Кашутин А.Н., Шалаев К.С. Получение комплексной добавки на основе нанодисперсного диоксида кремния для повышения прочности бетона. Химическая технология. 2013. Т. 14, № 7. С. 394–401.
15. Zhang A., Yang W., Ge Y., Wang Y., Liu P. Effect of nanomaterials on the mechanical properties and microstructure of cement mortar under low air pressure curing, Construction and Building Materials. 249 (2020) 118787. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118787>
16. Stark J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. Cement and Concrete Research. 2011. V. 41. P. 666–678.
17. Thomas J. J. A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. Journal of American Ceramic Societies. 2007. V. 90. № 10. P. 3282–3288.
18. Juilland P., Galussi E., Flatt R., Scrivener K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. Cement and Concrete Research. 2010. V. 40. P. 831–844.
19. Sobolev K., Flores I., Hermosillo R. Nanomaterials and Nanotechnology for Highperformance cement composites. Proceedings of ACI Session on, 132 Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives. Denver. 2006. P. 91–118.
20. Ерофеев В.Т., Митина Е.А. [и др.] Композиционные строительные материалы на активированной воде затворения. Строительные материалы. 2007. № 11. С. 56–57.
21. Сафронов В.Н., Петров Г.Г., Кугаевская С.А. Свойства твердеющих композиций на омагниченной воде. Вестник ТГАСУ. 2005. № 1. С. 134–142.
22. Космачев П.В., Власов В.А., Скрипникова Н.К. Исследование структуры и свойств нанопорошка SiO₂, полученного плазменным методом из природных сырьевых материалов. Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 2. С. 46–50.
23. Ильвес В.Г., Зуев М.Г., Соковин С.Ю., Мурзакаев А.М. Свойства аморфного нанопорошка диоксида кремния, полученного импульсным электронным испарением. Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 12. С. 2439–2445.
24. Космачев П.В., Демьяненко О. В., Власов В.А., Копаница Н.О., Скрипникова Н.К. Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния. Вестник ТГАСУ. 2017. № 4. С. 139–146.

25. Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A. (2022) Effective Polyfunctional Additive for Composite Materials Based on Cement. In: Klyuev S.V. (eds) Digital Technologies in Construction Engineering. Lecture Notes in Civil Engineering, vol. 173. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-81289-8_17

26. Куликова А.А. Комплексные модифицирующие добавки для строительных смесей на цементной основе / А.А. Куликова, О.В. Демьяненко, Е.А. Сорокина, Н.О. Копаница // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2019. Т. 21, № 6. С. 140–148. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2019-21-6-140-148>

27. Демьяненко О.В. Оценка влияния комплексной полифункциональной добавки на эксплуатационные характеристики цементного камня и бетона / О.В. Демьяненко, А.А. Куликова, Н.О. Копаница // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2020. Т. 22, № 5. С. 139–152. <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2020-22-5-139-152>

28. Демьяненко О.В. Влияние комплексных модифицирующих добавок на эксплуатационные свойства тяжелого бетона / О.В. Демьяненко, А.А. Куликова, Н.О. Копаница, А.Г. Петров // Известия вузов. Строительство. Новосибирск: Изд-во НГАСУ (Сибстрин), 2021. № 5. С. 23–32 <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2021-749-5-23-32>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Копаница Наталья Олеговна – доктор технических наук, профессор кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, kopanitsa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0991-8550>

Демьяненко Ольга Викторовна – старший преподаватель кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, demyanenko.olga.v@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0391-808X>

Куликова Анжелика Андреевна – аспирант кафедры строительных материалов и технологий, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия, lika.panda.19@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6723-0084>

Самченко Светлана Васильевна – доктор технических наук, профессор, и.о. заведующего кафедрой строительного материаловедения, Национальный исследовательский университет Московский государственный строительный университет», Москва, Россия, samchenko@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3523-593X>

Козлова Ирина Васильевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский университет Московский государственный строительный университет, Москва, Россия, iv.kozlova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8269-5624>

Лукьянова Надежда Алексеевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры строительного материаловедения, Национальный исследовательский университет Московский государственный строительный университет», Москва, Россия, galcevanadezda@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2014-6739>

ВКЛАД АВТОРОВ

Копаница Н.О. – научное руководство; постановка целей и задач исследования; разработка методологии исследований; анализ результатов исследований.

Демьяненко О.В. – литературный обзор; проведение экспериментальной части исследования; обработка результатов; написание исходного текста.

Куликова А.А. – проведение экспериментальной части исследования; обработка результатов; графическое и табличное оформление результатов.

Самченко С.В. – постановка целей и задач исследования; разработка методологии исследований; анализ результатов исследований; формирование итоговых выводов.

Козлова И.В. – проведение экспериментальной части исследования; обработка и интерпретация результатов исследований.

Лукьянова Н.А. – литературный обзор; обработка и интерпретация результатов исследований; доработка текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 06.10.2022; одобрена после рецензирования 07.11.2022; принята к публикации 10.11.2022.

High-performance nano-modified concrete of increased strength and durability

Sergey P. Kasatkin¹ , Valentina Y. Soloviova¹ , Irina V. Stepanova¹ , Dmitry V. Kuznetsov² ,
Dmitry A. Sinitsin^{2*} 

¹ Emperor Alexander I St. Petersburg State Transport University, St. Petersburg, Russia

² Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

* Corresponding author: e-mail: d4013438@yandex.ru

ABSTRACT: Introduction. To create concrete with a set of physical and mechanical characteristics, a rational selection of the components of the concrete mix is required, including the use of finely dispersed fillers, including those based on recyclable materials, and a highly effective chemical additive of a certain nature and reactive action, which has a complex effect on concrete system. **Methods and materials.** The effectiveness of the components in used additive was assessed by changing the indicators of compressive strength, tensile strength in bending, the assessment of which was carried out according to GOST 10180-2012 "Concrete. Methods for determining the strength of control samples. For carrying out scientific and experimental studies, the following materials were used: Portland cement CEM I 42.5N; natural sand; fine microsilica; complex chemical additive with increased plasticizing and reactive effects. **Results.** The combination of polycarboxylate polymers and nanodispersions of silicon hydroxide enhances the effectiveness of each component, which is reflected in a significant increase in the coefficient of crack resistance of concrete at high compressive strength. It has been established that when using a complex nanopolymer chemical additive, the increase in tensile strength in bending is 67% and it exceeds the increase in compressive strength by more than 30%. **Discussion.** An increase in hydration activity in the presence of a nanopolymer additive has a positive effect on the compaction of the emerging concrete structure. Confirmation of the formation of a dense and strong structure during the hardening of nanomodified concrete is an increase in the water resistance of concrete by 2.5 times and its frost resistance by more than 2.5 times. **Conclusion.** The advantage of nanomodified concrete is its increased chemical resistance to carbon dioxide and magnesia corrosion and, in accordance with the index of chemical resistance coefficient, $CCST > 0.8$, and GOST R 58895-2020, the developed nanomodified concrete belongs to chemically highly resistant concretes. It is advisable to recommend nanopolymer concrete with high physical and mechanical properties for the manufacture of structures for overhead power transmission lines (OPL).

KEYWORDS: High-strength concrete, tensile strength at bending, durability, chemical additive, nano-dispersion, plasticizing effect, reaction activity, overhead power line (OPL) constructions.

FOR CITATION: Kasatkin S.P., Soloviova V.Y., Stepanova I.V., Kuznetsov D.V., Sinitsin D.A. High-performance nano-modified concrete of increased strength and durability. *Nanotechnologies in construction*. 2022; 14(6): 493–500. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-493-500>. – EDN: SNRCRN.

INTRODUCTION

Concrete is one of the most common and unique construction materials, as its properties such as strength, cracking resistance, hardness and frost resistance can be purposefully controlled, improving each of the required parameters, as a result of the use of a certain component composition or the creation and use of high-performance complex of chemical additives of a certain nature.

The concrete manufacturing technology is quite simple, it consists of precise metering and careful mixing of

rationally selected components in order to obtain concrete mixture of a certain mobility, which is used to make products of different shapes and configurations.

The concrete mixture is hardened and formed spontaneously under natural conditions at an above-zero temperature of about +5 до +25°C. During the hardening process of the concrete mixture, hydration processes take place and complex hydrate joints of different composition, different crystalline structure, which influences the formation of artificial stone (concrete) with certain physical and mechanical properties [1–10].

Concrete is used in various areas of construction, for example, in motor roads, airfields and railroads construction to create a high-strength surface, used in the creation of nuclear power plants for the manufacture of dense seamless structures, as well as in high-rise buildings, when creating unique buildings such as Lahta-Center with a height of 462 m in Saint-Petersburg or buildings with a height of 268 m in the Moscow-City complex in Moscow, in addition, demand and require improvement of the design for OPL (overhead power line), which help to provide electricity to towns and cities in the center of the country and in the most outlying areas.

OPL represented by poles, foundations are absolutely not protected from the influence of such external factors as wind and precipitations. The main requirement for the construction of such structures is to increase their working life. The solution to this problem can be achieved by creating a concrete with increased tensile strength at bending at the same time at high compressive strength, which should improve the resistance of the concrete structure to cracking. It is advisable and effective to increase the density of concrete in order to increase the chemical and frost resistance and waterproof, which should have a positive impact on increasing the durability of OPL [11–14].

In order to create concrete with a set of above mentioned physical and mechanical characteristics it is required a rational selection of components of the concrete mixture, and specifically it is advisable to consider the use of fine fillers, and also it is required a highly effective chemical additive of a certain nature and reactive action, which has a complex effect on the concrete system.

This research deals with the solution of the above-mentioned issues and creating high-performance concrete.

METHODS AND MATERIALS

The materials presented below were used for the scientific and experimental studies.

1. Portland cement CEM I 42,5H GOST 31108-2020 «Standard cement. General specifications». Physical and mechanical characteristics of Portland cement:

- normal density of the cement dough (%) – 25,8;
- start cement setting, minute – 165;
- finish cement setting, minute – 257;
- compressive cylinder strength of concrete at 28 days, MPa – 53,5.

2. Sand for construction works GOST 8736-2014 «Sand for construction works. General specifications»:

- particle size module $M_k = 2,6$;
- dust and clay particles – 1,37 %;
- clay lump content – no.

3. Crushed granite as per GOST 8267-93 in fractions of 5–10 mm. «Crushed stone and gravel from dense rock for construction works. General specifications»

- dust and clay particles – 0,93 %;
- clay lump content – no.

4. The microsilica (SiO_2) MK-85 GOST R 58894-2020 was considered as a filler.

5. To increase reactive activity of the system, a complex chemical additive was used, which has increased plasticizing and reactive action effects. The additive was based on polycarboxylate polymer combined with colloidal solution based on nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, with particle size – (50–70) nm, and additionally as modifiers used substances of organic and inorganic nature, providing moderate air involvement (in the range of 4–6%) on the concrete mixture.

The effectiveness of the components of the additive used relative to the components of the concrete mixture was evaluated by changing of compression and flexible strength, which was estimated according to GOST 10180-2012 «Concrete. Methods of strength determination by control samples».

To determine the strength parameters, samples-cubes with an edge of 100 mm and samples-prisms of $100 \times 100 \times 400$ mm were manufactured. Concrete samples were hardened under normal conditions at temperature $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ and humidity $W \geq 95\%$.

The ratio of flexible strength to compressive strength characterizes the resistance of concrete to cracking, which is essential for centrifugal poles of OPL, which have a height of up to 26 m at a wall thickness of up to 85 mm. As mentioned earlier, to increase the durability of structures, it is advisable to increase the density of the structure of the concrete used for the construction of poles of OPL.

The water absorption of concrete was determined according to GOST 12730.378 «Concrete. Methods for determining water absorption».

The durability of concrete was assessed by the indicators of frost resistance and chemical resistance, which were determined by standard methods in accordance with GOST 10060-2012 «Concrete. Methods of determination of frost resistance», GOST 12730.5-2018 «Concrete. Methods of determination of water resistance» and GOST R 58896-2020 «Chemically resistant concrete. Test methods».

RESULTS

The main objective of this study is to create concrete with the increased resistance to cracking. It can be achieved by the formation of hydrosilicates with elevated SiO_2 content in the hardening process, which are low-base hydrosilicates and have a fibrous or needle-like structure, which has a microreinforcing effect on the forming structure of concrete, positively influencing its tensile strength during bending. To achieve this, comparative studies were carried out on the use of the microsilica (SiO_2) and the

nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ which is part of the additive.

According to the design data for poles of OPL, most often required concrete is B30 with a brand for the workability of the concrete mixture – P3. The most rational material consumption per 1 m³ of concrete mixture has been determined on the basis of pre-selected concrete compositions:

- Portland cement PC CEM 42.5H – 390 kg;
- Sand with $M_k=2,25$ – 845 kg;
- Crushed stone fraction (5–10) mm – 950 kg;
- W/C ratio – 0,52.

In the first stage, the studies made a comparative assessment of the action efficiency of the microsilica (SiO_2) and the nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in the presence of an aqueous solution of a polycarboxylate polymer with a density $\rho = 1,027 \text{ г/см}^3$ and a value of hydrogen pH = 6.5. The effectiveness evaluation was carried out on changing the mobility of the concrete mixture and on the index of compressive strength. The results of studies are presented in table 1.

An analysis of the data presented in Table 1 shows that the action efficiency of the microsilica (SiO_2) is lower than that of the nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, which is confirmed by the absence of a plasticizing effect in the microsilica, and at the same time the increase in compressive strength in the presence

of a microstrap is 11% against the concrete modified by a polycarboxylate polymer, while in the presence of silicon hydroxide nanodispersions, the strength increase is 17% (Fig. 1) and there is an increase in the mobility of the concrete mixture, as evidenced by a slight decrease in the W/C ratio in the range (5–7)%.

For thin-walled high-rise constructions, their resistance to cracking is essential, which is evaluated by the index of tensile strength at bending or fracture resistance coefficient, $C_{fr} = R_{\text{tensile strength at bending}} / R_{\text{compressive strength}}$ as well as important for all concrete structures, especially for those that are not protected from possible external adverse effects, to which OPL constructions may be assigned, has a durability that is to some extent correlated with the density of the emerging structure of concrete.

During further scientific and experimental studies, a comparative assessment of fracture resistance and density was made when using in a rational amount of the microsilica (SiO_2) and the nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in combination with a polycarboxylate polymer. The results of the studies are presented in table 2.

The data presented in Table 2 confirm the high efficiency of the combined action of polycarboxylate polymer and nanodispersions of silica hydroxide, resulting in a significant increase in the fracture resistance coefficient at increased compressive strength, and at the same time,

Table 1

Comparison of the microsilica (SiO_2) and the nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ efficiency on concrete mix and concrete properties

No. n/a	Design class of concrete, B (required strength, R, MPa)	Consumption of cement per 1 m ³ of concrete mixture, Kg	Aqueous solution of a polycarboxylate polymer, weight % from cement mass	Microsilica (SiO_2), weight % from cement mass	Nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, weight % from cement mass	Water, L	W/C ratio	Flowability of concrete, (cone slump, cm)	Compressive strength, MPa
1	B30 R = 38.4	390	–	–	–	203	0.52	13	39.2
2		390	0.8	–	–	168	0.43	14	46.8
3		390	1.0	–	–	160	0.41	15	49.8
4		390	1.2	–	–	156	0.40	15	50.4
5		390	1.0	8.0	–	176	0.45	14	53.9
6		390	1.0	10.0	–	179	0.46	14	55.3
7		390	1.0	12.0	–	187	0.48	13	56.0
8		390	1.0		0.4	158	0.41	14	56.4
9		390	1.0		0.6	152	0.39	14	58.3
10		390	1.0		0.8	148	0.38	15	59.0

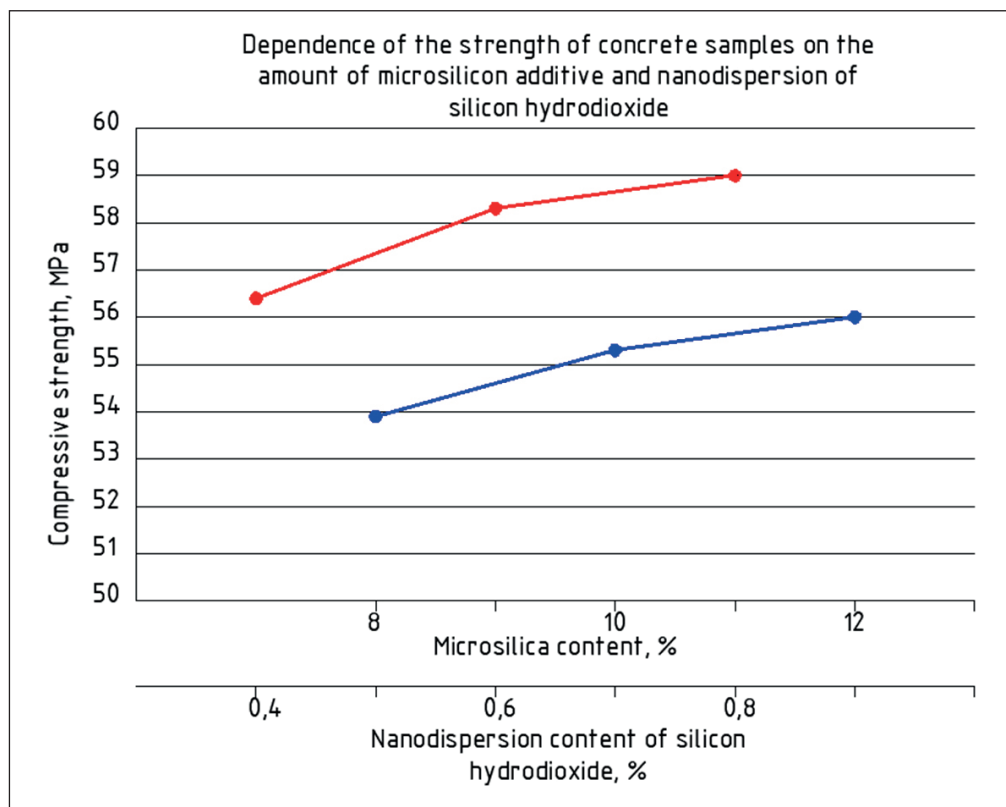


Fig. 1. Effect of microsilica and nanodispersions of silicon hydroxide on the compressive strength nanomodified concrete

Table 2

Comparison of fracture and density of concrete in the presence of the microsilica (SiO_2) and the nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

No. n/a	Design class of concrete, B (required strength, MPa)	Consumption of cement per 1 m ³ of concrete mixture, Kg	Aqueous solution of a polycarboxylate polymer, weight % from cement mass	Microsilica (SiO_2), weight % from cement mass	Nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, weight % from cement mass	W/C ratio	Mobility grade, P	Strength, MPa		$C_{fr} = \frac{R_{\text{tensile strength at bending}}}{R_{\text{compressive strength}}}$	Water absorption, W_m , %
								Compressive strength	tensile strength at bending		
1	B30, B 3.6 $R_{\text{compressive strength}} = 38.4$, $R_{\text{at bending}} = 4.6$	390	—	—	—	0.52	P3	39.2	4.6	0.117	4.2
2		390	1.0	—	—	0.41	P3	49.8	6.0	0.120	3.9
3		390	1.0	10.0	—	0.46	P3	55.3	6.8	0.123	3.6
4		390	1.0	—	0.6	0.39	P3	58.3	7.6	0.130	3.3

the water absorption of the hardened concrete is reduced, which may be due to a decrease in the W/C ratio and an increase in the hydration degree, because the increase in tensile strength at bending is usually due not to compaction of the concrete structure, but to the formation of hydrosilicates, SiO_2 , i.e. low-core, which have a fibrous structure and microreinforcing effect on the forming concrete structure.

The microsilica relative to the nanodispersions of silica hydroxide appears to have less reactive activity and less action to increase the fracture resistance of the concrete.

Therefore, further studies to assess the durability of the modified high-strength concrete were carried out with an additive based on polycarboxylate polymers modified by nanodispersions of silica hydroxide combined with an air-inducing component, ensuring rational air uptake within 4–6%.

The chemical resistance of modified concrete to carbon dioxide and magnesium corrosion was identified as the main durability parameters. To this end, modified concrete samples were treated in 5% Na_2CO_3 solution and 5% MgCl_2 solution for 360 days. The results of the studies are presented in table 3.

The data presented in Table 3 show that concrete modified with aqueous polycarboxylate polymer solution has increased compressive strength and chemical resistance, which seems to be due not only to the sealing of the concrete structure, due to the plasticizing effect of polycarboxylate polymer, but also to an increase in hydration activity of the components of the concrete mixture.

The addition of nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ to the polycarboxylate polymer is effective, and has an additional positive effect on the increase of

hydration activity of the concrete mixture. Apparently, the pre-mixing of this components, enhances the own effectiveness of each component increasingly.

In the presence of a complex chemical additive, the compressive strength is increased by about 52%, and the concrete with the additive corresponds to class B47 relative to the design class of concrete B30, the modified concrete relates to high resistance to carbon dioxide and magnesium corrosion in accordance with GOST P 58895-2020 The concretes are chemically resistant. Technical conditions», while the concrete control composition according to Table 3 is «relatively stable» concrete.

Increasing the chemical resistance of the concrete used for posts or foundations of OPL is of great importance, which must be taken into account when designing these constructions.

The increased strength of concrete is usually accompanied by a decrease in the W/C ratio as a result of the modifier plasticizing effect or the formation of an increased number of new complex hydrate connections, sealing and reinforcing the forming concrete structure by creating new contacts between the concrete components, which should have a positive impact on the durability of the concrete. Scientific and experimental studies have been carried out to confirm these assumptions, the results of which are presented in table 4.

The physical and mechanical performance of modified concrete at the same cement consumption significantly exceeds the strength and durability of the test concrete composition, which leads to the assumption, that the durability of modified concrete will also increase at least twofold and should be 100 years or more, which is economically and environmentally efficient.

Table 3

Comparison of complex of physical and mechanical characteristics of concrete

No. n/a	Design class of concrete, B (required strength, MPa)	Consumption of cement per 1 m ³ of concrete mixture, Kg	Aqueous solution of a polycarboxylate polymer, weight % from cement mass	Nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, weight % from cement mass	Complex chemical additive, weight % from cement mass	Compressive strength, MPa	Mobility grade, P	Actual concrete class, B	Chemical resistance coefficient, C_{cr}	
									In 5% solution of Na_2CO_3	In 5% solution of MgCl_2
1	B30 (38.4)	390	—	—	—	39.0	P3	B30	0.46	0.43
2		390	1.0	—	—	49.6	P3	B40	0.73	0.72
3		390	1.0	0.6	—	58.0	P3	B46	0.87	0.84
4		390	—	—	1.0	52.2	P3	B47	0.89	0.86

Table 4

Comparison of complex of physical and mechanical characteristics of concrete

No. n/a	Design class of concrete, B (required strength, MPa)	Consumption of cement per 1 m ³ of concrete mixture, Kg	Complex chemical additive, weight % from cement mass	W/C ratio	Mobility grade, P	Strength, MPa		$C_{fr} = \frac{R_{\text{tensile strength at bending}}}{R_{\text{compressive strength}}}$	Actual concrete class, B		Water absorption, W _m , %	Water resistance grade, W	Frost resistance grade, F ₁
						Compressive strength	tensile strength at bending		B	B _{tb}			
1	B30, B _{tb} 3.6 R _{compressive strength} = 38.4, R _{at bending} = 4.6	390	—	0.52	P3	39.0	4.6	0.117	B30	B _{tb} 4.6	4.3	W4	F ₁ 150
2		390	1.0	0.38	P3	59.4	7.7	0.130	B47	B _{tb} 6.0	3.2	W10	F ₁ 400

DISCUSSION

Concrete structures for OPL, represented by thin-walled poles up to 26 m high, whose diameter reaches 0.8 m, as well as foundations, which are used for fixing and installing poles, are partially in the ground, partly on the surface, are not protected from negative atmospheric influences such as alternate wetting-drying, freezing-thawing. Of course, such constructions require a new level of concrete properties, which must simultaneously have a set of improved physical-mechanical characteristics, the most important of which are fracture resistance, chemical resistance, frost resistance, waterproof and increased compressive strength [15–20].

The improvement of the above parameters is possible and is achieved by the use of an effective chemical additive based on highly effective surfactants, represented by a polycarboxylate polymer, which provides a superplasticizing effect. The combination of this type of surfactant with the nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dispersions enhances the plasticizing and water-reducing effects by more than 27%, and the presence of nanodispersions in the additive significantly increases its reactive activity, providing the formation of new hydrate phases of a certain structure, which contributes to a higher growth of tensile strength during bending and, as a result, increased cracking resistance of high-strength concrete [21–27].

The use of a complex chemical additive with nano-structural elements made it possible to solve the tasks in a sufficiently complete manner and to create a concrete with increased reliability and durability, which is expedient to use for the constructions of OPL.

CONCLUSION

It has been determined that it is advisable to use a complex chemical additive, which has increased plasticizing and reactive action effects, to produce concrete with increased cracking resistance and increased durability.

It has been experimentally confirmed that the nanodispersions of silica dioxide hydroxide are very well compatible with the surfactants based on polycarboxylate polymers, their joint presence provides a superwater-reducing effect, providing a reduction of W/C ratio of more than 27%, increasing the density of the concrete structure, as evidenced by the decrease in the amount of water absorption from the value of W_m (control composition) 4,3% to the value of W_m (nanomodified composition) 3,2%.

The increase in bending tensile strength is 67% with an increase in compressive strength of 52%, which is probably due mainly to the formation of new hydrate phases with elongated fibrous structure and microreinforcing effect on the hardening concrete mixture. Such hydrosilicates can be classified as low-core, which in its composition contains an increased amount of SiO_2 , which seems

to be possible in the presence of reactive nanodispersions of silica hydroxide $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, as components of a complex chemical additive.

Developed nanopolymer concrete, characterized by high strength, reliability and durability, it is advisable to recommend and use for structural elements of OPL.

REFERENCES

1. Svatovskaya L.B., Sycheva A.M., Solovieva V.Ya., Surin D.V., Kozin P.A., Starchukov D.S., Surkov V.N., Yurov O.V., Mandritsa D.P., Ershikov N.V., Solovyov D.V. *Modern ideas for controlling the properties of composite materials based on inorganic binders*. St. Petersburg: PGUPS; 2015.
2. Sakharova A.S. Influence of chemical modification of concrete surface on increase of its durability / Sakharova A.S., Surkov V.N. *Bashkir Chemical Journal*. 2020; 27(4):59–63. <https://doi.org/10.17122/bcj-2020-4-59-63>.
3. Trofimov B.Yu. Trofimov B.Yu., Kramar L.Yu., Shuldyakov K.V. Methods for assessing the durability of concrete with high performance characteristics. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020; 962(2): 022010. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/962/2/022010>.
4. Svatovskaya L.B., Solovieva V.Ya., Stepanova I.V., Sycheva A.M., Korobov N.V., Starchukov D.S. High strength concrete. *Patent for invention RU 2332388 C1*, 27.08.2008. Application No. 2006143909/03 dated 12/11/2006.
5. Erofeev V.T., Emelyanov D.V., Rodin A.I. High-strength concrete based on composite binder. *Patent No. 2738151 C1 Russian Federation*. Published 12/08/2020.
6. Svatovskaya L.B., Solovieva V.Ya., Stepanova I.V., Starchukov D.S. Nanoadditives from silicon- and iron-containing (III) sol for heavy concrete on ordinary cements. *Nanotechnologies in construction: scientific online journal*. 2010; 2 (5): 61–68.
7. Nikolaev, S.V., Benin, A.V., Popov, A.M. Methodology of the selection of effective dipping and control over the filling depth of open-textured construction materials. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021; 2131(2): 022055. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2131/2/022055>.
8. Kaprielov S.S., Sheinfeld A.V., Dondukov V.G. Cements and additives for the production of high-strength concrete. *Building materials*. 2017; 11: 4–10.
9. Kaprielov S.S., Chilin I.A. Ultra-high-strength self-compacting fibrous concrete for monolithic structures. *Construction and Building Materials*. 2013; 28.
10. Tarakanov O.V., Kalashnikov V.I. Prospects for the use of complex additives in concrete of a new generation. *Proceedings of the Kazan State University of Architecture and Civil Engineering*. 2017; 1 (39): 223–229.
11. Makridin N.I., Maksimova I.N. Optimization of the structure and prediction of the structural strength of concrete of a new generation. *Regional architecture and construction*. 2021; 4 (49): 13–24. https://doi.org/10.54734/20722958_2021_4_13.
12. Kalashnikov V.I., Erofeev V.T., Tarakanov O.V. Suspension-filled concrete mixtures for powder-activated concrete of a new generation. *News of higher educational institutions. Construction*. 2016; 4 (688): 30–37.
13. Benin A., Bogdanova, E. Influence of storage conditions and corrosive environments on the mechanical properties of GFRP rebars. *Civil and Environmental Engineering*. 2018; 14 (2): 86–90. <https://doi.org/10.2478/cee-2018-0011>.
14. Trofimov B.Y., Kramar L.Y., Shuldyakov K.V. Methods of assessing the durability of high performance concrete. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020; 962(2): 022010. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/962/2/022010>.
15. Kramar L.Ya., Kydyakov A.I., Shuldyakov K.V. Introducing pozzolanic admixture to improve frost resistance of pavement concrete. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018; 451 (1): 012009. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/451/1/012009>.
16. Belash T.A., Mitrofanova M.N. Pile Foundations for Areas with a Joint Manifestation of Permafrost and High Seismic Activity. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018; 463 (2): 022076. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/463/2/022076>.
17. Svatovskaya L., Mikhailova K., Kabanov A., Khamenok N. Specificities of soling processes in technologies of geoconstruction. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2020; 50: 421–429. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0454-9_44.
18. Svatovskaya L., Urov, O., Mikhailova, K., Supeliuk, T. Information assessment of natural geosystem preservation in geoconstruction by improving the quality of concrete. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2020; 50: 405–411. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0454-9_42.

19. Gusev B.V. Concrete with fillers of various dispersion and their nanomodification. *Nanotechnologies in construction*. 2019; 11(4): 384–393. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-4-384-393>.
20. Kaprielov S.S., Sheinfeld A.V., Kardumyan G.S., Chilin I.A. On the selection of compositions of high-quality concretes with organo-mineral modifiers. *Building materials*. 2017; 12: 58–63.
21. Zimakova G.A., Solonina V.A., Zelig M.P. High-performance concretes with the use of complex additives and local raw materials. *Architecture, construction, transport*. 2021; 1: 38–46.
22. Zhukova G.G., Saifulina A.I. Study of the application of self-healing concrete. *Construction and Geotechnics*. 2020; 11(4): 58–68. <https://doi.org/10.15593/2224-9826/2020.4.05>.
23. Babkov V.V., Sakhibgareev R.R., Chuikin A.E., Kabanets V.V. The role of amorphous silica in the processes of structure formation and hardening of concrete. *Building materials*. 2010; 44–46.
24. Kaprielov S.S., Sheinfeld A.V. Some features of the mechanism of action of organo-mineral modifiers on cement systems. *Seismic construction. Safety*. 2017; 1: 40–46.
25. Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanomodification of cement composites at the technological stage of the life cycle. *Nanotechnologies in construction*. 2020; 12(3):130–139. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139>.
26. Korolev E. V., Grishina A. N., Inozemtsev A. S., Aizenshtadt A. M. Study of the kinetics of structure formation of cement dispersed systems. Part I. *Nanotechnologies in construction*. 2022; 3(14): 176–189. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-176-189>.
27. E. V. Korolev, A. N. Grishina, A. S. Inozemtsev, and A. M. Aizenshtadt, Russ. Study of the kinetics of structure formation of cement dispersed systems. Part II. *Nanotechnologies in construction*. 2022; 4(14):263–273. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-4-263-273>.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sergey P. Kasatkin – Postgraduate Student of the Department of Engineering Chemistry and Natural Sciences, St. Petersburg State University of Railways of Emperor Alexander I, St. Petersburg, Russia, kasatkin_sergey@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6745-4048>

Valentina Y. Solovieva – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Engineering Chemistry and Natural Sciences, St. Petersburg State University of Railways of Emperor Alexander I, St. Petersburg, Russia, 9046185117@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2468-2128>

Irina V. Stepanova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Engineering Chemistry and Natural Sciences, St. Petersburg State University of Railways of Emperor Alexander I, St. Petersburg, Russia, ivstepanova88@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3415-5313>

Dmitry V. Kuznetsov – Cand. Sci. (Eng.), Director of the Institute of Architecture and Construction, Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia, alex.03@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9967-0378>

Dmitry A. Sinitsin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of “Building Structures”, Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia, d4013438@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3780-2800>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors have made an equivalent contribution to the preparation of the publication.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 17.10.2022; approved after reviewing 09.11.2022; accepted for publication 15.11.2022.

Научная статья

УДК 691.32

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-493-500>

CC BY 4.0

Высокоэффективный наномодифицированный бетон повышенной прочности и долговечности

Сергей Петрович Касаткин¹ , Валентина Яковлевна Соловьева¹ , Ирина Васильевна Степанова¹ ,
Дмитрий Валерьевич Кузнецов² , Дмитрий Александрович Сеницин^{2*} 

¹ Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения императора Александра I, Санкт-Петербург, Россия

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: d4013438@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Для создания бетона с набором физико-механических характеристик требуется рациональный подбор компонентов бетонной смеси. Целесообразно рассмотреть использование и тонкодисперсных наполнителей, в том числе на основе вторичных ресурсов, а также требуется высокоэффективная химическая добавка определенной природы и реакционного действия, оказывающая комплексное влияние на бетонную систему. **Методы и материалы.** Эффективность действия компонентов используемой добавки оценивали по изменению показателей прочности на сжатие, прочности на растяжение при изгибе, оценку которых осуществляли по ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». Для проведения научно-экспериментальных исследований использовали материалы: портланд-цемент ЦЕМ I 42,5Н, песок природный, тонкодисперсный микрокремнезем, комплексная химическая добавка, обладающая повышенным пластифицирующим и реакционно-активным эффектами действия. **Результаты.** Сочетание поликарбоксилатных полимеров и нанодисперсий гидродиоксида кремния усиливает эффективность действия каждого компонента, что выражается в значительном повышении коэффициента трещиностойкости бетона при высоких показателях прочности на сжатие. Установлено, что при использовании комплексной нанополимерной химической добавки рост прочности на растяжение при изгибе составляет 67% и превосходит рост прочности на сжатие более чем на 30%. **Обсуждение.** Повышение гидратационной активности в присутствии нанополимерной добавки положительно влияет на уплотнение формирующейся структуры бетона. Подтверждением формирования плотной и прочной структуры при твердении наномодифицированного бетона является повышение водонепроницаемости бетона в 2,5 раза и его морозостойкости более чем в 2,5 раза. **Заключение.** Достоинством наномодифицированного бетона является его повышенная химическая устойчивость относительно углекислотной и магниевой коррозии и в соответствии с показателем коэффициента химической стойкости, КХС > 0,8, и ГОСТ Р 58895-2020, разработанный наномодифицированный бетон относится к химически высокостойким бетонам. Нанополимерный бетон с высокими физико-механическими показателями целесообразно рекомендовать для изготовления конструкций воздушных линий (ВЛ) электропередачи.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: высокопрочный бетон, прочность на растяжение при изгибе, долговечность, химическая добавка, нанодисперсии, пластифицирующий эффект, реакционная активность, конструкции ВЛ.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Касаткин С.П., Соловьева В.Я., Степанова И.В., Кузнецов Д.В., Сеницин Д.А. Высокоэффективный наномодифицированный бетон повышенной прочности и долговечности // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 493–500. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-493-500>. – EDN: SNRCRN.

ВВЕДЕНИЕ

Бетон — один из самых распространенных и универсальных строительных материалов, так как его свойствами, такими как прочность, трещиностойкость, твердость, морозостойкость, можно целенаправленно управлять, улучшая каждый из требуемых

параметров в результате использования определенного компонентного состава или создания и использования высокоэффективных комплексных химических добавок определенной природы.

Технология изготовления бетона является достаточно простой, она заключается в точном дозировании и тщательном перемешивании рационально

© Касаткин С.П., Соловьева В.Я., Степанова И.В., Кузнецов Д.В., Сеницин Д.А., 2022

подобранных компонентов с целью получения бетонной смеси определенной подвижности, которую используют для изготовления изделий разной формы и конфигурации.

Твердение бетонной смеси и образование бетона на ее основе осуществляется самопроизвольно в естественных условиях при положительной температуре примерно от +5 до +25°C. В процессе твердения бетонной смеси протекают гидратационные процессы и образуются комплексные гидратные соединения различного состава, различной кристаллической структуры, что оказывает влияние на формирование искусственного камня (бетона) с определенными физико-механическими характеристиками [1–10].

Бетоны находят применение в различных областях строительства, например, в дорожном и аэродромном строительстве для создания верхнего покрытия повышенной твердости и прочности используются при создании атомных электростанций для изготовления плотных бесшовных конструкций, а также в высотном домостроении, при создании уникальных зданий типа Лахта-Центр высотой 462 м в Санкт-Петербурге или зданий высотой 268 м в комплексе Москва-Сити в Москве. Кроме того, они востребованы и требуют совершенствования конструкции для воздушных линий (ВЛ) электропередачи, которые помогают обеспечивать электроэнергией большие и малые города в центре страны и в самых удаленных периферийных районах.

Конструкции воздушных линий (ВЛ) электропередачи, представленные стойками, фундаментами абсолютно ничем не защищены от воздействия внешних факторов: ветровых нагрузок, осадков в виде снега или дождя. Основное, что требуется при создании таких конструкций, — добиться повышения их срока службы. Решение такой задачи может быть достигнуто путем создания бетона, отличающегося одновременно повышенной прочностью на растяжение при изгибе при высоких показателях прочности на сжатие, что должно способствовать повышению устойчивости бетонной конструкции к трещинообразованию. Целесообразно и эффективно повысить плотность бетона с целью повышения химической устойчивости бетона, повышения его морозостойкости и водонепроницаемости, что должно оказать положительное влияние на повышение долговечности элементов ВЛ [11–14].

Для создания бетона с набором указанных физико-механических характеристик требуется рациональный подбор компонентов бетонной смеси, в том числе целесообразно рассмотреть использование и тонкодисперсных наполнителей, а также требуется высокоэффективная химическая добавка определенной природы и реакционного действия,

оказывающая комплексное влияние на бетонную систему.

Решению указанных вопросов и созданию высокофункционального бетона посвящено данное исследование.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Для проведения научно-экспериментальных исследований использовали материалы, представленные ниже.

1. Портландцемент ЦЕМ I 42,5Н ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия». Физико-механические характеристики портландцемента:

- нормальная плотность цементного теста, % — 25,8;
- начало схватывания, мин — 165;
- конец схватывания, мин — 257;
- прочность на сжатие в возрасте 28 сут., МПа — 53,5.

2. Песок природный по ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия»:

- модуль крупности песка — $M_k=2,25$;
- содержание пылевидных и глинистых частиц — 1,37%;
- содержание глины в комках — нет.

3. Щебень гранитный фракции 5-10 мм по ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия»:

- содержание пылевидных и глинистых частиц — 0,93%;
- содержание глины в комках — нет.

4. Рассматривали в качестве наполнителя тонкодисперсный микрокремнезем SiO_2 марки МК-85 ГОСТ Р 58894-2020.

5. Для повышения реакционной активности системы использовали комплексную химическую добавку, обладающую повышенным пластифицирующим и реакционно-активным эффектами действия. В качестве основы добавки использовали поликарбонатный полимер в сочетании с коллоидным раствором на основе нанодисперсий гидроксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, имеющий размер дисперсий (50–70) нм, и дополнительно в качестве модификаторов использовали вещества органической и неорганической природы, оказывающие умеренное воздухововлечение (в пределах 4–6%) на бетонную смесь.

6. Эффективность действия компонентов используемой добавки относительно компонентов бетонной смеси оценивали по изменению показателей прочности на сжатие, прочности на растяжение при изгибе, оценку которых осуществляли по ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».

Для определения показателей прочности изготавливали образцы-кубы с ребром 100 мм и образцы-призмы размером 100×100×400 мм. Твердение бетонных образцов осуществлялось в нормальных условиях при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и влажности $W \geq 95\%$.

Соотношение показателей прочности на растяжение при изгибе к прочности на сжатие характеризует устойчивость бетона к трещинообразованию, что имеет принципиальное значение для центрифугированных стоек опор ВЛ, которые имеют высоту до 26 м при толщине стенки до 85 мм. Как указывалось ранее, для повышения долговечности конструкций целесообразно добиваться повышения плотности структуры бетона, используемого для создания конструкций опор ВЛ.

7. Плотность бетона оценивали по ГОСТ 12730.3-2020 «Бетоны. Методы определения водопоглощения».

8. Долговечность бетона оценивали по показателям морозостойкости и химической стойкости, которые определяли по стандартным методикам в соответствии с ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости», ГОСТ 12730.5-2018 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости» и ГОСТ Р 58896-2020 «Бетоны химически стойкие. Методы испытаний».

РЕЗУЛЬТАТЫ

Основная цель данного исследования — создание бетона повышенной устойчивости к трещинообразованию, и решение такого вопроса может быть достигнуто в результате образования в процессе твердения гидросиликатов с повышенным содержанием SiO_2 , которые относятся к низкоосновным гидросиликатам и при этом обладают волокнистой или игольчатой структурой, оказывающей микроармирующее действие на формирующуюся структуру бетона, оказывая положительное влияние на повышение его прочности на растяжение при изгибе. С этой целью проводили сравнительные исследования по использованию микронаполнителя, представленного микрокремнеземом SiO_2 , и нанодисперсий гидроксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, входящего в состав добавки.

В соответствии с проектными данными, для стоек опор ВЛ чаще всего требуется бетон В30 с маркой по удобоукладываемости бетонной смеси ПЗ. На основании предварительно проведенных подборов состава бетона определен наиболее рациональный расход материалов на 1 м³ бетонной смеси:

- портландцемент ПЦ ЦЕМ I 42,5Н — 390 кг;
- песок с $M_k = 2,25$ — 845 кг;
- щебень фракции (5–10) мм — 950 кг;
- В/Ц — 0,52.

На первом этапе исследования проводили сравнительную оценку эффективности действия микрокремнезема SiO_2 и нанодисперсий гидроксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в присутствии водного раствора поликарбоксилатного полимера с плотностью $\rho = 1,027 \text{ г/см}^3$ и значением водородного показателя $\text{pH} = 6,5$. Оценку эффективности осуществляли по изменению подвижности бетонной смеси и по показателю прочности на сжатие.

Результаты научно-экспериментальных исследований представлены в табл. 1.

Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что эффективность действия микрокремнезема ниже, чем нанодисперсий гидроксида кремния, что подтверждается отсутствием пластифицирующего эффекта действия у микрокремнезема, и при этом рост прочности на сжатие в присутствии микрокремнезема составляет 11% относительно бетона, модифицированного поликарбоксилатным полимером, в то время как в присутствии нанодисперсий гидроксида кремния рост прочности составляет 17% (рис. 1) и наблюдается повышение подвижности бетонной смеси, что подтверждается некоторым уменьшением В/Ц отношения в пределах (5–7)%.

Для высотных тонкостенных конструкций принципиальное значение имеет их устойчивость к трещинообразованию, что оценивается показателем прочности на растяжение при изгибе или коэффициентом трещиностойкости, $K_{\text{тр}} = R_{\text{изг}}/R_{\text{сж}}$, а также важное значение для всех бетонных конструкций, особенно для тех, которые не защищены от возможного внешнего негативного воздействия, к которым могут быть отнесены конструкции ВЛ, имеет долговечность, которая в некоторой степени взаимосвязана с плотностью формирующейся структуры бетона.

При проведении дальнейших научно-экспериментальных исследований произведена сравнительная оценка показателей трещиностойкости и плотности при использовании в рациональном количестве микрокремнезема и нанодисперсий гидроксида кремния в сочетании с поликарбоксилатным полимером. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Данные, представленные в табл. 2, подтверждают высокую эффективность совместного действия поликарбоксилатного полимера и нанодисперсий гидроксида кремния, которая выражается в значительном повышении коэффициента трещиностойкости при повышенных показателях прочности на сжатие, и при этом уменьшается водопоглощение затвердевшего бетона, что может быть обусловлено уменьшением В/Ц отношения и повышением степени гидратации, т.к. повышение прочности на растяжение при изгибе, как правило, обусловлено не уплотнением структуры бетона, а образованием

Таблица 1

Сравнительная оценка эффективности действия микрокремнезема SiO_2 и нанодисперсий гидродиоксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на свойства бетонной смеси и бетона

№ п/п	Класс бетона В, требуемая прочность, МПа	Расход цемента, кг/м ³ бетонной смеси	Водный раствор поликарбоксилатного полимера, масс % от массы цемента	Микрокремнезем (SiO_2), масс % от массы цемента	Нанодисперсии гидродиоксида кремния ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), масс % от массы цемента	Вода, л	В/Ц	Подвижность бетонной смеси, ОК, см	Прочность на сжатие, МПа
1	В30 $R_{\text{пр}} = 38,4$	390	—	—	—	203	0,52	13	39,2
2		390	0,8	—	—	168	0,43	14	46,8
3		390	1,0	—	—	160	0,41	15	49,8
4		390	1,2	—	—	156	0,40	15	50,4
5		390	1,0	8,0	—	176	0,45	14	53,9
6		390	1,0	10,0	—	179	0,46	14	55,3
7		390	1,0	12,0	—	187	0,48	13	56,0
8		390	1,0	—	0,4	158	0,41	14	56,4
9		390	1,0	—	0,6	152	0,39	14	58,3
10		390	1,0	—	0,8	148	0,38	15	59,0

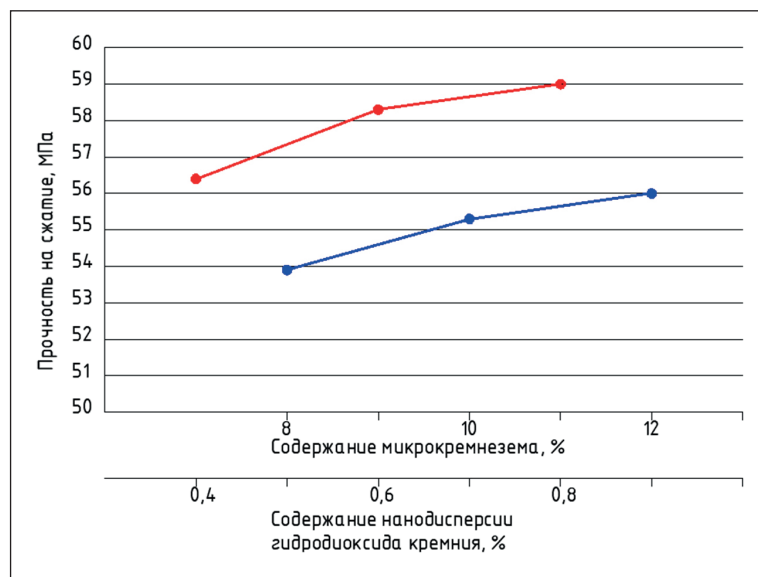


Рис. 1. Влияние микрокремнезема и нанодисперсий гидродиоксида кремния на показатели прочности на сжатие наномодифицированного бетона

гидросиликатов, отличающихся повышенным содержанием SiO_2 , т.е. низкоосновных, которые имеют волокнистую структуру и оказывают микроармирующее действие на формирующуюся структуру бетона.

Микрокремнезем относительно нанодисперсий гидродиоксида кремния обладает, по-видимому, меньшей реакционной активностью и меньшим эффектом действия относительно повышения трещиностойкости бетона. Поэтому дальнейшие исследования по оценке долговечности модифицированного высокопрочного бетона проводили с добавкой на основе поликарбоксилатных полимеров, модифицированных нанодисперсиями гидродиоксида кремния в сочетании с воздухововлекающим компонентом, обеспечивающим рациональное воздухововлечение в пределах (4–6)%.

В качестве основных параметров долговечности определяли химическую устойчивость модифицированного бетона относительно углекислотной и магниевой коррозии. С этой целью образцы модифицированного бетона в течение 360 суток выдерживали в 5% растворе Na_2CO_3 и в 5% растворе MgCl_2 . Результаты исследований представлены в табл. 3.

Данные, представленные в табл. 3, показывают, что бетон, модифицированный водным раствором поликарбоксилатного полимера, отличается повы-

Таблица 2

Сравнительная оценка показателей трещиностойкости и плотности бетона в присутствии микрокремнезема и нанодисперсий гидроксида кремния

№ п/п	Проектный класс бетона В, В _{пр} , требуемая прочность R _{сж} , R _{изг} , МПа	Расход цемента, кг/м ³ бетонной смеси	Водный раствор поликарбоксилатного полимера, масс % от массы цемента	Микрокремнезём (SiO ₂), масс % от массы цемента	Нанодисперсии гидроксида кремния (SiO ₂ ·nH ₂ O), масс % от массы цемента	В/Ц	Марка по подвижности, П	Прочность, МПа		K _{тр} = R _{изг} /R _{сж}	Водопоглощение W _м , %
								на сжатие	на растяжение при изгибе		
1	В30, В _{пр} 3,6 R _{сж} = 38,4, R _{изг} = 4,6	390	–	–	–	0,52	ПЗ	39,2	4,6	0,117	4,2
2		390	1,0	–	–	0,41	ПЗ	49,8	6,0	0,120	3,9
3		390	1,0	10,0	–	0,46	ПЗ	55,3	6,8	0,123	3,6
4		390	1,0	–	0,6	0,39	ПЗ	58,3	7,6	0,130	3,3

Таблица 3

Сравнительные комплексные физико-механические характеристики бетона

№ п/п	Проектный класс бетона В (требуемая прочность, МПа)	Расход цемента, кг/м ³ бетонной смеси	Водный раствор поликарбоксилатного полимера, масс % от массы цемента	Нанодисперсии гидроксида кремния (SiO ₂ ·nH ₂ O), масс % от массы цемента	Комплексная химическая добавка, масс % от массы цемента	Прочность на сжатие, МПа	Марка по подвижности, П	Фактический класс бетона, В	Коэффициент химической стойкости, КХС	
									в 5% р-ре Na ₂ CO ₃	в 5% р-ре MgCl ₂
1	В30 (38,4)	390	–	–	–	39,0	ПЗ	В30	0,46	0,43
2		390	1,0	–	–	49,6	ПЗ	В40	0,73	0,72
3		390	1,0	0,6	–	58,0	ПЗ	В46	0,87	0,84
4		390	–	–	1,0	52,2	ПЗ	В47	0,89	0,86

шенной прочностью на сжатие и повышенной химической стойкостью, что, по-видимому, обусловлено не только уплотнением структуры бетона за счет пластифицирующего эффекта поликарбоксилатного полимера, но и повышением гидратационной активности компонентов бетонной смеси.

Добавление нанодисперсий гидроксида кремния SiO₂·nH₂O к поликарбоксилатному полимеру является эффективным и оказывает дополнительное положительное влияние на повышение гидратационной активности бетонной смеси. По-видимому, предварительное перемешивание указанных компонентов в большей степени усиливает собственную эффективность каждого компонента.

В присутствии комплексной химической добавки прочность на сжатие повышается примерно на 52%, и бетон с добавкой соответствует классу В47 относительно проектному классу бетона В30. Модифицированный бетон относится к высокостойкому

относительно углекислотной и магниевой коррозии в соответствии с ГОСТ Р 58895-2020 «Бетоны химически стойкие. Технические условия», в то время как контрольный состав бетона в соответствии с данными табл. 3 является «относительно стойким» бетоном.

Повышение химической стойкости бетона, используемого для стоек или фундаментов опор ВЛ, имеет большое значение, которое необходимо принимать во внимание при проектировании данных конструкций.

Повышение прочности бетона, как правило, сопровождается уменьшением В/Ц отношения в результате пластифицирующего эффекта модификатора или образованием повышенного количества новых комплексных гидратных соединений, уплотняющих и упрочняющих формирующуюся структуру бетона в результате дополнительного образования новых контактов между компонентами бетонной

Таблица 4

Сравнительные комплексные физико-механические характеристики бетона

№ п/п	Проектный класс бетона В (требуемая прочность, МПа)	Расход цемента, кг/м ³ бетонной смеси	Комплексная химическая добавка, масс % от массы цемента	В/Ц	Марка по подвижности, П	Прочность, МПа		Коэффициент трещиностойкости $K_{тр} = R_{тр}/R_{ск}$	Фактический класс бетона		Вологопоглощение W_M , %	Марка по водонепроницаемости W	Марка по морозостойкости F_t
						на сжатие	на растяжение при изгибе		B	B _{об}			
1	B30, B _{об} 3,6 $R_{ск} = 38,4$, $R_{тр} = 4,6$	390	—	0,52	П3	39,0	4,6	0,117	B30	B _{об} 4,6	4,3	W4	F _t 150
2	B30, B _{об} 3,6 $R_{ск} = 38,4$, $R_{тр} = 4,6$	390	1,0	0,38	П3	59,4	7,7	0,130	B47	B _{об} 6,0	3,2	W10	F _t 400

смеси, что должно оказывать положительное влияние на показатели долговечности бетона. Для подтверждения высказанных предположений проведены научно-экспериментальные исследования, результаты которых представлены в табл. 4.

Физико-механические показатели модифицированного бетона при одинаковом расходе цемента значительно превосходят показатели прочности и долговечности контрольного состава бетона, что дает основание предполагать, что долговечность модифицированного бетона также увеличится не меньше, чем в 2 раза и должна составить 100 и более лет, что с экономической и экологической точек зрения является эффективным.

ОБСУЖДЕНИЕ

Бетонные конструкции для воздушных линий электропередачи, представленные тонкостенными стойками, высотой до 26 м, диаметр которых достигает 0,8 м, а также фундаментами, которые используются для закрепления и установки опор ВЛ, находятся частично в земле, частично на поверхности, не защищены ничем от негативных атмосферных воздействий, таких как попеременное смачивание-высушивание, замораживание-оттаивание. Безусловно, для таких конструкций требуется бетон нового уровня свойств, который одновременно должен обладать набором улучшенных физико-механических характеристик, к наиболее важным из которых относятся трещиностойкость, химическая стойкость, морозостойкость, водонепроницаемость и повышенная прочность на сжатие [15–20].

Улучшение указанных параметров, возможно, и достигается в результате использования эффективной химической добавки на основе высокоэффективных ПАВ, представленных поликарбоксилатным полимером, который обеспечивает суперпластифи-

цирующий эффект. Сочетание данного вида ПАВ с нанодисперсиями $SiO_2 \cdot nH_2O$ усиливает пластифицирующий и водоредуцирующий эффекты более чем на 27%, и при этом присутствие нанодисперсий в составе добавки значительно повышает ее реакционную активность, обеспечивая образование новых гидратных фаз определенной структуры, что и способствует более высокому росту прочности на растяжение при изгибе и, как следствие, повышению трещиностойкости высокопрочного бетона [21–27].

Использование комплексной химической добавки с наноструктурными элементами позволило в достаточном полном объеме решить поставленные задачи и создать бетон повышенной надежности и долговечности, который целесообразно использовать для конструкций воздушных линий (ВЛ) электропередач.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

Установлено, что для создания бетона, обладающего повышенной устойчивостью к трещинообразованию и повышенной долговечностью, целесообразно использовать комплексную химическую добавку, обладающую повышенным пластифицирующим и реакционно-активным эффектами действия.

Экспериментально подтверждено, что нанодисперсии гидроксида кремния обладают очень хорошей совместимостью с ПАВ на основе поликарбоксилатных полимеров, их совместное присутствие обеспечивает суперводоредуцирующий эффект, обеспечивая уменьшение В/Ц отношения более чем на 27%, повышая плотность структуры бетона, что подтверждается уменьшением величины водопоглощения от значения W_M (контрольного состава) 4,3% до значения W_M (наномодифицированного состава) 3,2%.

Рост прочности на растяжение при изгибе составляет 67% при росте прочности на сжатие, равном

52%, который, вероятно, обусловлен, в основном, образованием новых гидратных фаз, имеющих удлиненную волокнистую структуру и оказывающих микроармирующее действие на твердеющую бетонную смесь. К таким гидросиликатам могут быть отнесены низкоосновные, которые в своем составе содержат повышенное количество SiO_2 , что, по-видимому, становится возможным в присутствии реакционно-

активных нанодисперсий гидроксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, входящих в состав комплексной химической добавки.

Разработанный нанополимерный бетон, отличающийся повышенной прочностью, надежностью и долговечностью, целесообразно рекомендовать и использовать для конструктивных элементов опор ВЛ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Сватовская Л.Б., Сычева А.М., Соловьева В.Я., Сурин Д.В., Козин П.А., Старчуков Д.С., Сурков В.Н., Юров О.В., Мандрица Д.П., Ершиков Н.В., Соловьев Д.В. Современные идеи управления свойствами композиционных материалов на основе неорганических вяжущих. Санкт-Петербург: ПГУПС, 2015. 78 с.
2. Сахарова А.С. Влияние химической модификации поверхности бетона на повышение его долговечности / А.С. Сахарова, В.Н. Сурков // Башкирский химический журнал. 2020. Т. 27, № 4. С. 59–63. <https://doi.org/10.17122/bcj-2020-4-59-63>.
3. Трофимов Б.Ю. Методы оценки долговечности бетона с высокими эксплуатационными характеристиками / Б.Ю. Трофимов, Л.Ю. Крамар, К.В. Шульдяков // Серия конференций ИОР: Материаловедение и инженерия. 2020. № 962(2), 022010. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/962/2/022010>.
4. Сватовская Л.Б., Соловьева В.Я., Степанова И.В., Сычева А.М., Коробов Н.В., Старчуков Д.С. Высокопрочный бетон. Патент на изобретение RU 2332388 C1, 27.08.2008. Заявка № 2006143909/03 от 11.12.2006.
5. Ерофеев В.Т., Емельянов Д.В., Родин А.И. Патент №2738151 C1 Российская Федерация. Высокопрочный бетон на основе композиционного вяжущего. Оpubл. 08.12.2020.
6. Svatovskaya L.B., Solovieva V.Ya., Stepanova I.V., Starchukov D.S. Nanoadditives from silicon- and iron-containing (III) sol for heavy concrete on ordinary cements. *Nanotechnologies in construction: scientific online journal*. 2010; 2 (5): 61–68.
7. Nikolaev, S.V., Benin, A.V., Popov, A.M. Methodology of the selection of effective dipping and control over the filling depth of open-textured construction materials. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021; 2131(2): 022055 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2131/2/022055>. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Дондуков В. Г. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 4–10.
8. Kaprielov S.S., Chilin I.A. Ultra-high-strength self-compacting fibrous concrete for monolithic structures. *Construction and Building Materials*. 2013. С. 28.
9. Тараканов О.В., Калашников В.И. Перспективы применения комплексных добавок в бетонах нового поколения. Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2017. № 1 (39). С. 223–229.
10. Макридин Н.И., Максимова И.Н. Оптимизация структуры и прогнозирование конструкционной прочности бетонов нового поколения // Региональная архитектура и строительство. 2021. №4(49). С. 13–24. https://doi.org/10.54734/20722958_2021_4_13.
11. Калашников В.И., Ерофеев В.Т., Тараканов О.В. Суспензионно-наполненные бетонные смеси для порошково-активированных бетонов нового поколения. // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2016. №4 (688). С. 30–37.
12. Benin A., Bogdanova, E. Influence of storage conditions and corrosive environments on the mechanical properties of GFRP rebars. *Civil and Environmental Engineering*. 2018;14 (2):86–90. <https://doi.org/10.2478/cee-2018-0011>.
13. Trofimov B.Y., Kramar L.Y., Shuldyakov K.V. Methods of assessing the durability of high performance concrete. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020; 962(2): 022010. DOI: 10.1088/1757-899X/962/2/022010.
14. Kramar L.Ya., Kydyakov A.I., Shuldyakov K.V. Introducing pozzolanic admixture to improve frost resistance of pavement concrete. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018; 451 (1): 012009. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/451/1/012009>.
15. Belash T.A., Mitrofanova M.N. Pile Foundations for Areas with a Joint Manifestation of Permafrost and High Seismic Activity. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018; 463 (2): 022076. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/463/2/022076>.

17. Svatovskaya L., Mikhailova K., Kabanov A., Khamenok N. Specificities of soling processes in technologies of geoconstruction. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2020; 50: 421–429. https://doi.org/10.1007/978-981-15-0454-9_44.
18. Svatovskaya L., Urov, O., Mikhailova, K., Supeliuk, T. Information assessment of natural geosystem preservation in geoconstruction by improving the quality of concrete. *Lecture Notes in Civil Engineering*. 2020; 50: 405–411 https://doi.org/10.1007/978-981-15-0454-9_42.
19. Гусев Б.В. Бетоны с наполнителями различной дисперсности и их наномодификация // Нанотехнологии в строительстве. 2019. Т.11, № 4. С. 384–393. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-4-384-393>.
20. Каприелов С.С., Шейнфильд А.В., Кардунян Г.С., Чилин И.А. О подборе составов высококачественных бетонов с органо-минеральными модификаторами // Строительные материалы. 2017. № 12. С. 58–63.
21. Зимакова Г.А., Солонина В.А., Зелиг М.П. Высокоэффективные бетоны с применением комплексных добавок и местных сырьевых ресурсов // Архитектура, строительство, транспорт. 2021. №1. С. 38–46.
22. Жукова Г.Г., Сайфулина А.И. Исследование применения самовосстанавливающегося бетона // Construction and Geotechnics. 2020. Т.11, № 4. С. 58–68. <https://doi.org/10.15593/2224-9826/2020.4.05>.
23. Бабков В.В., Сахибгареев Р.Р., Чуйкин А.Е., Кабанец В.В. Роль аморфного кремнезема в процессах структурообразования и упрочнения бетонов. // Строительные материалы. 2010. № 6. С. 44–46.
24. Каприелов С.С., Шейнфильд А.В. Некоторые особенности механизма действия органо-минеральных модификаторов на цементные системы. // Сейсмостойкое строительство. Безопасность. 2017. № 1. С. 40–46.
25. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование цементных композитов на технологической стадии жизненного цикла // Нанотехнологии в строительстве. 2020. Т. 12, № 3. С. 130–139. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139>.
26. Королев Е.В., Гришина А.Н., Иноземцев А.С., Айзенштадт А.М. Исследование кинетики структурообразования цементных дисперсных систем. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 3. С. 176–189. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-3-176-189>.
27. Королев Е.В., Гришина А.Н., Иноземцев А.С., Айзенштадт А.М. Исследование кинетики структурообразования цементных дисперсных систем. Часть II // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 4. С. 263–273. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-4-263-273>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Касаткин Сергей Петрович – аспирант кафедры «Инженерная химия и естествознание», Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения императора Александра I, Санкт-Петербург, Россия, kasatkin_sergey@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6745-4048>

Соловьева Валентина Яковлевна – доктор технических наук, профессор кафедры «Инженерная химия и естествознание», Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения императора Александра I, Санкт-Петербург, Россия, 9046185117@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2468-2128>

Степанова Ирина Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Инженерная химия и естествознание», Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения императора Александра I, Санкт-Петербург, Россия, ivstepanova88@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3415-5313>

Кузнецов Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, директор Архитектурно-строительного института, Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, alex.03@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9967-0378>

Синицин Дмитрий Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные конструкции», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия, d4013438@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3780-2800>

ВКЛАД АВТОРОВ

Авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 17.10.2022; одобрена после рецензирования 09.11.2022; принята к публикации 15.11.2022.

Original article

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-501-509>

CC BY 4.0

Production of a nanostructured bitumen modifier in the reprocessing of automobile tires

Marina P. Krasnovskikh^{1*} , Sergei Yu. Chudinov² , Natalia N. Sliusar³ , Konstantin G. Pugin^{4,3} ,
Yakov I. Vaisman³ 

¹ Perm State National Research University, Perm, Russia

² LLC Bumatika, Perm, Russia

³ Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

⁴ Perm State Agrarian and Technological University named after Academician D.N. Pryanishnikov, Perm, Russia

* Corresponding author: e-mail: krasnovskikh@yandex.ru

ABSTRACT: Introduction. Polymer-bitumen binders are innovative nano-binders for asphalt concrete pavement. Introduction of a polymer modifier improves the characteristics of bitumen and asphalt concrete. The use of waste tires rubber for bitumen modification is considered to be an environmentally friendly solution, but it is limited due to the poor cosite of rubber with bitumen. Various methods based on activation of the rubber surface, dispersion of rubber to nanosized particles, and thermochemical transformations of rubber into individual organic compounds are known to overcome this limitation. **Methods and materials.** The method of joint pyrolysis of rubber with oxygen-containing oil under pressure is proposed to be used for converting it into a nanostructural bitumen modifier. The resulting product is studied by the methods of thermogravimetry, NMR-spectroscopy, chromatomassspectrometry, scanning electron microscopy and solubility in toluene. **Results and discussion.** It has been established that during joint pyrolysis rubber undergoes devulcanization, cracking and dispersion to nanosized particles, and as a result the product becomes compatible with bitumen. Thermochemical reprocessing of waste automobile tires can be considered to be a promising method for the production of a nanostructured bitumen modifier. **Conclusion.** The use of thermochemical pressure treatment of waste tire rubber in the presence of oxygen-containing oil makes it possible to obtain a nanostructured product compatible with bitumen for further use of the resulting modifier in the production of asphalt concrete.

KEYWORDS: nanostructural modifier, bitumen, car tires.

ACKNOWLEDGMENTS: The research was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of Russia, project FSNM-2020-0024 "Development of the scientific foundations of fundamental environmental and nature-like technologies and environmental management in the oil industry."

FOR CITATION: Krasnovskikh M.P., Chudinov S.Yu., Sliusar N.N., Pugin K.G., Vaisman Ya.I. Production of a nanostructured bitumen modifier in the reprocessing of automobile tires. *Nanotechnologies in construction*. 2022; 14(6): 501–509. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-501-509>. – EDN: WHOMRF.

INTRODUCTION

Polymer-bitumen binders are innovative nano-binders for asphalt concrete pavements. Introduction of a polymer modifier improves the characteristics of bitumen and asphalt concrete. The necessary condition for obtaining a bitumen modifier is its ability to dissolve or swell in a bitumen dispersion medium [1]. The quality of bitumens as oil dispersed systems is directly related to their structure and properties, which are determined by the quantitative ratio of oils, resins,

and asphaltenes that form a microheterogeneous nano-dispersed structure [2].

Waste tires are a common large-scale waste, and their primary production by the petrochemical industry implies the compatibility of used tires with other petrochemical products. Almost 1.5 billion tires are produced every year [3], which is more than 17 million tons. Rubber, being the basis of tires, is highly resistant to degradation in the natural environment. The progress made in recent years in the field of waste management has resulted in the fact that tires are beginning to be perceived as a potential source

of valuable raw material [4]. The research works aimed at developing cost-effective and environmentally friendly tire recycling methods are fully justified, since such approach allows the sustainable development of industrially applicable recycling technologies [5].

Rubber crumb obtained from the used tires is a rather chemically inert material due to the presence of a three-dimensional structure created at the stage of product formation and additional cross-linking of the polymer by intermolecular bonds of sulfur atoms and filler particles in the form of highly dispersed carbon. Therefore, the seemingly obvious solution for the disposal of crumb rubber by creating a composite with road bitumen for the possibility of forming asphalt concrete turns out to be impracticable in reality due to low or no adhesion of the surface of the used rubber with bitumen.

The crumb rubber resulting from the grinding of recycled tires has been successfully used as a modifier for the asphalt-concrete pavement to provide environmental friendliness, and the end product has been widely known as rubberized asphalt [6]. Although rubberized asphalt has been considered an environmentally friendly paving material with favorable engineering advantages, it suffers from poor compatibility with other asphalt concrete components, in particular bitumen, which has essentially limited its usage. This incompatibility problem is caused by great differences between crumb rubber and asphalt matrix in their chemical nature (molecular size and polarity) and physical characteristics (density and solubility). In this case, the rubber crumb obtained from tires with expired service life becomes a resource needed in another production process to create paving layers [7].

Crumb rubber grinding can be considered to be the simplest technical solution to achieve the compatibility of bitumen and crumb rubber. The authors of [8] showed that the addition of crumb rubber to bitumen in the process of creating asphalt concrete compositions improves the properties of the finished material only with the size of a rubber crumb less than 100 μm and, in some cases, with the particle sizes of 100–200 μm . The use of a larger rubber crumb results in a loss of the improvements achieved through the interaction of bitumen and rubber.

A more technically difficult solution for the compatibility of rubber and bitumen is activation of the crumb surface. Activation of crumb rubber is possible by high-temperature shear co-grinding into a binary mixed powder based on crumb rubber and styrene-butadiene thermoplastic elastomer [9]. The authors propose [10] obtaining a devulcanized product in the process of ultrasonic reprocessing of rubber in an extruder, and this product can be used as filler in an asphalt concrete mixture.

In practice, crumb rubber is subjected to thermochemical treatment and grinding in a colloid mill to obtain a modifier compatible with bitumen. Thus, Tatneft and the Hungarian MOL Group started implementing

a project for the construction of a plant for producing rubber-modified bitumen at the TANECO complex. The technology was patented by the MOL Group and a group of scientists from the Pannonian University (patent HU226481) [11]. However, mechanical reprocessing of crumb rubber in a ball mill requires significant time and energy costs, so chemical methods for dispersing rubber to the nanostructure particle size and corresponding compatibility with the colloidal bitumen system seem to be more promising.

Modifying the ground tire rubber to make it compatible with the matrix is a more versatile method. The most well-known technical solutions for its implementation are chemical modification and reactive extrusion [12]. Chemical modification of the rubber crumb surface can be carried out by bitumen itself, if an efficient heat supply is ensured by the microwave treatment [13]. In this case, the devulcanized rubber on the surface of the grains effectively interacts with bitumen, further providing high adhesive properties of the surface.

To overcome the adhesion problem, surface coatings, compatibilizers, additives and energy treatments are used. It is proposed [14] that nanoparticles should be included in the composition with a combination of other methods, which facilitates the production of high-quality composites and creation of competitive materials. Another solution for creating a composite of rubber crumb and high-density polyethylene is activation of the surface of materials using an olefin-maleic anhydride copolymer [15].

Heat treatment of rubber leads to devulcanization and activation of the surface of the material and enables it to interact with the additives that improve adhesion. Thus, the use of microwave electromagnetic energy for the devulcanization of rubber powder results in the production of a new composite with improved properties from the treated material [16]. During the microwave energy treatment, sulfur-sulfur and carbon-sulfur bonds are broken.

During devulcanization, the chemical bonds of sulfur-sulfur (S–S) and carbon-sulfur (C–S) are destroyed without destroying the main network and the material. Devulcanized rubber can be mixed with virgin rubber or with other types of matrices to obtain new compounds without significant reduction in mechanical and physical properties. Many types of devulcanization processes are presented in the literature: chemical, ultrasonic, microwave, thermomechanical, etc. Thermomechanical devulcanization based on extrusion appears to be more suitable for industrial scale applications. Supercritical CO_2 has been proposed as an environmentally friendly atmosphere that can be used to improve this type of devulcanization [17]. Under supercritical conditions, CO_2 is supposed to swell in the rubber and stretch the sulfide bonds, making them easier to break.

Analysis of literary sources suggests that the presence of any oxygen-containing compounds, and not only car-

bon dioxide, accelerates the process of devulcanization and cracking of polymer molecules. This effect is probably associated with a radical mechanism of the pyrolysis process at temperatures above 500°C, when oxygen heteroatoms form radicals, which contribute to the termination of polymer molecules, easier than other atoms [18]. Indeed, many research works confirm the positive effect of oxygen heteroatoms on the degradation of polymer molecules, including the devulcanization process.

Therefore, crumb rubber was proposed to be activated and dispersed by the thermochemical method in the presence of oxygen-containing compounds until it is compatible with the colloidal bitumen matrix. Based on this, the purpose of this research was to determine the possibility of thermochemical devulcanization of rubber to obtain a nanostructural bitumen modifier for its further utilization in asphalt concrete. For the practical implementation of this goal, the products of rubber crumb pyrolysis together with oxygen-containing vegetable oil were studied for the subject of formation of oligomers and compatibility with bitumen.

METHODS AND MATERIALS

Rubber crumb fraction of 1–3 mm produced by Bu-matika LLC was used as waste tire rubber. Sunflower unrefined oil of the “Blago” brand was chosen as the oxygen-containing component.

Pyrolysis of the examined samples took place in a steel retort. It was carried out for 90 minutes at 530°C. The sample mass was 20.0 g. At the end of the process, the pressure in the reactor reached 23–25 atm.

The structure and particle size of the pyrolysis products were analyzed using the Hitachi S-3400N scanning electron microscope with various magnifications.

Thermoanalytical studies were held in an argon atmosphere using the STA 449 F1 synchronous thermal analysis instrument manufactured by NETZSCH (Germany), which allows analysis with the simultaneous recording of thermogravimetric and calorimetric characteristics.

The compatibility of the obtained products with bitumen was determined by the solubility in toluene, according to GOST 20739-75. “Petroleum bitumen. Method for determining solubility”.

After dissolution in bitumen, the toluene extracts were analyzed on the nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometer: BrukerAvance III HD (400 MHz ¹H, 101 MHz ¹³C), the solvent – deuteriochloroform CDCl₃. Chemical shifts are indicated relative to TMS by a residual solvent signal; shooting temperature – 40°C.

The qualitative composition of the pyrolysis products soluble in toluene was determined by the chromatography-mass spectrometry with the Agilent Technologies instrument, 7890B GS System chromatograph, 5977A MSD mass spectrometer, HP-1MS capillary column

(length 30 m, column inner diameter 0.25 mm, deposited layer thickness – 0.25 μm), carrier gas – helium, 1 ml/min. Temperature programming was carried out in the following mode: holding at 50°C for 1 minute, then heating at a rate of 5 degrees per minute to 300°C, 300°C isotherm for 9 minutes, then heating with 5 degrees a minute to 325°C and 325°C isotherm for 1 minute. The injector temperature – 270°C, the exit temperature to the mass spectrometer – 350°C, the mass spectrometer operation mode: the ionization energy – 70 eV, the source temperature – 230°C, the mass range 16–500. The results were processed using the software package supplied with the instrument. The products were identified by comparing their mass spectra with the spectra of the compounds available in the NIST 2017 library supplied with the program.

RESULTS

Proceeding from the above assumptions about the mechanism of rubber pyrolysis in the presence of oxygen-containing compounds, the products of joint pyrolysis of rubber and vegetable oil were obtained. Fig. 1 shows the results of the thermogravimetric analysis of the original rubber in the argon atmosphere (1), the sample of rubber subjected to pyrolysis under the above conditions and the sample obtained by pyrolysis of 76 wt.% rubber and 24 wt.% vegetable oil. It is obvious that under thermal exposure part of the rubber undergoes pyrolysis and destruction to form lower molecular weight products even without additional chemical exposure to oxygen-containing oil. In the presence of oil, the process of polymer destruction is even more intense and the amount of low-boiling fractions increases.

Quantitative assessment of the rubber destruction and the formation of low molecular weight light fractions can be carried out by finding the proportion of the hydrocarbons evaporating in a certain temperature range. This method is shown with the example of curve 2. The fraction boiling up to 150°C approximately corresponds to the gasoline fraction in the case of direct distillation of oil, and for sample 2 it is 4.83 wt.%. The medium fraction, including kerosene and diesel fuel, is distilled at temperatures of 150–360°C, and for the selected sample it is 29.38 wt.%

The proportions of light and medium fractions for the three described samples are shown in Table 1.

All samples are characterized by the presence of a thermally stable residue of 38–42 wt.%, which probably includes inorganic rubber components and carbon introduced into the original material. It is obvious that as a result of heat treatment the polymer molecules of rubber depolymerize to form light hydrocarbons, the presence of oxygen-containing oil contributing to this process.

Chemical compatibility of rubber reprocessing products with bitumen and the particle size of rubber pyrolysis

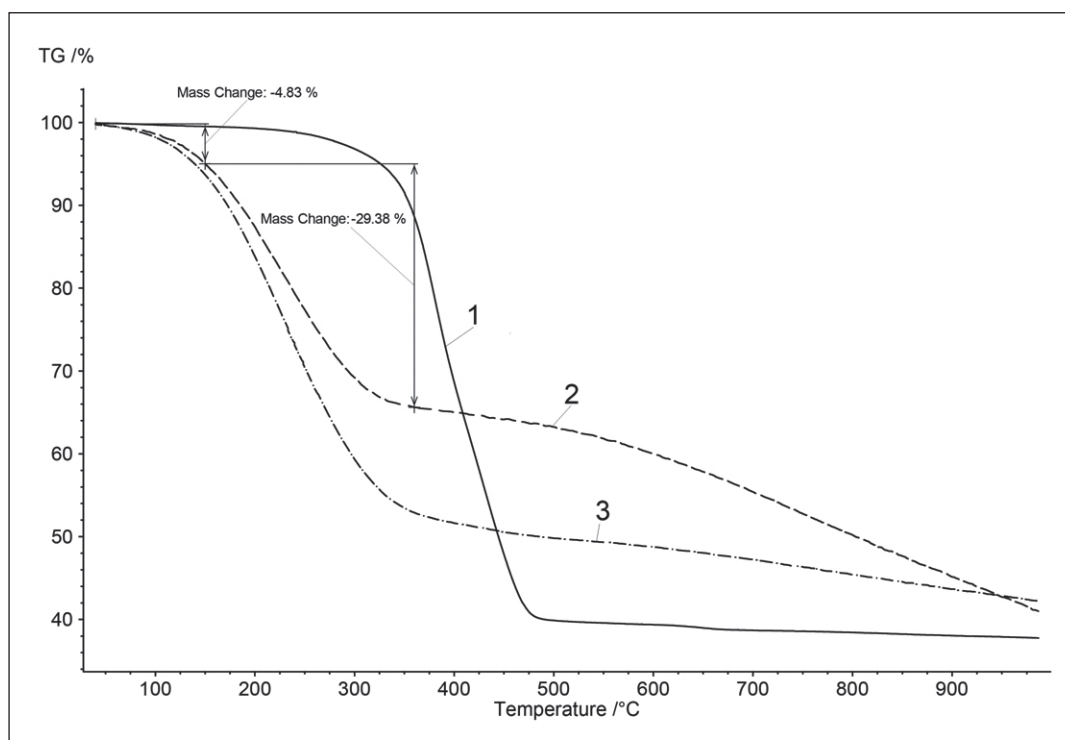


Fig. 1. Results of the thermogravimetric analysis of the original rubber (1), the product of rubber pyrolysis (2), and the product of joint pyrolysis of rubber and vegetable oil (3) in argon

products insoluble in bitumen are evidently the key tasks of rubber crumb utilization in asphalt concrete. In the first case, the chemical compatibility of rubber depolymerization products with bitumen is defined as the solubility of modifying additives in organic solvents, mainly in toluene [19]. Proceeding from this, the solubility of the rubber

crumb and the products of its joint pyrolysis with vegetable oil in toluene was determined. The research results are presented in Table 2.

The proportion of the condensed phase in the individual pyrolysis of rubber crumb and in the joint pyrolysis with oil turns out to be almost the same, but the propor-

Table 1

Proportions of light (up to 150°C) and medium (150–360°C) fractions in the composition of the samples according to thermogravimetry data

Sample	Proportion of light fraction (up to 150°C), wt. %	Proportion of medium fraction (150–360°C), wt. %
Original rubber	0.47	10.89
Rubber pyrolysis product	4.83	29.38
Joint rubber and vegetable oil pyrolysis product	6.10	40.79

Table 2

Solubility of samples in toluene

Sample	Proportion of the condensed phase from the initial mass, wt. %	Proportion of the condensed phase from the initial mass, wt. %
Original rubber	100	100
Rubber pyrolysis product	74,2	58,6
Joint rubber and vegetable oil pyrolysis product	72,1	40,6

tion of the fraction soluble in toluene increases significantly in the second case. In the case of joint pyrolysis, the process of rubber devulcanization and polymer degradation obviously proceeds much deeper.

This assumption is confirmed by the NMR analysis data presented in Table 3.

Indeed, in the case of joint pyrolysis, the proportion of aliphatic carbon in the product increases by 1.3 times, and the proportion of aromatic carbon decreases by 1.5 times. At the same time, the mass of vegetable oil in the mixture was 3.2 times less than that of crumb rubber. Therefore, it can be argued that the increase in the proportion of aliphatic carbon in the case of joint pyrolysis cannot be achieved due to the decomposition of oil triglycerides, but is associated with the cracking of the rubber polymers, the formation of oligomers, and their partial dearomatization. As a result, the obtained product loses its three-

dimensional structure and acquires solubility in toluene and, accordingly, is compatible with bitumen.

This conclusion is also confirmed by the results of the chromatomass-spectrometric examination of toluene extracts of the product of rubber pyrolysis and the product of joint pyrolysis of rubber and vegetable oil. The resulting chromatograms are shown in Fig. 2

According to the chromatographic analysis, more than 100 individual substances are recorded in both samples. Table 4 shows the relative content of major compounds that are part of the pyrolysis products, identified according to the mass spectrometry data

There is a decrease noticed in the proportion of aromatic compounds and an increase in both the proportion and diversity of aliphatic hydrocarbons in the product of joint pyrolysis of rubber with vegetable oil in comparison with the rubber pyrolysis product. Thus,

Table 3
NMR spectroscopy data

Sample	C ₁₃ , integration	
	Aromatic carbon, mol. %	Aliphatic carbon, mol. %
Original rubber	43.78	56.22
Joint rubber and vegetable oil pyrolysis product	28.76	71.24

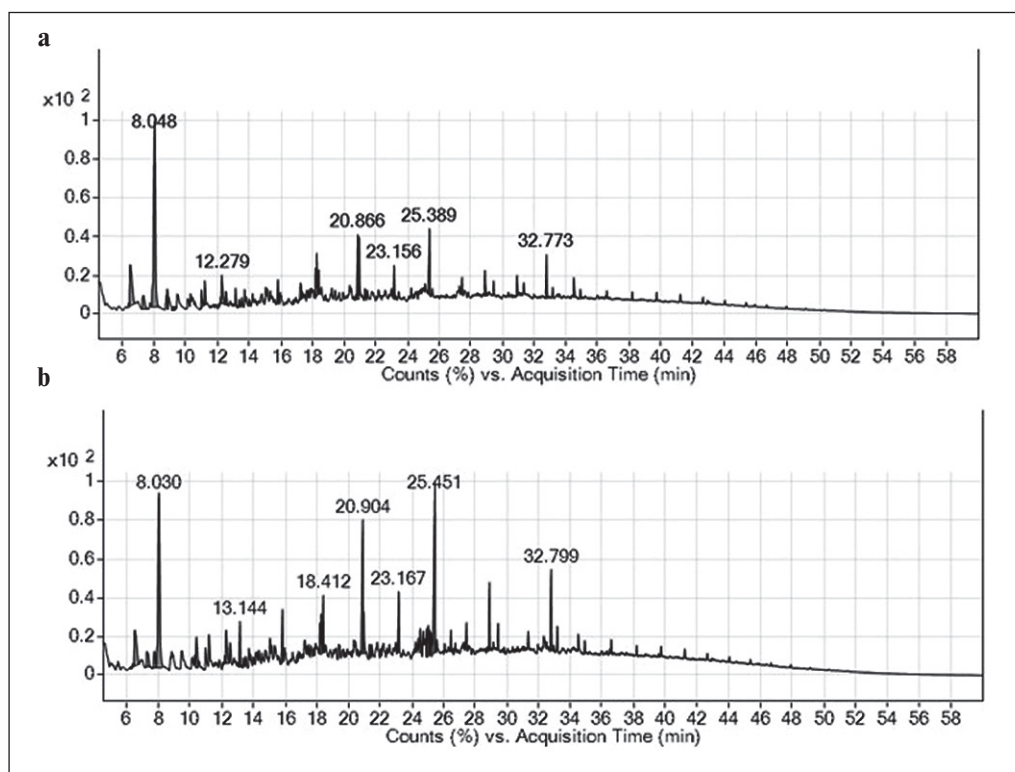


Fig. 2. The results of chromatographic analysis of the rubber pyrolysis product (a) and the product of joint pyrolysis of rubber and vegetable oil (b)

Table 4

Mass spectrometry data

Rubber pyrolysis product		Joint rubber and vegetable oil pyrolysis product	
Compound	mol. %	Compound	mol. %
1-methyl-4-prop-2-ylbenzene	23.3	1-methyl-4-prop-2-ylbenzene	14.4
3-methyl-1-ethylbenzene	6.5	Heptadecane	8.9
Heptadecane	3.4	Pentadecane	5.9
2,6,10-trimethyltetradecane	3.1	1-methyl-3-ethylbenzene	3.9
2,3,6-trimethylnaphthalene	2.6	Oxadecannitrile	2.9
Oxadecannitrile	2.2	1-but-3-en-2-yl-3-methylbenzene	2.1
		Undecane	1.9
		Tridecane	1.9
		2,6,10-trimethyltetradecane	1.8
		2,6-dimethylnaphthalene	1.5

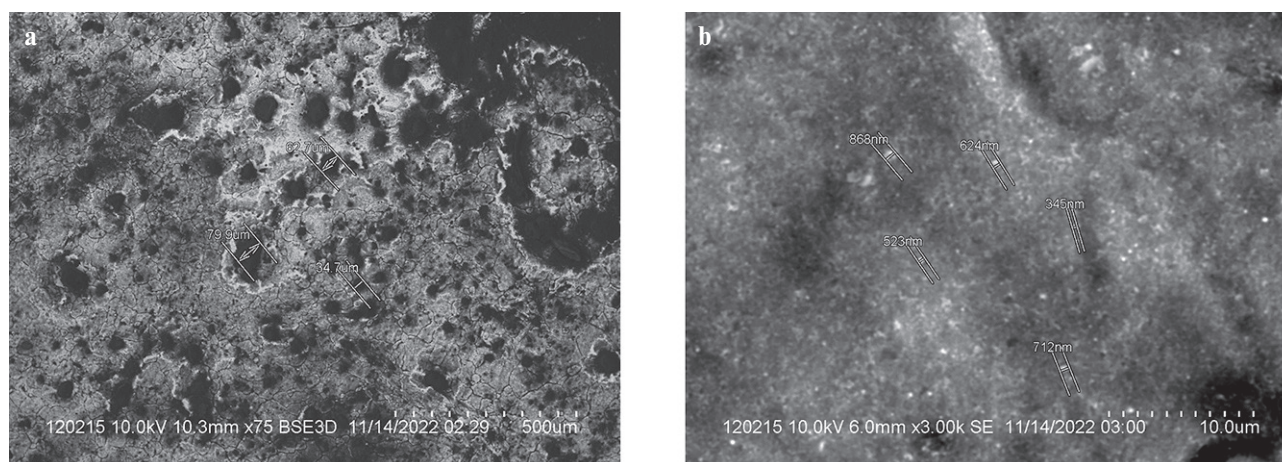


Fig. 3. Micrograph (a) of the organic product film with particles of undissolved polymeric material and micrograph (b) of the organic product film with particles of inorganic impurities

the resulting product is compatible with bitumen in its chemical nature.

In addition to the above mentioned chemical compatibility of the joint rubber vegetable oil pyrolysis product with bitumen, high dispersion of the product to nanosized particles characteristic of bitumen has been revealed. Figure 3 shows the results of electron microscopic studies of a film of the joint rubber vegetable oil pyrolysis product deposited from the toluene solution on a ceramic surface with further removal of the solvent.

It is obvious that thermochemical treatment results, besides the devulcanization and formation of a complex of individual chemical compounds, in the dispersion of the polymeric part of the product insoluble in toluene to a particle size not exceeding 70–80 μm (Fig. 3a). At the same time, inorganic rubber components, such as silicon and magnesium oxides, form nanosized particles

smaller than 900 nm. Such nanosized inorganic oxide particles are known to improve the stability of asphalt mixtures [20].

DISCUSSION

During the experiments, it was found that the joint used tires rubber crumb and vegetable oil pyrolysis under pressure leads to the production of a nanostructured product compatible with bitumen. In the course of the thermochemical process, devulcanization and cracking of polymeric rubber molecules occur to form individual organic oligomers and highly dispersed particles of organic and inorganic nature. These results are consistent with the studies by other authors. Thus, it was proved in [21] that at 550°C the joint pyrolysis of rubber from the used tires and polyolefins from the used packaging is

significantly accelerated and increases the yield of a liquid product in the presence of corn stalks. The calorific value of the oil obtained is 39.93 MJ/kg. The addition of corn stalks increased the H/C ratio of the pyrolysis oil from 1.43 to 1.50, which meant more saturated hydrocarbons and better oil stability. In that case, the oxygen content in the pyrolysis oil increased and the content of nitrogen and sulfur decreased. The authors explain the latter fact as the binding of sulfur and nitrogen by the oxygen of cellulose or lignin into gaseous products.

In the research work [22], willow leaves and waste tires were subjected to joint pyrolysis at 300–500°C. The resulting liquid product contained 1.79% oxygen and consisted mainly of alkanes and aromatics, which gave it properties similar to diesel fuel at the high calorific value. During the pyrolysis process, sulfur was effectively removed in the form of SO₂. It was shown [23] that in the joint pyrolysis of used tires and bamboo sawdust at 550°C, the maximum yield of aromatic hydrocarbons was obtained with a component ratio of 1:1. During rubber pyrolysis, any oxygen-containing compounds can obviously act as a donor of oxygen-containing radicals. In this sense, the described process of obtaining bitumen-like materials is approached by autoclave methods for processing plant biomass with a high content of oxygen atoms. Thus, the hydrothermal conversion of industrial remains of the algae *Spirulina* sp. at 260°C under autogenous pressure forms a hydrophobic phase with rheological properties similar to those of an elastomeric biobinder [24]. Removal of solid residues from the hydrophobic fraction by filtration results in pure conventional bitumen-like material.

Even a decrease in temperature to certain limits can be compensated by an increase in pressure. Thus, natural rubber, which is similar in structure to the rubber of used tires, can successfully undergo the process of liquefaction in an autoclave at 250–375°C and a reaction time of

15–75 minutes [25]. The liquid product contained various hydrocarbons, predominantly D-limonene and isoprene, as well as aromatics and alkenes with a gross calorific value of up to 46 MJ/kg due to the low oxygen content of 1.02%. Attention is drawn to the fact that the low oxygen content in the product occurs against the background of using alcohols as the main reagent. The high calorific value makes the resulting fluid suitable for its use as a replacement for traditional fossil fuels. Therefore, the pyrolysis of rubber in the presence of oxygen-containing compounds leads to the devulcanization of rubber and the cracking of polymers to compounds that, from a practical point of view, are liquid hydrocarbons under normal conditions. As a result, oxygen is removed from the system in the form of low molecular weight oxides.

The proposed technical solution has an advantage over the pyrolysis of rubber to liquid fuel. It consists in the fact that such natural impurities of rubber as a composite material, in the form of silicon and zinc oxides, as well as carbon black, are a natural part of the asphalt-concrete mixture composition and do not further represent environmental hazards.

Thus, thermochemical reprocessing of automobile tires can be considered as a promising method for the production of a nanostructured bitumen modifier.

CONCLUSION

The use of thermochemical pressure treatment of waste tire rubber in the presence of oxygen-containing oil makes it possible to obtain a nanostructured product compatible with bitumen for the further use of the resulting modifier in the production of asphalt-concrete. The proposed method of recycling waste tires reduces the environmental burden on the environment thanks to the safe disposal of tires and the absence of hazardous emissions.

REFERENCES

1. Evdokimova N.G., Luneva N.N., Egorova N.A., Makhmutova A.R., Bayguzina Yu.A., Imangulova E.A. The selection of production technology of polymer-bitumen binders as an innovative nanobinders used in asphaltic concrete pavement. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2018; 10(5):20–37. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-20-37> (In Russian)
2. Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K. Obtaining a fixer for waterproofing road bitumen. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13 (5):319–327. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-5-319-327> (In Russian)
3. Czajczyńska D., Krzyżyńska R., Jouhara H., Spencer N. Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review. *Energy*. 2017; 134: 1121–1131. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.042>
4. Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas A. Progress in used tyres management in the European Union: A review. *Waste Management*. 2012; 32(10): 1742–1751. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010>
5. Hejna A., Korol J., Przybysz-Romatowska M., Zedler Ł., Chmielnicki B., Formela K. Waste tire rubber as low-cost and environmentally-friendly modifier in thermoset polymers – A review. *Waste Management*. 2020; 108: 106–118. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.032>

6. Li J., Chen Z., Xiao F., Amirkhanian S. N. Surface activation of scrap tire crumb rubber to improve compatibility of rubberized asphalt. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021; 169: 105518. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105518>
7. Bressi S., Fiorentini N., Huang J., Losa M. Crumb Rubber Modifier in Road Asphalt Pavements: State of the Art and Statistics. *Coatings*. 2019; 9(6): 384. <https://doi.org/10.3390/coatings9060384>
8. López-Moro F. J., Moro M. C., Hernández-Olivares F., Witoszek-Schultz B., Alonso-Fernández M. Microscopic analysis of the interaction between crumb rubber and bitumen in asphalt mixtures using the dry process. *Construction and Building Materials*. 2013; 48: 691–699. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.041>
9. Gordeeva I.V., Naumova Yu.A., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skiy V.G. Composite modifier of asphalt-concrete obtained by the method of high-temperature shear-induced grinding of crumb rubber and SBS thermoelastoplast. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5): 38–48. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-5-38-48> (In Russian)
10. Sokolov M.V., Nikolyukin M.M., Polyansky S.N. Increasing the degree of environmental safety of rubber industry enterprises. *Journal of Mining Institute*. 2022; 203: 233–236.
11. Tatneft and MOL start construction of a modified bitumen rubber plant at TANECO. Available from: <https://neftegaz.ru/news/neftechim/687779-tatneft-i-mol-nachali-stroitelstvo-ustanovki-po-proizvodstvu-rezinomodifitsirovannogo-bituma-na-tane/>
12. Phiri M.M., Phiri M.J., Formela K., Wang S., Hlangothi S.P. Grafting and reactive extrusion technologies for compatibilization of ground tire rubber composites: Compounding, properties, and applications. *Journal of Cleaner Production*. 2022; 369: 133084. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133084>
13. Zedler L., Klein M., Saeb M. R., Colom X., Cañavate J., Formela K. Synergistic Effects of Bitumen Plasticization and Microwave Treatment on Short-Term Devulcanization of Ground Tire Rubber. *Polymers*. 2018; 10(11): 1265. <https://doi.org/10.3390/polym10111265>
14. Archibong F. N., Sanusi O. M., Médéric P., Aït Hocine N. An overview on the recycling of waste ground tyre rubbers in thermoplastic matrices: Effect of added fillers. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021; 175: 105894. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105894>
15. Simon-Stöger L., Varga C. PE-contaminated industrial waste ground tire rubber: How to transform a handicapped resource to a valuable one. *Waste Management*. 2021; 119: 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.09.037>
16. Aoudia K., Azem S., Aït Hocine N., Gratton M., Pettarin V., Seghar S. Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. *Waste Management*. 2017; 60: 471–481. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.051>
17. Asaro L., Gratton M., Seghar S., Aït Hocine N. Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018; 133: 250–262. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.02.016>
18. Ketov A., Korotaev V., Sliusar N., Bosnic V., Krasnovskikh M., Gorbunov A. Baseline Data of Low-Density Polyethylene Continuous Pyrolysis for Liquid Fuel Manufacture. *Recycling*. 2022; 7: 2. <https://doi.org/10.3390/recycling7010002>
19. Muruzina E.V. Evaluation of the compatibility of petroleum bitumen with thermoelastomers. *Vestnik MGSU*. 2010; 3: 63–68. (In Russian)
20. Helal E., Sherif El-Badawy, Alaa G., Zaki S.I. Evaluation of asphalt enhanced with locally made nanomaterials. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2016; 8(4): 42–67. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-42-67>
21. Li H., Jiang X., Cui H., Wang F., Zhang X., Yang L., Wang C. Investigation on the co-pyrolysis of waste rubber/plastics blended with a stalk additive. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015; 115: 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.004>
22. Lu W., Guo Y., Zhang B. Co-deoxy-liquefaction of willow leaves and waste tires for high-caloric fuel production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018; 35: 327–339. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.020>
23. Wang Y., Dai L., Fan L., Duan D., Liu Y., Ruan R., Yu Z., Liu Y., Jiang, L. Microwave-assisted catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste tire for bio-oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017; 123: 224–228. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.025>
24. Rolland A., Sarda A., Colomines G., Madec Y., Queffelec C., Farcas F., Chailleux E., Leroy E. Biobased bitumen analogue formation during hydrothermal treatment of microalgae residues, part 2: Influence of residence time on reaction products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2020; 152: 104940. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104940>

25. Ahmad N., Abnisa F., Wan Daud W. M. A. Synthesis of valuable intermediate products from natural rubber under supercritical alcohol conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019; 139: 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.02.004>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Marina P. Krasnovskikh – Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, Perm State National Research University, Perm, Russia, krasnovskih@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5187-5590>

Sergey Yu. Chudinov – Director, Bumatika LLC, Perm, Russia, s.chudinov@internet.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6574-4914>

Natalya N. Slyusar – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia, nnslyusar@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0123-6907>

Konstantin G. Pugin – Dr. Sci. (Eng.), Head of Department, Perm State Agrarian and Technological University named after Academician D. N. Pryanishnikov, Perm, Russia; Professor, Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia, 123zzz@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1768-8177>

Yakov I. Vaisman – Dr. Sci. (Med.), Professor, Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia, eco@pstu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4700-030X>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

The authors contributed equally to the article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 16.11.2022; approved after reviewing 02.12.2022; accepted for publication 05.12.2022.

Научная статья

УДК 665.775

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-501-509>

CC BY 4.0

Производство наноструктурного модификатора битумов при переработке автомобильных покрышек

Марина Павловна Красновских^{1*}, Сергей Юрьевич Чудинов², Наталья Николаевна Слюсарь³,
Константин Георгиевич Пугин^{4,3}, Яков Иосифович Вайсман³

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² ООО «Буматика», Пермь, Россия

³ Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

⁴ Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д. Н. Прянишникова, Пермь, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: krasnovskih@yandex.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. Инновационными наносвязующими для устройства асфальтобетонных покрытий являются полимерно-битумные вяжущие. Введение полимерного модификатора улучшает характеристики битума и асфальтобетона. Применение резины отработанных покрышек для модификации битума считалось экологически чистым решением, но ограничено вследствие плохой совместимости резины с битумом. Для преодоления этого ограничения известны различные методы, основанные на активации поверхности резины, диспергировании резины до наноразмерных частиц и термохимических превращениях резины до индивидуальных органических соединений. **Методы и материалы.** Предложено использовать метод совместного с кислородсодержащим маслом пиролиза резины под давлением для преобразования в наноструктурный модификатор битумов. Полученный продукт исследован методами термогравиметрии, ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, сканирующей электронной микроскопии и растворимости в толуоле. **Результаты и обсуждение.** Установлено, что резина при совместном пиролизе подвергается девулканизации, крекингу и диспергированию до наноразмерных частиц, в результате чего продукт оказывается совместимым с битумом. Термохимическую переработку автомобильных покрышек можно рассматривать как перспективный метод производства наноструктурного модификатора битумов. **Заключение.** Использование термохимической обработки под давлением резины отработанных покрышек в присутствии кислородсодержащего масла позволяет получить наноструктурированный продукт, совместимый с битумом для дальнейшего использования полученного модификатора в производстве асфальтобетона.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: наноструктурный модификатор, битум, автомобильные покрышки.

БЛАГОДАРНОСТИ: Исследование проведено при финансовой поддержке Минобрнауки России, проект FSNM-2020-0024 «Развитие научных основ фундаментальных экологических и природоподобных технологий и экологического управления в нефтяной промышленности».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Красновских М.П., Чудинов С.Ю., Слюсарь Н.Н., Пугин К.Г., Вайсман Я.И. Производство наноструктурного модификатора битумов при переработке автомобильных покрышек // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14, № 6. С. 501–509. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-501-509>. – EDN: WHOMRF.

ВВЕДЕНИЕ

Инновационными наносвязующими для устройства асфальтобетонных покрытий являются полимерно-битумные вяжущие. Введение полимерного модификатора улучшает характеристики битума и асфальтобетона. Необходимым условием получения модификатора битума является его способность растворяться или набухать в дисперсионной

среде битума [1]. Качество битумов как нефтяных дисперсных систем непосредственно связано с их структурой и свойствами, которые определяются количественным соотношением масел, смол и асфальтенов, образующих микрогетерогенную нанодисперсную структуру [2].

Отработанные покрышки являются распространенным крупнотоннажным видом отходов, а их первичное производство нефтехимической промышлен-

© Красновских М.П., Чудинов С.Ю., Слюсарь Н.Н., Пугин К.Г., Вайсман Я.И., 2022

ностью предполагает совместимость отработанных покрышек с другими нефтехимическими продуктами. Ежегодно производится почти 1,5 миллиарда шин [3], что составляет более 17 миллионов тонн. Резина, составляющая основу покрышек, обладает высокой устойчивостью к разложению в природной среде. Прогресс, достигнутый в последние годы в области обращения с отходами, привел к тому, что шины начинают восприниматься как потенциальный источник ценного сырья [4]. Исследовательские работы, направленные на разработку экономически эффективных и экологически чистых методов переработки шин, полностью оправданы, такой подход позволяет устойчиво развивать промышленно применимые технологии переработки [5].

Резиновая крошка, полученная из отработанных покрышек, представляет собой достаточно химически инертный материал вследствие наличия трехмерной структуры, созданной на этапе формирования изделия и дополнительной сшивки полимера межмолекулярными связями атомов серы и частицами наполнителя в виде высокодисперсного углерода. Поэтому кажущееся очевидным решение по утилизации резиновой крошки путем создания композита с дорожным битумом для возможности формования асфальтобетона в реальности оказывается неосуществимым вследствие невысокой или отсутствующей адгезии поверхности отработанной резины с битумом.

Резиновая крошка, получаемая в результате измельчения утилизируемых шин, успешно используется в качестве модификатора для асфальтобетонного покрытия в целях обеспечения экологичности, и конечный продукт был широко известен как прорезиненный асфальт [6]. Хотя прорезиненный асфальт считался экологически чистым материалом для мощения с благоприятными инженерными преимуществами, он страдает от плохой совместимости с другими компонентами асфальтобетона, в частности с битумом, что серьезно ограничивало его применение. Эта проблема несовместимости вызвана большими различиями в химической природе (размер молекул и полярность) и физических характеристиках (плотность и растворимость) между резиновой крошкой и асфальтовой матрицей. В этом случае резиновая крошка, получаемая из шин с истекшим сроком службы, становится ресурсом, необходимым в другом производственном процессе для создания слоев дорожного покрытия [7].

Наиболее простым техническим решением для достижения совместимости битума и резиновой крошки можно считать измельчение резиновой крошки. Авторы [8] показали, что добавление резиновой крошки в битум при создании асфальтобетонных композиций улучшает свойства готового мате-

риала только при использовании резиновой крошки размером менее 100 мкм и в некоторых случаях при размерах частиц 100–200 мкм. Использование резиновой крошки большего размера приводит к потере улучшений, достигнутых за счет взаимодействия битума и резины.

Более технически сложным решением для совместимости резины и битума является активация поверхности крошки. Активация резиновой крошки возможна методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения бинарного смесового порошка на основе резиновой крошки и бутадиен-стирольного термоэластопласта [9]. Авторы предлагают [10] в процессе ультразвуковой обработки резины в экструдере получать девулканизированный продукт, который может быть использован в качестве заполнителя в асфальтобетонной смеси.

На практике резиновую крошку подвергают термохимической обработке и измельчению в коллоидной мельнице для получения совместимого с битумом модификатора. Так, Татнефть и венгерская MOL Group приступили к реализации проекта по строительству установки по производству резиномодифицированного битума на комплексе ТАНЕКО. Технология была запатентована MOL Group и группой ученых Паннонского университета (патент HU226481) [11]. Однако механическая обработка резиновой крошки в шаровой мельнице требует значительных временных и энергетических затрат, поэтому химические методы диспергирования резины до наноструктурного размера частиц и соответствующей совместимости с коллоидной битумной системой представляются более перспективными.

Модификация измельченной резины шин для обеспечения ее совместимости с матрицей является более универсальным методом. Наиболее известными техническими решениями его осуществления являются химическая модификация и реакционная экструзия [12]. Химическая модификация поверхности резиновой крошки может быть проведена самим битумом, если обеспечить эффективный теплоподвод методом микроволновой обработки [13]. В этом случае девулканизированная резина на поверхности зерен эффективно взаимодействует с битумом, обеспечивая в дальнейшем высокие адгезионные свойства поверхности.

Чтобы преодолеть проблему адгезии, используются поверхностные покрытия, компатибилизаторы, добавки и энергетические обработки. Предлагается [14] включение в композицию наночастиц с комбинацией других методов, что облегчает получение качественных композитов и создание конкурентоспособных материалов. Другим решением по созданию композита из резиновой крошки и полиэтилена высокой плотности является активация поверхности

материалов с применением сополимера олефин-малеинового ангидрида [15].

Термическая обработка резины приводит к девулканизации и активации поверхности материала с возможностью вступать во взаимодействие с добавками, улучшающими адгезию. Так, применение электромагнитной энергии СВЧ для девулканизации порошка резины приводит к получению из обработанного материала нового композита с улучшенными свойствами [16]. Во время обработки микроволновой энергией происходит разрыв связей сера-сера и углерод-сера.

При девулканизации происходит разрушение химических связей сера-сера (S–S) и углерод-сера (C–S) без разрушения основной сети и без разрушения материала. Девулканизированный каучук можно смешивать с первичным каучуком или с другими видами матриц для получения новых соединений без значительного снижения механических и физических свойств. В литературе представлено множество типов процессов девулканизации: химические, ультразвуковые, микроволновые, термомеханические и т.д. Термомеханическая девулканизация, основанная на экструзии, представляется более подходящей для применения в промышленных масштабах. Сверхкритический CO₂ был предложен в качестве экологически чистой атмосферы, которую можно использовать для улучшения этого типа девулканизации [17]. Есть предположение, что в сверхкритических условиях CO₂ разбухает в каучуке и растягивает сульфидные связи, облегчая их разрыв.

Анализ литературных источников дает основание предположить, что наличие любых кислородсодержащих соединений, а не только диоксида углерода, ускоряет процесс девулканизации и крекинга полимерных молекул. Вероятно, этот эффект связан с радикальным механизмом процесса пиролиза при температурах выше 500°C, когда гетероатомы кислорода легче, чем другие атомы, образуют радикалы, способствующие обрыву полимерных молекул [18]. Действительно, многие исследования подтверждают положительное влияние гетероатомов кислорода на деструкцию полимерных молекул, в том числе и на процесс девулканизации.

Поэтому было предложено активировать и диспергировать резиновую крошку термохимическим методом в присутствии кислородсодержащих соединений до совместимости с коллоидной битумной матрицей. Исходя из этого, целью данного исследования было определение возможности термохимической девулканизации резины с получением наноструктурного модификатора битума для дальнейшей утилизации в асфальтобетоне. Для практической реализации этой цели исследованы продукты пиролиза резиновой крошки совместно с кислород-

содержащим маслом растительного происхождения на предмет образования олигомеров и совместимости с битумом.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве резины отработанных покрышек использовали резиновую крошку фракции 1–3 мм производства ООО «Буматика». Кислородсодержащим компонентом было выбрано подсолнечное нерафинированное масло марки «Благо».

Пиролиз исследуемых образцов осуществляли в стальной реторте. Пиролиз проводили в течение 90 минут при 530°C. Масса пробы составляла 20,0 г. По окончании процесса давление в реакторе достигало 23–25 атм.

Структуру и размер частиц продуктов пиролиза анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с различным увеличением.

Термоаналитические исследования проводили в атмосфере аргона с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F1 производства фирмы NETZSCH (Германия), позволяющего осуществлять анализ с одновременной регистрацией термогравиметрических и калориметрических характеристик.

Совместимость полученных продуктов с битумом определяли по растворимости в толуоле согласно ГОСТ 20739-75. «Битумы нефтяные. Метод определения растворимости».

Толуольные экстракты после растворения в битуме анализировались на спектрометре: BrukerAvance III HD (400 MHz ¹H, 101 MHz ¹³C), растворитель дейтерохлороформ CDCl₃. Химические сдвиги указаны относительно TMS по остаточному сигналу растворителя; температура съемки 40°C.

Качественный состав растворимых в толуоле продуктов пиролиза определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent Technologies, хроматограф 7890B GS System, масс-спектрометр 5977A MSD, капиллярная колонка HP-1MS (длина 30 м, внутр. диаметр колонки 0,25 мм, толщина нанесенного слоя – 0,25 мкм), газ-носитель – гелий, 1 мл/мин. Программирование температуры проводили в следующем режиме: выдержка при 50°C 1 минуту, затем нагрев со скоростью 5 градусов в минуту до 300°C, 300°C изотерма на 9 минут, потом нагрев 5 градусов в минуту до 325°C и изотерма 325°C на 1 минуту. Температура инжектора – 270°C, температура выхода в масс-спектрометр – 350°C, режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации – 70 эВ, температура источника – 230°C, массовый диапазон 16–500. Обработка результатов проводилась с использованием программного комплекса, поставля-

емого с прибором. Идентификацию продуктов проводили на основании сравнения их масс-спектров со спектрами соединений, имеющихся в библиотеке NIST 2017, прилагаемой к программе.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исходя из вышеописанных предположений о механизме пиролиза резины в присутствии кислородсодержащих соединений, были получены продукты совместного пиролиза резины и растительного масла. На рис. 1 представлены результаты термогравиметрического анализа в атмосфере аргона исходной резины (1), образца резины, подвергнутой пиролизу в вышеописанных условиях, и образца, полученного пиролизом 76 масс.% резины и 24 масс.% растительного масла. Очевидно, что часть резины в условиях термического воздействия подвергается пиролизу и деструкции с образованием более низкомолекулярных продуктов даже без дополнительного химического воздействия кислородсодержащего масла.

В присутствии масла процесс деструкции полимера идет еще более интенсивно, и количество низкокипящих фракций увеличивается.

Количественная оценка деструкции резины и образования низкомолекулярных легких фракций может быть проведена путем нахождения доли углеводородов, испаряющихся в определенном температурном интервале. Методически этот способ показан на примере кривой 2. Фракция, выкипающая до 150°C, примерно соответствует фракции бензина в случае прямой перегонки нефти и для образца 2 составляет 4,83 масс.%. Средняя фракция, включающая керосин и дизельное топливо, перегоняется при температурах 150–360°C и для выбранного образца составляет 29,38 масс.%

Доли легкой и средней фракций для трех описываемых образцов приведены в табл. 1.

Для всех образцов характерно наличие термически устойчивого остатка в 38–42 масс.%, представляющего собой вероятно неорганические компоненты резины и углерод, вводимый в исходный

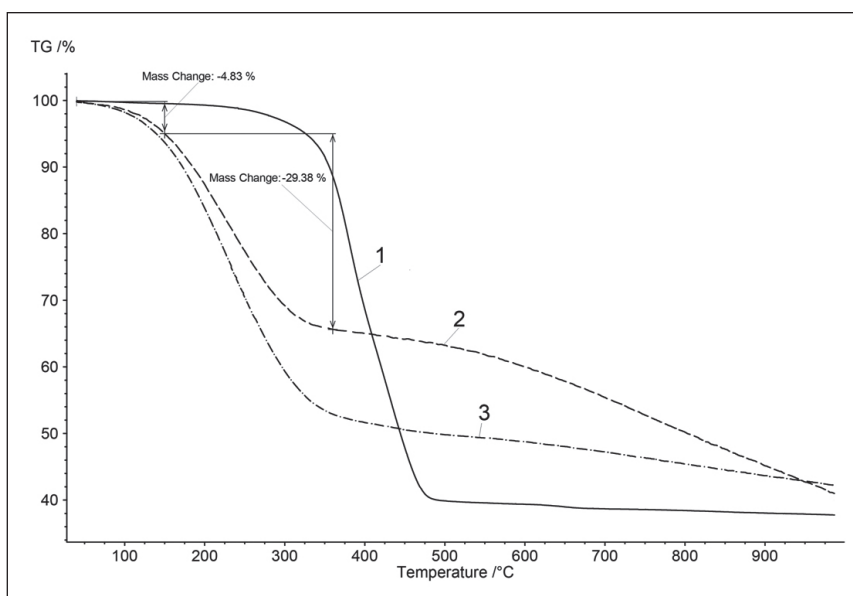


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа в аргоне исходной резины (1), продукта пиролиза резины (2) и продукта совместного пиролиза резины и растительного масла (3)

Таблица 1

Доли легкой (до 150°C) и средней (150–360°C) фракций в составе образцов по данным термогравиметрии

Образец	Доля легкой фракции (до 150°C), масс.%	Доля средней фракции (150–360°C), масс.%
Исходная резина	0,47	10,89
Продукт пиролиза резины	4,83	29,38
Продукт совместного пиролиза резины и растительного масла	6,10	40,79

материал. Очевидно, что в результате термической обработки происходит деполимеризация полимерных молекул резины с образованием легких углеводородов, причем присутствие кислородсодержащего масла способствует этому процессу.

Очевидно, что ключевыми задачами утилизации резиновой крошки в асфальтобетоне является химическая совместимость продуктов переработки резины с битумом и размер частиц нерастворимых в битуме продуктов пиролиза резины. В первом случае химическая совместимость продуктов деполимеризации резины с битумом определяется как растворимость модифицирующих добавок в органических растворителях, главным образом в толуоле [19]. Исходя из этого, была определена растворимость резиновой крошки и продуктов ее совместного пиролиза с растительным маслом в толуоле. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Доля конденсированной фазы при индивидуальном пиролизе резиновой крошки и при совместном пиролизе с маслом оказывается практически одинаковой, но доля растворимой в толуоле фракции существенно возрастает во втором случае. Очевидно, что в случае совместного пиролиза процесс девулканизации резины и деструкции полимера протекает значительно глубже.

Данное предположение подтверждается данными анализа ЯМР, представленными в табл. 3.

Действительно, в случае совместного пиролиза доля алифатического углерода в продукте возрастает в 1,3 раза, и доля ароматического углерода снижается в 1,5 раза. При этом массы растительного масла в смеси было в 3,2 раза меньше, чем резиновой

крошки. Поэтому можно утверждать, что рост доли алифатического углерода в случае совместного пиролиза не может достигаться за счет разложения триглицеридов масла, а связан с крекингом полимеров резины, образованием олигомеров и их частичной деароматизацией. В результате полученный продукт теряет трехмерную структуру и приобретает растворимость в толуоле и соответственно оказывается совместимым с битумом.

Данный вывод также подтверждают результаты проведенного хроматомасс-спектрометрического исследования толуольных экстрактов продукта пиролиза резины и продукта совместного пиролиза резины и растительного масла. Полученные хроматограммы представлены на рис. 2.

По данным хроматографического анализа в обоих образцах фиксируется более 100 индивидуальных веществ. В табл. 4 представлено относительное содержание мажорных соединений, входящих в состав продуктов пиролиза, идентифицированных по данным масс-спектрометрии.

Отмечается снижение доли ароматических соединений и увеличение как доли, так и разнообразия алифатических углеводородов в продукте совместного пиролиза резины с растительным маслом в сравнении с продуктом пиролиза резины. Таким образом, полученный продукт получается совместимым с битумом по своей химической природе.

Кроме отмеченной выше химической совместимости с битумом продукта совместного пиролиза резины с растительным маслом, выявлено высокое диспергирование продукта до наноразмерных частиц, характерных для битумов. На рис. 3 пред-

Таблица 2
Растворимость образцов в толуоле

Образец	Доля конденсированной фазы от исходной массы, масс. %	Доля конденсированной фазы, нерастворимой в толуоле, масс. %
Исходная резина	100	100
Продукт пиролиза резины	74,2	58,6
Продукт совместного пиролиза резины и растительного масла	72,1	40,6

Таблица 3
Данные ЯМР-спектроскопии

Образец	C ₁₃ , интегрирование	
	Ароматический углерод, мол. %	Алифатический углерод, мол. %
Продукт пиролиза резины	43,78	56,22
Продукт совместного пиролиза резины и растительного масла	28,76	71,24

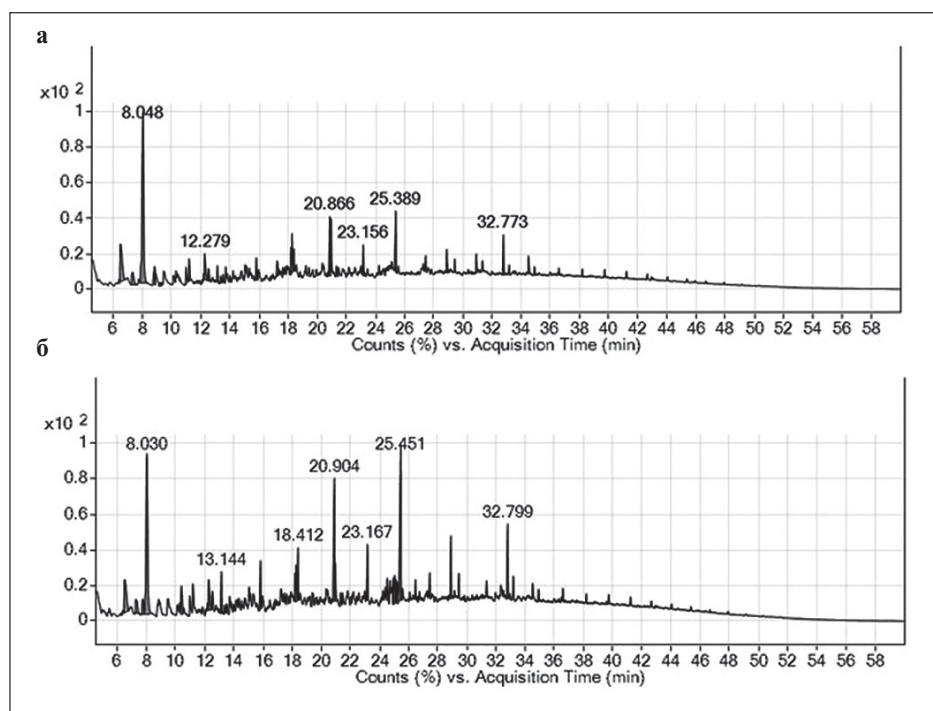


Рис. 2. Результаты хроматографического анализа продукта пиролиза резины (а) и продукта совместного пиролиза резины и растительного масла (б)

Таблица 4

Данные хроматомасс-спектрометрии

Продукт пиролиза резины		Продукт совместного пиролиза резины и растительного масла	
Соединение	мол. %	Соединение	мол. %
1-метил-4-проп-2-илбензол	23,3	1-метил-4-пропан-2-илбензол	14,4
3-метил-1-этилбензол	6,5	Гептадекан	8,9
Гептадекан	3,4	Пентадекан	5,9
2,6,10-триметилтетрадекан	3,1	1-метил-3-этилбензол	3,9
2,3,6-триметилнафталин	2,6	Октадеканнитрил	2,9
Оксадеканнитрил	2,2	1-бут-3-ен-2-ил-3-метилбензол	2,1
		Ундекан	1,9
		Тридекан	1,9
		2,6,10-триметилтетрадекан	1,8
		2,6-диметилнафталин	1,5

ставлены результаты электронномикроскопических исследований пленки продукта совместного пиролиза резины с растительным маслом, нанесенной из раствора толуола на керамическую поверхность с дальнейшим удалением растворителя.

Очевидно, что термохимическая обработка приводит помимо девулканизации и образования комплекса индивидуальных химических соединений

к диспергированию нерастворимой в толуоле полимерной части продукта до размера частиц, не превышающих 70–80 мкм (рис. 3а). Одновременно неорганические компоненты резины, такие, как оксиды кремния и магния, образуют наноразмерные частицы менее 900 нм. Известно, что подобные наноразмерные неорганические оксидные частицы улучшают стабильность асфальтобетонных смесей [20].

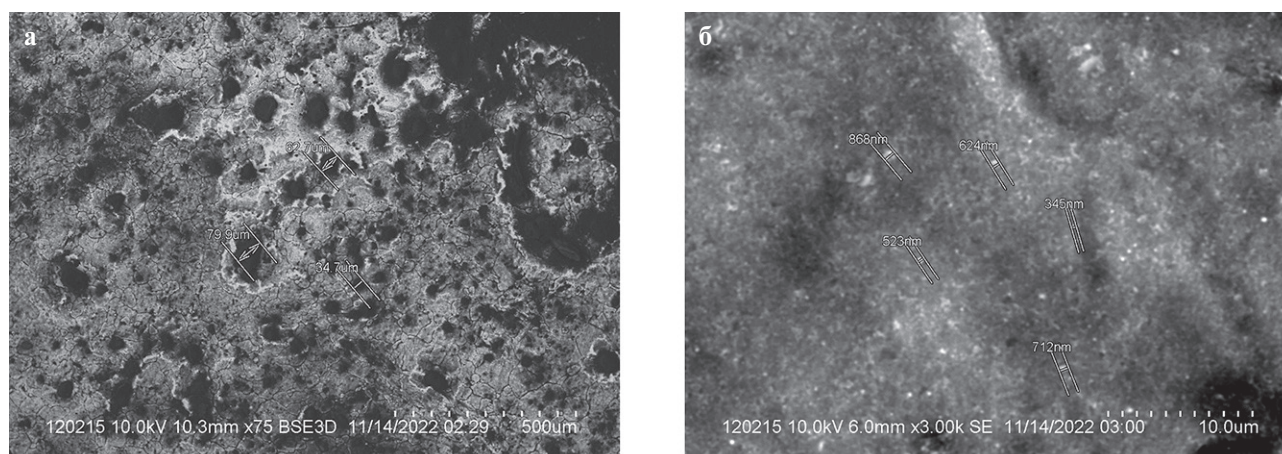


Рис. 3. Микрофотография (а) пленки органического продукта с частицами нерастворенного полимерного материала и микрофотография (б) пленки органического продукта с частицами неорганических примесей

ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе экспериментов установлено, что совместный пиролиз под давлением резиновой крошки отработанных покрышек и растительного масла приводит к получению наноструктурированного продукта, совместимого с битумом. В ходе термохимического процесса происходит девулканизация и крекинг полимерных молекул резины с образованием индивидуальных органических олигомеров и высокодисперсных частиц органической и неорганической природы. Эти результаты согласуются с исследованиями других авторов. Так, в работе [21] доказано, что совместный пиролиз при 550°C резины отработанных покрышек и полиолефинов из отработанной упаковки значительно ускоряется и увеличивает выход жидкого продукта в присутствии стеблей кукурузы. Достигается теплотворная способность полученного масла 39,93 МДж/кг. Добавка стеблей кукурузы увеличивала соотношение Н/С пиролизного масла с 1,43 до 1,50, что означало больше насыщенных углеводородов и лучшую стабильность масла. В этом случае возросло содержание кислорода в пиролизном масле и снижалось содержание азота и серы. Последний факт авторы объясняют связыванием серы и азота кислородом целлюлозы или лигнина в газообразные продукты.

В исследовании [22] листья ивы и отработанные шины подвергали совместному пиролизу при 300–500°C. Полученный жидкий продукт содержал кислорода 1,79% и в основном состоял из алканов и ароматических соединений, что придавало ему свойства, сходные с дизельным топливом при высокой теплоте сгорания. В ходе пиролиза сера эффективно удалялась в виде SO₂. Показано [23], что при совместном пиролизе отработанных шин и бамбуковых опилок при 550°C максимальный вы-

ход ароматических углеводородов был получен при соотношении компонентов 1:1. Очевидно, донором кислородсодержащих радикалов при пиролизе резины могут выступать любые кислородсодержащие соединения. В этом смысле к описываемому процессу получения битумоподобных материалов приближаются автоклавные методы обработки растительной биомассы с высоким содержанием атомов кислорода. Так, гидротермальная конверсия промышленных остатков водорослей *Spirulina sp.* при 260°C под автогенным давлением образует гидрофобную фазу, имеющую реологические свойства, аналогичные реологическим свойствам эластомерного биосвязывающего [24]. Удаление твердых остатков из гидрофобной фракции путем фильтрации приводит к получению чистого обычного битумоподобного материала.

Даже снижение температуры до определенных пределов может быть компенсировано увеличением давления. Так натуральный каучук, близкий по строению к резине отработанных покрышек, может успешно пройти процесс ожижения в автоклаве при 250–375°C и времени реакции 15–75 минут [25]. Жидкий продукт содержал различные углеводороды, преимущественно D-лимонен и изопрен, а также ароматические соединения и алкены с высшей теплотой сгорания до 46 МДж/кг, что обусловлено низким содержанием кислорода в 1,02%. Обращает на себя внимание тот факт, что низкое содержание кислорода в продукте происходит на фоне применения спиртов в качестве основного реагента. Высокая теплота сгорания делает полученную жидкость пригодной для использования в качестве замены традиционного ископаемого топлива. Таким образом, пиролиз резины в присутствии кислородсодержащих соединений приводит к девулканизации резины и крекингу

полимеров до соединений, которые с практической точки зрения представляют собой жидкие при нормальных условиях углеводороды. В результате кислород удаляется из системы в виде низкомолекулярных оксидов.

Предлагаемое техническое решение имеет преимущество перед пиролизом резины до жидкого топлива, заключающееся в том, что такие естественные примеси резины, как композиционный материал, в виде оксидов кремния и цинка, а также технический углерод естественным образом входят в состав асфальтобетонной смеси и в дальнейшем не представляют опасности для окружающей среды.

Таким образом, термохимическую переработку автомобильных покрышек можно рассматривать как

перспективный метод производства наноструктурного модификатора битумов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование термохимической обработки под давлением резины отработанных покрышек в присутствии кислородсодержащего масла позволяет получить наноструктурированный продукт, совместимый с битумом для дальнейшего использования полученного модификатора в производстве асфальтобетона. Предложенный метод переработки отработанных покрышек позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду вследствие безопасной утилизации покрышек и отсутствия опасных выбросов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Евдокимова Н.Г., Лунева Н.Н., Егорова Н.А., Махмутова А.Р., Байгузина Ю.А., Имангулова Э.А. К выбору технологии производства полимерно-битумных вяжущих как инновационных наносвязующих для устройства асфальтобетонных покрытий // Нанотехнологии в строительстве. 2018. Т. 10, № 5. 20–37. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-20-37>
2. Боев Е.В., Исламудинова А.А., Аминова Э.К. Получение закрепителя для гидроизоляционных дорожных битумов // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 5. 319–327. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-5-319-327>
3. Czajczyńska D., Krzyżyńska R., Jouhara H., Spencer N. Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review. *Energy*. 2017; 134: 1121–1131. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.042>
4. Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas A. Progress in used tyres management in the European Union: A review. *Waste Management*. 2012; 32(10): 1742–1751. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010>
5. Hejna A., Korol J., Przybysz-Romatowska M., Zedler Ł., Chmielnicki B., Formela K. Waste tire rubber as low-cost and environmentally-friendly modifier in thermoset polymers – A review. *Waste Management*. 2020; 108: 106–118. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.032>
6. Li J., Chen Z., Xiao F., Amirkhanian S. N. Surface activation of scrap tire crumb rubber to improve compatibility of rubberized asphalt. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021; 169: 105518. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105518>
7. Bressi S., Fiorentini N., Huang J., Losa M. Crumb Rubber Modifier in Road Asphalt Pavements: State of the Art and Statistics. *Coatings*. 2019; 9(6): 384. <https://doi.org/10.3390/coatings9060384>
8. López-Moro F. J., Moro M. C., Hernández-Olivares F., Witoszek-Schultz B., Alonso-Fernández M. Microscopic analysis of the interaction between crumb rubber and bitumen in asphalt mixtures using the dry process. *Construction and Building Materials*. 2013; 48: 691–699. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.041>
9. Гордеева И.В., Наумова Ю.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г. Композиционный модификатор асфальтобетонов, получаемый методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения шинной резины и СБС-термоэластомера // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 5. С. 38–48. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-5-38-48>
10. Соколов М.В., Николюкин М.М., Полянский С.Н. Повышение степени экологической безопасности предприятий резиновой промышленности // Записки Горного института. 2013. Т. 203. С. 233–236.
11. Татнефть и МОЛ начали строительство установки по производству резиномодифицированного битума на ТАНЕКО – <https://neftegaz.ru/news/neftechim/687779-tatneft-i-mol-nachali-stroitelstvo-ustanovki-po-proizvodstvu-rezinomodifitsirovannogo-bituma-na-tane/> (дата обращения 16.11.2022).
12. Phiri M.M., Phiri M.J., Formela K., Wang S., Hlangothi S.P. Grafting and reactive extrusion technologies for compatibilization of ground tire rubber composites: Compounding, properties, and applications. *Journal of Cleaner Production*. 2022; 369: 133084. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133084>
13. Zedler Ł., Klein M., Saeb M. R., Colom X., Cañavate J., Formela K. Synergistic Effects of Bitumen Plasticization and Microwave Treatment on Short-Term Devulcanization of Ground Tire Rubber. *Polymers*. 2018; 10(11): 1265. <https://doi.org/10.3390/polym10111265>

14. Archibong F. N., Sanusi O. M., Médéric P., Aït Hocine N. An overview on the recycling of waste ground tyre rubbers in thermoplastic matrices: Effect of added fillers. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021; 175: 105894. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105894>
15. Simon-Stöger L., Varga C. PE-contaminated industrial waste ground tire rubber: How to transform a handicapped resource to a valuable one. *Waste Management*. 2021; 119: 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.09.037>
16. Aoudia K., Azem S., Aït Hocine N., Gratton M., Pettarin V., Seghar S. Recycling of waste tire rubber: Microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. *Waste Management*. 2017; 60: 471–481. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.051>
17. Asaro L., Gratton M., Seghar S., Aït Hocine N. Recycling of rubber wastes by devulcanization. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018; 133: 250–262. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.02.016>
18. Ketov A., Korotaev V., Sliusar N., Bosnic V., Krasnovskikh M., Gorbunov A. Baseline Data of Low-Density Polyethylene Continuous Pyrolysis for Liquid Fuel Manufacture. *Recycling*. 2022; 7: 2. <https://doi.org/10.3390/recycling7010002>
19. Мурузина Е.В. Оценка совместимости нефтяных битумов с термоэластомерами // Вестник МГСУ. 2010. № 3. С. 63–68.
20. Helal E., Sherif El-Badawy, Alaa G., Zaki S.I. Evaluation of asphalt enhanced with locally made nanomaterials. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2016; 8(4): 42–67. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-4-42-67>
21. Li H., Jiang X., Cui H., Wang F., Zhang X., Yang L., Wang C. Investigation on the co-pyrolysis of waste rubber/plastics blended with a stalk additive. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015; 115: 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.004>
22. Lu W., Guo Y., Zhang B. Co-deoxy-liquefaction of willow leaves and waste tires for high-caloric fuel production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018; 35: 327–339. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.020>
23. Wang Y., Dai L., Fan L., Duan D., Liu Y., Ruan R., Yu Z., Liu Y., Jiang, L. Microwave-assisted catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste tire for bio-oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017; 123: 224–228. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.025>
24. Rolland A., Sarda A., Colomines G., Madec Y., Queffelec C., Farcas F., Chailleux E., Leroy E. Biobased bitumen analogue formation during hydrothermal treatment of microalgae residues, part 2: Influence of residence time on reaction products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2020; 152: 104940. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104940>
25. Ahmad N., Abnisa F., Wan Daud W. M. A. Synthesis of valuable intermediate products from natural rubber under supercritical alcohol conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019; 139: 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.02.004>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Красновских Марина Павловна – кандидат технических наук, старший преподаватель, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия, krasnovskih@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5187-5590>

Чудинов Сергей Юрьевич – директор, ООО Буматика, Пермь, Россия, s.chudinov@internet.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6574-4914>

Слюсарь Наталья Николаевна – доктор технических наук, профессор, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия, nnslyusar@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0123-6907>

Пугин Константин Георгиевич – доктор технических наук, заведующий кафедрой, Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д. Н. Прянишникова, Пермь, Россия; профессор, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, 123zzz@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1768-8177>

Вайсман Яков Иосифович – доктор медицинских наук, профессор, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, eco@pstu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4700-030X>

ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.11.2022; одобрена после рецензирования 02.12.2022; принята к публикации 05.12.2022.

Assessment of heavy metals content in podzolic soil for various granulometric composition when applying activated sludge as the basis for nanofertilizer (the pulp-and-paper industry waste)

Maria G. Yurkevich^{1*} , Ruslan R. Suleymanov^{2,3} , Ekaterina S. Dorogaya³ , Arkadiy A. Kurbatov¹ 

¹ Institute of Biology of Karelian Research Centre Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia

² Department of Multidisciplinary Scientific Research of Karelian Research Centre Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, Russia

³ Ufa Institute of Biology, UFRS RAS, Ufa, Russia

* Corresponding author: e-mail: svirinka@mail.ru

ABSTRACT: Introduction. Activated sludge is one of the pulp-and-paper industry waste types. Within the framework of the rational natural resources' utilization and the waste recycling, due to its composition, activated sludge could be subjected to certain technological solutions for the production of nanofertilizers, since it has been previously the basis for making of various soils and biological products. However, occasionally the composition of activated sludge may contain different toxic compounds, heavy metals, and their impact on soil fertility and plants vital state is profound. Thus, the purpose of our research is to study the effect of the activated sludge introduction as a basis for nanofertilizers on the heavy metals content in podzolic soils of various granulometric composition in agricultural exploitation. **Methods and materials.** Research was conducted under the conditions of dummy experiment in vegetation vessels. We have used podzolic soils of various granulometric composition (clayey, loamy, sandy) and pulp-and-paper industry waste – activated sludge in concentrations of 1; 2.5; 5 and 10% of the dried soil weight. Determination of the heavy metals gross content has been carried out by the atomic absorption method with measurement on the AA-7000 spectrophotometer (Shimadzu, Japan); mobile fraction of heavy metals determination (подвижные формы) – utilizing acetate-ammonium buffer solution by inductively coupled plasma mass spectrometry methodology. **Results and discussion.** The paper presents the results of the research on mobile and gross forms of heavy metals in podzolic soil of various granulometric composition when applying activated sludge as the basis of organic nanofertilizer under the dummy experiment. **Conclusion.** It was shown that the content of mobile and gross forms of the studied metals (Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Al, Ni, Co, Cr, Cd and Mo) were within the health-based exposure limits, with the exception of Cd gross form, where the maximum excess was 2.5 MAC (maximum allowable concentration).

KEYWORDS: podzolic soil, activated sludge, nanofertilizer, heavy metals, pulp-and-paper industry waste.

ACKNOWLEDGMENTS: The research has been carried out within the framework of the RSF grant No. 22-16-00145.

FOR CITATION: Yurkevich M.G., Suleymanov R.R., Dorogaya E.S., Kurbatov A.A. Assessment of heavy metals content in podzolic soil for various granulometric composition when applying activated sludge as the basis for nanofertilizer (the pulp-and-paper industry waste). *Nanotechnologies in construction*. 2022; 14(6): 510–515. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-510-515>. – EDN: UZGYLB.

INTRODUCTION

To date, the pulp-and-paper industry occupies leading position as a part of the timber processing complex of Russia, while using for production needs 18% of harvested rawwood materials, and its share in commercial output of the timber complex is 42.0% [1]. At the same time, the production process of the industry is accompanied by the generation of various wastes, as well as pollutant emissions

and discharge into the environment. Environment pollution caused by pulp-and-paper mills affect production sector, agriculture, forestry, fisheries and housing and utility sector, as well as public health.

The waste management state can be defined as critical. Annually up to 7 bln metric tons of waste are generated in Russia, and only two of them are used as recyclable materials, while pulp-and-paper industry waste can account for as much as 15% [2]. One of the waste types is

activated sludge, the generation of which is originated from biological treatment of industrial effluents at the pulp-and-paper mills, which, as a rule, is stored in mud settling pits. The activated sludge consists of microorganisms, mineral particles, organic residues, proteins, nitrogen and phosphorus [3, 4].

Meanwhile, there are a certain number of issues that have accumulated in the world practice of agriculture - due to population growth, climate change, soil covering degradation, a decrease in crop yields, the use of synthetic fertilizers that complicate the situation. To deal with the above-mentioned issues, it is proposed to use nanotechnology aimed at maintaining sustainable agriculture through the production of fertilizers on an individual basis with prearranged properties. The nanotechnology utilization in the form of nanofertilizers is an innovative, effective and environmentally friendly alternative to synthetic fertilizers. That sort of fertilizers are applicable for improve plant nutrition, increase nutrient utilization, and improve the microbiome and soil fertility [5–7].

Nanofertilizers mode of action is based upon the fact that nutrients used separately or in combination bind to nanoscale adsorbents, which release nutrients rather slowly compared to conventional fertilizers [8, 9]. The main components of such fertilizers can be algae [10, 11], biochar [12, 13], plant biomass residues [14, 15], biopolymers [16], wastewater residues, but the usage must be with caution as they may contain high concentrations of heavy metals [17–19].

Within the framework of the rational natural resources' utilization and the waste recycling, due to its composition, activated sludge could be subjected to certain technological solutions for the production of nanofertilizers, since it has been previously the basis for making of various soils and biological products [20–22]. However, sometimes the composition of activated sludge may contain toxic compounds, heavy metals, pathogens that can have a negative effect on soil fertility and the vital state of plants [23, 24]. In this regard, **the purpose of our research was to study the effect of applying activated sludge as a fertilizer on the content of heavy metals in podzolic soil of various granulometric composition located in agricultural use.** However, occasionally the composition of activated sludge may contain different toxic compounds, heavy metals, and their impact on soil fertility and plants vital state could be profound. Thus, the purpose of our research is to study the effect of the activated sludge introduction as a basis for nanofertilizers on the heavy metals content in podzolic soils of various granulometric composition in agricultural exploitation.

METHODS AND MATERIALS

Research was conducted under the conditions of dummy experiment in vegetation vessels. Pre-dried to

an air-dried basis, the humus-accumulative horizon of agricultural podzolic soil of various granulometric composition (clayey, loamy, sandy) was passed through a sieve with a diameter of 1 mm; then pulp-and-paper industry waste - activated sludge in concentrations of 1; 2.5; 5 and 10% of the dried soil weight (1 kg) was introduced and thoroughly mixed. Further the soil was moistened up to 70% of its total moisture capacity and the sample had been incubating at a constant temperature (23°C) and periodic stirring for 90 days. Samples collection for the determination of gross and mobile fraction of heavy metals (Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Al, Ni, Co, Cr, Pb, Cd, Mo) was carried out upon completion of incubation.

Determination of the heavy metals gross content has been carried out by the atomic absorption method with measurement on the AA-7000 spectrophotometer (Shimadzu, Japan); mobile fraction of heavy metals determination - utilizing acetate-ammonium buffer solution by inductively coupled plasma mass spectrometry methodology [25].

The maximum allowable concentration (MAC) and approximate permissible concentration (APC) of chemicals in the soil are given in accordance with the Decree ... (2021).

RESULTS AND DISCUSSION

The Republic of Karelia features of the natural and climatic conditions contributed to the formation of a wide variety of soils, among which primitive immature soil, podzolic, soddy, marshy and alluvial soils prevail. Podzolic soils are the most common, and, in turn, they are divided into two groups depending on the granulometric composition: developed on sands and loams; developed on clay loams and clays. In general, podzolic soils are characterized by an acidic reaction of the medium and low natural fertility, however, they are actively used for arable farming. Arable and cultivation of podzolic soils primarily leads to a sharp decrease in the content of organic matter.

There has been a removal with the harvesting and leaching into the lower horizons of the mineral elements for plants (nitrogen, mobile forms of phosphorus and potassium), which leads to the need for their regular introduction into the soil in the form of fertilizers. Cattle manure is used as an alternative source of organic and mineral fertilizer in the region, and recently we consider options for timber manufacturing industry and pulp-and-paper industry waste to use. One of which is activated sludge [23].

Content analysis for the of gross forms of heavy metals (Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Al, Ni, Co, Cr, Pb, Mo) for possible experimental variants in podzolic soil of various granulometric composition (clayey, loamy, sandy) and various rate of application for activated sludge showed

that there was no significant increase, as well as exceeding maximum or approximate permissible concentrations.

The only exception was the content of Cd, which belongs to the first class of hazard, as the final concentration for possible experimental variants exceeded the MAC with a maximum value of 2.5 times (Table 1). Increase in the content of Cd in possible experimental variants depended on the dose of application of activated sludge, while the correlation coefficient was 0.6 for podzolic-clay soil; for loamy – 0.9 and for sandy – 0.6.

However, it should be noted that the Cd content in the background soils was initially close to the MAC (from 0.4 to 0.8), and at the same time, the presence of a certain amount for Cd in the activated sludge has led to the manifestation of the “cumulative effect”.

The mobile fraction of studied heavy metals analysis has showed that for possible experimental variants their concentration was significantly lower than the MAC and

APC. Nevertheless, there is a variety of trends for increase or decrease in their content (Table 2). Thus, there was a significant decrease in the content of mobile forms Fe, Mn, Ti, Pb and Cd in podzolic-sandy soil; Ti and Cd – in podzolic-loamy soil; Ti, Cd and Mo – in podzolic-clay soil. But there was an increase in Ni and Cr, meanwhile it should be noted that there were no correlations between the concentration of the studied metals and activated sludge various rate of application in some variants.

That sort of multidirectionality is most likely explained by the fact that the mobility of heavy metals in the soil is influenced by a host of factors, such as the content of organic matter, environmental acidity, the granulometric composition and chemical properties of each element individually and its ability to enter into various compounds [26, 27]. For this reason, a more detailed analysis of the heavy metals dynamics mobility should be carried out with this consideration in mind.

Table 1

Gross forms of heavy metals content change in podzolic soil with different granulometric composition

Variants of experiment	Fe	Mn	Cu	Zn	Ti	Al	Ni	Co	Cr	Pb	Cd	Mo
	mg/kg of soil											
Podzolic-claysoil (PCS)												
PCS, background	837	23,3	0,9	25,1	17,9	655	3,17	0,87	2,06	11,44	0,59	0,22
PCS + 1% AS*	832	18,5	2,4	22,4	14,7	616	4,44	0,86	3,49	11,70	1,09	0,45
PCS + 2,5% AS	820	22,6	0,7	27,5	18,8	638	4,43	0,83	2,87	13,27	1,17	0,21
PCS + 5% AS	870	20,5	0,6	25,9	14,3	680	3,31	0,87	2,13	10,18	1,11	0,23
PCS + 10% AS	860	23,1	2,3	29,4	16,3	641	3,23	0,91	2,13	13,45	1,18	0,23
Podzolic-loamysoil (PLS)												
PLS, background	3799	42,9	3,9	6,6	404,0	2823	2,39	1,56	6,11	0,61	0,42	0,06
PLS + 1% AS	3691	40,6	3,6	6,0	539,1	2629	3,26	5,52	5,67	0,19	1,49	0,06
PLS + 2,5% AS	3609	38,1	3,1	3,4	387,9	2446	3,58	3,01	5,60	0,83	1,57	0,02
PLS + 5% AS	3913	40,6	3,4	6,2	512,7	2586	3,13	2,77	6,15	0,94	1,68	0,09
PLS + 10% AS	4018	46,1	3,4	6,6	619,3	3164	3,22	3,05	6,19	0,87	2,57	0,07
Podzolic-sandysoil (PSS)												
PSS, background	19903	416,5	6,9	33,3	687,4	7533	8,22	4,25	15,13	9,77	0,80	0,36
PSS + 1% AS	23838	433,7	6,7	33,1	835,0	8754	8,36	4,45	15,33	11,06	1,01	0,36
PSS + 2,5% AS	21308	462,1	7,6	37,8	994,3	8814	7,54	4,87	17,04	11,61	1,83	0,20
PSS + 5% AS	21845	476,0	6,9	34,4	710,8	8942	7,89	3,83	19,53	9,78	1,93	0,16
PSS + 10% AS	20606	442,1	6,9	34,2	836,2	8747	7,69	4,03	16,54	10,24	1,62	0,29
MAC*/APC*	—	1000	66,0	110,0	—	—	40,0	—	—	65,0	1,0	—

Notes: AS – activated sludge, MAC – maximum allowable concentration, APC – approximate permissible concentration

Table 2

Mobile fraction of heavy metals content change in podzolic soil with different granulometric composition

Variants of experiment	Fe	Mn	Cu	Zn	Ti	Al	Ni	Co	Cr	Pb	Cd	Mo
	mg/kg of soil											
Podzolic-claysoil (PCS)												
PCS, background	20	11,4	0,3	24,0	0,4	63	0,99	0,55	0,16	5,07	0,40	0,004
PCS + 1% AS	19	7,7	0,2	20,4	0,2	61	1,35	0,45	0,26	6,90	0,09	0,001
PCS + 2,5% AS	17	8,9	0,1	23,1	0,1	61	1,39	0,68	0,40	7,23	0,11	0,001
PCS + 5% AS	23	8,2	0,3	23,4	0,1	56	1,17	0,65	0,21	5,04	0,10	0,001
PCS + 10% AS	24	16,0	0,1	23,4	0,1	67	2,26	0,73	0,33	6,05	0,11	0,002
Podzolic-loamysoil (PLS)												
PLS, background	3	1,1	0,1	0,3	1,80	10	0,04	0,03	0,03	0,04	0,01	0,001
PLS + 1% AS	3	1,1	0,1	0,3	0,02	10	0,04	0,03	0,03	0,03	0,001	0,001
PLS + 2,5% AS	3	1,3	0,1	0,4	0,01	12	0,05	0,04	0,03	0,04	0,005	0,001
PLS + 5% AS	3	1,9	0,1	0,4	0,02	11	0,04	0,05	0,03	0,04	0,004	0,002
PLS + 10% AS	4	1,5	0,1	0,6	0,10	14	0,07	0,03	0,04	0,09	0,001	0,001
Podzolic-sandysoil (PSS)												
PSS, background	103	38,2	0,1	2,2	0,001	22	0,13	0,18	0,12	0,38	0,01	0,002
PSS + 1% AS	41	16,8	0,05	0,7	< 0,0001	18	0,10	0,10	0,09	0,08	0,002	0,001
PSS + 2,5% AS	68	22,3	0,1	3,3	< 0,0001	20	0,14	0,12	0,08	0,10	0,003	0,002
PSS + 5% AS	82	21,6	0,03	2,1	< 0,0001	24	0,17	0,12	0,10	0,12	0,002	0,001
PSS + 10% AS	39	16,2	0,03	1,1	< 0,0001	18	0,11	0,08	0,08	0,06	0,002	0,002
MAC*/APC*	—	80,0	3,0	23,0	—	—	4,0	5,0	6,0	6,0	—	—

Notes: AS – activated sludge, MAC – maximum allowable concentration, APC – approximate permissible concentration

CONCLUSION

Thus, the studies carried out in the dummy experiment on the study of the content of gross and mobile forms of heavy metals when applying activated sludge as a waste of the pulp-and-paper industry into podzolic soil of various granulometric composition (clayey,

loamy, sandy) has showed that in among the gross forms, the content of Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Al, Ni, Co, Cr, and Mo was lower than MAC; and the content of Cd has exceeded health-based exposure limits. The values of mobile forms remained within normal limits in the studied metals with the multidirectional dynamics of their contents.

REFERENCES

1. Kozhemyako N.P. State of development and concentration of production of pulp and paper industry of the Russian Federation. *Lesnoy Vestnik*. 2008; 4: 124.
2. Bogdanov A.V., Shatrova A.S., Kachor O.L. Development of environmentally safe waste disposal technology of JSC "Baikal pulp and paper mill". *Geoecology. Engineering geology, hydrogeology, geocryology*. 2017; 2: 47.

3. Levandovskaya T.V., Chupakova A.V. Agrochemical properties of waste treatment facilities of Solombalsky and Arkhangelsk pulp and paper mill. *Vestnik Pomorskogo universiteta. Series: Natural and Exact Sciences*. 2005; 2: 112.
4. SogrinaYu.V., Solovyova A.S., Sakaeva E.Kh. Assessment of the microbial composition of the activated sludge of biological treatment facilities of the pulp and paper enterprise. *Modernization and scientific research in the transport complex*. 2018; 1: 100.
5. Toksha B., Sonawale V., Vanarase A., Bornare D., Tonde S., Hazra C., Kundu D., Satdive A., Tayde S., Chatterjee A. Nano fertilizers: A review on synthesis and impact of their use on crop yield and environment. *Environmental Technology & Innovation*. 2021; 24: 101986. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101986>.
6. Kalwani M., Chakdar H., Srivastava A., Pabbi S., Shukla P. Effects of nano fertilizers on soil and plant-associated microbial communities: Emerging trends and perspectives. *Chemosphere*. 2022; 287 (2): 132107. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132107>.
7. Babu S., Singh R., Yadav D., Rathore S., Raj R., Avasthe R., Yadav S., Das A., Yadav V., Yadav B., Shekhawat K., Upadhyay P.K., Yadav D. K., Singh V. K., Nanofertilizers for agricultural and environmental sustainability. *Chemosphere*. 2022; 292: 133451. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133451>.
8. Chen J., Lü S., Zhang Z., Zhao X., Li X., Ning P., Liu M. Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. *Science of The Total Environment*. 2018; 613–614: 829. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.186>.
9. Zulficar F., Navarro M., Ashraf M., Akram N. A., Munné-Bosch S., Nano fertilizer use for sustain able agriculture: Advantages and limitations. *Plant Science*. 2019; 289: 110270. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2019.110270>.
10. Mahapatra D. M., Satapathy K. C., Panda B., Biofertilizers and nanofertilizers for sustainable agriculture: Phycoprospers and challenges. *Science of The Total Environment*. 2022; 803: 149990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149990>.
11. Yurkevich, M.; Suleymanov, R.; Ikkonen, E.; Dorogaya, E.; Bakhmet, O. Effect of Brown Algae (*Fucus vesiculosus* L.) on humus and chemical properties of soils of different type and postgermination Growth of Cucumber Seedlings. *Agronomy* 2022; 12: 1991. <https://doi.org/10.3390/agronomy12091991>.
12. Lateef A., Nazir R., Jamil N., Alam S., Shah R., Khan M. N., Saleem M., Shafiq-ur-Rehman. Synthesis and characterization of environmental friendly corncob biochar based nano-composite – A potential slow release nano-fertilizer for sustainable agriculture. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2019; 11: 100212. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100212>.
13. Samoraj M., Mironiuk M., Witek-Krowiak A., Izydorczyk, DawidSkrzypczak G., Mikula K., Baśladyńska S., Moustakas K., Chojnacka K., Biochar in environmental friendly fertilizers – Prospects of development products and technologies. *Chemosphere*. 2022; 296: 133975. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133975>.
14. Izydorczyk G., Sienkiewicz-Cholewa U., Baśladyńska S., Kocek D., Mironiuk M., Chojnacka K., New environmentally friendly bio-based micronutrient fertilizer by biosorption: From laboratory studies to the field. *Science of The Total Environment*. 2020; 710: 136061. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136061>.
15. Cerri B. C., Borelli L. M., Stelutti I. M., Soares M. R., Altenhofen da Silva M., Evaluation of new environmental friendly particulate soil fertilizers based on agroindustry wastes biopolymers and sugarcane vinasse. *Waste Management*. 2020; 108: 144. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.038>.
16. Bouchtaoui F., Ablouh E., Mhada M., Kassem I., Salim M.H., Mouhib S., Kassab Z., Sehaoui H., Achaby M., Methylcellulose / lignin biocomposite as an eco-friendly and multifunctional coating material for slow-release fertilizers: Effect on nutrients management and wheat growth. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022; 221: 398–415. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.194>.
17. Hei L., Jin P., Zhu X., Ye W., Yang Y., Characteristics of Speciation of Heavy Metals in Municipal Sewage Sludge of Guangzhou as Fertilizer. *Procedia Environmental Sciences*. 2016; 31: 232. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.031>.
18. Kominko G., Gorazda K., Wzorek Z., Potentiality of sewage sludge-based organo-mineral fertilizer production in Poland considering nutrient value, heavy metal content and phytotoxicity for rapeseed crops. *Journal of Environmental Management*. 2019; 248: 109283. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109283>.
19. Kominko G., Gorazda K., Wzorek Z. Effect of sewage sludge-based fertilizers on biomass growth and heavy metal accumulation in plants. *Journal of Environmental Management*. 2022; 305: 114417. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114417>.
20. Klimova E.V. Prospects for processing waste of pulp and paper industry into organic fertilizers. *Ecological safetyin APK. Abstract journal*. 2005; 3: 623.
21. Kireeva N.A., Onegova T.S., Grigoriadi A.S. Characteristics of Belvitamil, used for the reclamation of oil-polluted natural objects. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2008; 13 (2): 279.

22. Bogdanov A.V., Shatrova A.S., Tsyrendylykova L.B., Shkrabo A.I. Application of soil from the waste of pulp and paper industry for intensification of reclamation succession of disturbed lands. *Ekologiya and industry of Russia*. 2021; 25(12): 24.

23. Fedorets N.G., Bakhmet O.N. Organic fertilizers from waste woodworking and pulp and paper industry. *Ecology and industry of Russia*. 2008; 4: 13.

24. Sharma P., Tripathi S., Chandra R. Phytoremediation potential of heavy metal accumulator plants for waste management in the pulp and paper industry. *Heliyon*. 2020; 6(7): e04559. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04559>. eCollection 2020 Jul.

25. Theory and practice of chemical analysis of pochv. ed. L.A. Vorobyeva. M.: GEOS. 2006; 400 s.

26. Minkina T.M., Pinsky D.L., Manjieva S.S., Antonenko E.M., Sushkova S.N. Influence of granulometric composition on the absorption of copper, lead and zinc by chernozem soils of the Rostov region. *Pochvovedenie*. 2011; 11: 1304.

27. Plekhanova I.O. Degree of self-purification of agrodermovo-podzolic sandy loam soils, fertilized by sewage sediment. *Soil Science*. 2017; 4: 506. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17040086>.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Maria G. Yurkevich – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Ecology and Geography of Soils, Institute of Biology – a Branch Office of the Federal State Budgetary Institution Karelian Research Centre Russian Academy of Sciences (IB KarRC RAS), Petrozavodsk, Russia, svirinka@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0458-5734>

Ruslan R. Suleymanov – Dr. Sci. (Biol.), Prof., Department of Multidisciplinary Scientific Research of the KarRC RAS; Ufa Institute of Biology, UFRS RAS, Petrozavodsk, Ufa, Russia, soils@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7754-0406>

Ekaterina S. Dorogaya – Postgraduate Student, Ufa Institute of Biology, UFRS RAS, Ufa, Russia, <https://orcid.org/0000-0003-4553-1465>

Arkady A. Kurbatov – postgraduate student, leading biologist, Institute of Biology – a Branch Office of the Federal State Budgetary Institution Karelian Research Centre Russian Academy of Sciences (IB KarRC RAS), Petrozavodsk, Russia, <https://orcid.org/0000-0003-0802-0164>

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Maria G. Yurkevich – general leadership of the research and the conduct of the experiment.

Ruslan R. Suleymanov – writing the draft.

Ekaterina S. Dorogaya – conducting chemical analyzes.

Arkady A. Kurbatov – conducting chemical analyzes.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 10.11.2022; approved after reviewing 06.12.2022; accepted for publication 08.12.2022.

Научная статья

УДК 631.45:631.87

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-510-515>

CC BY 4.0

Оценка содержания тяжелых металлов в подзолистой почве различного гранулометрического состава при внесении активного ила как основы наноудобрения (отход целлюлозно-бумажной промышленности)

Мария Геннадьевна Юркевич^{1*} , Руслан Римович Сулейманов^{2,3} , Екатерина Сергеевна Дорогая³ ,
Аркадий Андреевич Курбатов¹ 

¹ Институт биологии КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия

² Отдел комплексных научных исследований КарНЦ РАН, Петрозаводск, Россия

³ Уфимский Институт биологии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: svirinka@mail.ru

АННОТАЦИЯ: Введение. На предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности одним из видов отходов производства является активный ил. В рамках рационального использования природных ресурсов и вторичного использования отходов благодаря своему составу активный ил при определенных технологических решениях возможно использовать для производства наноудобрений, поскольку он уже является основой для создания различных почвогрунтов и биопрепаратов. Однако иногда в составе активного ила могут содержаться токсичные соединения, тяжелые металлы, которые могут оказать отрицательное влияние на плодородие почвы и жизненное состояние растений, в связи с чем целью наших исследований явилось изучение влияния внесения активного ила в качестве основы наноудобрения на содержание тяжелых металлов в подзолистой почве различного гранулометрического состава, находящейся в сельскохозяйственном использовании. **Методы и материалы.** Исследования проводились в условиях модельного опыта в вегетационных сосудах. Использовали подзолистую почву различного гранулометрического состава (глинистую, суглинистую, песчаную) и отход целлюлозно-бумажной промышленности – активный ил в концентрациях 1; 2,5; 5 и 10% от веса сухой почвы. Определение валового содержания тяжелых металлов проводили атомно-абсорбционным методом с измерением на спектрофотометре AA-7000 (Shimadzu, Япония), подвижных форм – с использованием ацетатно-аммонийного буферного раствора методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. **Результаты и обсуждение.** В работе приводятся результаты исследований по изучению изменения подвижных и валовых форм тяжелых металлов в подзолистой почве различного гранулометрического состава при внесении активного ила в качестве основы органического наноудобрения в условиях модельного опыта. **Заключение.** Показано, что содержание подвижных и валовых форм изученных металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Al, Ni, Co, Cr, Cd и Mo) находилось в пределах принятых санитарно-гигиенических нормативов, за исключением валовой формы Cd, где максимальное превышение составило 2,5 ПДК.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: подзолистая почва, активный ил, наноудобрение, тяжелые металлы, отходы целлюлозно-бумажной промышленности.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена в рамках гранта РНФ № 22-16-00145.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Юркевич М.Г., Сулейманов Р.Р., Дорогая Е.С., Курбатов А.А. Оценка содержания тяжелых металлов в подзолистой почве различного гранулометрического состава при внесении активного ила как основы наноудобрения (отход целлюлозно-бумажной промышленности) // Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т.14, № 6. С. 510–515. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-6-510-515>. – EDN: UZGYLB.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в составе лесопромышленного комплекса России целлюлозно-бумажная

промышленность занимает ведущее место, при этом потребляет 18% заготовленного древесного сырья, а доля ее продукции в составе товарной продукции лесного комплекса составляет 42,0% [1]. В то же

© Юркевич М.Г., Сулейманов Р.Р., Дорогая Е.С., Курбатов А.А., 2022

время функционирования данной промышленности сопровождается образованием различных отходов, а также выбросами и сбросами загрязняющих веществ в окружающую среду. Загрязнение природы целлюлозно-бумажными предприятиями влияет на промышленность, сельское, лесное, рыбное и жилищно-коммунальное хозяйство, а также здоровье населения.

Ситуацию, сложившуюся с обращением с отходами, можно определить как критическую. Ежегодно в России образуется до 7 млрд. т отходов, и лишь 2 из них используются как вторичное сырье, при этом отходы целлюлозно-бумажной промышленности составляют 15% [2]. Одним из видов отходов является активный ил, формирование которого происходит в результате биологической очистки промышленных стоков на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности, который, как правило, складывается в отстойниках. В состав активного ила входят микроорганизмы, минеральные частицы, органические остатки, белки, азот и фосфор [3, 4].

В то же время в мировой практике ведения сельского хозяйства накопилось определенное количество проблем, вызванных ростом численности населения, изменением климата, деградацией почвенного покрова, снижением урожайности сельскохозяйственных культур, использованием синтетических удобрений, усложняющих ситуацию. Для решения данных проблем предлагается применение нанотехнологий, направленных на поддержание устойчивого сельского хозяйства путем производства удобрений по индивидуальному заказу с запланированными свойствами. Применение нанотехнологий в виде наноудобрений представляет собой инновационную, эффективную и экологически чистую альтернативу синтетическим удобрениям. Такие удобрения используются для улучшения питания растений, повышения эффективности использования питательных веществ, а также улучшения микробиома и плодородия почвы [5–7].

Механизм работы наноудобрений основан на том, что питательные вещества, применяемые отдельно или в комбинации, связываются с наноразмерными адсорбентами, которые высвобождают питательные вещества очень медленно по сравнению с обычными удобрениями [8, 9]. Основными составляющими компонентами таких удобрений могут быть водоросли [10, 11], биоуголь [12, 13], остатки биомассы растений [14, 15], биополимеры [16], остатки сточных вод, однако к их использованию необходимо подходить с осторожностью, поскольку они могут содержать высокие концентрации тяжелых металлов [17–19].

В рамках рационального использования природных ресурсов и вторичного использования от-

ходов благодаря своему составу активный ил при определенных технологических решениях возможно использовать для производства наноудобрений, поскольку он уже является основой для создания различных почвогрунтов и биопрепаратов [20–22]. Однако иногда в составе активного ила могут содержаться токсичные соединения, тяжелые металлы, патогены, которые могут оказать отрицательное влияние на плодородие почвы и жизненное состояние растений [23, 24]. В связи с чем **целью наших исследований** явилось изучение влияния внесения активного ила в качестве удобрения на содержание тяжелых металлов в подзолистой почве различного гранулометрического состава, находящейся в сельскохозяйственном использовании.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Исследования проводились в условиях модельного опыта в вегетационных сосудах. Предварительно высушенный до воздушно-сухого состояния гумусово-аккумулятивный горизонт пахотной подзолистой почвы различного гранулометрического состава (глинистый, суглинистый, песчаный) просеяли через сито диаметром 1 мм, далее в дозах 1; 2,5; 5 и 10% от веса сухой почвы (1 кг) вносили отход целлюлозно-бумажной промышленности — активный ил — и тщательно перемешивали. После почву увлажняли до уровня 70% от полной влагоемкости и инкубировали при постоянной температуре (23°C) и периодическом перемешивании в течение 90 суток. Отбор проб на определение валовых и подвижных форм тяжелых металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Al, Ni, Co, Cr, Pb, Cd, Mo) был проведен по завершении инкубации.

Определение валового содержания тяжелых металлов проводили атомно-абсорбционным методом с измерением на спектрофотометре AA-7000 (Shimadzu, Япония), подвижных форм — с использованием ацетатно-аммонийного буферного раствора методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [25].

Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве приводятся согласно Постановлению... (2021).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности природно-климатических условий Республики Карелия способствовали формированию большого разнообразия почв, среди которых преобладают примитивные слаборазвитые, подзолистые, дерновые, болотные и аллювиальные. Подзолистые почвы являются наиболее распространенными,

и, в свою очередь, они подразделяются на две группы в зависимости от гранулометрического состава: сформировавшиеся на песках, супесях и на суглинках, глинах. В целом подзолистые почвы характеризуются кислой реакцией среды и низким естественным плодородием, но, несмотря на это, активно используются под пашню. Распахивание и окультуривание подзолистых почв в первую очередь приводит к резкому снижению содержания органического вещества. Происходит вынос с урожаем и вымывание в нижележащие горизонты элементов минерального питания растений (азота, подвижных форм фосфора и калия), что приводит к необходимости их регулярного внесения в почву в виде удобрений. В качестве альтернативных источников органических и минеральных удобрений в регионе используется навоз крупного рогатого скота, а в последнее время рассматриваются варианты применения отходов деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной

промышленности, одним из которых и является активный ил [23].

Анализ содержания валовых форм тяжелых металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Al, Ni, Co, Cr, Pb, Mo) по всем вариантам опыта в подзолистой почве различного гранулометрического состава (глинистый, суглинистый, песчаный) и различных дозах внесения активного ила показал, что существенного увеличения, а также превышения предельно или ориентировочно допустимых концентраций не произошло. Исключение составило только содержание Cd, относящееся к первому классу опасности, где итоговая концентрация по всем вариантам превышало ПДК с максимальным значением в 2,5 раза (табл. 1). Повышение содержания Cd во всех вариантах опыта зависело от дозы внесения активного ила, при этом коэффициент корреляции составил для глинистой подзолистой почвы – 0,6; для суглинистой – 0,9 и для песчаной – 0,6. Однако следует отметить, что

Таблица 1

Изменение содержания валовых форм тяжелых металлов в подзолистой почве различного гранулометрического состава

Варианты опыта	Fe	Mn	Cu	Zn	Ti	Al	Ni	Co	Cr	Pb	Cd	Mo
	мг/кг почвы											
Подзолисто-глинистая почва (ПГП) / Podzolic-claysoil												
ПГП (фон)	837	23,3	0,9	25,1	17,9	655	3,17	0,87	2,06	11,44	0,59	0,22
ПГП + 1% АИ*	832	18,5	2,4	22,4	14,7	616	4,44	0,86	3,49	11,70	1,09	0,45
ПГП + 2,5% АИ	820	22,6	0,7	27,5	18,8	638	4,43	0,83	2,87	13,27	1,17	0,21
ПГП + 5% АИ	870	20,5	0,6	25,9	14,3	680	3,31	0,87	2,13	10,18	1,11	0,23
ПГП + 10% АИ	860	23,1	2,3	29,4	16,3	641	3,23	0,91	2,13	13,45	1,18	0,23
Подзолисто-суглинистая почва (ПСП) / Podzolic-loamysoil												
ПСП (фон)	3799	42,9	3,9	6,6	404,0	2823	2,39	1,56	6,11	0,61	0,42	0,06
ПСП + 1% АИ	3691	40,6	3,6	6,0	539,1	2629	3,26	5,52	5,67	0,19	1,49	0,06
ПСП + 2,5% АИ	3609	38,1	3,1	3,4	387,9	2446	3,58	3,01	5,60	0,83	1,57	0,02
ПСП + 5% АИ	3913	40,6	3,4	6,2	512,7	2586	3,13	2,77	6,15	0,94	1,68	0,09
ПСП + 10% АИ	4018	46,1	3,4	6,6	619,3	3164	3,22	3,05	6,19	0,87	2,57	0,07
Подзолисто-песчаная почва (ППП) / Podzolic-sandysoil												
ППП (фон)	19903	416,5	6,9	33,3	687,4	7533	8,22	4,25	15,13	9,77	0,80	0,36
ППП + 1% АИ	23838	433,7	6,7	33,1	835,0	8754	8,36	4,45	15,33	11,06	1,01	0,36
ППП + 2,5% АИ	21308	462,1	7,6	37,8	994,3	8814	7,54	4,87	17,04	11,61	1,83	0,20
ППП + 5% АИ	21845	476,0	6,9	34,4	710,8	8942	7,89	3,83	19,53	9,78	1,93	0,16
ППП + 10% АИ	20606	442,1	6,9	34,2	836,2	8747	7,69	4,03	16,54	10,24	1,62	0,29
ПДК*/ОДК*	—	1000	66,0	110,0	—	—	40,0	—	—	65,0	1,0	—

Примечания: АИ – активный ил, ПДК – предельно допустимая концентрация, ОДК – ориентировочно допустимая концентрация

Таблица 2

Изменение содержания подвижных форм тяжелых металлов в подзолистой почве различного гранулометрического состава

Варианты опыта	Fe	Mn	Cu	Zn	Ti	Al	Ni	Co	Cr	Pb	Cd	Mo
	мг/кг почвы											
Подзолисто-глинистая почва (ПГП) / Podzolic-clay soil												
ПГП (фон)	20	11,4	0,3	24,0	0,4	63	0,99	0,55	0,16	5,07	0,40	0,004
ПГП + 1% АИ	19	7,7	0,2	20,4	0,2	61	1,35	0,45	0,26	6,90	0,09	0,001
ПГП + 2,5% АИ	17	8,9	0,1	23,1	0,1	61	1,39	0,68	0,40	7,23	0,11	0,001
ПГП + 5% АИ	23	8,2	0,3	23,4	0,1	56	1,17	0,65	0,21	5,04	0,10	0,001
ПГП + 10% АИ	24	16,0	0,1	23,4	0,1	67	2,26	0,73	0,33	6,05	0,11	0,002
Подзолисто-суглинистая почва (ПСП) / Podzolic-loamysoil												
ПСП (фон)	3	1,1	0,1	0,3	1,80	10	0,04	0,03	0,03	0,04	0,01	0,001
ПСП + 1% АИ	3	1,1	0,1	0,3	0,02	10	0,04	0,03	0,03	0,03	0,001	0,001
ПСП + 2,5% АИ	3	1,3	0,1	0,4	0,01	12	0,05	0,04	0,03	0,04	0,005	0,001
ПСП + 5% АИ	3	1,9	0,1	0,4	0,02	11	0,04	0,05	0,03	0,04	0,004	0,002
ПСП + 10% АИ	4	1,5	0,1	0,6	0,10	14	0,07	0,03	0,04	0,09	0,001	0,001
Подзолисто-песчаная почва (ППП) / Podzolic-sandysoil												
ППП (фон)	103	38,2	0,1	2,2	0,001	22	0,13	0,18	0,12	0,38	0,01	0,002
ППП + 1% АИ	41	16,8	0,05	0,7	<0,0001	18	0,10	0,10	0,09	0,08	0,002	0,001
ППП + 2,5% АИ	68	22,3	0,1	3,3	<0,0001	20	0,14	0,12	0,08	0,10	0,003	0,002
ППП + 5% АИ	82	21,6	0,03	2,1	<0,0001	24	0,17	0,12	0,10	0,12	0,002	0,001
ППП + 10% АИ	39	16,2	0,03	1,1	<0,0001	18	0,11	0,08	0,08	0,06	0,002	0,002
ПДК*/ОДК*	—	80,0	3,0	23,0	—	—	4,0	5,0	6,0	6,0	—	—

Примечания: АИ — активный ил, ПДК — предельно допустимая концентрация, ОДК — ориентировочно допустимая концентрация/
AI — activesludge, MPC — maximum permissible concentration, UEC — approximately permissible concentration

содержания Cd в фоновых почвах изначально были приближены к ПДК (от 0,4 до 0,8), и в то же время наличие определенного количества этого металла в активном иле привело к проявлению «суммарного эффекта».

Анализ подвижных форм изученных металлов показал, что во всех вариантах опыта их концентрация была значительно ниже ПДК и ОДК, однако при этом отмечается разнонаправленная динамика повышения или снижения их содержания (табл. 2). Так, например, в подзолисто-песчаной почве произошло значительное снижение содержания подвижных форм Fe, Mn, Ti, Pb и Cd; в подзолисто-суглинистой почве — Ti и Cd; в подзолисто-глинистой почве — Ti, Cd и Mo, но при этом произошло увеличение — Ni и Cr, в то же время следует отметить, что в некоторых случаях корреляционные связи между концентрацией изученных металлов и дозой внесения активного ила отсутствовали. Такая разнонаправленность скорее всего объясняется тем, что на подвижность тяжелых металлов в почве оказывает влияние множество факторов, это содержание органического вещества,

кислотность среды, гранулометрический состав и химические свойства каждого элемента в отдельности и способности его вступать в различные соединения [26, 27], поэтому более подробный анализ динамики подвижности тяжелых металлов необходимо проводить с учетом этих показателей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования в модельном эксперименте по изучению содержания валовых и подвижных форм тяжелых металлов при внесении активного ила как отхода целлюлозно-бумажной промышленности в подзолистую почву различного гранулометрического состава (глинистый, суглинистый, песчаный) показали, что среди валовых форм содержание Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Al, Ni, Co, Cr, и Mo было ниже ПДК, а содержание Cd превышало принятые значения санитарно-гигиенических нормативов. Значения подвижных форм изученных металлов при разнонаправленной динамике их содержания оставались в пределах нормы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Кожемяко Н.П. Состояние развития и концентрация производства целлюлозно-бумажной промышленности Российской Федерации // Лесной Вестник. 2008. № 4. С. 124–129.
2. Богданов А.В., Шатрова А.С., Качор О.Л. Разработка экологически безопасной технологии утилизации отходов ОАО «Байкальский ЦБК» // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2017. № 2. С. 47–53.
3. Левандовская Т.В., Чупакова А.В. Агрохимические свойства отходов очистных сооружений Соломбальского и Архангельского ЦБК // Вестник Поморского университета. Серия: Естественные и точные науки. 2005. № 2. С. 112–115.
4. Согрина Ю.В., Соловьева А.С., Сакаева Э.Х. Оценка микробного состава активного ила биологических очистных сооружений целлюлозно-бумажного предприятия // Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе. 2018. Т.1. С. 100–103.
5. Toksha B., Sonawale V., Vanarase A., Bornare D., Tonde S., Hazra C., Kundu D., Satdive A., Tayde S., Chatterjee A. Nano fertilizers: A review on synthesis and impact of their use on crop yield and environment. *Environmental Technology & Innovation*. 2021; 24:101986. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101986>.
6. Kalwani M., Chakdar H., Srivastava A., Pabbi S., Shukla P. Effects of nano fertilizers on soil and plant-associated microbial communities: Emerging trends and perspectives. *Chemosphere*. 2022; 287 (2): 132107. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132107>.
7. Babu S., Singh R., Yadav D., Rathore S., Raj R., Avasthe R., Yadav S., Das A., Yadav V., Yadav B., Shekhawat K., Upadhyay P.K., Yadav D. K., Singh V. K., Nanofertilizers for agricultural and environmental sustainability. *Chemosphere*. 2022; 292: 133451. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133451>.
8. Chen J., Lü S., Zhang Z., Zhao X., Li X., Ning P., Liu M. Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. *Science of The Total Environment*. 2018; 613–614: 829. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.186>.
9. Zulfiqar F., Navarro M., Ashraf M., Akram N. A., Munné-Bosch S., Nano fertilizer use for sustainable agriculture: Advantages and limitations. *Plant Science*. 2019; 289: 110270. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2019.110270>.
10. Mahapatra D. M., Satapathy K. C., Panda B., Biofertilizers and nanofertilizers for sustainable agriculture: Phycoproducts and challenges. *Science of The Total Environment*. 2022; 803: 149990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149990>.
11. Yurkevich, M.; Suleymanov, R.; Ikkonen, E.; Dorogaya, E.; Bakhmet, O. Effect of Brown Algae (*Fucus vesiculosus* L.) on humus and chemical properties of soils of different type and postgermination Growth of Cucumber Seedlings. *Agronomy* 2022; 12: 1991. <https://doi.org/10.3390/agronomy12091991>.
12. Lateef A., Nazir R., Jamil N., Alam S., Shah R., Khan M. N., Saleem M., Shafiq-ur-Rehman. Synthesis and characterization of environmental friendly corn cob biochar based nano-composite – A potential slow release nano-fertilizer for sustainable agriculture. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2019; 11: 100212. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100212>.
13. Samoraj M., Mironiuk M., Witek-Krowiak A., Izydorczyk, Dawid Skrzypczak G., Mikula K., Baśladyńska S., Moustakas K., Chojnacka K., Biochar in environmental friendly fertilizers - Prospects of development products and technologies. *Chemosphere*. 2022; 296: 133975. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133975>.
14. Izydorczyk G., Sienkiewicz-Cholewa U., Baśladyńska S., Kocek D., Mironiuk M., Chojnacka K., New environmentally friendly bio-based micronutrient fertilizer by biosorption: From laboratory studies to the field. *Science of The Total Environment*. 2020; 710: 136061. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136061>.
15. Cerri B. C., Borelli L. M., Stelutti I. M., Soares M. R., Altenhofen da Silva M., Evaluation of new environmental friendly particulate soil fertilizers based on agroindustry wastes biopolymers and sugarcane vinasse. *Waste Management*. 2020; 108: 144. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.038>.
16. Bouchtaoui F., Ablouh E., Mhada M., Kassem I., Salim M.H., Mouhib S., Kassab Z., Sehaqui H., Achaby M., Methylcellulose / lignin biocomposite as an eco-friendly and multifunctional coating material for slow-release fertilizers: Effect on nutrients management and wheat growth. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022; 221: 398–415. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.194>.
17. Hei L., Jin P., Zhu X., Ye W., Yang Y., Characteristics of Speciation of Heavy Metals in Municipal Sewage Sludge of Guangzhou as Fertilizer. *Procedia Environmental Sciences*. 2016; 31: 232. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.031>.

18. Kominko G., Gorazda K., Wzorek Z., Potentiality of sewage sludge-based organo-mineral fertilizer production in Poland considering nutrient value, heavy metal content and phytotoxicity for rapeseed crops. *Journal of Environmental Management*. 2019; 248: 109283. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109283>.
19. Kominko G., Gorazda K., Wzorek Z. Effect of sewage sludge-based fertilizers on biomass growth and heavy metal accumulation in plants. *Journal of Environmental Management*. 2022; 305: 114417. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.114417>.
20. Климова Е.В. Перспективы переработки отходов целлюлозно-бумажной промышленности в органические удобрения // Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал. 2005. № 3. С. 623.
21. Киреева Н.А., Онегова Т.С., Григориади А.С. Характеристика Белвитамила, используемого для рекультивации нефтезагрязненных природных объектов // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 2. С. 279–281.
22. Богданов А.В., Шатрова А.С., Цырендылыкова Л.Б., Шкрабо А.И. Применение почвогрунта из отходов целлюлозно-бумажной промышленности для интенсификации рекультивационной сукцессии нарушенных земель // Экология и промышленность России. 2021. Т. 25. № 12. С. 24–29.
23. Федорец Н.Г., Бахмет О.Н. Органические удобрения из отходов деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности // Экология и промышленность России. 2008. № 4. С. 13–15.
24. Sharma P., Tripathi S., Chandra R. Phytoremediation potential of heavy metal accumulator plants for waste management in the pulp and paper industry // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6. – I. 9. e04559. – <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04559>.
25. Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л.А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
26. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Манджиева С.С., Антоненко Е.М., Сушкова С.Н. Влияние гранулометрического состава на поглощение меди, свинца и цинка черноземными почвами Ростовской области // Почвоведение. 2011. № 11. С. 1304–1311.
27. Плеханова И.О. Степень самоочищения агродерново-подзолистых супесчаных почв, удобренных осадком сточных вод // Почвоведение. 2017. № 4. С. 506–512. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17040086>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юркевич Мария Геннадьевна – кандидат сельскохозяйственных наук, заведующая лабораторией экологии и географии почв, Институт биологии – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра Карельского научного центра РАН (ИБ КарНЦ РАН), Петрозаводск, Россия, svirinka@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0458-5734>

Сулейманов Руслан Римович – доктор биологических наук, профессор, Отдел комплексных научных исследований КарНЦ РАН, Уфимский Институт биологии УФИЦ РАН, Петрозаводск, Уфа, Россия, soils@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7754-0406>

Дорогая Екатерина Сергеевна – аспирантка, Уфимский Институт биологии УФИЦ РАН, Уфа, Россия, <https://orcid.org/0000-0003-4553-1465>

Курбатов Аркадий Андреевич – аспирант, ведущий биолог, Институт биологии – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра Карельского научного центра РАН (ИБ КарНЦ РАН), Петрозаводск, Россия, <https://orcid.org/0000-0003-0802-0164>

ВКЛАД АВТОРОВ

Юркевич М.Г. – общее руководство работой и проведение эксперимента.

Сулейманов Р.Р. – подготовка публикации.

Дорогая Е.С. – проведение химических анализов.

Курбатов А.А. – проведение химических анализов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 10.11.2022; одобрена после рецензирования 06.12.2022; принята к публикации 08.12.2022.

Content of the issues for 2022

№ 1/2022

PUBLISHER INFORMATION	2
MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS	
<i>Frolova M.A.</i> Aspects of determining the aggregative stability of water suspensions of mineral powders for building composites	5
APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION	
<i>Suleimenov Zh.T., Sagyndykov A.A., Moldamuratov Zh.N., Bayaliyeva G.M., Alimbayeva Zh.B.</i> High-strength wall ceramics based on phosphorus slag and bentonite clay	11
REVIEW OF NANOTECHNOLOGICAL INVENTIONS	
<i>Ivanov L.A., Xu L.D., Bokova E.S., Ishkov A.D., Borisova O.N.</i> Inventions in the area of nanomaterials and nanotechnologies. Part I	18
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION	
Wuhan University of Technology	27
PROBLEMS OF USING NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY IN CONSTRUCTION	
<i>Belozarov V.V., Voroshilov I.V., Oleinikov S.N., Belozarov V.I.V.</i> Synthesis of life support nanotechnologies into a replicated autonomous engineering system of an individual dwelling house	33
SYSTEM SOLUTIONS FOR TECHNOLOGICAL PROBLEMS	
<i>Peng Dong, Jingyi Liu, Huiru Wang, Hongyan Yuan, Quan Wang.</i> Sustainable municipal solid waste incineration fly ash (MSWIFA) alkali-activated materials in construction: fabrication and performance	43
THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES	
<i>Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Volodin S.V.</i> Prescription and technological efficiency of sedimentary rocks of various composition and genesis in cement systems	53
RATIONAL USE OF NATURAL RESOURCES	
<i>Muravieva E.A., Kulakova E.S.</i> Overview of the instrumental base for the control of greenhouse gases	62
PUBLISHING ETHICS	70
AUTHOR GUIDELINES	74

№ 2/2022

PUBLISHER INFORMATION	80
STUDYING THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS	
<i>Kosach A.F., Kuznetsova I.N., Rashupkina M.A., Pedun G.A.</i>	
Cement stone on quartz-ash-cement binder.....	83
MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS	
<i>Morozova M.V., Ayzenshtadt A.M., Akulova M.V., Frolova M.A.</i>	
Phase-structural heterogeneity and activity of the surface of polymineral sand powders.....	89
CONSTRUCTION MATERIAL SCIENCE	
<i>Loganina V.I.</i> Lime-diatom mortar for finishing the walls of buildings.....	96
REVIEW OF NANOTECHNOLOGICAL INVENTIONS	
<i>Ivanov L.A., Xu L.D., Muminova S.R., Feoktistova V.M., Romanova E.V.</i>	
Inventions in the area of nanomaterials and nanotechnologies. Part II.....	105
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION	
Wuhan University of Technology.....	113
PROBLEMS OF USING NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY IN CONSTRUCTION	
<i>Belozarov V.V., Nikulin M.A., Belozarov V.I.</i>	
Socio-economic assessment of the use of nature-like nanotechnologies for the reengineering of the technosphere	119
CREATION OF NEW FUNCTIONAL MATERIALS	
<i>Baldanov A.B., Bokhoeva L.A., Shalbuev D.V., Tumurova T.B.</i>	
Collagen based bio-additives in polymer composites	137
THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES	
<i>Balykov A.S., Nizina T.A., Volodin S.V.</i>	
Optimization of technological parameters for obtaining mineral additives based on calcined clays and carbonate rocks for cement systems	145
<i>Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Buylova E.A., Berestova T.V., Mazitova A.K.</i>	
Additives to reduce the flammability of polymers.....	156
PUBLISHING ETHICS	162
AUTHOR GUIDELINES.....	166

№ 3/2022

PUBLISHER INFORMATION	172
------------------------------------	-----

TO THE AUTHORS AND READERS

The journal "Nanotechnologies in Construction" (ISSN 2075-8545) is occupying the first quartile (Q1) of the Scopus ranking for 2021	175
---	-----

CONSTRUCTION MATERIAL SCIENCE

<i>Korolev E.V., Grishina A.N., Inozemtcev A.S., Ayzenshtadt A.M.</i> Study of the kinetics structure formation of cement dispersed systems. Part I	176
<i>Loganina V.I., Frolov M.V.</i> Research and optimization of the technology for the synthesis of a modifying additive based on a mixture of hydrosilicates and calcium aluminosilicates	190

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS

<i>Qinglin Liu, Huanyu Ye, Zhihong Zhang, Rongming Wang.</i> In-situ transmission electron microscopy investigation on the evolution of Pt nanocrystals in oxidizing and reducing atmosphere.....	198
--	-----

THE RESULTS OF THE SPECIALISTS AND SCIENTISTS RESEARCHES

<i>Zaripov I.I., Vikhareva I.N., Mazitova K.A., Shevelev I.N., Mazitova A.K.</i> Influence of nanoadditives on PVC composition properties.....	205
---	-----

INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION

Wuhan University of Technology.....	211
-------------------------------------	-----

CURRENT ISSUES OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES USE IN CONSTRUCTION

<i>Belozerov V.V., Belozerov V. V.</i> On the use of "nature-like nanotechnologies" in the buildings engineering systems of urban and rural schools.....	217
---	-----

MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

<i>Moldamuratov Zh.N., Iglikov A.A. Sennikov M.N., Madaliyeva E.B., Turalina M.T.</i> Irrigation channel lining using shotcrete with additives	227
---	-----

DEVELOPMENT OF NEW POLYMER MATERIALS

<i>Maskova A.R., Yarmukhametova G.U., Rakhmatullina R.G., Sabitov I.N., Aminova G.K.</i> Obtaining new additives for polyvinyl chloride compositions.....	241
--	-----

PUBLISHING ETHICS	250
--------------------------------	-----

AUTHOR GUIDELINES	254
--------------------------------	-----

№ 4/2022

PUBLISHER INFORMATION	260
CONSTRUCTION MATERIAL SCIENCE	
<i>Korolev E.V., Grishina A.N., Inozemtcev A.S., Ayzenshtadt A.M.</i> Study of the kinetics structure formation of cement dispersed systems. Part II	263
APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION	
<i>Shigapov R.I., Sinitsin D.A., Khalikov R.M., Solovyeva E.A., Nedoseko I.V.</i> Effective use of dry foaming agents in the manufacture of foam gypsum thermal insulation nanocompositions	274
THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS	
<i>Luojin Cao, Nianqin Liu, Xiangyu Li, Wenming Que, Yong Li.</i> Design and research of Nielsen arch bridge with fully composite structure system	282
MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS	
<i>Mazitova A.K., Zaripov I.I., Aminova G.K., Ovod M.V., Suntsova N.L.</i> Fillers for polymer composite materials	294
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION	
Wuhan University of Technology	300
MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS	
<i>Moldamuratov Zh.N., Imambayeva R.S., Imambaev N.S., Iglikov A.A., Tattibayev S.Zh.</i> Polymer concrete production technology with improved characteristics based on furfural for use in hydraulic engineering construction	306
APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION	
<i>Agzamov F.A., Grigoryev A.Y.</i> Modification of portland cement with nanoadditives	319
THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS	
<i>Xiangyu Li, Luo Jin Cao, Cheng Zhang, Liping Ma, Yong Li.</i> Three-Arch, Three-Cable Face Steel-Sided Main Girder Rigid Tie Composite Arch Bridge	328
PUBLISHING ETHICS	339
AUTHOR GUIDELINES	343

№ 5/2022

PUBLISHER INFORMATION	349
TO THE AUTHORS AND READERS	
The Index Copernicus Value (ICV) of the journal "Nanotechnologies in Construction" for 2021 has increased	352
CONSTRUCTION MATERIAL SCIENCE	
<i>Steshenko A.B., Simakova A.S., Inozemtcev A.S., Inozemtcev S.S.</i>	
Structural and heat insulating cement based concrete with complex glyoxal based additive	353
<i>Sokolova Yu.A., Loganina V.I.</i>	
Binder properties for sol-silicate paint	363
DEVELOPMENT OF NEW POLYMER MATERIALS	
<i>Maskova A.R., Yarmukhametova G.U., Kinzyabulatova D.F., Rolnik L.Z.</i>	
Development of environmentally friendly PVC compositions	373
THE STUDY OF THE PROPERTIES OF NANOMATERIALS	
<i>Gordina A.F., Gumenyuk A.N., Polyanskikh I.S., Zaripova R.I.</i>	
Carbon-containing modifier for fluoranhydrite binder	381
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION	
Wuhan University of Technology	392
APPLICATION OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION	
<i>Ilin V.M., Boev E.V., Islamutdinova A.A., Aminova E.K.</i>	
Development of heavy metal-based nanostructured complex technology for use in building mortar	398
THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES	
<i>Balykov A.S., Nizina T.A., Kyashkin V.M., Volodin S.V.</i>	
Evaluation of the effectiveness of mineral additives in cement systems in the development of "core – shell" photocatalytic compositions	405
<i>Denisova O.A.</i>	
Liquid-crystal optical shutter for stained glass and windows	419
PUBLISHING ETHICS	430
AUTHOR GUIDELINES	434

№6 / 2022

HAPPY NEW YEAR 2023!	440	
PUBLISHER INFORMATION	441	
THE STUDY OF PROPERTIES OF NANOMATERIALS		
<i>Vakhitova R.I., Saracheva D.A., Kiyamov I.K., Sabitov L.S., Oleinik V.Iv.</i>		
Destruction of stable emulsions using nanodispersed fullerenes	444	
TECHNOLOGIES FOR THE PRODUCTION OF CONSTRUCTION MATERIALS AND PRODUCTS		
<i>Mazitova A.K., Builova E.A.</i>		
Obtaining corrosion inhibitors containing synergistic nanoadditives. Nanotechnologies in construction	449	
THE RESULTS OF THE SPECIALISTS’ AND SCIENTISTS’ RESEARCHES		
<i>Yange Wang, Yechen Wang, Jing Bai, Sibin Duan, Rongming Wang, Woon-Ming Lau.</i> Fabrication of W nanodot and Nitrogen Co-decorated Carbon Skeleton for Hydrogen Evolution Reaction		455
REVIEW OF NANOTECHNOLOGICAL INVENTIONS		
Ivanov L.A., Xu L.D., Muminova S.R., Ishkov A.D., Demenev A.V. Inventions in the area of nanomaterials and nanotechnologies. Part III.....	466	
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION		
Wuhan University of Technology.....	475	
APPLICATION OF NANOTECHNOLOGIES AND NANOMATERIALS IN CONSTRUCTION		
<i>Kopanitsa N.O., Demyanenko O.V., Kulikova A.A., Samchenko S.V., Kozlova I.V., Lukyanova N.A.</i>		
Influence of activation methods on the structural and technological characteristics of nanomodified cement compositions	481	
<i>Kasatkin S.P., Soloviova V.Y., Stepanova I.V., Kuznetsov D.V., Sinitsin D.A.</i>		
High-performance nano-modified concrete of increased strength and durability	493	
<i>Krasnovskikh M.P., Chudinov S.Yu., Slyusar N.N., Pugin K.G., Vaisman Ya.I.</i>		
Production of a nanostructured bitumen modifier in the reprocessing of automobile tires.....	501	
SYSTEM SOLUTIONS TO TECHNOLOGICAL PROBLEMS		
<i>Yurkevich M.G., Suleymanov R.R., Dorogaya E.S., Kurbatov A.A.</i>		
Assessment of heavy metals content in podzolic soil for various granulometric composition when applying activated sludge as the basis for nanofertilizer (the pulp-and-paper industry waste)	510	
CONTENT OF THE ISSUES PUBLISHED IN 2022	516	
PUBLISHING ETHICS	522	
AUTHOR GUIDELINES	526	
CALENDAR 2023	531	

Содержание журналов, вышедших в свет в 2022 г.

№ 1/2022

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	2
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	
Фролова М.А. Аспекты определения агрегативной стабильности водных суспензий минеральных порошков для строительных композитов	5
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ	
Сулейменов Ж.Т., Сагындыков А.А., Молдамуратов Ж.Н., Баялиева Г.М., Алимбаева Ж.Б. Высокопрочная стеновая керамика на основе фосфорного шлака и бентонитовой глины.....	11
ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ	
Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Бокова Е.С., Ишков А.Д., Борисова О.Н. Изобретения в области наноматериалов и нанотехнологий. Часть I	18
МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО	
Уханьский технологический университет	27
ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ	
Белозеров В.В., Ворошилов И.В., Олейников С.Н., Белозеров Вл.В. Синтез нанотехнологий жизнеобеспечения в тиражируемую автономную инженерную систему индивидуального жилого дома	33
СИСТЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ	
Пханг Донг, Дзинги Лиу, Хуэйру Ван, Хонгуэн Юэн, Цюэн Ван. Получение и свойства экологичных, активированных щелочью строительных материалов на основе золы-уноса, полученной сжиганием твердых бытовых отходов	43
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ	
Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В. Рецептурно-технологическая эффективность осадочных пород различного состава и генезиса в цементных системах	53
РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ	
Муравьева Е.А., Кулакова Е.С. Обзор приборной базы по контролю парниковых газов.....	62
ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА	70
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ	74

№ 2/2022

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	80	
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ		
<i>Косач А.Ф., Кузнецова И.Н., Ращупкина М.А., Педун Г.А.</i>		
Цементный камень на кварцезолоцементном вяжущем.....	83	
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ		
<i>Морозова М.В., Айзенштадт А.М., Акулова М.В., Фролова М.А.</i>		
Фазово-структурная гетерогенность и активность поверхности порошков полиминеральных песков.....	89	
СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ		
<i>Логанина В.И.</i> Известково-диатомитовый раствор для отделки стен зданий		96
ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ		
<i>Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Муминова С.Р., Феоктистова В.М., Романова Е.В.</i>		
Изобретения в области наноматериалов и нанотехнологий. Часть II	105	
МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО		
<i>Уханьский технологический университет</i>		113
ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ		
<i>Белозеров В.В., Никулин М.А., Белозеров Вл.В.</i>		
О социально-экономической оценке реинжиниринга техносферы с помощью «природоподобных нанотехнологий»	119	
СОЗДАНИЕ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ		
<i>Балданов А.Б., Бохоева Л.А., Шалбуев Д.В., Тумурова Т.Б.</i>		
Биодобавки на основе коллагена в полимерных композиционных материалах	137	
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ		
<i>Балыков А.С., Низина Т.А., Володин С.В.</i>		
Оптимизация технологических параметров получения минеральных добавок на основе прокаленных глин и карбонатных пород для цементных систем.....	145	
<i>Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Берестова Т.В., Мазитова А.К.</i>		
Добавки для понижения горючести полимеров	156	
ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА		162
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ		166

№ 3/2022

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	172
------------------------------------	-----

К АВТОРАМ И ЧИТАТЕЛЯМ

Журнал «Нанотехнологии в строительстве» (ISSN 2075-8545) включен в 1-й квартиль (Q1) изданий Scopus за 2021	175
---	-----

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Королев Е.В., Гришина А.Н., Иноземцев А.С., Айзенштадт А.М. Исследование кинетики структурообразования цементных дисперсных систем. Часть 1	176
Логанина В.И., Фролов М.В. Исследование и оптимизация технологии синтеза модифицирующей добавки на основе смеси гидросиликатов и алюмосиликатов кальция	190

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Лю Цинлинь, Йе Хуаньюй, Чжан Чжихун, Ван Жунмин. Исследование эволюции нанокристаллов платины методами просвечивающей электронной микроскопии в окислительной и восстановительной средах	198
---	-----

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Мазитова К.А., Шевелёв И.Н., Мазитова А.К. Влияние нанодобавок на свойства ПВХ-композиции	205
---	-----

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет	211
---	-----

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Белозеров В.В., Белозеров Вл.В. О применении «природоподобных нанотехнологий» в инженерных системах зданий городских и сельских школ	217
---	-----

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Молдамуратов Ж.Н., Изликов А.А., Сенников М.Н., Мадалиева Э.Б., Туралина М.Т. Торкрет-бетон с добавками для облицовки оросительных каналов	227
---	-----

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Маскова А.Р., Ярмухаметова Г.У., Рахматуллина Р.Г., Сабитов И.Н., Аминова Г.К. Получение новых добавок для поливинилхлоридных композиций	241
---	-----

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА	250
-----------------------------------	-----

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ	254
----------------------------------	-----

№ 4/2022

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	260
СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ	
Королев Е.В., Гришина А.Н., Иноземцев А.С., Айзенштадт А.М. Исследование кинетики структурообразования цементных дисперсных систем. Часть II.....	263
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ	
Шигапов Р.И., Синицин Д.А., Халиков Р.М., Соловьева Е.А., Недосеко И.В. Эффективное использование сухих пенообразователей при изготовлении пеногипсовых теплоизоляционных наноконпозиций	274
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ	
Луоджин Цао, Няньцин Лю, Сянью Ли, Вэньмин Кве, Юн Ли. Проектирование и исследование Арочного моста Нильсена с полностью композитной конструкционной системой	282
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	
Мазитова А.К., Зарипов И.И., Аминова Г.К., Овод М.В., Сунцова Н.Л. Наполнители для полимерных композиционных материалов.....	294
МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО	
Уханьский технологический университет	300
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	
Молдамуратов Ж.Н., Имамбаева Р.С., Имамбаев Н.С., Игликов А.А., Таттибаев С.Ж. Технология получения полимербетона с улучшенными характеристиками на основе фурфурола для использования в гидротехническом строительстве.....	306
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ	
Агзамов Ф.А., Григорьев А.Ю. Модификация тампонажного портландцемента нанодобавками.....	319
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ	
Сианунь Ли, Луоджин Цао, Чен Жан, Липин Ма, Юн Ли. Трехарочный, трехканатный торцевой стальной балочный композитный арочный мост жесткого типа	328
ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА	339
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ	343

№ 5/2022

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	349
------------------------------------	-----

К АВТОРАМ И ЧИТАТЕЛЯМ

Значение показателя Index Copernicus Value (ICV) журнала «Нанотехнологии в строительстве» за 2021 год повысилось	352
---	-----

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

<i>Стешенко А.Б., Симакова А.С., Иноземцев А.С., Иноземцев С.С.</i> Конструкционно-теплоизоляционный цементный пенобетон с применением комплексной добавки на основе глиоксаля	353
<i>Соколова Ю.А., Логанина В.И.</i> Свойства связующего для золь-силикатной краски.....	363

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<i>Маскова А.Р., Ярмухаметова Г.У., Кинзябулатова Д.Ф., Рольник Л.З.</i> Разработка экологически безопасных поливинилхлоридных композиций	373
--	-----

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

<i>Гордина А.Ф., Гуменюк А.Н., Полянских И.С., Зарипова Р.И.</i> Исследование влияния суспензии технического углерода на характеристики фторангидритовой матрицы	381
--	-----

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский технологический университет	392
---	-----

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

<i>Ильин В.М., Боев Е.В., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К.</i> Разработка технологии применения наноструктурированных комплексов на основе тяжелых металлов в строительных растворах	398
--	-----

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

<i>Балыков А.С., Низина Т.А., Кяшкин В.М., Володин С.В.</i> Оценка эффективности минеральных добавок в цементных системах при разработке фотокаталитических композиций «ядро – оболочка»	405
<i>Денисова О.А.</i> Жидкокристаллический оптический затвор для витражей и окон	419

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА	430
-----------------------------------	-----

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ	434
----------------------------------	-----

№ 6/2022

С НОВЫМ, 2023 ГОДОМ!	440	
ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	441	
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ		
Вахитова Р.И., Сарачева Д.А., Киямов И.К., Сабитов Л.С., Олейник В.И.		
Разрушение устойчивых эмульсий с помощью нанодисперсных фуллеренов	444	
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ		
Мазитова А.К., Буйлова Е.А.		
Получение ингибиторов коррозии, содержащих синергетические нанодобавки	449	
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ		
Ян Ванг, Юечен Ванг, Цзин Бай, Сибин Дуан, Ронгмин Ванг, Ун-Мин Лау.		
Изготовление углеродного скелета с W наноточками, встроенными в углеродную матрицу, легированную азотом, для реакции выделения водорода	455	
ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ		
Иванов Л.А., Сюй Л.Д., Муминова С.Р., Ишков А.Д., Деменев А.В.		
Изобретения в области наноматериалов и нанотехнологий. Часть III	466	
МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО		
Уханьский технологический университет	475	
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ		
Копаница Н.О., Демьяненко О.В., Куликова А.А., Самченко С.В., Козлова И.В., Лукьянова Н.А.		
Влияние способов активации на структурно-технологические характеристики наномодифицированных цементных композиций	481	
Касаткин С.П., Соловьева В.Я., Степанова И.В., Кузнецов Д.В., Синицин Д.А.		
Высокоэффективный наномодифицированный бетон повышенной прочности и долговечности	493	
Красновских М.П., Чудинов С.Ю., Слюсарь Н.Н., Пугин К.Г., Вайсман Я.И.		
Производство наноструктурного модификатора битумов при переработке автомобильных покрышек	501	
СИСТЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ		
Юркевич М.Г., Сулейманов Р.Р., Дорогая Е.С., Курбатов А.А. Оценка содержания тяжелых металлов в подзолистой почве различного гранулометрического состава при внесении активного ила как основы нанодоброения (отход целлюлозно-бумажной промышленности)		510
СОДЕРЖАНИЕ НОМЕРОВ ЖУРНАЛА, ВЫШЕДШИХ В 2022 ГОДУ		516
ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА		522
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ		526
КАЛЕНДАРЬ НА 2023 ГОД		531

PUBLICATION ETHICS AND PREVENTION OF MALPRACTICE PUBLICATION

Compliance requirements of publication ethics in the preparation and publication of the journal Science Editor and Publisher apply to all members of the publishing process, i.e., authors, editors, reviewers, and the publisher of the journal. The editorial board monitors compliance with the ethics requirements based on the manuals prepared by international specialized organizations, associations and publishers, as well as the Association of Science Editors and Publishers. The main standards relied on by the journal «Nanotechnologies in construction» are those developed by the Committee on Publication Ethics ([Committee on Publication Ethics](#)) in the United Kingdom, by the [publisher Elsevier](#) (Netherlands), and other non-Russian editorial associations and information systems, as well as the [declaration of «Ethical Principles of Scientific Publications»](#), adopted by the Association of Science Editors and Publishers (Russia).

The responsibility of the authors of material for the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The author submits materials for review, which have not been previously published. If the article is based on previously published material which are not academic articles or based on materials presented on the Internet, the author should notify the editorial staff of the journal.
2. The author does not submit the same article to different journals for review.
3. All co-authors consent to the submission of their articles to the journal.
4. The author should inform the editorial staff about a potential conflict of interest. In the case of the absence of any competing interests the author should claim that by writing «Author declare the absence of any competing interests» in the paper.
5. The author takes the necessary steps to ensure the correctness of citations in the submitted article.
6. The list of authors included only individuals who have made significant contributions to the research.
7. The author correctly cites his or her previous work as to avoid self-plagerism in the manuscript and the artificial increase of volume of publications (salami-slicing).
8. The author, who is acting as the contact with journal, informs all other co-authors of all changes and suggestions from the editorial staff, and does not make decisions regarding the article alone without the written consent of all co-authors.
9. The author properly corresponds with the reviewer through contact with the editor and responds to comments and observations if they arise.
10. If necessary, the authors either adjust the data presented in the article, or refute them.

Responsibility of the editors of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editors are personally and independently responsible for the content of the materials published and recognize that responsibility. The reliability of the work in question and its scientific significance should always be the basis in the decision to publish.
2. The editors of the journal can check the materials with anti-plagiarism system «Antiplagiat» detecting borrowed fragments to provide copyright protection.
3. The editors make fair and objective decisions, regardless of any commercial considerations and provide a fair and efficient process for the independent review.
4. The editors evaluate manuscripts' intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religion, origin, nationality, and/or the political preferences of the authors.
5. The editors do not work with articles for which they have a conflict of interest.
6. The editors resolve conflict situations arising during the editorial process, as well as use all available means to resolve these situations.
7. The editors of the journal publish information concerning corrections, rebuttals, and review articles in case the need arises.
8. The editors of the journal do not publish the final version of the article without the consent of the authors.

The responsibility of the reviewers of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The reviewer evaluates his or her own availability before the examination of the manuscript and accepts materials for review only if the reviewer is able to allow for sufficient time as to ensure the quality his or her work.
2. The reviewer must use the form created by the editors and delivered with paper. The reviewer may give extended review.
3. The reviewer notifies the editorial staff of any conflict of interest (if one exists) before the start of the review of the paper.
In the case of the absence of any competing interests the reviewer should claim that by writing «The reviewer declares the absence of any competing interests» in the review.
4. The reviewer does not send information about the article and or any of the data contained within the article to any third party.
5. The reviewer does not use the information obtained from the article for any personal and or commercial purposes.
6. The reviewer does not make conclusions about the quality of the article on the basis of subjective data, e.g. the personal relationship to the author, gender, age, religion, etc.
7. The reviewer uses only proper and appropriate language and explanations in respect to the articles, avoiding any personal remarks.

The responsibility of the publisher of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The publisher not only supports scientific communication and invests in the process, but is also responsible for complying with all current guidelines and standards for publishing scientific work.
2. The publisher does not affect the editorial policy of the journal.
3. The publisher provides legal support to the journal if necessary.
4. The publisher provides for the timely release of futures issues of the journal.
5. The publisher publishes changes, explanations, and recalls articles that have been identified to contain scientific misconduct and or critical errors.

The responsibility of the editor-in-chief of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editor-in-chief is responsible for making a decision which of submitted papers are to be published in the journal. This decision always must be based on the examination of paper reliability and its importance for scientists and readers. The editor-in-chief may be guided by methodical recommendation elaborated by the editorial board of the journal. He also may take into account legal requirements, such as exclusion of libel, infringement of copyright and plagiarism. When making decision on the publication, the editor-in-chief may consult with the members of editorial board, reviewers.
2. The editor-in-chief evaluates submitted papers by the intellectual content, regardless of the race, sex, sexual preference, religion, ethnic origins, citizenship and political views of the author.
3. The editor-in-chief, editorial staff, members of the editorial board must not disclose information on the submitted manuscript to the third person except for the author, reviewers, potential reviewers, and the publisher.
4. The information contained in the submitted paper cannot be used in the paper of the editor-in-chief, members of the editorial board without author's written permission. Confidential information or ideas obtained during review must be kept in secret and must not be used for self-profit.
5. The editor-in-chief should not review the paper if there is a conflict of the interests evolving from competition, co-operation or other relations with someone from the authors, companies and organizations which are related to the paper.
6. The editor-in-chief should ask all authors to present information on the certain competitive interests and publish corrections if the conflict of the interests has been revealed after the publication. If necessary another appropriate action such as publication of disproof or expression of a concern can be performed.
7. The editor-in-chief should take reasoned and prompt measures if he gets complaints of ethnic character in respect to the submitted manuscript or issued paper, contacting with the editors and publisher.

Complaints and appeals handling

In the case of incoming complaints and appeals a commission is formed. The commission can consist of the publisher, the editor-in-chief, deputy editor-in-chief, members of editorial council, authors and specialists which are competent in the considering subjects.

An investigation is held and the results of it are reported to all interested parties. According to laws, if it is necessary, the materials are delivered to competent state bodies.

Policy of disclosure and conflicts of interest /competing interests

Unpublished data from manuscripts submitted for consideration can not be used for personal research without the expressed written consent of the author.

Information or ideas obtained through peer review and related activities, which potentially can be beneficial to any party other than the author, must be kept confidential and not be used for personal gain.

The editors and reviewers should not participate in the examination of manuscripts in the event of a conflict of interest that is a result of any competitive, cooperative, and or other interactions and relationships with any of the authors, companies, and or other organizations involved in the creation or presentation of the works.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility

The journal papers (metadata of papers) are available for free access at the journal's website and at the websites of different citation systems (data bases).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons CC-BY «Attribution». This kind of license allows other people to distribute, edit, correct and base on the work of the authors, even with commercial purpose, while the authors mention them as co-authors. The license is recommended to distribute widely and use licensed materials.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility are aimed at providing «transparent» science and transparency is a guarantee of high-quality research and innovations.

Ethical oversight of the published materials

The publisher and the editor-in-chief should deal with protection of reputation of the published materials by studying and evaluating claimed or potential delinquency (research, publications, reviews and editorial activities) jointly with scientific community.

That means interaction with the author of the manuscript and detailed consideration of the complaints or declared reclamations. To detect such delinquencies as plagiarism, the editor must use proper license software or systems.

If the editor-in-chief obtains proved evidence of delinquency, he must inform the publisher and the members of editorial council about this, as well as immediately notify the author about necessity to correct the paper or paper retraction (in dependence on the situation).

Derivation and plagiarism

During the consideration of an article, the editorial staff of the journal «Nanotechnologies in construction» may conduct a verification of the submitted materials with the help the Anti-plagiarism system. In the case of the discovery of multiple incidents of content matching, the editorial staff acts in accordance with the rules of COPE.

Intellectual property

The editors should carefully deal with the issues concerning intellectual property and interact with the publisher when settling the cases of probable delinquencies and agreements on intellectual property protection.

The editors aside from using plagiarism detecting tools can also:

- support the authors whose copyright was infringed or those who suffered from plagiarism;
- cooperate with the publisher to protect copyright and to pursue infringer (for example, by applying for paper retraction or removing materials from websites).

Discussion of the papers published in the journal. Corrections made after publication

The editors must be open for the researches that oppose the papers published earlier in the journal; to encourage and to be ready to consider valid criticism of the papers published in the journal.

The authors of the criticized works should have an opportunity to respond the criticism. The papers describing only negative results can also be published.

Preprint and postprint policy

During the submission process, the author must confirm that the article has not been published and or accepted for publication in any other journal. When citing articles published in the journal «Nanotechnologies in construction», the publisher requests the authors to provide a link (the full URL of the material) to the official website of the journal.

Articles, which have been previously posted by the author on personal and or public websites that have no relationship to any other publishers, are allowed to be submitted to the journal.

On the procedure in case of abusive practice (infringement)

Publisher, editor-in-chief, each member of editorial staff member of editorial board, author, reviewer or reader must comply journal's Publication Ethics and are obliged to report any known facts concerning committed or potential infringement.

The journal's editors immediately launch investigation on all messages that state abusive practice (infringements). If the information is confirmed, the measures to eliminate claimed abusive practice (infringements) will be taken. According to legislation, all materials, if it is necessary, are referred to proper state bodies.

In response to all author's claims the editors give full and substantiated replies and make great efforts to resolve any conflicts.

ЭТИКА НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Требования соблюдения публикационной этики при подготовке и издании журнала «Нанотехнологии в строительстве» касаются всех участников редакционно-издательского процесса – авторов, редакторов, рецензентов и издателя, создающих этот журнал. Редакция журнала следит за выполнением требований этики, опираясь на руководства, подготовленные зарубежными профильными организациями, ассоциациями и издательствами, а также Ассоциацией научных редакторов и издателей. Основными документами, на которые опирается редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве», являются разработки Комитета по публикационной этике ([Committee on Publication Ethics](#)), Великобритании, [издательства Elsevier](#) (Нидерланды) и других зарубежных редакторских ассоциаций и информационных систем, а также [Декларация «Этические принципы научных публикаций»](#), принятая Ассоциацией научных редакторов и издателей (Россия).

Ответственность авторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Автор отправляет на рассмотрение статью, материалы которой ранее не были опубликованы. Если статья основана на ранее опубликованных материалах не статейного характера или материалы представлены в Интернете, следует уведомить об этом редакцию журнала.
2. Автор не отправляет на рассмотрение одну статью в разные журналы.
3. Все соавторы согласны на представление статьи в журнал.
4. Автор уведомляет редакцию о потенциальном конфликте интересов. Об отсутствии конфликта интересов автор указывает в статье – «Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».
5. Автор предпринимает необходимые меры, чтобы убедиться в корректности представленных в статье цитирований.
6. В список авторов включаются только лица, внесшие значительный вклад в проведение исследования.
7. Автор корректно цитирует свои предыдущие работы и избегает самоплагиата в рукописи и искусственно-го увеличения объема публикаций (salami-slicing).
8. Контактный автор уведомляет своих соавторов обо всех изменениях и предложениях со стороны редакции журнала и не принимает решений относительно статьи единолично, без письменного согласия всех соавторов.
9. Автор корректно ведет переписку с рецензентом через редактора и отвечает на комментарии и замечания, если они возникают.
10. При необходимости авторы корректируют представленные в статье данные или опровергают их.

Ответственность редакторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Редакторы журнала самостоятельно и независимо несут ответственность за содержание публикуемых материалов и признают эту ответственность. Достоверность рассматриваемой работы и ее научная значимость всегда должны лежать в основе решения о публикации.
2. Редакторы журнала могут проверить полученные материалы в системе [Антиплагиат](#) по обнаружению заимствований, способствуя защите авторского права.
3. Редакторы принимают честные и объективные решения независимо от коммерческих соображений и обеспечивают честный и эффективный процесс независимого рецензирования.
4. Редакторы оценивают интеллектуальное содержание рукописей вне зависимости от расы, пола, сексуальной ориентации, религиозных взглядов, происхождения, гражданства или политических предпочтений Авторы.
5. Редакторы не работают со статьями, в отношении которых у них есть конфликт интересов.
6. Редакторы журнала разрешают конфликтные ситуации, возникающие в процессе работы, и используют для их разрешения все доступные средства.
7. Редакторы журнала публикуют информацию об исправлениях, опровержениях и отзывах статей в случае возникновения такой необходимости.
8. Редакторы журнала не публикуют конечный вариант статьи без его согласования с авторами.

Ответственность рецензентов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Рецензент оценивает свою занятость перед согласием на экспертизу рукописи и соглашается на рецензирование только при наличии достаточного времени на качественную работу.
2. Рецензент использует разработанную редакцией журнала форму, которую он получает вместе со статьей. Рецензент вправе дать более расширенную рецензию.
3. Рецензент предупреждает редакцию о наличии конфликта интересов (если он возник) до начала работы со статьей.
Об отсутствии конфликта интересов рецензент указывает в рецензии – «Рецензент заявляет об отсутствии конфликта интересов».
4. Рецензент не передает сведения о статье и данные, которые в ней содержатся, третьим лицам.
5. Рецензент не использует информацию, полученную из статьи, в личных и коммерческих целях.
6. Рецензент не делает выводов о качестве статьи на основе субъективных данных: личного отношения к автору, его пола, возраста, вероисповедания.
7. Рецензент использует только корректные выражения и объяснения в отношении статьи, не переходит на личности.

Ответственность издателя журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Издатель не только поддерживает научные коммуникации и инвестирует в данный процесс, но также несет ответственность за соблюдение всех современных рекомендаций в публикуемой работе.
2. Издатель не влияет на редакционную политику журнала.
3. Издатель оказывает юридическую поддержку редакции журнала при необходимости.
4. Издатель обеспечивает своевременность выхода очередных выпусков журнала.
5. Издатель публикует правки, пояснения и отзывает статьи, в которых были выявлены нарушения научной этики или критические ошибки.

Ответственность главного редактора журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Главный редактор отвечает за принятие решения о том, какие из представленных в редакцию журнала работ следует опубликовать. Это решение всегда должно приниматься на основе проверки достоверности работы и ее важности для исследователей и читателей. Главный редактор может руководствоваться методическими рекомендациями, разработанными редколлекцией журнала, и такими юридическими требованиями как недопущение клеветы, нарушения авторского права и плагиата. Также при принятии решения по публикации главный редактор может советоваться с членами редсовета, редколлекции, рецензентами.
2. Главный редактор оценивает представленные работы по их интеллектуальному содержанию, невзирая на расу, пол, сексуальную ориентацию, религию, этническое происхождение, гражданство или политические взгляды автора.
3. Главный редактор, сотрудники редакции, члены редколлекции не должны раскрывать информацию о представленной рукописи кому-либо другому, за исключением автора, рецензентов, потенциальных рецензентов, а также издателя.
4. Сведения, содержащиеся в представленной статье, не должны использоваться в какой-либо собственной работе главного редактора и членов редсовета и редколлекции без письменного разрешения автора. Конфиденциальная информация или идеи, полученные при рецензировании, должны храниться в секрете и не использоваться для получения личной выгоды.
5. Главному редактору следует отказаться от своего участия в рецензировании в случае, если присутствует конфликт интересов, проистекающий из конкуренции, сотрудничества или других отношений с кем-либо из авторов, компаний или учреждений, имеющих отношение к статье.
6. Главному редактору следует требовать от всех авторов журнала предоставлять сведения о соответствующих конкурирующих интересах и публиковать исправления, если конфликт интересов был разоблачен после публикации. В случае необходимости, может выполняться другое подходящее случаю действие, такое как публикация опровержения или выражения озабоченности.
7. Главному редактору следует принимать разумно быстрые меры при поступлении жалоб этического характера в отношении представленной рукописи или опубликованной статьи, имея контакт с редакцией, издателем.

Обработка жалоб и апелляций

В случае поступления жалоб и апелляций назначается комиссия, в состав которой могут входить: издатель, главный редактор, заместитель главного редактора, члены редакционной коллегии, авторы и специалисты, компетентные в рассматриваемых вопросах. Проводится расследование, результаты которого доводятся всем заинтересованным лицам. При необходимости и в соответствии с законодательством материалы передаются в соответствующие государственные органы.

Политика раскрытия и конфликты интересов/конкурирующих интересов

Неопубликованные данные, полученные из представленных к рассмотрению рукописей, нельзя использовать в личных исследованиях без письменного согласия Автора.

Информация или идеи, полученные в ходе рецензирования и связанные с возможными преимуществами, должны сохраняться конфиденциальными и не использоваться с целью получения личной выгоды.

Редакторы и рецензенты не должны участвовать в рассмотрении рукописей в случае наличия конфликтов интересов вследствие конкурентных, совместных и других взаимодействий и отношений с любым из авторов, компаниями или другими организациями, связанными с представленной работой.

Политики журнала в отношении обмена данными и воспроизводимости

Статьи из журнала (метаданные статей) размещаются в открытом доступе на сайте журнала и на сайтах различных систем цитирования (баз данных). Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons CC-BY «Attribution» («Атрибуция»). Эта лицензия позволяет другим распространять, редактировать, поправлять и брать за основу произведение авторов, даже коммерчески, до тех пор, пока они указывают ваше авторство. Лицензия рекомендована для максимального распространения и использования лицензированных материалов.

Политика журнала в отношении обмена данными и воспроизводимости в конечном итоге способствует более «открытой» науке, а открытость научной информации есть гарант исследований и инноваций высокого качества.

Этический надзор за опубликованными материалами

Издатель и главный редактор должны работать над защитой репутации опубликованных материалов путем изучения и оценки заявленных или предполагаемых нарушений (исследований, публикаций, рецензий и редакторской деятельности) совместно с научным сообществом.

Это включает в себя взаимодействие с автором рукописи или тщательное рассмотрение соответствующей жалобы или высказанных претензий. Для выявления таких нарушений, как плагиат, редактор должен пользоваться соответствующими лицензионными системами.

Главный редактор, получивший убедительное свидетельство нарушения, должен сообщить об этом издателю, членам редколлегии, организовав немедленное уведомление автора о необходимости внесения поправок или отзыва публикации, в зависимости от ситуации.

Заемствования и плагиат

Редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве» при рассмотрении статьи может произвести проверку материала с помощью системы [Антиплагиат](#). В случае обнаружения многочисленных заимствований редакция действует в соответствии с правилами [COPE](#).

Интеллектуальная собственность

Редакторы должны внимательно относиться к вопросам, касающимся интеллектуальной собственности, и взаимодействовать с издателем при урегулировании случаев возможных нарушений законов и соглашений об охране интеллектуальной собственности.

Редакторы, кроме применения инструментов обнаружения плагиата, могут также:

- поддерживать авторов, чье авторское право было нарушено, или тех, кто стал жертвой плагиата;
- быть готовыми к совместной работе с издателем по защите авторских прав и к преследованию нарушителей (например, путём подачи запросов для отзыва статей или удаления материалов с веб-сайтов).

Обсуждение работ, опубликованных в журнале. Исправления после публикаций

Редакторы должны быть открытыми для исследований, которые оспаривают предыдущие работы, опубликованные в журнале; поощрять и с готовностью рассматривать обоснованную критику работ, публикуемых в их журнале.

Авторы критикуемых материалов должны иметь возможность ответить на критику. Работы, сообщающие только об отрицательных результатах, также могут публиковаться.

Политика размещения препринтов и постпринтов

В процессе подачи статьи автору необходимо подтвердить, что статья не была опубликована или не была принята к публикации в другом научном журнале. При ссылке на опубликованную в журнале «Нанотехнологии в строительстве» статью издательство просит размещать ссылку (полный URL материала) на официальный сайт журнала.

К рассмотрению допускаются статьи, размещенные ранее авторами на личных или публичных сайтах, не относящихся к другим издательствам.

О процедурах в случае злоупотреблений (нарушений)

Издатель, главный редактор, каждый сотрудник редакции, член редакционной коллегии, автор, рецензент и читатель обязаны соблюдать этику научных публикаций в журнале действующих законов, правил или положений и обязуются сообщать о любых известных случаях уже совершенного или потенциального злоупотребления (нарушения).

Редакцией журнала незамедлительно проводится расследование по всем сообщениям о злоупотреблениях (нарушениях) и, если информация подтверждается, принимаются меры по устранению злоупотреблений (нарушений). Если это требуется в соответствии с законодательством, материалы передаются в соответствующие государственные органы.

На все претензии авторов редакция предоставляет развернутые и обоснованные ответы, прилагая все усилия для разрешения конфликтных ситуаций.

AUTHOR GUIDELINES

Admission of articles

The authors submit to the editors:

- electronic manuscript by e-mail: info@nanobuild.ru;
- accompanying letter (the editors send the sample of the letter to the authors on demand).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); agree to publish full texts (parts or metadata) of the paper in free access in Internet at the official website of the edition (www.nanobuild.ru), citation systems (data bases). All that authors indicate in the cover letter. More details about the license Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) are available here <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

When submitting articles to the journal, it is presumed that:

- the work has not been previously published in any other journal;
- the article is not under consideration in any other journal;
- all co-authors consent to the publication of the article;
- there is implicit or explicit consent of the organization in which the study was conducted.

Information about the conflict of interest

The article should exclude any actual or potential conflict of interest. If there is no conflict of interest, you should write that «the author declares no conflict of interest.»

When submitting a manuscript to the journal, authors should ensure that the content of the paper corresponds the topic of the journal; the structure and the format of the paper meet the editorial requirements; all citations are properly formatted and the source of tables and figures are shown (unless otherwise indicated, it is assumed that the tables and figures created by the author).

Basic the sections of the journal:

- construction material science;
- the study of the properties of nanomaterials;
- the results of the specialists' and scientists' researches;
- manufacturing technology for building materials and products;
- international scientific and technical cooperation;
- overview of inventions in the field of nanotechnology;
- development of new materials;
- rational use of natural sources;
- efficient use of recycled resources;
- the application of nanotechnology and nanomaterials in construction;
- system solutions for technological problems;
- in related sectors;
- forums, exhibitions, conferences and events in the area of construction and nanoindustry.

These are the topics of the papers published in the journal: creation of new functional materials; nanostructured systems strength and penetrability formation theory development; the problems of nanomaterials and nanotechnologies implementation in construction and building materials; cement and other binders with mineral and organic additives; diagnostics of building systems nanostructures and nanomaterials; modification of building materials with nanofibers; disperse composite materials with nanocoating; formation of nanostructure coatings by means of laser sputtering; technologies aimed at studying nanomaterial properties; the systems of teaching the fundamentals of nanotechnologies; technological principles of nanostructures creation (liquid melts, sol and gel synthesis). The topics may be different, directly or indirectly related to the areas mentioned above.

The journal can also publish: original article, review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.

The structure of the paper

IN ENGLISH

NAME OF THE SECTION (In English)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In English)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Title (In English)

Authors' first name and last name (In English)

place of employment of each author, city, country (In English)

(name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.)

*Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID author:

first name and last name – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In English):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...

Keywords: (In English)

Acknowledgments: (if available) (In English)

For citation: (In English)

Example.

For citation: Sinitsin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes: production technology and applications. *Nanotechnologies in Construction*. 2021; 13(4): 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Text of the paper: (In English, number of words 3000–6000)

• **INTRODUCTION**

• **METHODS AND MATERIALS**

• **RESULTS**

• **DISCUSSION**

• **CONCLUSIONS**

References (In English) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)

– first name, last name (full);

– academic degree;

– name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;

– address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);

– authors' e-mail address;

– Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word “e-mail” and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.

Zhanna V. Pisarenko – Dr. Sci. (Econ.), Assistant Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russia, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Contribution of the authors (In English):

author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Example.

Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

IN RUSSIAN

NAME OF THE SECTION (In Russian)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, article reviews, etc.) (In Russian)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Title (In Russian)

Authors' first name and last name (In Russian)

place of employment of each author, city, country (In Russian)

(name of institution (organization) at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.)

* Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID author:

first name and last name (In Russian) - <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: the source of information, which is independent on the paper and which allows

Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In Russian):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion... Conclusion...

Keywords: (In Russian)

Acknowledgments: (if available) (In Russian)

For citation: (In Russian)

Example.

Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения: технология производства и применения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Text of the paper: (In Russian, number of words 3000–6000)

• **INTRODUCTION**

• **METHODS AND MATERIALS**

• **RESULTS**

• **DISCUSSION**

• **CONCLUSIONS**

References (In Russian) (Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In Russian)

– first name, last name (full);

– academic degree;

– name of institution (organization) and its department at which the author works or studies is given without legal form: Ltd, SOE, etc.;

– address of the institution (organization), its department at which the author works or studies (city and country);

– authors' e-mail address;

– Open Researcher and Contributor ID (ORCID) (if available).

E-mail address is given without word "e-mail" and is not followed by dot. ORCID is given as an electronic address in Internet and is not followed by dot. Name of institution (organization), its address, e-mail address and ORCID of the author are separated with a comma.

The editors can give additional information about the author: position, honorary title, membership in organizations, etc.

Example.

Писаренко Жанна Викторовна – д-р экон. наук, доцент кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Contribution of the authors (In Russian):

author's last name and initials; author's personal contribution in article writing is briefly described (concept, collection of materials, analytical work, article writing, scientific editing of the text, all authors made equal contribution to preparation of the article, etc.).

Пример.

Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

The authors declare no conflicts of interests. (In Russian)

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X. (In Russian)

Manuscript text

File format

The editors accept texts saved using Microsoft Word in .rtf format.

Text layout

- Use the font Times New Roman, font size – 14 pt., and 1.5 line spacing;
- Do not use an underscore in the text (for subtitles – use bold, to highlight text – use italics);
- Non-Russian languages titles (journals, organizations, etc.) should be left in the original, enclosed in quotes.

Abbreviations

All abbreviations should be defined when first used. If the article contains a large number of abbreviations, a list deciphering each of them can be included before the text of the article

Tables and Figures

All tables and figures must be numbered and identified, they should be a reference in the text. The tables should not contain empty columns. Figures should be of good quality, suitable for printing. Figures should be submitted together with the article, with each figure submitted as an individual file.

One way to check the quality of the image, is to increase its size using any image manipulation software. A high quality image is not burred or distorted when enlarged.

Footnotes

If necessary, use footnotes with continuous numbering (Arabic numerals) throughout the document. Footnotes can be quotes from the works mentioned in the text, for more information.

Citations and bibliography

The journal requires the use of the Vancouver citation style (a reference in the text in square brackets, full bibliographic description of the source in the bibliography in the order mentioned in the text of the article).

References

The list of references includes sources used in the text.

References accepted for publication but not yet published articles must be labeled with the words “in press”; authors should obtain written permission to refer to these documents and evidence that they are accepted for publication. Information from unpublished sources must be marked with the words “unpublished data / documents,” the authors must also receive written confirmation of the use of such materials. The journal adopted the Vancouver style of reference design and citation.

Copyright Notice

Authors who publish in journal agree to the following:

1. Authors retain copyright of the work and provide the journal right of first publication of the work.
2. The authors retain the right to enter into certain contractual agreements relating to the non-exclusive distribution in the published version of the work here form (eg, post it to an institutional repository, the publication of the book), with reference to its original publication in this journal.
3. The authors have the right to post their work on the Internet (eg in the institute store or personal website) prior to and during the review process of its data log, as this may lead to a productive discussion and a large number of references to this work.

Privacy Statement

Specified when registering the names and addresses will be used solely for technical purposes of a contact with the Author or reviewers (editors) when preparing the article for publication. Private data will not be shared with other individuals and organizations.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Прием статей

Авторы представляют в редакцию:

- рукописи в электронном виде по e-mail: info@nanobuild.ru;
- сопроводительное письмо (редакция высылает авторам образец по их предварительному запросу).

Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0); согласны с размещением в открытом доступе полных текстов статей (их составных частей или метаданных) в Интернете на сайте издания (www.nanobuild.ru), в системах цитирования (базах данных). Об этом авторы указывают в сопроводительном письме. Подробно о лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0) смотрите здесь <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru>.

Представление статьи в журнал подразумевает, что:

- работа не была опубликована ранее в другом журнале;
- не находится на рассмотрении в другом журнале;
- все соавторы согласны с публикацией статьи;
- получено согласие – неявное или явное – организации, в которой исследование было проведено.

Информация о конфликте интересов

В статье следует указать на реальный или потенциальный конфликт интересов. Если конфликта интересов нет, то следует написать, что «автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».

При представлении рукописи в журнал авторы должны убедиться, что содержание статьи соответствует тематике журнала; структура статьи и оформление соответствуют требованиям редакции; все цитирования оформлены корректно, указаны источники для таблиц и рисунков (если не указано иное, предполагается, что таблицы и рисунки созданы автором).

Основные разделы журнала:

- строительное материаловедение;
- исследование свойств наноматериалов;
- результаты исследований ученых и специалистов;
- технологии производства строительных материалов и изделий;
- международное научно-техническое сотрудничество;
- обзор изобретений в области nanoиндустрии
- разработка новых материалов;
- рациональное использование природных ресурсов;
- эффективное использование вторичного сырья;
- применение нанотехнологий и наноматериалов в строительстве;
- системные решения технологических проблем;
- в смежных отраслях;
- форумы, выставки, конференции, мероприятия строительной отрасли и nanoиндустрии.

В журнале публикуются работы по следующим темам: создание новых функциональных материалов; разработка теории формирования прочности и непроницаемости наноструктурированных систем; проблемы применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве и строительных материалах; цементные и другие вяжущие с минеральными и органическими добавками; диагностика наноструктур и наноматериалов строительных систем; технологии исследования свойств наноматериалов; модифицирование строительных материалов нановолокнами; дисперсные композиционные материалы с нанопокрывом; формирование наноструктурных покрытий лазерным напылением; системы преподавания основ нанотехнологий; технологические принципы создания наноструктур (расплавы, золь-гелевый синтез и др.). Тематика статей может быть иной, прямо или косвенно связанной с перечисленными направлениями.

Журнал принимает к публикации: научные статьи, обзорные статьи, редакционные статьи, дискуссионные статьи, редакторские заметки, рецензии на книгу, рецензии на статью и т. п.

Структура статьи (в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021)

НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

НАЗВАНИЕ РУБРИКИ ИЛИ РАЗДЕЛА ЖУРНАЛА (In English)

Original article (review article, editorial, discussion paper, individual bibliography, editorial notes, book reviews, paper reviews, etc.) (In English)

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Заглавие статьи (In English)

Имя Отчество (при наличии) **Фамилия автора** (-ов) (In English)

обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (In English)

(наименование организации (учреждения), где работает или учится автор указывается без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т.п.)

* Corresponding author: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):

Фамилия и инициалы – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Abstract: независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (**Introduction, Methods and Materials, Results, Discussion, Conclusion**), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на английском языке):

Abstract: Introduction... Methods and Materials... Results... Discussion...Conclusion...

Keywords: (In English)

Acknowledgments: (при наличии) (In English)

For citation: (In English)

Пример.

For citation: Sinitsin D.A., Shayakhmetov U.Sh., Rakhimova O.N., Khalikov R.M., Nedoseko I.V. Nanostructured foam ceramics for building purposes. *Nanotechnologies in Construction*. 2021;13(4):213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© authors, 2021

Статья ((In English) объем – 3–6 тыс. слов):

• **INTRODUCTION**

• **METHODS AND MATERIALS**

• **RESULTS**

• **DISCUSSION**

• **CONCLUSION**

References (In English) (согласно Vancouver Style)

Information about the author (authors) (In English)

– имя, отчество, фамилия автора (полностью);

– ученое звание;

– ученая степень;

– наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т.п.);

– адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);

- электронный адрес автора (e-mail);
- открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова “e-mail”, после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.

Zhanna V. Pisarenko – Dr. Sci. (Econ.), Assistant Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russia, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Contribution of the authors (In English):

имя, первая буква отчества и фамилия автора; в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.

Marina S. Morozova – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Elena V. Bokova – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted XX.XX.202X; approved after reviewing XX.XX.202X; accepted for publication XX.XX.202X.

НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

НАЗВАНИЕ РУБРИКИ ИЛИ РАЗДЕЛА ЖУРНАЛА (на русском языке)

Научная статья (обзорная статья, редакционная статья, дискуссионная статья, персоналии, редакторская заметка, рецензия на книгу, рецензия на статью и т. п.) (на русском языке)

УДК XXX

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-202X-x-x-x-x>

Заглавие статьи (на русском языке)

Имя Отчество (при наличии) **Фамилия автора** (-ов) (на русском языке)

обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (на русском языке)

(наименование организации (учреждения), где работает или учится автор указывается без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.)

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: xxxxxxxxxx

ORCID автора (-ов):

Фамилия и инициалы – <https://orcid.org/xxxx-xxxx-xxxx-xxxx>

Аннотация (или **Резюме**): независимый от статьи источник информации, который позволяет ученым и специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (введение, методы и материалы, результаты, обсуждение, заключение (выводы)), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на русском языке):

Аннотация (или **Резюме**): **Введение... Методы и материалы... Результаты... Обсуждение... Заключение (выводы)...**

Ключевые слова: (на русском языке)

Благодарности: (при наличии) (на русском языке)

Для цитирования: (на русском языке)

Пример.

Для цитирования: Синицин Д.А., Шаяхметов У.Ш., Рахимова О.Н., Халиков Р.М., Недосеко И.В. Наноструктурированная пенокерамика строительного назначения // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 4. С. 213–221. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-4-213-221>.

© авторы, 2021

Статья (на русском языке, объем – 3–6 тыс. слов):

- Введение
- Методы и материалы
- Результаты
- Обсуждение
- Заключение (выводы)

Список источников (на языке оригинала статьи – русском или английском)

Информация об авторе (-ах) (на русском языке)

- фамилия имя отчество автора (полностью);
- ученое звание;
- ученая степень;
- наименование организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.);
- адрес организации (учреждения), ее подразделения, где работает или учится автор (город и страна);
- электронный адрес автора (e-mail); – открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Электронный адрес автора приводят без слова “e-mail”, после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Наименование организации (учреждения), ее адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

Редакция издания может расширить дополнительные сведения об авторе: указать его должность, почетные звания, членство в организациях и т. п.

Пример.

Писаренко Жанна Викторовна – д-р экон. наук, доцент кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Россия, z.pisarenko@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>

Вклад авторов (на русском языке):

- фамилия инициалы автора;
- в краткой форме описывается личный вклад автора в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста, все авторы сделали эквивалентный вклад (равный вклад) в подготовку публикации и т. д.).

Пример.

Морозова М.С. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Бокова Е.В. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию XX.XX.202X; одобрена после рецензирования XX.XX.202X; принята к публикации XX.XX.202X.

Оформление текста рукописи

Формат

Редакция принимает тексты, сохраненные в программе Microsoft Word в формате .rtf.

Оформление

- используйте шрифт 14 Times New Roman и интервал 1,5 строки;
- не используйте подчеркивание внутри текста (для подзаголовков используйте полужирное начертание, для выделения в тексте – курсив);
- иностранные названия (журналов, организаций и т.д.) следует оставлять в оригинале, заключать в кавычки.

Аббревиатуры

Все аббревиатуры должны быть расшифрованы при первом употреблении. Если аббревиатур много, можно сделать список с расшифровкой каждой из них перед текстом статьи.

Таблицы и рисунки

Все таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и названы, на них должна быть отсылка в тексте статьи. В таблицах не должно быть пустых граф. Рисунки должны быть хорошего качества, пригодные для печати. Прикладываются к статье отдельными файлами.

Чтобы проверить качество изображения, можно увеличить его. Хорошее изображение не размывается при увеличении.

Сноски

При необходимости используются сноски со сквозной нумерацией (арабские цифры) по всему документу. В сносках могут быть цитаты из работ, которые упоминаются в тексте, дополнительная информация.

Оформление цитат и списка литературы

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Список источников

В список литературы включаются источники, используемые в тексте статьи. Ссылки на принятые к публикации, но еще не опубликованные статьи, должны быть помечены словами «в печати»; авторы должны получить письменное разрешение для ссылки на такие документы и подтверждение того, что они приняты к печати. Информация из неопубликованных источников должна быть отмечена словами «неопубликованные данные/документы», авторы также должны получить письменное подтверждение на использование таких материалов.

Оформление ссылок на источники, библиографических ссылок осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.7–2021.

Авторские права

Авторы, публикующие в журнале, соглашаются со следующим:

1. Авторы сохраняют за собой авторские права на работу и предоставляют журналу право первой публикации работы.
2. Авторы сохраняют право заключать отдельные контрактные договоренности, касающиеся неэксклюзивного распространения версии работы в опубликованном здесь виде (например, размещение ее в институтском хранилище, публикацию в книге), со ссылкой на ее оригинальную публикацию в этом журнале.
3. Авторы имеют право размещать их работу в сети Интернет (например, в институтском хранилище или на персональном сайте) до и во время процесса рассмотрения ее данным журналом, так как это может привести к продуктивному обсуждению и большему количеству ссылок на данную работу.

Приватность

Имена и адреса электронной почты, введенные на сайте этого журнала, будут использованы исключительно для целей, обозначенных этим журналом, и не будут использованы для каких-либо других целей или предоставлены другим лицам и организациям.

2023

NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION:
A Scientific Internet-Journal



The editors are pleased to invite you to publish your materials in the Internet-Journal

www.nanobuild.ru

e-mail: info@nanobuild.ru

JANUARY						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

FEBRUARY						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28					

MARCH						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

APRIL						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

MAY						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

JUNE						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30		

JULY						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

AUGUST						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31			

SEPTEMBER						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	

OCTOBER						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

NOVEMBER						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30			

DECEMBER						
Mo	Tu	We	Th	Fr	Sa	Su
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

GIGAsuccess is built from NANO

2023

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ:
научный интернет-журнал


Nanobuild.ru
из НАНО строится ГИГАуспех!
GIGAsuccess is built from NANO!

Редакция приглашает к публикации материалов в Интернет-журнале

www.nanobuild.ru

e-mail: info@nanobuild.ru

ЯНВАРЬ • JANUARY

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

ФЕВРАЛЬ • FEBRUARY

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28					

МАРТ • MARCH

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

АПРЕЛЬ • APRIL

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30

МАЙ • MAY

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	28
29	30	31				

ИЮНЬ • JUNE

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30		

ИЮЛЬ • JULY

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

АВГУСТ • AUGUST

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30	31			

СЕНТЯБРЬ • SEPTEMBER

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	

ОКТАБРЬ • OCTOBER

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30	31					

НОЯБРЬ • NOVEMBER

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30			

ДЕКАБРЬ • DECEMBER

пн	вт	ср	чт	пт	сб	вс
				1	2	3
4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17
18	19	20	21	22	23	24
25	26	27	28	29	30	31

из НАНО строится ГИГАуспех