

---

---

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

---

---

Научная статья

УДК 54.057+661.489

DOI: 10.7868/S3034530825040076

## Синтез, свойства и области применения оксидных, оксофторидных и фторидных углеродных полимеров

А.К. Цветников✉, Л.А. Матвеевко, В.Г. Курявый, В.В. Короченцев,  
Д.П. Опра, А.А. Соколов, В.С. Егоркин, С.В. Гнеденков

*Александр Константинович Цветников*

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

[tsvetnikov@ich.dvo.ru](mailto:tsvetnikov@ich.dvo.ru)

<https://orcid.org/0000-0001-5296-8003>

*Людмила Александровна Матвеевко*

ведущий инженер

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

[la.la.matv@gmail.com](mailto:la.la.matv@gmail.com)

*Валерий Георгиевич Курявый*

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

[kvg@ich.dvo.ru](mailto:kvg@ich.dvo.ru)

<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

*Владимир Васильевич Короченцев*

доктор физ.-мат. наук, доцент, заведующий лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

[vkoroch@mail.ru](mailto:vkoroch@mail.ru)

<https://orcid.org/0000-0003-4156-3726>

*Денис Павлович Опра*

кандидат химических наук, заведующий лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

[ayacks@mail.ru](mailto:ayacks@mail.ru)

<https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

*Александр Александрович Соколов*

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

[alexsokol90@mail.ru](mailto:alexsokol90@mail.ru)

<https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>

*Владимир Сергеевич Егоркин*

кандидат химических наук, заведующий лабораторией  
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия  
egorkin@ich.dvo.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

*Сергей Васильевич Гнеденков*

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор  
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия  
svg21@hotmail.com  
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

**Аннотация.** В работе представлены оригинальные методы синтеза и результаты фторирования природных и искусственных полимеров на примере древесины, целлюлозы, лигнина, оксида графита, углеродных нанотрубок и перфторалкенов. Проведены исследования синтезированных соединений методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Фторуглеродные соединения испытывались в качестве энергоемких катодных материалов для литиевых и натриевых химических источников тока, пьезоэлектрических материалов, а также гидрофобных, антифрикционных, противозносных покрытий.

**Ключевые слова:** фторуглеродные соединения, катодные материалы, химические источники тока, пьезоэлектрики, гидрофобные материалы

**Для цитирования:** Цветников А.К., Матвеев Л.А., Курявый В.Г., Короченцев В.В., Опра Д.П., Соколов А.А., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. Синтез, свойства и области применения оксидных, оксофторидных и фторидных углеродных полимеров // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 78–96. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040076>

**Финансирование.** Статья подготовлена в рамках бюджетной темы № FWFN 2025-0005 государственного задания Института химии ДВО РАН.

Original article

## Synthesis, properties and applications of oxide, oxofluoride and fluoride carbon polymers

A.K. Tsvetnikov, L.A. Matveenko, V.G. Kuryavyi, V.V. Korochentsev,  
D.P. Opra, A.A. Sokolov, V.S. Egorkin, S.V. Gnedenkov

*Alexander K. Tsvetnikov*

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher, Associate Professor  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
tsvetnikov@ich.dvo.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-5296-8003>

*Lyudmila A. Matveenko*

Lead Engineer  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
la.la.matv@gmail.com

*Valery G. Kuryavyi*

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
kvg@ich.dvo.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

*Vladimir V. Korochentsev*

Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, Associate Professor  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
vkoroch@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-4156-3726>

*Denis P. Opra*

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of Laboratory  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
ayacks@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

*Alexander A. Sokolov*

Junior Researcher  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
alexsokol90@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>

*Vladimir S. Egorkin*

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of Laboratory  
Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia  
egorkin@ich.dvo.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

*Sergey V. Gnedenkov*

Corresponding Member of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry, Director  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
svg21@hotmail.com  
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

**Abstract.** The paper presents original methods of synthesis and results of fluorination of natural and artificial polymers using the example of wood, cellulose, lignin, graphite oxide, carbon nanotubes and perfluoroalkene. The synthesized compounds have been studied using scanning electron microscopy, energy dispersion spectroscopy, chromatography-mass spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy. Fluorocarbon compounds have been tested as energy-intensive cathode materials for lithium and sodium chemical current sources, piezoelectric materials, as well as hydrophobic, antifriction, anti-wear coatings.

**Keywords:** fluorocarbon compounds, cathode materials, chemical current sources, piezoelectrics, hydrophobic materials

**For citation:** Tsvetnikov A.K., Matveenko L.A., Kuryavyi V.G., Korochentsev V.V., Opra D.P., Sokolov A.A., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. Synthesis, properties and applications of oxide, oxofluoride and fluoride carbon polymers. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):78-96. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040076>

**Funding.** The article was prepared within the framework of budget topic no. FWFN 2025-0005 of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.

## Введение

Высокая химическая, термическая стойкость, энергоёмкость, рекордно низкие поверхностная энергия и коэффициент трения фторидов углерода востребованы в самых различных областях промышленности, транспорта и энергетики в качестве специальных смазочных материалов, катодов для литий-ионных батарей, деталей воздушных и космических аппаратов и т.д.

Природный углеродный полимер древесина – лигноцеллюлозное вещество, заключенное между сердцевинной и корой дерева или кустарника. Древесина представляет собой ежегод-но нарастающий комплекс проводящей, механической и основной тканей, расположенных

внутри от камбия. Она является опорой стебля и служит для проведения воды и минеральных солей от корней к листьям. Химическая модификация, направленная на совершенствование эксплуатационных свойств древесины, до настоящего времени не включала в себя фторирование элементарным фтором или фторирующими агентами [1].

Лигнины в виде полимерных продуктов, образующихся в результате энзиматической дегидрогенезационной полимеризации трех основных предшественников – кониферилового, синапового и *p*-кумарового спиртов, присутствуют практически во всех наземных растениях и по своей распространенности занимают второе место в природных высокомолекулярных соединениях после углеводов. Лигнин содержится в древесных голосемянных и покрытосемянных растениях в количестве от 15 до 36%, а также во всех других сосудистых растениях [2].

Достоинством лигнина в сравнении с прочими углеродными полимерами является огромный и невостребованный мировой запас, постоянное его пополнение (более 70 млн т в год [3]) и низкая себестоимость. В Российской Федерации используется не более 5% гидролизного лигнина (ГЛ) от ежегодно образующегося объема [4]. Огромное количество ГЛ, скопившегося в стране и загрязняющего окружающую среду, позволяет иметь практически неограниченную сырьевую базу для реагента – понизителя вязкости буровых растворов [5], бицидных компонентов для противообрастающих красок подводной части морских судов [6], антисептиков [7], энергоемких материалов для литиевых химических источников тока (ХИТ) [8] и т.д. Поиск новых оксофторуглеродных материалов на базе дешевого и доступного сырья является одной из задач проводимых исследований. В промышленности и в быту применяют самые различные виды первичных источников тока: от систем  $\text{Zn-MnO}_2$  с теоретической удельной энергией 260 Вт·ч/кг до  $\text{Li-(CF)}_2$  с теоретической удельной энергией 2192 Вт·ч/кг. Для системы  $\text{Li-C}_8\text{O}_{4,6}\text{F}_{2,2}$  теоретическая удельная энергия возрастает до 4626 Вт·ч/кг [9].

Наиболее распространенным природным биополимером является целлюлоза, синтезируемая высшими растениями, водорослями, некоторыми видами бактерий. Основной сырьевой источник целлюлозы – древесина (содержание целлюлозы – 40–50%) и хлопчатник (содержание целлюлозы – 95–98%). В последние годы на основе целлюлозы создана большая группа инновационных материалов для применения в различных областях науки, техники и медицины: биоматериалы для тканевой и клеточной инженерии, материалы медицинского назначения с пролонгированным эффектом действия лекарственных препаратов; биоматериалы с антимикробными, антиоксидантными и антибактериальными свойствами; фоточувствительные материалы; сорбционно-активные материалы; композиты и др., при разработке которых были реализованы различные подходы химической и физической модификации целлюлозы, например бромирование целлюлозы методом нуклеофильного замещения для проведения реакций региоселективной функционализации, что обеспечивает целенаправленный выход к новым материалам на основе целлюлозы с перспективными свойствами [10].

Углеродные нанотрубки (УНТ), впервые открытые в 1991 г., обладают уникальными механическими, оптическими, электрическими, термическими и другими свойствами [11]. В зависимости от условий синтеза трубки могут состоять из графеновой однослойной (ОСУНТ), дву- и многослойной стенки (ДСУНТ, МСУНТ). Диаметр УНТ варьируется от 0,4 до 100 нм в зависимости от количества слоев, а длина – от 100 нм до 100 мкм. Прямое фторирование ОСУНТ элементарным фтором было осуществлено в 1998 г. методом, разработанным ранее для фторирования графита [12]. Под прямым фторированием, как правило, подразумевают воздействие газовых смесей фтора с инертными газами при температуре до 400–500°C [13]. Условия фторирования, свойства и возможные области применения УНТ, например, в качестве материалов состава  $\text{C}_2\text{F}$  для литиевых химических источников тока, подробно рассмотрены в обзоре [14]. Показано также, что фторирование приводит к однородному диспергированию в полимерных матрицах и, как следствие, к повышению прочности на разрыв и модуля Юнга композитов по сравнению с использованием немодифицированных УНТ [15].

Термин «графен» как индивидуальный графитовый слой был определен в 1994 г. по рекомендации IUPAC о номенклатуре интеркалированных соединений графита. До этого химические соединения графена рассматривались в составе графита и назывались соединениями графита. Впервые оксид графита (ОГ) был получен методом окисления графита

хлоратом калия в среде азотной кислоты (метод Броди) [16]. В дальнейшем метод окисления графита бы модифицирован, в качестве окислителя стали применять перманганат калия в среде концентрированной серной кислоты (метод Хаммерса) [17]. Одним из самых перспективных методов синтеза ОГ можно считать электролитическое окисление графитовой бумаги, предварительно интеркалированной серной кислотой, в растворе серной кислоты [18].

Для более глубокого понимания строения ОГ и оксофторидов графита (ОФГ) проведено систематическое изучение влияния стадии интеркалирования на состав и свойства оксидов графита [19], а также влияние на энергетические характеристики степени окисления графенов в графитовой матрице, используемой в качестве катодов литиевых ХИТ.

Изучалось также влияние степени окисления исходного ОГ на состав и физико-химические свойства полученных ОФГ [20]. Для этого ряд ОГ, отличающихся отношением С/О в пределах от 7 до 2, обрабатывали жидким  $\text{BrF}_3$  при комнатной температуре [8]. Предложенный метод синтеза и выделения фтороксидов графита позволил обнаружить и разделить продукт реакции на 2 фракции: донная и верхняя, отличающиеся своими гидрофильными свойствами, дифрактометрическими характеристиками, химическим составом. В результате изучения процессов окисления и фторирования графита определены количественные параметры, характеризующие соотношения между количеством окислителя и степенью окисления образующегося оксида, а также изменение степени фторирования оксографитовой матрицы с переменным отношением С/О. Разделение ОФГ по мере увеличения степени окисления исходной матрицы, проведенное с помощью химического диспергирования, выявляет структурную неоднородность в ОГ, характеризуя соотношение в ней графитовых и оксографитовых фрагментов структуры. Установлено, что фторирование описанным методом не затрагивает карбонильные группы в ОГ, т.е. способность к образованию С–F связи по мере уменьшения отношения С/О падает, достигая минимального значения, которое характеризует предельную степень фторирования высших ОГ.

Предварительные исследования показали, что соединения на основе ОГ и ОФГ обладают ярко выраженным пьезоэффектом, превосходящим пьезокерамику ЦТС-19 и поливинилиденфторид (ПВДФ) по ряду параметров (табл. 1). Характерной и очень перспективной особенностью интеркалированных и ковалентных соединений графита является возможность регулировать химические и физические свойства, на молекулярном уровне изменяя степень окисления углеродной матрицы, энергию ковалентных связей и соотношение атомов интеркалата [21].

Таблица 1

**Характеристика электрофизических свойств пьезоэлектрических материалов на основе ОГ и ОФГ в сравнении с ЦТС-19 и ПВДФ**

| Материал        | Пьезомодуль, $d_{33}$ , Кл/н | Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$ | Параметр кач. в режиме приема, $K_{прс}, K_{пр,33}$ , Па <sup>-1</sup> | Скорость продольных упругих волн, $C_e$ , м/с | Объемная масса, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | Волн. акуст. сопр. $\rho C_e \cdot 10^6$ , кг/м <sup>2</sup> с | Температура Кюри, °С |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------|
| ЦТС-19          | $2 \cdot 10^{-10}$           | 1525                                      | $2,96 \cdot 10^{-12}$                                                  | 3000                                          | 7000                                       | 21                                                             | 290                  |
| ПВДФ            | $2,5 \cdot 10^{-11}$         | 12                                        | $2,0 \cdot 10^{-11}$                                                   | 1950                                          | 1780                                       | 5,6                                                            | 90                   |
| $C_8O_4F_2$     | $4,3 \cdot 10^{-11}$         | 14                                        | $1,5 \cdot 10^{-11}$                                                   | 530                                           | 1820                                       | 0,96                                                           | 250                  |
| $C_8O_2H_{1,5}$ | $1,37 \cdot 10^{-9}$         | 360                                       | $5,9 \cdot 10^{-10}$                                                   | 577                                           | 1745                                       | 1                                                              | 120                  |
| $C_8O_{1,5}H$   | $4,35 \cdot 10^{-9}$         | 240                                       | $8,9 \cdot 10^{-9}$                                                    | 350                                           | 1620                                       | 0,56                                                           | 120                  |
| $C_8O_4H_2$     | $7,0 \cdot 10^{-9}$          | 52,4                                      | $1,1 \cdot 10^{-7}$                                                    | 530                                           | 1560                                       | 0,82                                                           | 120                  |

ХИТ типоразмера BR1225 с катодами на основе ОФГ подвергали длительному разряду при постоянном сопротивлении внешней цепи равном 50 кОм до остаточного напряжения на элементе 1 В. Сравнительно невысокое разрядное сопротивление позволяет достаточно явно разделить фторированные углеродные материалы по времени разряда в интервале напряжения 3–1 В, причем на разрядных кривых максимально фторированного  $C_8F_{3,8}$  резко выделяется пологий участок в области 2,8–2,2 В, в то же время аналогичный участок на кривой для максимально окисленного  $C_8O_{4,6}F_{2,2}$  лежит в области значительно более низкого напряжения 1,6–1,2 В [19]. Изучение вольтамперных и разрядных кривых фторированных углеродных материалов позволяет сделать вывод о том, что мощностные характеристики литиевых ХИТ более высоки при использовании в качестве катодов фтороксидов графита с более высоким содержанием кислорода [22]. При низких разрядных токах наиболее эффективны фторированные углеродные матрицы с максимальным содержанием фтора.

Известно, что прямое фторирование полимеров на основе водорода и углерода в течение достаточно большого времени приводит к практически полному разрыву связей C–H, C–OH и насыщению двойных (сопряженных) связей с последующим образованием групп C–F, C–F<sub>2</sub> и C–F<sub>3</sub>, поскольку энергия связи связей C–F значительно выше по сравнению со связями C–H и C–OH [23]. Изучены фундаментальные закономерности прямого фторирования, такие как влияние условий обработки (состава фторирующей смеси, парциального давления фтора, температуры и продолжительности фторирования), на скорость образования, химический состав, плотность, показатель преломления и поверхностную энергию фторированного слоя, кинетика образования радикалов при фторировании и их обрыв, текстура фторированного слоя, повышение химической и износостойкости, снижение коэффициента трения и др. На основе полученных экспериментальных данных разработана теоретическая модель прямого фторирования полимеров. Экспериментально показано, что прямое фторирование может эффективно использоваться для улучшения коммерческих свойств полимерных изделий, в том числе эластомеров [24, 25].

## 1. Подготовка углеродных полимеров и установок для синтеза фторуглеродных соединений

Синтез фторуглеродных соединений прямым фторированием газообразным фтором связан с необходимостью его получения методом электролиза расплава  $KF \cdot 2HF$ , очисткой от примесей и разбавления газообразным азотом для снижения риска воспламенения углеродных материалов. Газообразный фтор чистоты 99,95% вырабатывался генератором фтора Generation-F™ 80 и разбавлялся до необходимой концентрации азотом чистоты 99,999%. Фторирование углеродных материалов осуществлялось в реакторах проточного типа с вращающимся барабаном и в автоклаве.

Древесные опилки размером 0,1–1 мм, полученные из очищенной от коры хвойной древесины, промывали водой, сушили при 120°C, затем промывали этиловым спиртом, сушили при 120°C, промывали ксилолом и снова сушили при 100°C для удаления экстрактивных веществ. Во всех случаях экстрактивные вещества выделяются без изменения строения и состава самой древесины [26].

Гидролизный лигнин измельчали на шаровой мельнице до размера частиц 0,1–1 мкм и очищали от минеральных примесей обработкой кислотами и промывкой водой. В соляной кислоте лигнин в весовом соотношении 1:5 выдерживали в течение 1 ч и центрифугировали. Жидкую фракцию сливали и осадок промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции. После этого заливали плавиковую кислоту в таком же соотношении и повторяли те же операции. Затем осадок высушивали при 120°C и использовали в качестве углеродсодержащего материала для последующего фторирования. Для фторирования применяли также медицинский адсорбент полифепан (очищенный гидролизный лигнин).

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований была изготовлена модельная установка для отработки технологической схемы получения оксида графита, состоящая из двух относительно самостоятельных узлов: реактор окисления графита; колонны для очистки ОГ от оксидов марганца, сульфат- и нитрат-ионов [17].

Наработку ОГ осуществляли следующим образом: 1 кг природного графита Завальевского месторождения с размером частиц 10 мкм постепенно при перемешивании в течение 15 мин засыпали во фторопластовый реактор емкостью 20 л, заполненный на одну треть смесью 96%-ной серной и 68%-ной азотной кислот. После этого при перемешивании небольшими порциями по 10–15 г в течение 5 ч добавляли 3 кг перманганата калия. Для предотвращения перегрева реакционной смеси при достижении температуры 70°C в реактор доливали небольшими порциями жидкий азот. Через 24 ч после окончания реакции продукты реакции гидролизovali при 100°C. Полученную таким образом светло-коричневую массу помещали в первую колонну блока отмывки и начинали подавать вначале азотную кислоту для удаления сульфат-иона, затем соляную кислоту для удаления нитрат-иона и оксида марганца (II), затем дистиллированную воду для полного удаления кислот до pH 7. В процессе отмывки ОГ коагулировала и хлопьями оседала на дно колонны. Большая часть ОГ задерживалась в первой колонне грубым фильтром с размером пор 100–200 мкм, остальная часть ОГ задерживалась во второй колонне фильтром тонкой очистки с размером пор 10–50 мкм. После отстаивания в колоннах в течение 24 ч осадок ОГ сливали в стеклянные емкости и хранили для дальнейшего применения. Данные рентгенофазового (ДРОН-3 с монохроматизированным  $\text{CuK}\alpha$ -излучением) и химического анализа подтверждают образование ОГ состава  $\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_{1,5}$  с периодом идентичности  $I = 7,1\text{\AA}$ . Водную суспензию ОГ хранили в темном месте для дальнейшего использования.

Изучение процессов фракционного разделения политетрафторэтилена (ПТФЭ) ФОРУМ® показало, что гомофазная нуклеация молекул ПТФЭ в зависимости от молекулярного веса приводит к конденсации на охлажденных поверхностях слоистых (пленочных) микрочастиц, характерных для низкомолекулярных фракций, и слоистых (луковичных) сферических микрочастиц, характерных для высокотемпературных фракций. Процесс возгонки протекает сравнительно медленно (до 24 ч), особенно при низких температурах. Разработаны технологические решения и создана опытная установка разделения ПТФЭ ФОРУМ на температурные фракции производительностью до 0,3 кг/сут.

Все фракции подвергались хроматомасс-спектрометрическому анализу (рис. 1). Образцы ПТФЭ возгоняли без разложения, нагревая с 50 до 500°C со скоростью 100 °C/мин. Разделение проводили на колонке Ultra ALLOY-5 при программировании температуры от 40 до 320°C. На хроматограмме для ПТФЭ с числом атомов углерода от 5 до 8 ( $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$ ) и начиная с 31 ( $\text{C}_{31}$ – $\text{C}_{65}$ ) пики насыщенного и ненасыщенного ПТФЭ ( $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$  и  $\text{C}_n\text{F}_{2n}$ ) не разделяются. Для ПТФЭ с числом атомов углерода от 9 до 30 ( $\text{C}_9$ – $\text{C}_{30}$ ) пики  $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$  и  $\text{C}_n\text{F}_{2n}$  достаточно хорошо разделены[27].

## 2. Синтез, исследование и прикладные испытания фторуглеродов

Фторирование хвойной древесины проводили в реакторе с вращающимся барабаном смесью газообразного фтора и азота в соотношении 1:4. Методом энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (ЭДС) изучен химический состав поверхности частиц фторированной хвойной древесины. Установлено, что по мере увеличения температуры фторирования количество фтора возрастает от 25,6 вес. % при температуре 50°C до 34,7 вес. % при 120°C.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были проведены исследования древесины (Д) исходной и различных степеней фторирования. В табл. 2 приведены данные энергий связи углерода, кислорода в древесине и фтора во фторированной древесине (ФД), содержащей более 30 ат. % фтора.

Испытания систем Li/ФД проводили с использованием потенциостата/гальваностата Solartron 1470E (Великобритания). Работоспособность электрохимической системы оценивали посредством гальваностатического разряда до 0,005 В при плотности тока 25 мА/г и разрядом при постоянном сопротивлении внешней цепи 50 кОм.

Измерения электропроводности образца методом импедансной спектроскопии проводились на высокоточном комплексе, включающем в себя анализатор частотного отклика Impedance/Gain-Phase Analyzer SI 1260 и Solartron Dielectric Interface 1296 с использованием переменного-токового сигнала амплитудой 0,5 В в диапазоне частот от 0,1 Гц до 1 МГц

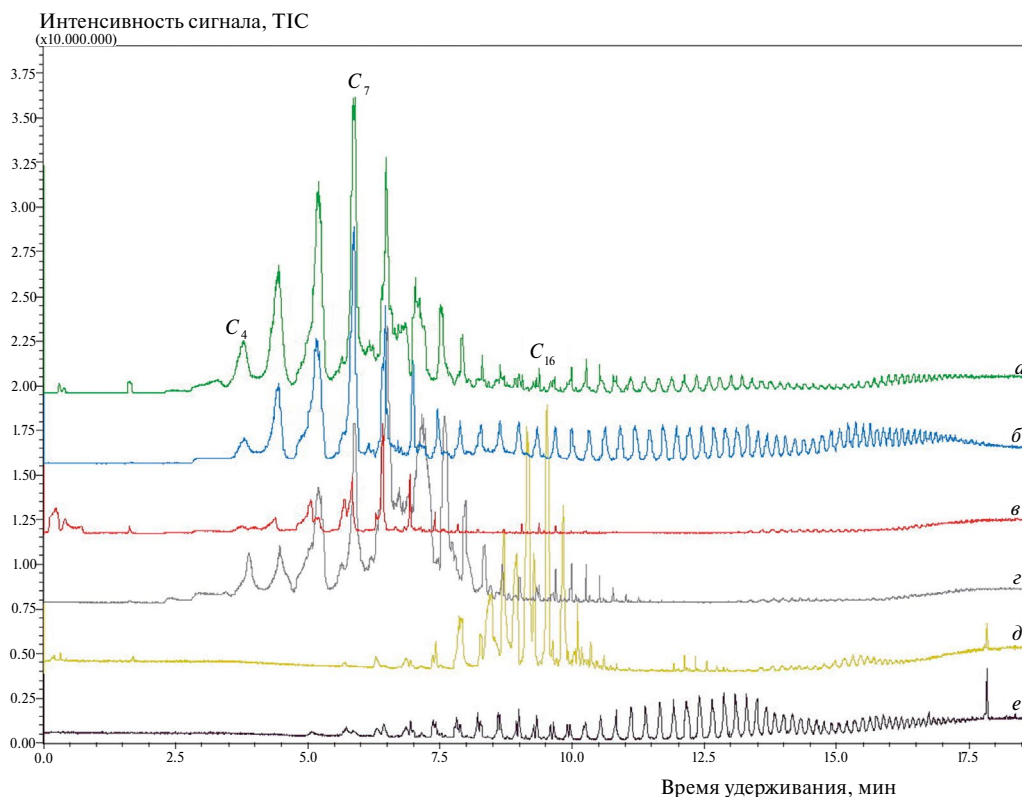


Рис. 1. Хроматограммы температурных фракций ФОРУМ: а – до 70°C, б – 70–100°C, в – 100–150°C, з – 150–200°C, д – до 220°C, е – до 310°C

Таблица 2

Данные РФЭС исходной (Д) и фторированной (ФД) древесины

| В-во  | E <sub>св.</sub> F1s, эВ |       |       | E <sub>св.</sub> O1s, эВ |       | E <sub>св.</sub> C1s, эВ |                 |       |                     |       |       |
|-------|--------------------------|-------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-----------------|-------|---------------------|-------|-------|
|       |                          |       |       |                          |       |                          |                 |       |                     |       |       |
| Д     | –                        | –     | –     | –                        | 533,3 | –                        | –               | –     | 288,5               | 286,8 | 285,0 |
| Ат. % | –                        | –     | –     | –                        | 32    | –                        | –               | –     | 7                   | 34    | 27    |
| ФД    | 689,1                    | 687,7 | 685,3 | 534,9                    | 533,5 | 293,4                    | 291,6           | 290,0 | 288,3               | 286,6 | 285,0 |
| Ат. % | 29                       | 9     | 3     | 12                       | 9     | 3                        | 8               | 14    | 6                   | 3     | 4     |
| Связь | CF <sub>3</sub>          | COF   | CF    | COF                      | CO    | CF <sub>3</sub>          | CF <sub>2</sub> | COF   | CO <sub>2</sub> ,CF | CO    | CC    |

Примечание. Прочерк означает отсутствие фтора.

с разверткой 10 точек на декаду. Удельная проводимость ФД  $1,6 \cdot 10^{-11}$  См/см. На рис. 2 приведены разрядные кривые ФД разных степеней фторирования, из которых следует, что фторированная древесина в качестве катодного материала для литиевых химических источников тока обладает высокими разрядными характеристиками и представляет большой практический интерес для создания нового класса катодных материалов на основе возобновляемого сырья – природных биополимеров.

Установлена взаимосвязь условий гетерогенного фторирования (температура и концентрация фтора в азоте чистоты 99,999%) элементарным фтором высокой чистоты (99,95%) предварительно измельченных гидролизных лигнинов гречневой шелухи (ГЛГШ) и древесины (полифепана) и определены оптимальные параметры синтеза для получения предельно



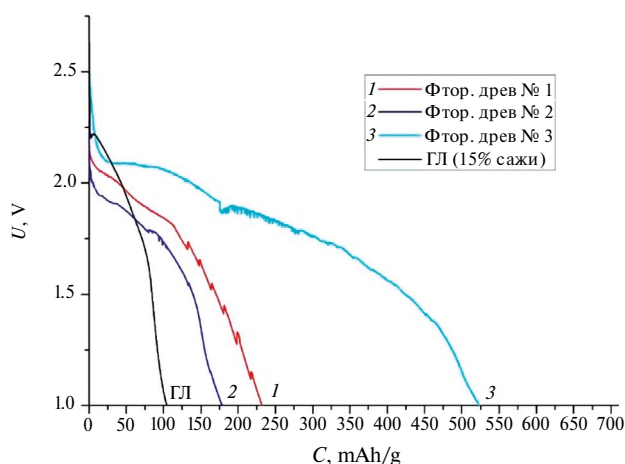


Рис. 2. Разрядные кривые Li/ФД различных степеней фторирования в сравнении с гидролизным лигнином (ГЛ)

фторированного материала для перспективных катодов (рис. 3, 4) литиевых химических источников тока (ЛХИТ) с высоким содержанием окислителя и химическим составом  $C_9O_3F_9$  по данным ЭДС и РФЭС (табл. 3).

По результатам изучения химического состава поверхности частиц фторированного полифепана методом РФЭС установлено, что оптимальное фторирование для достижения высоких разрядных характеристик ЛХИТ с катодами на основе полифепана достигается при  $80^\circ\text{C}$  (табл. 4).

Установлена взаимосвязь условий гетерогенного фторирования (температура и концентрация фтора) в реакторе с циклической подачей фтора при непрерывном визуальном контроле протекающего процесса элементарным фтором высокой чистоты (99,95%) лигнина различной степени карбонизации и выявлены оптимальные параметры синтеза для получения предельно фторированного материала для перспективных катодов литиевых химических источников тока (ЛХИТ) с высоким содержанием окислителя и химическим составом для лигнина  $C_9F_{12}O_{1,4}$  по данным РФЭС (табл. 5) и по данным ЭДС.

Работоспособность электрохимических систем Li/фторлигнин и Li/фторполифепан оценивали посредством гальваностатического разряда до 0,005 В при плотности тока 25 мА/г. Лучшие результаты демонстрируют образцы фторлигнина № 6 и фторполифепана № 1 (рис. 5, 6).

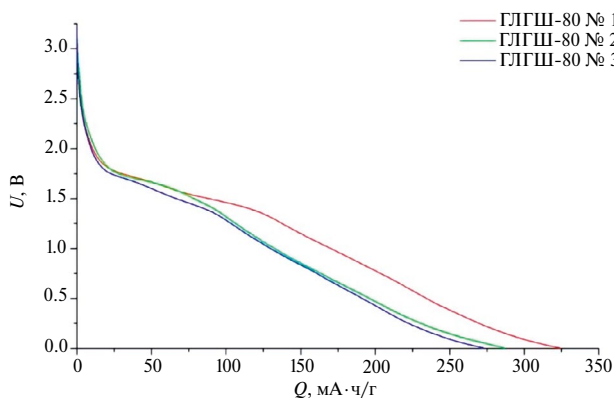


Рис. 3. Гальваностатические разрядные кривые для Li/ГЛГШ при плотности тока  $100 \text{ мА/см}^2$

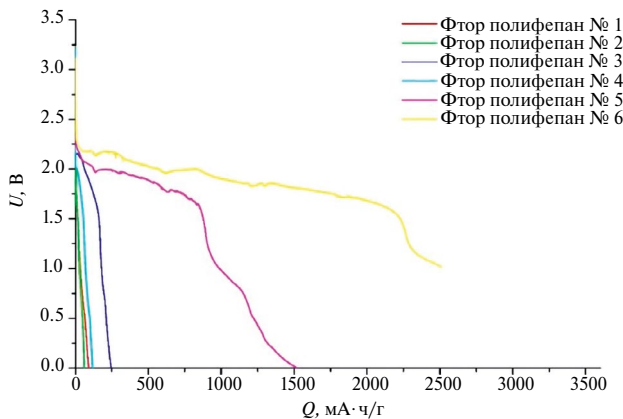


Рис. 4. Гальваностатические разрядные кривые для Li/ФП при плотности тока 100 мкА/см²

Таблица 3

Энергии связи ( $E_{св}$ ) и концентрация химических элементов (C),  
 входящих в состав фторированного ГЛГШ по данным РФЭС

| Веще-<br>ство | F (1s)           |       | O (1s)      |       | C (1s)                |       |       |       |                                                            |
|---------------|------------------|-------|-------------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|------------------------------------------------------------|
| C, ат. %      | 37,0             |       | 19,1        |       | 43,9                  |       |       |       |                                                            |
| $E_{св}$ , эВ | 686,8            |       | 532,4       |       | 285,0                 |       |       |       |                                                            |
| C, ат. %      | 20,1             | 16,9  | 9,5         | 9,6   | 3,6                   | 12,2  | 16,9  | 5,9   | 5,3                                                        |
| $E_{св}$ , эВ | 687,3            | 686,2 | 533,3       | 531,7 | 291,4                 | 289,5 | 288,0 | 286,6 | 285,0                                                      |
| Связь         | -CF <sub>2</sub> |       | -OF,<br>-CF |       | H <sub>2</sub> O, -OF |       | -CO   |       | CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub>                           |
|               |                  |       |             |       |                       |       |       |       | CH <sub>2</sub> -<br>CF <sub>2</sub> ,<br>-CO <sub>2</sub> |
|               |                  |       |             |       |                       |       |       |       | CF-CF,<br>-C=O                                             |
|               |                  |       |             |       |                       |       |       |       | -CO,<br>-C-CF                                              |
|               |                  |       |             |       |                       |       |       |       | -C-C-,<br>-C-H                                             |

Таблица 4

Энергии связи ( $E_{св}$ ) и концентрация химических элементов (C),  
 входящих в состав ФП по данным РФЭС

| Вещество      | F (1s) |       | O (1s)                |       | C (1s)           |                          |               |                |
|---------------|--------|-------|-----------------------|-------|------------------|--------------------------|---------------|----------------|
| $E_{св}$ , эВ | 699,4  | 687,7 | 534,1                 | 532,8 | 290,6            | 288,8                    | 286,9         | 285,0          |
| C, ат. %      | 11,2   | 9,0   | 14,9                  | 10,5  | 5,0              | 12,4                     | 16,8          | 18,6           |
| Связь         | -CF2   | -OF   | H <sub>2</sub> O, -OF | -CO   | -CF <sub>2</sub> | -CF,<br>-CO <sub>2</sub> | -CO,<br>-C-CF | -C-C-,<br>-C-H |

В начале гальваностатического разряда литиевого элемента на основе фторлигнина наблюдается достаточно резкое снижение напряжения до значения 1,8 В с выходом на плато в диапазоне 1,8–1,5 В. Для системы Li/фторполифепан №1 также характерно первоначальное падение напряжения, только в данном случае к плато можно отнести отрезки в диапазонах 1,3 и 0,9 В. Значения удельной разрядной емкости составляют около 400 и 360 мА·ч/г для фторлигнина и фторполифепана № 1 соответственно.

Методом гальваностатического заряд-разряда в диапазоне напряжения 3–0,005 В при плотности тока 25 мА/г показано, что после 5-кратного циклирования обратимая емкость для электродов на основе фторлигнина и фторполифепана составляет 43 мА·ч/г и 52 мА·ч/г,

Таблица 5

Относительное содержание (ат. %) и энергии связи (эВ) элементов в лигнине карбонизированном и карбонизированном-фторированном по данным РФЭС

| Вещество                                | F (1s) | O (1s)       | C (1s)                            |
|-----------------------------------------|--------|--------------|-----------------------------------|
| Лигнин карбониз., $E_{св}$ , эВ         | 688,4  | 533,1; 531,4 | 292,2; 290,4; 288,5; 286,5; 285,0 |
| C, ат. %                                | 1,1    | 5,0; 3,1     | 1,8; 2,7; 5,4; 15,4; 65,3         |
| Лигнин карбониз.-фторир., $E_{св}$ , эВ | 685,2  | 532,4; 530,8 | 291,6; 289,8; 288,5; 287,1; 285,0 |
| C, ат. %                                | 53,2   | 3,1; 2,8     | 2,9; 10,2; 10,6; 12,3; 4,9        |

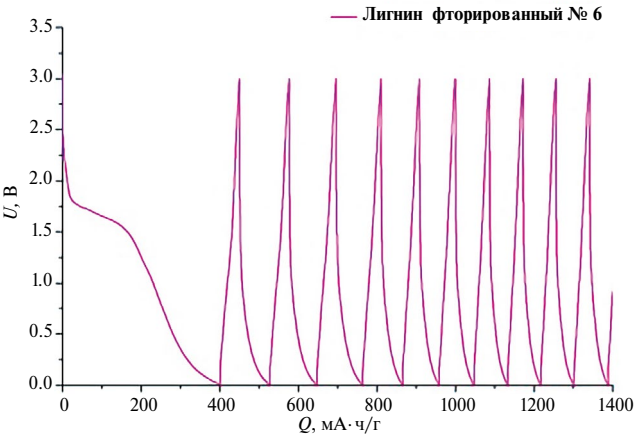


Рис. 5. Гальваностатические разрядные и разряд-зарядные кривые для системы Li/фторлигнин

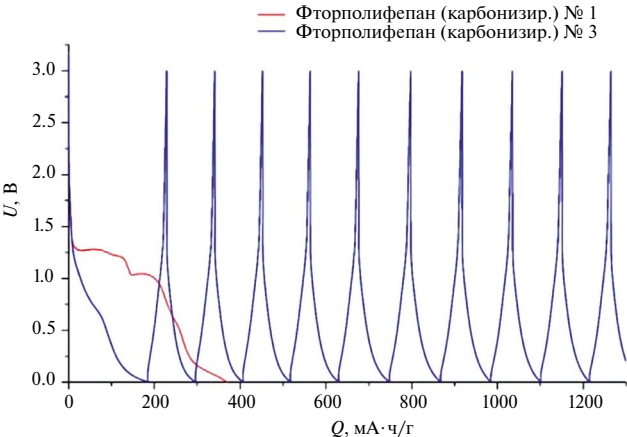


Рис. 6. Гальваностатические разрядные и разряд-зарядные кривые для системы Li/фторполифенан

а после 10-го цикла – 40 мА·ч/г и 50 мА·ч/г соответственно. Скорость деградации емкости образцов с 5-го по 10-й циклы равна приблизительно 0,6 и 0,4 мА·ч/г.

Тестирование электрохимических параметров осуществляли в двухэлектродных ячейках Bio-Logic ECC-STD. Рабочие электроды изготавливали по стандартной методике (doctorblade)

за счет нанесения на токоъемник слоя смеси, состоящей из активного материала (80 мас. %), ацетиленовой сажи марки SuperP (10 мас. %) и поливинилиденфторидного связующего (10 мас. %), растворенного в N-метилпирролидоне. Роль токоъемника выполняла медная фольга, предварительно обработанная в разбавленном растворе соляной кислоты. Электроды сушили при 60°C до постоянного веса, прессовали при 1000 кг/см<sup>2</sup> и термообработывали в вакууме при 110°C в течение 12 ч. Операции по сборке электрохимических ячеек производили в осушенном боксе Plas-Labs 890-NB в атмосфере аргона. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовали диск металлического лития. Электролитом служил 1 М раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната при объемном соотношении 1:1. Между электродами прокладывали сепаратор на основе трехслойной мембраны Celgard 2325 (для ЛИА) или стекловолоконного фильтра Whatman GF/D 55 (для НИА). Ячейки тестировали на измерительном комплексе Solartron 1400.

Проведены исследования катодных материалов на основе фторполифепана (карбонизированного) для натриевых химических источников тока. Установлена взаимосвязь условий гетерогенного фторирования (температура, давление и концентрация фтора в атмосфере азота) элементным фтором высокой чистоты (99,95%) промышленного очищенного лигнина полифепана (ФП) для получения наиболее перспективных катодных материалов.

Тестирование новых катодных материалов проводили в ячейках относительно металлического натрия на установке Solartron 1470E. Рабочий электрод 15 мм в диаметре. Сепаратор – стекловолоконный фильтр GF/D, Whatman. Электролит – 1 М раствор NaClO<sub>4</sub> в ПК с добавлением 5 об. % фторэтиленкарбоната. Удельный ток 40 мА/г; диапазон напряжений 0,01–3 В. Результаты тестирования положительные, хотя и несколько уступают подобным испытаниям на примере ХИТ с литиевыми анодами, представленными на рис. 5, 6.

Испытания ХИТ с натриевым анодом и катодом на основе фторполифепана карбонизированного показали перспективность использования ФПК-F не только в первичных источниках тока, но и во вторичных.

Определены условия гетерогенного фторирования (температура и концентрация фтора) в реакторе с цикличной подачей фтора при непрерывном визуальном контроле протекающего процесса элементным фтором высокой чистоты (99,95 %) целлюлозного волокна (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> различной степени карбонизации и установлены оптимальные параметры синтеза для получения предельно фторированного материала для перспективных катодов литиевых химических источников тока (ЛХИТ) с высоким содержанием окислителя и химическим составом C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O<sub>2</sub> по данным РФЭС (табл. 6) и C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>O по данным энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (ЭДС). Отличия в химическом составе материала связаны, по-видимому, с различной глубиной анализируемого слоя вещества данными методами.

С целью сравнения результатов фторирования лигнинов и чистых углеродных материалов было проведено фторирование многослойных углеродных нанотрубок при равных условиях с ГЛГШ. По данным ЭДС и РФЭС химический состав фторированных нанотрубок соответствует формуле CF<sub>0,7</sub> (табл. 7).

Таблица 6

**Относительное содержание (ат. %) и энергии связи (эВ) элементов  
во фторированной карбонизированной целлюлозе**

|                               | Показатель                       | F                         | O                               | C                                                                                                                    |
|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Целлюлоза карбониз. фторир.   | C, ат. %<br>E <sub>св</sub> , эВ | 39,4<br>687,0/685,6       | 13,8<br>533,5/532,2/531,0       | 46,9<br>293,0/291,1/289,6/288,2/286,3/284,6                                                                          |
| Целлюлоза карбониз. фторир. 1 | C, ат. %<br>E <sub>св</sub> , эВ | 34,5<br>687,1/685,7       | 15,3<br>534,4/532,8/531,4/529,7 | 50,2<br>293,0/291,1/289,6/287,9/285,8/284,1                                                                          |
| Связь                         |                                  | –CF <sub>2</sub> /–OF/–CF | H <sub>2</sub> O/–OF/–CO        | CF <sub>2</sub> –CF <sub>2</sub> /CH <sub>2</sub> –CF <sub>2</sub> /–CO <sub>2</sub> /CF–CF/–C=O/–CO/–C–CF/–C–C/–C–H |

Таблица 7

Энергии связи ( $E_{св}$ ) и концентрация химических элементов (C), входящих в состав фторированных нанотрубок по данным РФЭС

| Вещество             | F (1s) | O (1s) | C (1s)                             |
|----------------------|--------|--------|------------------------------------|
| $E_{св}, \text{ эВ}$ | 699,1  | 531,7  | 293,5 292,0 290,8                  |
| C, ат. %             | 69,8   | 1,3    | 3,2 23,4 2,3                       |
| Связь                | CF     | CO     | CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF |

Катодные материалы на основе фторированных нанотрубок исследовались в составе ЛХИТ. Вольтамперограмма во всем диапазоне напряжений показала, что на ЦВ-кривой в катодной области два пика, первый пик соответствует плато при 1,7 В, второй пик, при 0,7 В, возможно, обусловлен взаимодействием лития с нефторированным углеродом (рис. 7).  
Еще одним направлением получения перспективных многофункциональных материалов является фторирование искусственных углеродных полимеров на примере одностенных нанотрубок TUBALL™ и Таунит™. Относительно мягкое фторирование нанотрубок приводит к достижению степени фторирования CF<sub>0,5</sub> для Таунит™ и CF<sub>0,3</sub> для TUBALL™. Максимальная степень фторирования CF для нанотрубок достигается при их частичной деструкции (вспучивания) при высоких температурах.

Испытания ХИТ с натриевым анодом и катодом на основе оксида графита показали перспективность использования ОГ не только в первичных источниках тока, но и во вторичных (рис. 8, 9). Тестирование новых катодных материалов проводили в ячейках относительно металлического натрия на установке Solartron 1470E. Рабочий электрод 15 мм в диаметре. Сепаратор – стекловолоконный фильтр GF/D, Whatman. Электролит – 1 М раствор NaClO<sub>4</sub> в ПК с добавлением 5 об. % фторэтиленкарбоната. Удельный ток 40 мА/г; диапазон напряжений 0,01–3 В.

Установлена взаимосвязь условий гетерогенного фторирования (температура и концентрация фтора) во вращающемся реакторе барабанного типа с использованием фтора высокой чистоты (99,95%) оксидов графита и определены оптимальные параметры синтеза для получения предельно фторированного материала для перспективных катодов натриевых химических источников тока (NaХИТ) с высоким содержанием окислителя и химическим составом для ОФГ по данным РФЭС (табл. 8). В таблице показаны атомные проценты основных элементов С, О, F. Примеси азота, серы и железа по мере фторирования удаляются.

Внешний вид пластинок ОФГ различного состава имеет разные цвета. По данным ЭДС: C<sub>8</sub>O<sub>4,2</sub>F<sub>0,7</sub> – серый, C<sub>8</sub>O<sub>3,3</sub>F<sub>1,2</sub> – синий, C<sub>8</sub>O<sub>3</sub>F<sub>1,5</sub> – коричневый. По результатам РФЭС имеются

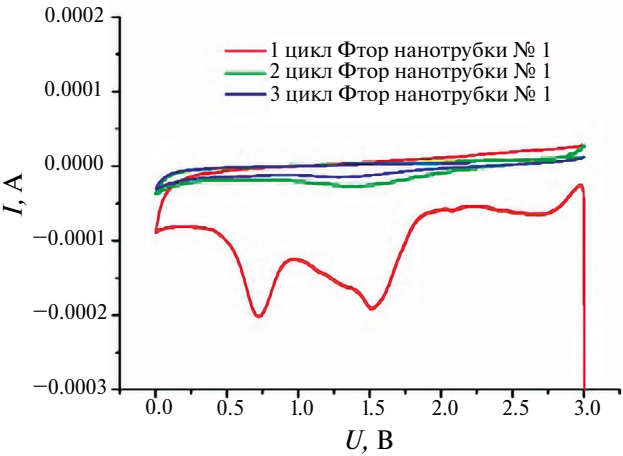


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики ЛХИТ с катодами на основе фторированных нанотрубок

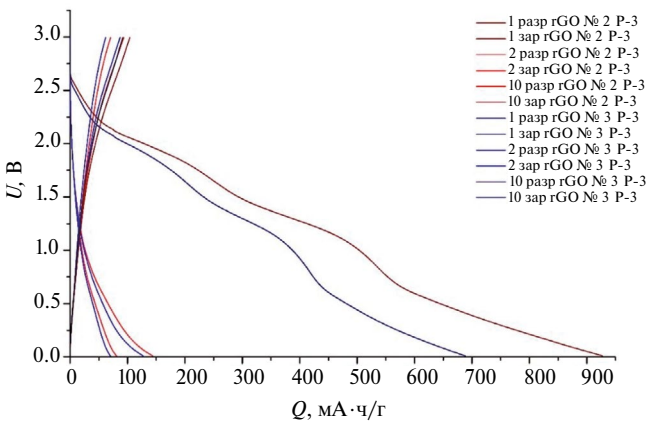


Рис. 8. Гальваностатические разрядные кривые для Na/ОГ при плотности тока 40 мА/г

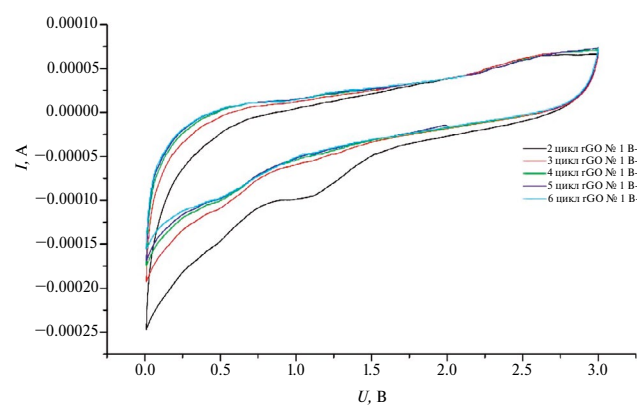


Рис. 9. Циклирование ХИТ с электродами Na/ОГ

Относительное содержание (ат. %) и энергии связи (эВ) элементов  
в образцах ОФГ по данным РФЭС

Таблица 8

| Вещество       | Элемент       | C (1s)                      | O (1s)      | F (1s)            |
|----------------|---------------|-----------------------------|-------------|-------------------|
|                | ат. %         | 25,2                        | 47,9        | 7,1               |
| ОФГ серый      | $E_{св}$ , эВ | 291,6/288,3/285             | 532,2       | 689,1/687,8/685,4 |
|                | отн. %        | 2,9/7,5/14,8                |             | 4/2,1/0,9         |
|                | Связь         | C–F/C–O/C–C                 |             |                   |
| ОФГ коричневый | ат. %         | 31,2                        | 41,2        | 14,7              |
|                | $E_{св}$ , эВ | 291,2/288,9/287,4/285       | 533,9/532,2 | 688,6/687,5       |
|                | отн. %        | 3,4/11,4/4,4/12,5           | 11,2/30     | 7,8/6,9           |
|                | Связь         | C–F/C–O/C–O/C–C             |             |                   |
| ОФГ синий      | ат. %         | 44,0                        | 20,4        | 32,3              |
|                | $E_{св}$ , эВ | 292,6/290,7/288,8/286,9/285 | 534,3/532,7 | 689,2/688,1       |
|                | отн. %        | 3,3/10,5/17,2/5,5/7,4       | 11,5/8,9    | 17,2/15,1         |
|                | Связь         | C–F/C–F/C–O/C–O/C–C         |             |                   |

отличия в химическом составе материала, что связано, по-видимому, с различной глубиной анализируемого слоя вещества данными методами (см. табл. 8).

Работоспособность электрохимических систем Na/ОГ–F оценивали посредством гальваностатического разряда до 0,005 В при плотности тока 25 мА/г. По сравнению с системой Na/ОГ образцы Na/ОГ–F демонстрируют лучшие результаты, особенно при разряде малыми токами.

Тестирование новых катодных материалов проводили в ячейках относительно металлического натрия на установке Solartron 1470E. Рабочий электрод 15 мм в диаметре. Сепаратор – стекловолоконный фильтр GF/D, Whatman. Электролит – 1 М раствор NaClO<sub>4</sub> в ПК с добавлением 5 об. % фторэтиленкарбоната. Удельный ток 40 мА/г; диапазон напряжений 0,01–3 В.

Изучено влияние фторирования концевых групп низкомолекулярных и высокомолекулярных перфторалкенов, выделенных из политетрафторэтилена Форум®, на поверхностную энергию и трибологические свойства полученных перфторалканов различного молекулярного веса. В качестве испытуемых образцов применялись температурные фракции перфторалкенов, выделенные из ПТФЭ Форум® при 100–150°C, 150–200°C, 200°C методом сублимации. После выделения температурных фракций перфторалкенов они подвергались фторированию до исчезновения двойных концевых –C=C–связей [28]. По данным РФЭС степень фторирования УПТФЭ возрастает, и при этом заметно возрастает количество CF<sub>3</sub> и CF<sub>2</sub> групп, количество CF групп снижается (табл. 9). ИК спектроскопия УПТФЭ показывает также, что после фторирования на ИК спектре исчезает пик двойной связи C=C (178,74 см<sup>-1</sup>) на концевой группе молекулы полимера.

Трибологические испытания образцов перфторалканов, которые наносили фрикционным способом на поверхность стальных пластин, изготовленных из листовой стали Ст-3, проводили на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments, Швейцария) по схеме испытания «шар–диск» при нагрузке 10 Н и скорости вращения 30 мм/мин. Диаметр шара 6 мм. Диаметр трека 12 мм (рис. 10).

Образец № 3 в ряду испытуемых образцов показал лучшие трибологические свойства, характеризуясь наименьшим начальным значением коэффициента трения (0,088) и наибольшим количеством циклов (5160).

Для определения поверхностной энергии полимера и устранения эффекта «лотоса» образцы каждого вида перед нанесением полимерного слоя (УПТФЭ 100–150°C, УПТФЭ 150–200°C и УПТФЭ 200°C) обрабатывали наждачной бумагой 600 grit (группа St3-600) и 1000 grit (группа St3-1000). Для исследования гидрофобных параметров образцов ис-

Таблица 9

**Энергии связи и интенсивность 1s-электронов на поверхности УПТФЭ  
исходного и фторированного при 100°C по данным РФЭС**

| Вещество        | F (1s)                            |       | C (1s)                                              |                 |                         |
|-----------------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------------------------|-----------------|-------------------------|
|                 | CF <sub>3</sub> , CF <sub>2</sub> | CF    | CF <sub>3</sub> , (–CF <sub>2</sub> –) <sub>n</sub> | CF <sub>2</sub> | CF <sub>2</sub> –CF, CF |
| УПТФЭ, исх., eV | 688,9                             | 687,1 | 293,7                                               | 282,0           | 290,1 / 289,3           |
| ат. %           | 63,8                              | 11,2  | 2,9                                                 | 19,8            | 2,3 / 1,3               |
| УПТФЭ фтор, eV  | 688,8                             | 687,3 | 293,7                                               | 292,0           | 290,1                   |
| ат. %           | 66,3                              | 9,8   | 2,1                                                 | 19,9            | 1,9                     |

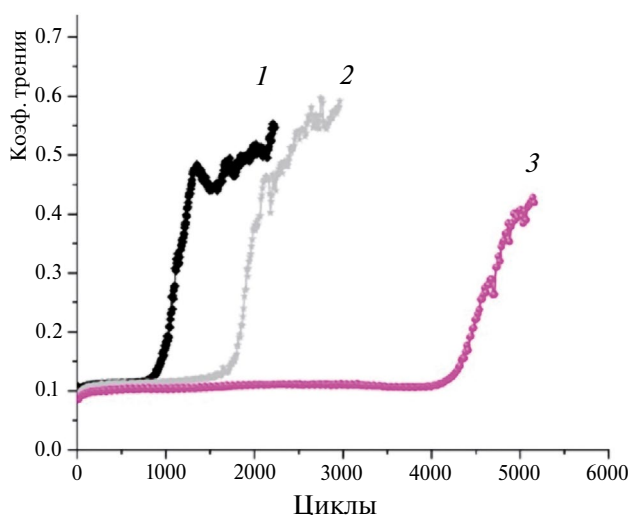


Рис. 10. Зависимость коэффициента трения от количества циклов трения корундового шара о поверхность стальных образцов, покрытых фторированными УПТФЭ 100–150°C (1), УПТФЭ 150–200°C (2) и УПТФЭ 200°C (3)

пользовали Kruss DSA100 (KRUSS GmbH, Германия) при объеме 5 мкл тестовой жидкости (деионизированная вода и диiodметан) (табл. 10).

Установлено, что наименьшей поверхностной энергией обладает фторированная температурная фракция ультрадисперсного политетрафторэтилена  $C_6F_{14}-C_9F_{20}$ .

В результате фторирования различных температурных фракций преимущественно непределных молекул политетрафторэтилена получены предельные фторполимеры с рекордно низкой поверхностной энергией  $6,2 \pm 0,5$  нН/м и контактным углом смачивания водой  $123,3 \pm 0,7^\circ$ .

Таблица 10

**Параметры смачиваемости, поверхностная энергия и коэффициент трения перфторалканов в сравнении с известными фторполимерами**

| Образцы                            | $CAH_2O$ , град | $CACH_2I_2$ , град | $G_s$ , мН/м  | Cycles | $COF_0$ |
|------------------------------------|-----------------|--------------------|---------------|--------|---------|
| Перфторэйкозан ( $C_{20}F_{42}$ )* | 122             | —                  | 6,7           | —      | —       |
| Фторопласт-4*                      | 107             | —                  | 18,5          | —      | —       |
| St3-600 + УПТФЭ** 100–150 № 1      | $120,9 \pm 2,3$ | $105,0 \pm 4,4$    | $7,5 \pm 1,8$ | 2795   | 0,109   |
| St3-600 + УПТФЭ 150–200 № 2        | $122,7 \pm 2,5$ | $113,5 \pm 2,9$    | $5,5 \pm 1,1$ | 2964   | 0,093   |
| St3-600 + УПТФЭ 200 № 3            | $124,2 \pm 2,8$ | $108,8 \pm 5,9$    | $6,3 \pm 2,1$ | 5160   | 0,088   |
| St3-1000 + УПТФЭ 100–150 № 1       | $119,9 \pm 1,7$ | $119,4 \pm 4,7$    | $6,7 \pm 1,8$ | 549    | 0,117   |
| St3-1000 + УПТФЭ 150–200 № 2       | $123,3 \pm 0,7$ | $109,7 \pm 1,5$    | $6,2 \pm 0,5$ | 1471   | 0,066   |
| St3-1000 + УПТФЭ 200 № 3           | $122,5 \pm 3,1$ | $109,6 \pm 1,3$    | $6,3 \pm 0,7$ | 3237   | 0,044   |

\*Литературные данные.

\*\*Исходный нефторированный УПТФЭ Форум®.

Примечание. Прочерк означает отсутствие литературных данных.



## Заключение

Оригинальные методы фторирования природных и искусственных углеродных полимеров, таких как древесина, целлюлоза, лигнин, оксид графита, углеродные нанотрубки и содержащий непереломные молекулы политетрафторэтилен, позволили получить ряд фторуглеродных соединений, представляющих не только научный, но и практический интерес. Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, масс-спектрометрии поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации проведены исследования морфологии, строения, характера химических связей, элементного состава, молекулярного веса синтезированных соединений. Показана перспективность применения фторуглеродных соединений в качестве катодных материалов для литиевых и натриевых химических источников тока, гидрофобных, антифрикционных, противоизносных защитных покрытий и пьезоэлектрических материалов.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Sandberg D., Kutnar A., Mantanis G. Wood modification technologies: a review // *iForest-Biogeosciences and Forestry*. 2017. Vol. 10, No. 6. P. 895–908.
2. Nevarez L.A.M. et al. Biopolymer-based nanocomposites: effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011. Vol. 12. P. 1–16. DOI: 10.1088/1468-6996/12/4/045006.
3. Лигнины / под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. М.: Лесн. пром-сть, 1975. 490 с.
4. Грибков И.В. Химический состав и строение технического гидролизного лигнина / дис. ... канд. хим. наук: 05.21.03; утв. 18.09.08. СПб., 2008. 142 с.
5. Способ получения реагента-понижителя вязкости промывочных жидкостей: а. с. 1336531 СССР № 3778357/04 / А.А. Уминский, Э.Т. Карасева, В.Д. Городнов, Т.Л. Ермакова, П.С. Давыдов, В.Е. Олейников, А.К. Цветников, Е.Г. Ипполитов; заявл. 01.08.1984; опубл. 10.09.1999, Бюл. 25. Ч. 3. 629 с.
6. Способ получения биоцида на основе производных лигнина: пат. 2068417 РФ № 5031268/04 / А.К. Цветников, Ю.М. Каплин; заявл. 25.12.1991; опубл. 27.10.1996, Бюл. 30. 341 с.
7. Цветников А.К., Игнатьева Л.Н., Каплин Ю.М., Бузник В.М. Переработка лигнина с использованием конверсионных продуктов и производственных отходов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. Т. 9. С. 299–305.
8. Способ получения фторированного углеродного материала: пат. 2036135 РФ № 5042422/26 / А.К. Цветников, Т.Ю. Назаренко; заявл. 17.04.1992; опубл. 27.05.1995, Бюл. 15. 142 с.
9. Опра Д.П. и др. Электродные материалы с улучшенными характеристиками для литиевых и натриевых электрохимических источников тока: результаты и перспективы // *Вестн. ДВО РАН*. 2021. № 5. С. 65–78.
10. Ткачева Н.И. и др. Модификация целлюлозы – перспективное направление в создании новых материалов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2013. Т. 55, № 8. С. 1086–1107. DOI: 10.7868/S0507547513070179.
11. Iijima S. Synthesis of Carbon Nanotubes // *Nature*. 1991. Vol. 354. P. 56–58.
12. Mickelson E.T. et al. Fluorination of single-wall carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 296, No. 1/2. P. 188–194.
13. Lee Y.-S. et al. Surface properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes // *J. Fluorine Chem.* 2003. Vol. 120. P. 99–104.
14. Хабашеску В.Н. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных // *Успехи химии*. 2011. Т. 80, № 8. С. 239–760.
15. Ткачев А.Г. и др. Упрочнение эпоксидных материалов фторированными углеродными нанотрубками // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 2. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=12620> (дата обращения: 24.04.2025).
16. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 1859. Vol. 149. P. 249–259.
17. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80/6. P. 1339–1339.

18. Songfeng Pei et al. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation // *Nature Communications*. 2018. Vol. 9, No. 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02479-z>
19. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеев Л.А., Мищенко Н.М. Влияние стадии интеркалирования на состав и свойства оксидов графита // *Журн. неорг. химии*. 1997. Т. 42, № 5. С. 705–710.
20. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеев Л.А., Николенко Ю.М. Синтез и исследование фтороксидов графита // *Журн. неорг. химии*. 1992. Т. 37, № 3. С. 483–490.
21. Пьезоэлектрический материал: а. с. 1510635 РФ № 4352276/25 / А.К. Цветников, Г.Г. Глухоманюк, Д.А. Волков; заявл. 05.12.1987, опубл. 10.09.1999, Бюл. 25. 652 с.
22. Способ получения оксифторида графита: а. с. 1683284 РФ № 4783588/26 / Цветников А.К., Уминский А.А., Манухин А.Ф.; заявл. 28.12.1989; опубл. 10.09.1999, Бюл. 25. 628 с.
23. Kharitonov A.P. Practical applications of the direct fluorination of polymers // *J. Fluorine Chem.* 2000. No. 103. P. 123–127.
24. Kharitonov A.P. Direct fluorination of polymers – from fundamental research to industrial applications // *Progress in Organic Coatings*. 2008. Vol. 61. P. 192–204. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2007.09.027.
25. Назаров В.Г., Столяров В.П., Баранов В.А., Евлампиева Л.А. Фторированные резины с улучшенными триботехническими свойствами // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 52, № 3. С. 45–55.
26. Славянский А.К. и др. Химическая технология древесины. М., 1962. 581 с.
27. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хромато-масс-спектрометрии для определения состава ФОРУМА и его фракций // *Вестн. ДВО РАН*. 2011. № 5. С. 51–55.
28. Способ получения перфторпарафинов: пат. 2814664 РФ № 2023122237 / А.К. Цветников, Л.А. Матвеев, В.С. Егоркин; заявл. 25.08.2023, опубл. 04.03.2024, Бюл. 7. 3 с.

#### REFERENCES

1. Sandberg D., Kutnar A., Mantanis G. Wood modification technologies – a review. *iForest–Biogeosciences and Forestry*. 2017;10(6):895–908.
2. Nevarez L.A.M. et al. Biopolymer-based nanocomposites: effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011;12:1–16. DOI: 10.1088/1468-6996/12/4/045006.
3. Sarkanen K.V., Ludwig K.H. (Eds). *Lignins*. Moscow: Lesn. Prom-st'; 1975. 490 p. (In Russ.).
4. Gribkov I.V. Chemical composition and structure of technical hydrolytic lignin: Diss. ... Cand. of Chemistry: 05.21.03: approved 18.09.08. St. Petersburg; 2008. 142 p. (In Russ.).
5. Method for producing a reagent-reducer of viscosity of drilling fluids: A. s. 1336531 USSR No. 3778357/04 / A.A. Uminsky, E.T. Karaseva, V.D. Gorodnov, T.L. Ermakova, P.S. Davydov, V.E. Oleynikov, A.K. Tsvetnikov, E.G. Ippolitov; declared 01.08.1984; published 10.09.1999, Bull. 25. Pt III. 629 p. (In Russ.).
6. Method for producing a biocide based on lignin derivatives: Patent 2068417 Russian Federation No. 5031268/04 / A.K. Tsvetnikov, Yu.M. Kaplin; declared. 25.12.1991; published. 27.10.1996, Bull. 30. 341 p. (In Russ.).
7. Tsvetnikov A.K., Ignatyeva L.N., Kaplin Yu.M., Buznik V.M. Processing of lignin using conversion products and industrial waste. *Chemistry for Sustainable Development*. 2001;9:299–305. (In Russ.).
8. Method for producing fluorinated carbon material: Patent 2036135 Russian Federation. No. 5042422/26 / A.K. Tsvetnikov, T.Yu. Nazarenko; declared 17.04.1992; published 27.05.1995, Bulletin 15. 142 p. (In Russ.).
9. Opra D.P. et al. Electrode materials with improved characteristics for lithium and sodium electrochemical power sources: results and prospects. *Vestnik of the FEB RAS*. 2021;(5):65–78. (In Russ.).
10. Tkacheva N.I. et al. Cellulose modification is a promising direction in the creation of new materials. *High-molecular Compounds. Series B*. 2013;55(8):1086–1107. (In Russ.). DOI: 10.7868/S0507547513070179.
11. Iijima S. Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nature*. 1991;354:56–58.
12. Mickelson E.T. et al. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 1998;296(1/2):188–194.
13. Lee Y.-S. et al. Surface properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes. *J. Fluorine Chem.* 2003;120:99–104.
14. Habasescu V.N. Covalent functionalization of carbon nanotubes: synthesis, properties and application of fluorinated derivatives. *Uspekhi Chem.* 2011;80(8):239–760. (In Russ.).

15. Tkachev A.G. et al. Strengthening of epoxy materials with fluorinated carbon nanotubes. *Modern Problems of Science and Education*. 2014;(2). (In Russ.). URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=12620> (date of access: 24.04.2025).
16. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 1859;149:249–259.
17. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958;80/6:1339–1339.
18. Songfeng Pei et al. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. *Nature Communications*. 2018;9(1):1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02479-z>
19. Tsvetnikov A.K., Nazarenko T.Yu., Matveenko L.A., Mishchenko N.M. Effect of the intercalation stage on the composition and properties of graphite oxides. *J. Inorg. Chem.* 1997;42(5):705–710. (In Russ.).
20. Tsvetnikov A.K., Nazarenko T.Yu., Matveenko L.A., Nikolenko Yu.M. Synthesis and study of graphite fluoroxides. *J. Inorg. Chem.* 1992;37(3):483–490. (In Russ.).
21. Piezoelectric material: A. s. 1510635 Russian Federation No. 4352276/25 / Tsvetnikov A.K., Glukhomanyuk G.G., Volkov D.A.; declared 05.12.1987, published 10.09.1999, Bull. 25. 652 p. (In Russ.).
22. Method for producing graphite oxyfluoride: a. s. 1683284 Russian Federation No. 4783588/26 / A.K. Tsvetnikov, A.A. Uminsky, A.F. Manukhin; declared 28.12.1989; published 10.09.1999, Bull. 25. 628 p. (In Russ.).
23. Kharitonov A.P. Practical applications of the direct fluorination of polymers. *J. Fluorine Chem.* 2000;(103):123–127.
24. Kharitonov A.P. Direct fluorination of polymers – from fundamental research to industrial applications. *Progress in Organic Coatings*. 2008;61:192–204. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2007.09.027.
25. Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Baranov V.A., Evlampieva L.A. Fluorinated rubbers with improved tribotechnical properties. *Russian Chemical Journal*. 2008;52(3):45–55. (In Russ.).
26. Slavyansky A.K. et al. Chemical technology of wood. Moscow; 1962. 581 p. (In Russ.).
27. Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Tsvetnikov A.K. Using pyrolytic chromatograph mass spectrometry to determine the composition of Forum and its fractions. *Vestnik of the FEB RAS*. 2011;(5):51–55. (In Russ.).
28. Method for producing perfluoroparaffins: Patent. 2814664 Russian Federation No. 2023122237 / A.K. Tsvetnikov, L.A. Matveenko, V.S. Egorkin; declared. 25.08.2023, publ. 04.03.2024, Bull.7. 3 p. (In Russ.).