



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2024.4.6>

УДК 539.2

ББК 22.353

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПРОДУКТАМИ ВЫСТРЕЛА ПОРОХА

**Татьяна Александровна Ермакова**

Кандидат химических наук, доцент,  
кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,  
Волгоградский государственный университет  
taermakova@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Василий Алексеевич Васильев**

Кандидат химических наук, доцент, кафедра трасологии и баллистики УНК ЭКД,  
Волгоградская академия МВД России  
v-vasiliev@inbox.ru  
ул. Историческая, 130, 400089 г. Волгоград, Российская Федерация

**Олеся Александровна Какорина**

Кандидат физико-математических наук,  
Заведующий кафедрой информационной безопасности,  
Волгоградский государственный университет  
davletova.olesya@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Владимир Витальевич Акатьев**

Старший преподаватель,  
кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,  
Волгоградский государственный университет  
akatiev@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Аннотация.** В работе представлено исследование по использованию углеродных нанотрубок в качестве маркирующих добавок пороха для снарядов огнестрельного оружия. Методами электронной микроскопии установили наличие углеродных нанотрубок в продуктах сгорания пороха. Теоретические расчеты взаимодействия различных кластеров углеродных нанотрубок с металлами продуктов выстрела подтвердили наличие сорбционного взаимодействия на внешней поверхности углеродных нанотрубок таких металлов, как алюминий, олово, сурьма, медь, железо, магний, свинец.

**Ключевые слова:** сорбция, порох, продукты выстрела, углеродные нанотрубки, маркировка.

Для решения проблемы по выявлению продуктов выстрела рекомендуют применение маркирующих веществ. Для повышения надежности обнаружения пороха и установления определенного вида боеприпаса применяют добавки редкоземельных элементов и их сплавы [3], маркирующую композицию на основе различных полиалкилсилоксанов [4]. Практика применения таких маркирующих добавок показала, что недостатков оказалось больше, чем преимуществ. Поэтому, поиск оптимального способа маркирования взрывчатых веществ является актуальной задачей, требующей своевременного решения.

Ранее был разработан способ маркировки пороха углеродными нанотрубками (УНТ) [5]. Высокорастворимая поверхностная

структура углеродных нанотрубок позволяет их использовать в маркировке пороха и установления определенного вида боеприпаса. Модифицирование пороха углеродными нанотрубками можно осуществлять непосредственно смешением, как в готовый порох, так и при изготовлении пороха. При исследовании методом микроскопии следов продуктов сгорания пороха и углеродного нанотрубного материала были выявлены разнообразные агломераты на поверхности углеродных нанотрубок [1; 2]. На рисунках 1, 2 представлены результаты взаимодействия углеродных нанотрубок с продуктами сгорания бездымного пороха, которые были собраны с тканей – мишеней и исследовались на растровом электронном микроскопе (РЭМ). На рисунке 2а отчетливо видны продолгова-

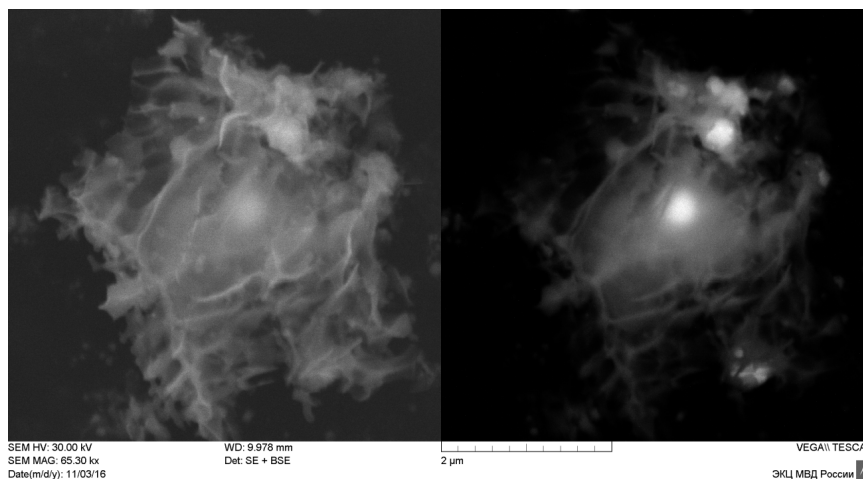


Рис. 1. Результат отстрела пороха, маркированного УНТ из АК-74. Остаток пороха

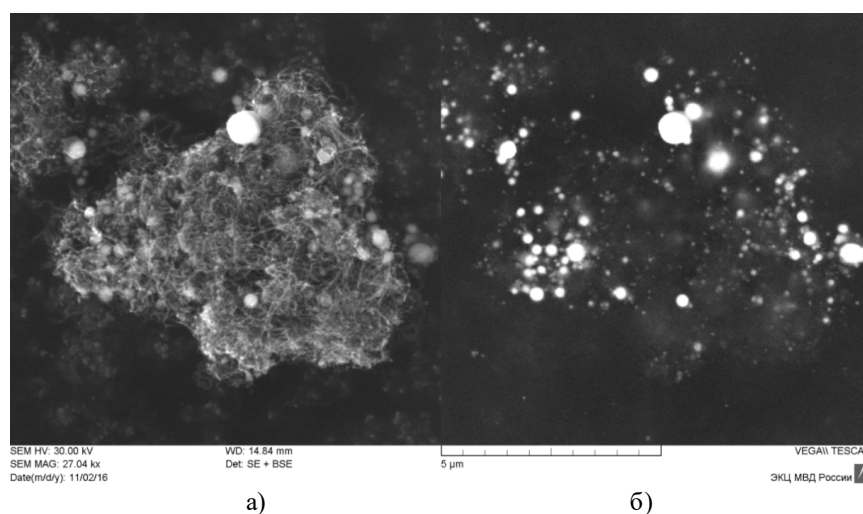


Рис. 2. РЭМ изображения модифицированных углеродных нанотрубок и частиц следов продуктов выстрела, полученных при увеличении:

*a* – режим вторичных электронов (SE); *б* – режим отраженных электронов (BSE)

тые структуры в форме «червей», переплетенные между собой и преимущественно цилиндрической формы, что свидетельствует о наличии углеродных нанотрубок в продуктах сгорания бездымного пороха, полученных в режиме вторичных электронов (SE). Так же на изображении можно увидеть трех- и двухкомпонентные характерные частицы металлов округлой формы, которые более заметны в режиме отраженных электронов (BSE) (рис. 2б).

В дальнейшем проведено теоретическое исследование взаимодействия различных металлов продуктов выстрела пороха с внутренними и внешними поверхностями углеродной нанотрубки [6]. Для исследования адсорбционных возможностей атомов Al, Pb, Sb, Sn, Cu, Mg, Fe было рассмотрено два вида однослойных открытых кластера – (6,0) и (10,0). При работе с внутренним заполнением углеродных нанотрубок используется кластер, у которого один торец замкнут псевдоатомами водорода, а другой атомами углерода. Для исследования на внешней поверхности применяется кластер с псевдоатомами водорода на двух границах трубки. Основные сравнительные размерные характеристики кластеров пред-

ставлены в таблице 1. Непосредственно моделирование процесса сорбции происходило при постепенном приближении атомов металла к внутренней и внешней поверхностям вышеупомянутых кластеров. Расчеты происходили в рамках расчетной схемы РМ6.

Нормировка полученных значений происходила по следующей формуле:

$$E = E_{\text{calc}} - (E_{\text{tub}} + E_{\text{at}}),$$

где  $E_{\text{calc}}$  – энергия адсорбционного комплекса, полученная в результате расчетов;  $E_{\text{tub}}$  – энергия чистой нанотрубки;  $E_{\text{at}}$  – энергия атома (Al, Pb, Sb, Sn, Cu, Fe, Mg).

Изучение процесса внутреннего заполнения рассматриваемых кластеров УНТ атомами алюминия, свинца, сурьмы, магния, олова, меди и железа происходило путем их постепенного приближения сквозь торец кластера к фиктивному атому, который находился внутри кластера вдоль их главной продольной оси, до момента, когда они полностью занимали место фиктивного атома (рис. 3) и к атомам других металлов, расположенных внутри полости кластера (рис. 4).

Таблица 1

**Основные размерные характеристики УНТ**

Размер УНТ	Тип хиральности	Модификация кластера	Число атомов	Длина кластера, Å	Диаметр УНТ, Å	Радиус УНТ, Å
(6,0)	«zigzag»	УНТ	132	21,9 Å	4,74 Å	2,37 Å
		УНТ-[H]	126	20,9 Å		
(10,0)	«zigzag»	УНТ	180	17,7 Å	7,85 Å	3,925 Å
		УНТ-[H]	170	16,68 Å		

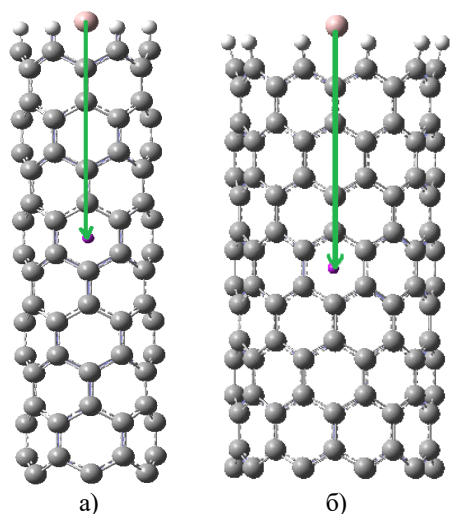


Рис. 3. Модель заполнения УНТ кластера размерами (6,0) (а) и (10,0) (б) атомами металлов

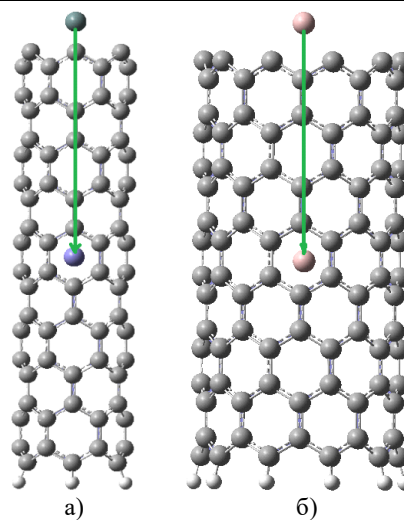


Рис. 4. Модель заполнения УНТ кластера размерами (6,0) (а) и (10,0) (б) одним атомом металла к другому атому внутри полости УНТ

После проведенных расчетов построены профили поверхностей потенциальных энергий взаимодействия углеродной нанотрубки и атомов металлов. На рисунках 5, 6 приведены примеры профиля поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома алюминия в УНТ кластер размера (6,0) и атома меди в кластер УНТ размера (10,0)

Проведенные теоретические исследования позволяют сделать общий вывод для случаев присоединения атомов металлов к кластерам УНТ (6,0) и (10,0): для атомов алюминия, сурьмы, свинца, олова, магния, меди и железа внутреннее заполнение кластеров УНТ энергетически не выгодно.

Для исследования внешней адсорбции изучены два основных варианта положения адсорбируемых атомов над внешней поверхностью кластера: 1) над атомом углерода в гексагоне УНТ; 2) над центром гексагона УНТ. В указанных выше положениях процесс адсорбции моделировался посредством постепенного присоединения атомов металлов к поверхностям кластера. Присоединение атомов происходило к центру гексагона кластера УНТ; к атому внутри полости УНТ и к атомам С вдоль нормали, относительно продольной оси кластера (рис. 7).

На рисунке 8 показаны профили поверхностей энергии взаимодействия на примере атома сурьмы с внешней поверхностью кла-

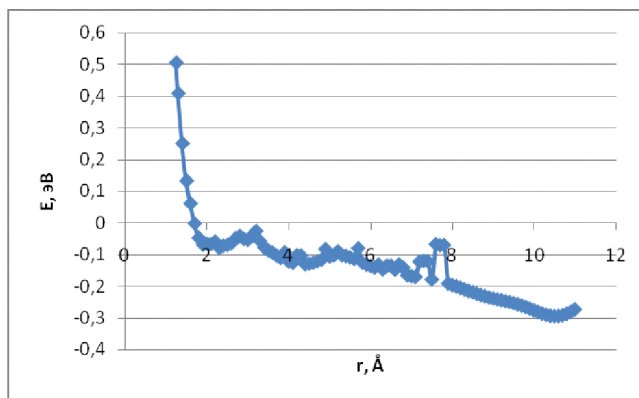


Рис. 5. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома алюминия в УНТ кластер размера (6,0)

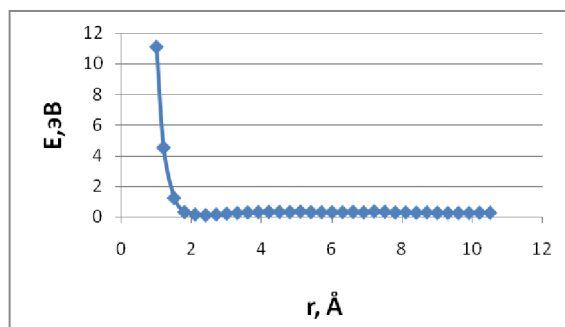


Рис. 6. Профиль поверхности потенциальной энергии процесса внедрения атома меди в кластер УНТ размера (10,0)

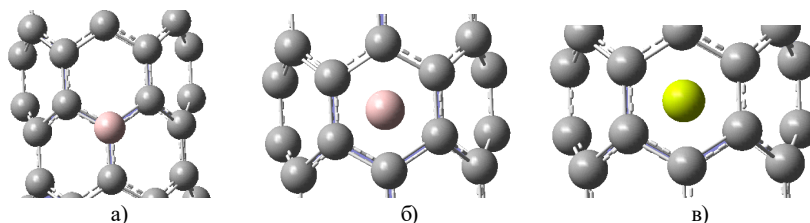


Рис. 7. Случаи положений атомов относительно поверхности кластера:

*a* – над атомом С кластера УНТ; *б* – над центром гексагона кластера УНТ(присоединение к фиктивному атому в центре гексагона); *в* – над центром гексагона кластера УНТ( присоединение к соответствующему атому металла, расположенному в центре полости нанотрубки)

стера размера (6,0) для разных вариантов положения.

Как видно из результатов, минимумы энергий в первых двух случаях располагаются на расстояниях 2,2 Å и 1,9 Å соответственно и составляют  $-1,0526$  эВ и  $-1,24$  эВ, что говорит о энергетически выгодном расстоянии между двумя атомами и явлении химической адсорбции; на расстояниях 4,1 Å и 4,4 Å, соответственно, наблюдается вторая энергетическая яма с энергией  $-1,042$  эВ и  $-1,132$  эВ соответственно. Это говорит о наличии физической адсорбции. Для третьего варианта присоединения адсорбция энергетически выгодного положения не имеет.

На рисунке 9 показаны профили поверхностей энергии взаимодействия атома сурьмы с внешней поверхностью кластера размера (10,0) для разных вариантов положения.

Было определены минимумы энергий во всех случаях, они располагаются на расстоянии 2 Å; 2,2 Å и 2,2 Å соответственно и составляют  $-0,621$  эВ и  $-0,638$  эВ;  $0,147$  эВ, что говорит о энергетически выгодном расстоянии между двумя атомами и явлении химической адсорбции для всех трех случаев. На расстоянии

3,7 Å во втором случае наблюдается вторая энергетическая яма с энергией  $-0,558$  эВ. Это говорит о наличии физической адсорбции. Интеркалирование атома сурьмы энергетически выгодно во всех рассмотренных случаях.

Проведенные теоретические исследования показывают практически во всех случаях интеркалирования металлов к исследуемым УНТ наличие как химической, так и физической адсорбции. Чаще всего реализуется хемосорбция, что можно объяснить индивидуальными свойствами используемых нанотроек. Исходя из профилей поверхности потенциальных энергий для всех вариантов возможной адсорбции возникает потенциальный барьер между хемосорбцией и физической адсорбцией. В таблице 2 показаны основные электронно-энергетические параметры процесса адсорбции атомов металлов на внешней поверхности УНТ (6,0) и УНТ (10,0).

Таким образом, полученные результаты теоретического исследования сорбционного взаимодействия углеродных нанотроек с продуктами выстрела бездымного пороха подтвердили полученный ранее экспериментальный материал.

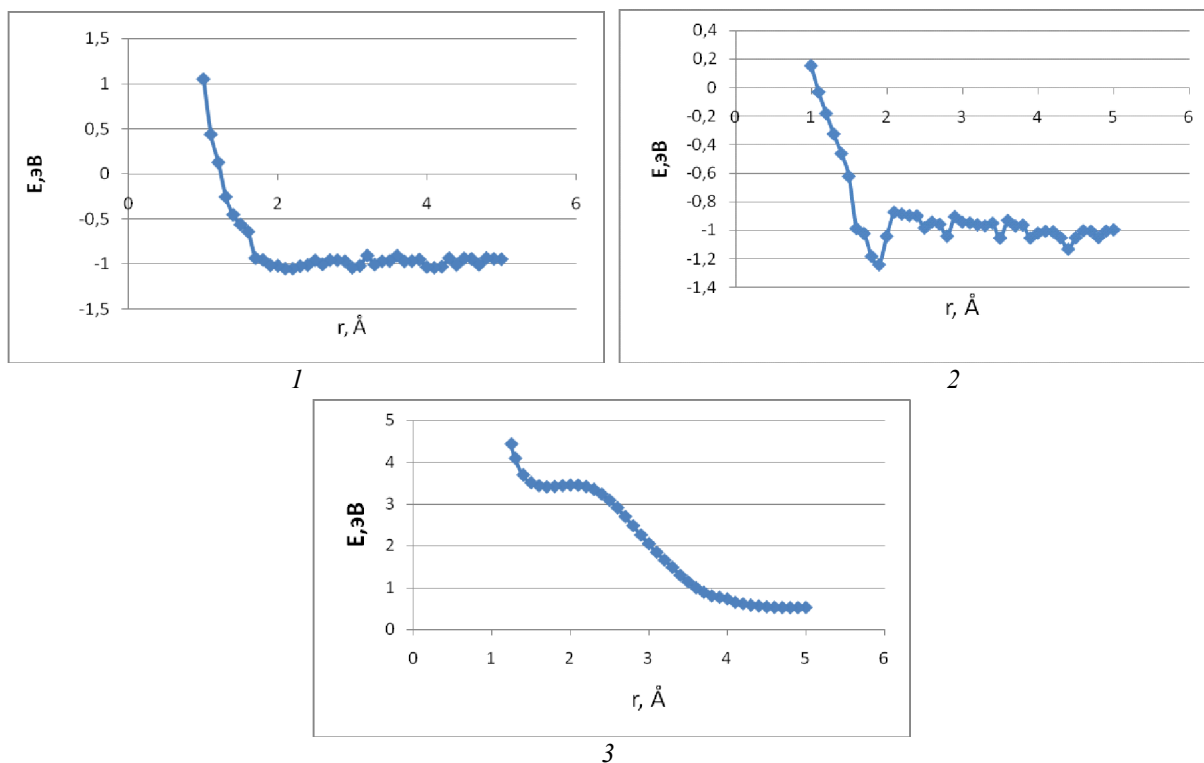


Рис. 8. Профили поверхностей потенциальной энергии взаимодействия атома сурьмы с внешними поверхностями кластера УНТ размером (6,0) для трех вариантов положений:

1 – над атомом углерода в гексагоне трубки; 2 – над центром гексагона УНТ;  
3 – через центр гексагона к атому внутри УНТ

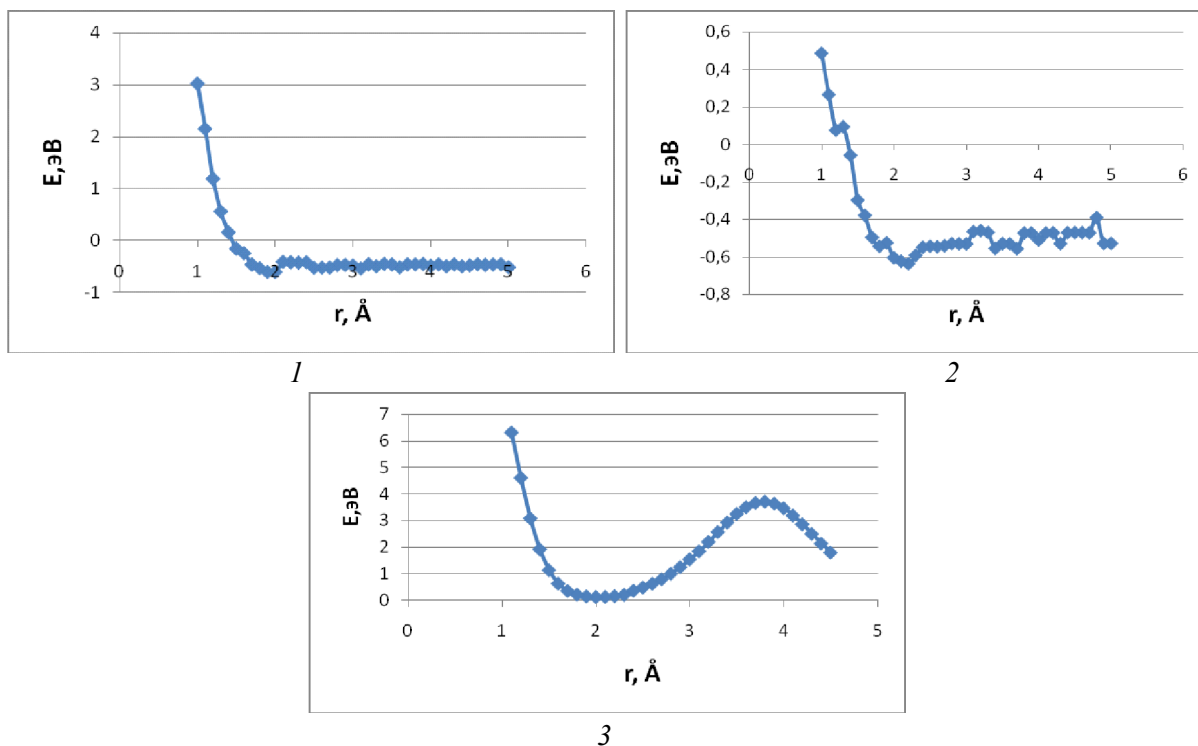


Рис. 9. Профили поверхностей потенциальной энергии взаимодействия атома сурьмы с внешними поверхностями кластера УНТ размером (10,0) для трех вариантов положений:

1 – над атомом углерода в гексагоне трубки; 2 – над центром гексагона УНТ;  
3 – через центр гексагона к атому внутри УНТ

Таблица 2

**Основные электронно-энергетические параметры процесса адсорбции атомов металлов на внешней поверхности УНТ (6,0) и УНТ (10,0)**

Металл	Хиральность и размер УНТ	Кластер	Вариант положения адсорбции	Хим. адсорбция			Физ. адсорбция		
				$E_a$ , эВ	$R_0$ , Å	$\Delta E$ , эВ	$E_a$ , эВ	$R_0$ , Å	$\Delta E$ , эВ
Al	«zigzag» (6,0)	УНТ	1	-1,08	1,8	-0,164	-1,04	3,8	-0,124
			2	-1,111	1,9	-0,241	-1,02	3,9	-0,15
			3	-	-	-	-0,15	4,3	-2,415
	«zigzag» (10,0)	УНТ	1	-0,563	1,8	-0,14	-0,523	4,2	-0,104
			2	-0,699	2	-0,235	-0,5894	4,3	-0,1254
			3	0,133	1,8	-0,984	-	-	-
Pb	«zigzag» (6,0)	УНТ	1	-	-	-	-	-	-
			2	-	-	-	-	-	-
			3	-	-	-	-	-	-
	«zigzag» (10,0)	УНТ	1	-	-	-	-	-	-
			2	-	-	-	-	-	-
			3	0,251	1,9	-2,396	-	-	-
Sb	«zigzag» (6,0)	УНТ	1	-1,0526	2,2	-0,1466	-1,042	4,1	-0,136
			2	-1,24	1,9	-0,353	-1,132	4,4	-0,245
			3	-	-	-	-	-	-
	«zigzag» (10,0)	УНТ	1	-0,621	2	-0,189	-	-	-
			2	-0,638	2,2	-0,177	-0,558	3,7	-0,097
			3	0,147	2,2	-3,553	-	-	-
Cu	«zigzag» (6,0)	УНТ	1	-0,293	2,2	-0,085	-0,349	4,5	-0,141
			2	-0,294	2,1	-0,109	-0,3487	4,7	-0,1637
			3	-	-	-	-	-	-
	«zigzag» (10,0)	УНТ	1	1,084	2	-0,172	1,101	3,7	-0,155
			2	1,093	2	-0,202	1,113	4,1	-0,193
			3	1,775	2,2	-1,835	-	-	-

Металл	Хиральность и размер УНТ	Кластер	Вариант положения адсорбции	Хим. адсорбция			Физ. адсорбция		
				$E_a$ , эВ	$R_0$ , Å	$\Delta E$ , эВ	$E_a$ , эВ	$R_0$ , Å	$\Delta E$ , эВ
Sn	«zigzag» (6,0)	УНТ	1	-0,077	2,3	-0,057	–	–	–
			2	-0,0648	2,4	-0,0548	–	–	–
			3	–	–	–	–	–	–
	«zigzag» (10,0)	УНТ	1	-0,77	2,4	-0,0234	–	–	–
			2	-0,0779	2,3	-0,0261	–	–	–
			3	0,12	1,7	-2,334	–	–	–
Mg	«zigzag» (6,0)	УНТ	1	–	–	–	–	–	–
			2	–	–	–	–	–	–
			3	–	–	–	–	–	–
	«zigzag» (10,0)	УНТ	1	0,0391	2,3	-0,0789	–	–	–
			2	-0,019	2,1	-0,137	–	–	–
			3	0,343	1,8	-1,2299	–	–	–
Fe	«zigzag» (6,0)	УНТ	1	-0,134	1,5	-0,116	–	–	–
			2	-0,226	1,6	-0,208	–	–	–
			3	–	–	–	–	–	–
	«zigzag» (10,0)	УНТ	1	-0,221	1,8	-0,111	–	–	–
			2	-0,321	1,5	-0,221	–	–	–
			3	-0,109	2,2	-0,289	–	–	–

*Примечание.* Для вариантов: 1 – к внешнему атому углерода УНТ; 2 – к центру гексагона УНТ; 3 – через центр гексагона к атому внутри УНТ;  $E_a$  – энергия адсорбции;  $R_0$  – расстояние адсорбции;  $\Delta E$  – высота потенциального барьера.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование процесса адсорбции продуктов выстрела на поверхности углеродной нанотрубки / Т. А. Ермакова [и др.] // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 2а : тез. докл. – СПб., 2019. – С. 211.

2. Возможности использования углеродного нанотрубного материала при производстве криминалистических экспертных исследований следов выстрела / И. В. Латышов [и др.] // Судебная экспертиза: российский и международный опыт : материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. – Волгоград : ВА МВД России, 2018. – С.104–106.

3. Патент № 2283823 С1 Рос. Федерация, МПК С06В 23/00, G01J 3/30, G01N 33/22. Маркирующая добавка во взрывчатое вещество, способ ее приготовления, способ определения происхождения взрывчатого вещества и устройство для его осуществления : № 2005101380/02 : заявл. 24.01.2005 : опубл. 20.09.2006 / Р. И. Сериков, Ю. К. Карасевич, Ю. А. Кулагин ; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный институт авиационного моторостроения имени П.И. Баранова». – 6 с.

4. Патент № 2368591 С1 Рос. Федерация, МПК С06В 23/00, G01N 33/22. Способ маркировки взрывчатого вещества : № 2008143738/02 : заявл. 07.11.2008 : опубл. 27.09.2009 / И. Ю. Маслов ; заявитель Закрытое Акционерное Общество «Спецхимпром». – 9 с.

5. Патент № 2625462 Российская Федерация, МПК С06В 23/00. Способ маркировки пороха углеродными нанотрубками : № 2015122987 : заявл. 15.06.2015 : опубл. 14.07.2017 / Т. А. Ермакова, Ю. А. Дружинин, Т. Ю. Юдина, И. Б. Афанасев, В. А. Васильев, И. В. Латышев, И. В. Запорожкова ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный университет».

6. Use of Carbon Nanotubes in Powder Labelling / T. A. Ermakova [et al.] // XXII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, October 7–12, 2024, Federal Territory “Sirius”, Russia. Book of Abstracts in 7 Vols. Vol. 6. – М. : Buki Vedi Publ., 2024. – С. 111.

### REFERENCES

1. Ermakova T.A., Kakorina O.A., Nazarenko A.K., Vasiliev V.A. Issledovanie processa adsorbicii produktov vystrela na poverhnosti uglerodnoj nanotrubki [Investigation of the Adsorption Process of Shot Products on the Surface of a Carbon Nanotube]. XXI Mendeleevskij syezd po obshhej i prikladnoj himii. V 6 t. T. 2a: tez. dokl. [21<sup>st</sup> Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. In 6 Vols. Vol. 2a: Abstracts]. Saint Petersburg, 2019, p. 211.

2. Latyshov I.V., Vasiliev V.A., Zaporotskova I.V., Ermakova T.A., Afanasyev I.B., Druzhinin Y.A.

Vozможnosti ispol'zovanija uglerodnogo nanotrubnogo materiala pri proizvodstve kriminalisticheskikh ekspertnyh issledovanij sledov vystrela [Possibilities of Using Carbon Nanotube Material in the Production of Forensic Expert Studies of Gunshot Traces]. *Sudebnaja ekspertiza: rossijskij i mezhdunarodnyj opyt: materialy IV Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* [Forensic Examination: Russian and International Experience: Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Scientific and Practical Conference]. Volgograd, 2018, pp. 104-106.

3. Serikov R.I., Karasevich Yu.K., Kulagin Yu.A. *Patent № 2283823 C1 Ros. Federacija, MPK C06B 23/00, G01J 3/30, G01N 33/22. Markirujushhaja dobavka vo vzryvchatoe veshhestvo, sposob ee prigotovlenija, sposob opredelenija proishozhdenija vzryvchatogo veshhestva i ustrojstvo dlja ego osushhestvlenija: № 2005101380/02: zajavl. 24.01.2005: opubl. 20.09.2006* [Patent No. 2283823 C1 Russian Federation, MPC C06B 23/00, G01J 3/30, G01N 33/22. Marking Additive in Explosive Substance, Method of Its Preparation, Method of Determination of Explosive Substance Origin and Device for its Implementation: No. 2005101380/02: Applied. 24.01.2005: Published 20.09.2006]. Zayavitel Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatje «Central'nyj institut aviacionnogo motorostroenija imeni P.I. Baranova». 6 p.

4. Maslov I.Yu. *Patent № 2368591 C1 Rossijskaja Federacija, MPK C06B 23/00, G01N 33/22. Sposob markirovki vzryvchatogo veshhestva : № 2008143738/02: zajavl. 07.11.2008: opubl. 27.09.2009* [Patent No. 2368591 C1 Russian Federation, MPC C06B 23/00, G01N 33/22. Method of Labelling an Explosive: No. 2008143738/02: Applied 07.11.2008: Published 27.09.2009]. Zayavitel Zakrytoe Akcionernoe Obshhestvo «Spechimprom». 9 p.

5. *Patent № 2625462 Rossijskaja Federacija, MPK C06B 23/00. Sposob markirovki poroha uglerodnymi nanotrubkami: № 2015122987: zajavl. 15.06.2015: opubl. 14.07.2017* [Patent No. 2625462 Russian Federation, MPC C06B 23/00. Method of Marking Gunpowder with Carbon Nanotubes: No. 2015122987: Applied 15.06.2015: Published 14.07.2017]. Zayavitel Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovanija «Volgogradskij gosudarstvennyj universitet».

6. Ermakova T.A., Vasiliev V.A., Kakorina O.A., Zaporotskova I.V., Bokovikov D.O. Use of Carbon Nanotubes in Powder Labelling. *22<sup>nd</sup> Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, October 7–12, 2024, Federal Territory “Sirius”, Russia. Book of Abstracts in 7 Vols. Vol. 6.* Moscow, Buki Vedi Publ., 2024, p. 111.

## STUDY OF INTERACTION OF CARBON NANOTUBES WITH GUNPOWDER SHOT PRODUCTS

**Tatyana A. Ermakova**

Candidate of Sciences (Chemistry), Associate Professor,  
Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,  
Volgograd State University  
taermakova@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Vasily A. Vasiliev**

Candidate of Sciences (Chemistry), Associate Professor,  
Department of Traceology and Ballistics of the Educational  
and Scientific Complex of Forensic Science Activities,  
Volgograd Academy of the Ministry of Internal Affairs of Russia  
v-vasiliev@inbox.ru  
Istoricheskaya St, 130, 400089 Volgograd, Russian Federation

**Olesya A. Kakorina**

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,  
Head of the Department of Information Security,  
Volgograd State University  
kakorina@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation



**Vladimir V. Akatiev**

Senior Lecturer, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,  
Volgograd State University  
akatiev@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Abstract.** The paper presents a study on the use of carbon nanotubes as marking additives of gunpowder for firearms shells. The presence of carbon nanotubes in the combustion products of gunpowder was established by electron microscopy methods. Theoretical calculations of the interaction of various clusters of carbon nanotubes with metals of gunshot products confirmed the presence of sorption interaction on the outer surface of carbon nanotubes of such metals as aluminium, tin, antimony, copper, iron, magnesium, and lead. For the cases of attachment of metal atoms to CNT clusters (6,0) and (10,0): for aluminium, antimony, lead, tin, magnesium, copper and iron atoms, the internal filling of CNT clusters is not energetically advantageous. The theoretical studies show in almost all cases of metal intercalation to the studied CNTs the presence of both chemical and physical adsorption. Most often chemisorption is realised, which can be explained by the individual properties of the nanotubes used. Based on the surface profiles of potential energies for all variants of possible adsorption, a potential barrier between chemisorption and physical adsorption appears. Thus, the obtained results of the theoretical study of sorption interaction of carbon nanotubes with smokeless gunpowder shot products confirmed the experimental material obtained earlier.

**Key words:** sorption, gunpowder, shot products, carbon nanotubes, labelling.