
НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АВТОНОМНЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА.
I. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ
ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА**

© 2024 г. О. А. Княжева^{a,*}, А. В. Лавренов^a, О. В. Потапенко^a, О. А. Кохановская^a,
О. Н. Бакланова^a, М. В. Тренихин^a, В. Л. Юрпалов^a, А. Б. Арбузов^a,
О. В. Горбунова^a, И. В. Муромцев^a, Ю. Г. Малиновский^a

^aЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
Нефтезаводская, 5, Омск, 644040 Россия
*e-mail: knyazheva@ihcp.ru

Поступила в редакцию 06.06.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 04.12.2024 г.

Изучено влияние термической обработки в атмосфере диоксида углерода (900°C) и низкотемпературной графитизации (1500°C) на превращения в первичных частицах технического углерода N375. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что при взаимодействии диоксида с углеродом в наружном слое первичных частиц происходит увеличение протяженности графеновых слоев от 0.96 до 1.28 нм. В то время как углерод внутренней первичной частицы преимущественно выгорает, что приводит к формированию микропор и росту удельной поверхности углеродного материала в 10 раз. Дальнейшая низкотемпературная графитизация окисленного технического углерода приводит к формированию в его структуре полиэдрических частиц, состоящих из протяженных графитоподобных нанокристаллитов с межслоевым расстоянием d_{002} 0.37–0.38 нм. Удельная поверхность полученных образцов достигает 216 м²/г, что в 2.5 больше, чем у исходного N375.

Ключевые слова: Технический углерод, первичная частица, окисление, низкотемпературная графитизация, межслоевое расстояние, графитоподобные нанопакеты

DOI: 10.31857/S0044185624060045, EDN: MQBXEC

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день графит служит основным анодным материалом, поскольку обладает высокой электропроводностью и слабо взаимодействует с катионами лития, что обеспечивает высокую емкость и быструю диффузию ионов в литий-ионных аккумуляторах. Однако теоретический предел гравиметрической зарядовой емкости графита накладывает ограничения на возможность создания на его основе более энергоемких устройств [1]. В связи с этим синтез новых графитоподобных материалов,

способных обеспечить повышение емкости традиционных электрохимических устройств, прежде всего металл-ионных аккумуляторов, является одной из приоритетных задач современной техники.

Одним их представителей углеродных материалов с графитоподобной структурой является технический углерод (ТУ). ТУ – это крупнотоннажный материал, используемый во многих промышленно важных областях: в производстве шин, резинотехнических изделий, пигментов, химических источников тока и др. [2]. При этом в работе [3] показано, что ТУ не может

быть использован в качестве анодного материала в металл-ионных аккумуляторах, вследствие низкой кулоновской эффективности и обратной удельной емкости.

Одним из ключевых факторов, оказывающих влияние на электрохимические характеристики ТУ, может быть строение первичной частицы. В зависимости от способа получения ТУ размеры первичной частицы варьируются в диапазоне от 20 до 250 нм. Известно [4–6], что первичная частица ТУ имеет глобулярную форму, включающую в себя ядро и оболочку. Основными структурными единицами в оболочке первичной частицы являются графитоподобные нанопакеты (домены), характеризующиеся протяженностью (L_a), толщиной (L_c), межслоевым расстоянием d_{002} , а также кривизной (извилистостью) графеновых слоев. В работах [5–7] показано, что внешняя оболочка частицы ТУ состоит из концентрически расположенных графитоподобных нанопакетов с L_a 1–3 нм и L_c 1–2 нм. Графитоподобные нанопакеты включают в себя от 3 до 5 разориентированных графеновых слоев с межслоевым расстоянием d_{002} 0.36–0.40 нм. От периферии внешней оболочки к ядру частицы плотность упаковки графитоподобных нанопакетов снижается, в то время как разупорядоченность графеновых слоев в нанопакетах возрастает. Ядро первичной частицы состоит из аморфного углерода, представленного в виде хаотично расположенных отдельных углеродных слоев с размерами менее 1 нм и с большим радиусом кривизны. Соотношение аморфного углерода к графитоподобным нанопакетам, а также параметры L_a , L_c и d_{002} могут в значительной степени оказывать влияние на физико-химические свойства ТУ [5].

На сегодняшний день разработано большое число способов регулирования доли аморфного углерода, упорядоченности структуры графитоподобных нанопакетов в первичной частице ТУ [8–20]. Одним из таких способов является газофазное окисление [8, 13, 14, 18–21]. В работах [8, 18] изучен процесс окисления ТУ марок Regal 250, Monarch 1300 и Printex 95 в кислородсодержащей газовой смеси при относительно низких температурах (400°–600°С). Авторами для изучения процесса окисления ТУ был использован метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в сочетании с методами рентгенофазового анализа (РФА), рамановской спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Установлено, что в диапазоне температур 400°–600°С реакционная способность атомов углерода

в графеновых слоях увеличивается в следующей последовательности: базальные атомы углерода графеновых слоев в оболочке частицы < краевые атомы углерода графеновых слоев в оболочке частицы < углеродные слои в ядре частицы. Авторы отмечают, что в низкотемпературной области окисление краевых атомов углерода протекает с удалением межузельного атома углерода и поперечных ковалентных связей между графеновыми слоями. Это приводит с одной стороны к образованию множества микропор, являющихся дополнительными транспортными каналами для молекул кислорода и диоксида углерода, что увеличивает скорость окисления. С другой стороны окисление краевых атомов углерода способствует формированию реакционноспособных радикалов, взаимодействие между собой которых приводит к увеличению протяженности графеновых слоев внешней оболочки частицы. В результате окисления ТУ в диапазоне температур 400°–600°С молекулы кислорода диффундируют в объем частицы за счет взаимодействия с краевыми атомами углерода и окисляют углеродные слои (аморфный углерод). При этом внешняя оболочка первичной частицы преимущественно сохраняет форму, в то время как в ядре частицы образуются пустоты, за счет выгорания аморфного углерода.

Процесс окисления ТУ Printex 95 в высокотемпературной области (~800°С) в кислородсодержащей газовой смеси протекает преимущественно на поверхности первичных частиц [18]. В этом случае молекулы окислителя взаимодействуют как с краевыми атомами углерода и углеродных слоев, так и с базальными атомами углерода графеновых слоев внешней оболочки частицы [18]. Скорость окисления резко возрастает за счет преобразования базальных плоскостей в краевые участки графеновых слоев, формируя множество микропор. Окисление ТУ в высокотемпературной области приводит одновременно к уменьшению диаметра частицы и образованию пустот в ядре частицы. Удельная поверхность в результате окисления ТУ возрастает от 240 до 939 м²/г за счет увеличения доли микропор. Таким образом, в зависимости от выбранных температурных режимов окисления ТУ в кислородсодержащей газовой смеси можно регулировать избирательность окисления аморфного углерода в ядре или графеновых слоев графитоподобных нанопакетов во внешней оболочке частицы.

Для проведения окисления ТУ в высокотемпературной области (900°–1000°С) в качестве

окислителя используют также диоксид углерода [7, 14, 19–21]. В работе [21] было проведено окисление ТУ марки N330 диоксидом углерода в высокотемпературной области. По данным РФА была оценена относительная доля кристаллического и аморфного компонента в окисленных углеродных образцах. Авторами для точного расчета рентгеноструктурных параметров, в частности d_{002} и L_c , была использована операция деконволюции дифрактограммы для разделения пика (002) на две отдельные области аморфного углерода (less-developed crystalline carbon) и углерода с наибольшей степенью кристалличности (more-developed crystalline carbon). Показано, что на ранней стадии окисления ТУ (при потере массы углерода 15%) молекулы диоксида углерода взаимодействуют преимущественно с аморфным углеродом, что приводит к развитию пористой структуры за счет окисления (выгорания) углерода и формирования микропор. При продолжительном окислении (при потере массы углерода от 30–80%) молекулы окислителя взаимодействуют с углеродом с наибольшей степенью кристалличности. Это приводит к снижению протяженности L_a графеновых слоев в нанопакетах с 4.8 до 4.1 нм. В работах [14, 20] при использовании окисления ТУ диоксидом углерода в высокотемпературной области был получен анодный материал для натрий-ионных аккумуляторов с высокой обратимой емкостью 505 мАч/г при 50 мА/г.

Целью настоящего исследования является установление закономерностей влияния окисления диоксидом углерода и низкотемпературной графитизации на структурные преобразования в первичных частицах технического углерода с использованием комплекса физико-химических методов ПЭМ, РФА, рамановской спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Выбор проведения низкотемпературной графитизации при 1500°C углеродных образцов обусловлен рассмотрением возможности повышения упорядоченности графеновых слоев в нанопакетах при сохранении межслоевого расстояния d_{002} на уровне исходного ТУ (~0.36–0.40 нм).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования был выбран ТУ N375.

Окисление ТУ было проведено в горизонтальной трубчатой печи при температуре 900°C в атмосфере диоксида углерода, подаваемого

с расходом 311 мл/мин в течение 280 и 560 мин. Была рассчитана потеря массы углерода η , %, по формуле:

$$\eta = \frac{m_n - m_k}{m_n} \cdot 100,$$

где m_n — масса образца до начала обработки, г, m_k — масса образца после обработки, г. Приготовлены углеродные образцы с потерей массы углерода 20 и 40 % мас.

Низкотемпературная графитизация углеродных образцов была проведена в атмосфере аргона при температуре 1500°C с выдержкой 1 ч. В табл. 1 представлены обозначения углеродных образцов в зависимости от параметров термической обработки.

Таблица 1. Обозначения углеродных образцов в зависимости от параметров термической обработки.

Образцы	Стадии термических обработок	
	Окисление CO ₂	Низкотемпературная графитизация
N375–0	–	–
N375–20	+	–
N375–40	+	–
N375–0–1500	–	+
N375–20–1500	+	+
N375–40–1500	+	+

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance, фирмы “Bruker” в Cu- k_α излучении. Длина волны 0.154 нм. Используются следующие режимы измерения: шаг сканирования – 0.02°, время накопления сигнала 1 сек/точке, напряжение и ток накала 40 кВ и 40 мА. Расчеты межплоскостных расстояний и размеров кристаллитов вдоль плоскости (002) проводились соответственно по формулам:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta_{002}}, L_c = \frac{k \cdot \lambda}{B_{002} \cdot \cos \theta_{002}},$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения $\text{Cu-}k_{\alpha}$ 0,154 нм, θ_{002} — положение рефлекса (002), °, k — численный коэффициент 0.89 для пика (002), определяемый размером частицы, B_{002} — полная ширина на половине высоты пика (002), рад.

Спектры рамановской спектроскопии были записаны на дисперсионном спектрометре DXR Smart Raman фирмы “Thermo Fisher Scientific”, снабженном приставкой для регистрации обратно рассеянного света, в диапазоне 52–3417 см^{-1} . Длина волны возбуждающего лазерного излучения 780 нм. Мощность лазера была 3 мВт. Время выдержки 60 с., число накопления спектров — 15. Обработку полученных спектров выполняли в программном пакете Omnic 7.3 согласно методике [21]. Согласно применяемой методике [22] выделяют 5 линий, составляющих спектры КРС углеродных материалов. В спектральной области 1560–1590 см^{-1} всегда проявляется G -линия, относящаяся к внутри плоскостным асимметричным валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ симметрии E_{2g} . Данная полоса всегда проявляется в спектрах КРС графитов, имеющих кристаллическую структуру, и многих других углеродных материалов. В спектральной области 1290–1350 см^{-1} регистрируется $D1$ -линия, соответствующая внутри плоскостным симметричным валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ симметрии A_{1g} , происхождение которой связывают с конечными размерами кристаллитов в графитах и различными дефектами графеновых слоев в углеродных материалах. В спектральной области 1595–1625 см^{-1} наблюдается $D2$ -линия, появление которой, как правило, связано с валентными колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$ графеновых слоев на поверхности графитовых кристаллов. В спектральной области 1100 – 1210 см^{-1} появляется $D4$ — линия, характерная для валентных колебаний связей $\text{C}-\text{C}$ в полиено-подобных структурах. $D3$ — линия, регистрируемая в спектральной области 1450 – 1550 см^{-1} , приписывается аморфной составляющей сильно разупорядоченных углеродных материалов [23].

Исследование размера первичных частиц и структуры ТУ проводили методом ПЭМ с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEM 2100 “JEOL” (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм. Анализ и компьютерную обработку электронно-микроскопических (ЭМ) изображений,

выполняли с использованием программы Digital Micrograph “Gatan”, а также методики Fast Fourier Transform (FFT) [24].

Характеристики пористой структуры исследуемых образцов были получены из анализа изотерм адсорбции-десорбции азота, измеренных при -195.97°C (77.4 K), на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020, “Micrometrics”. Измерения изотермы адсорбции-десорбции азота проводили в области равновесных относительных давлений паров азота P/P_0 от 10^{-3} до 0.996. Расчет площади удельной поверхности по методу BET выполняли в интервале P/P_0 от 0.01 до 0.15. Значения адсорбционного объема пор определяли по адсорбции N_2 при P/P_0 0.990, принимая, что плотность адсорбата равна плотности жидкого азота. Методом BJH [25] определяли кривые распределения пор по размерам (КРПР) и рассчитывали из них средний размер пор (диаметр). Объем микропор определяли по сравнительному t -методу [26].

ЭПР-измерения выполнены при температуре 25°C на спектрометре Bruker EMX plus “Bruker”, работающем в X-диапазоне (9.6–9.7 ГГц), с резонатором ER 4105 DR при мощности микроволнового излучения 0.2 мВт, с частотой модуляции 100 кГц и амплитудами модуляции 4.0 Гс. Полученные ЭПР-спектры обрабатывали с применением программы Win EPR Processing, моделирование проводили в программе Win EPR Sim Fonia (ver. 1.2). Для количественного анализа использованы эталоны на основе ультрадисперсного алмаза (УДА) с числом спинов $1.44 \pm 0.1 \times 10^{16}$. При определении g -факторов применяли маркер Bruker ER 4119HS-2100 (“Bruker”, Германия) с паспортным значением g 1.9800 ± 0.0006 . Для записи ЭПР-спектров использовали навески массой 5 – 6 мг в кварцевых ампулах с внешним диаметром 5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование структурных превращений первичных частицах технического углерода в результате окисления диоксидом углерода при 900°C

На рис. 1 и в табл. 2 представлены рентгеноструктурные характеристики (L_c , L_a , d_{002}) и дифрактограммы углеродных образцов.

Как видно на рис. 1 дифрактограммы углеродных образцов характеризуются

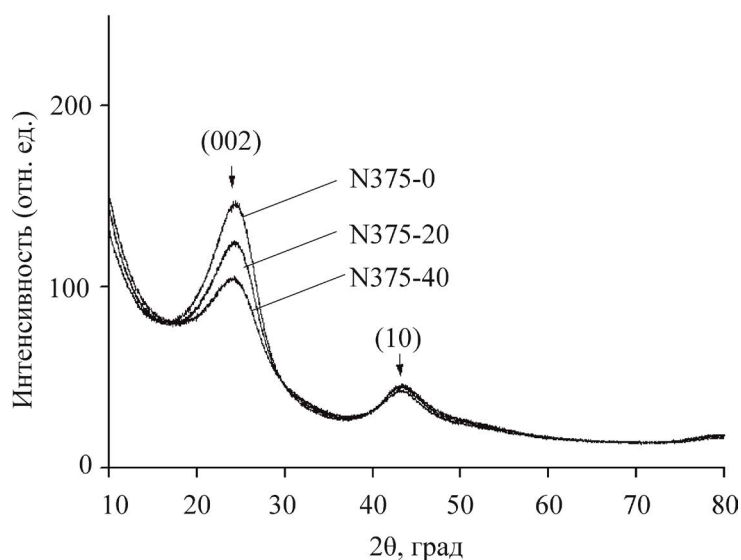


Рис. 1. Дифрактограммы углеродных образцов: N375-0, N375-20, N375-40.

присутствием пиков в области углов $2\Theta^\circ = 23 - 25$ и $2\Theta^\circ = 40 - 55$ серий рефлексов (002) и (10), где последний представляет собой семейство пиков {10 ℓ } 100, 101, 102. Расшифровка дифрактограмм показывает, что углеродные образцы представляют собой однофазные объекты, состоящие из гексагональной модификации графита. На дифрактограммах образцов N375-0, N375-20, N375-40 присутствуют пики (002) и (10) разной интенсивности, имеющие характерную ассиметричную форму (рис. 1). Это может быть связано как с малыми размерами графитоподобных нанопакетов (табл. 2), так и с наличием аморфного углерода [27].

Как показано в табл. 2 рентгеноструктурные характеристики L_c и L_a графитоподобных нанопакетов в первичных частицах образцов N375-20, N375-40 остаются на уровне образца N375-0. В результате окисления ТУ межслоевое расстояние d_{002} в графитоподобных нанопакетах снижается с 0.372 до 0.369 нм (табл. 2). Это может указывать

на уменьшение доли рентгеноаморфного углерода.

На рис. 2 и в табл. 3 представлены рамановские спектры и спектральные параметры, полученные математическим разложением рамановских спектров, записанных для образцов N375-0, N375-20, N375-40.

Как видно из рис. 2 в спектре образца N375-0 максимум полосы G расположен при 1535 см^{-1} . Сравнительный анализ рамановских спектров образца N375-0 с окисленными образцами

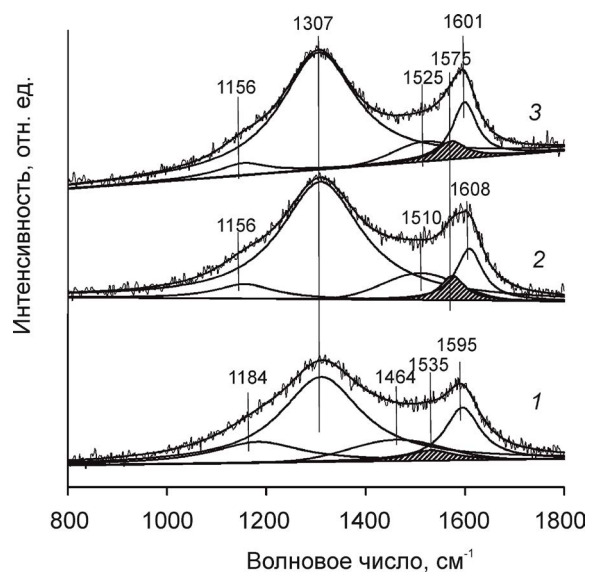


Рис. 2. Рамановские спектры образцов N375-0 (спектр 1), N375-20 (спектр 2), N375-40 (спектр 3).

Таблица 2. Рентгеноструктурные характеристики (L_c , L_a , d_{002}) углеродных образцов

Образцы	d_{002} , нм	L_c (002), нм	L_a (10), нм
N375-0	0.372	1.3	3.4
N375-20	0.370	1.3	3.4
N375-40	0.369	1.3	3.4

Таблица 3. Спектральные параметры, полученные математическим разложением рамановских спектров, записанных для углеродных образцов

Образцы	I_{D1}/I_G	I_{D3}/I_G
N375-0	14.1	2.7
N375-20	15.8	2.2
N375-40	17.1	1.6

N375-20, N375-40 показывает, что максимумы полос *G* в спектрах образцов N375-20, N375-40 смещаются в более высокочастотную область ~1575 см⁻¹ (рис. 2), значения которых близки для полосы *G* графита. Смещение максимумов полос *G* в высокочастотную область ~1575 см⁻¹ указывает на формирование более упорядоченного углерода.

В то же время соотношение площадей *D3* и *G* (I_{D3}/I_G), в окисленных образцах, существенно снижается с 2.7 (N375-0) до 1.6 (N375-40), что согласуется с данными [22].

Таким образом, по данным РФА и рамановской спектроскопии показано, что в результате окисления ТУ одновременно возрастает разупорядоченность графитоподобных нанопакетов и снижается доля аморфного углерода. Можно предположить, что в результате окисления происходит взаимодействие молекул диоксида углерода как с графеновыми слоями в нанопакетах в оболочке первичной частицы, так и с углеродными слоями в ядре первичной частицы.

На рис. 3 и в табл. 4 представлены экспериментальные изотермы адсорбции-десорбции, кривые распределения пор по размерам и основные характеристики пористой структуры для образцов N375-0, N375-20, N375-40.

Из рис. 3 видно, что формы изотерм адсорбции-десорбции азота для образцов N375-0, N375-20 и N375-40 подобны и адсорбционные ветви относятся к IV типу по классификации IUPAC. Наличие петли гистерезиса *H3* на изотермах в области высоких относительных давлений $P/P_0 > 0.85$ свидетельствует о присутствии преимущественно мезо- и макропор. Сравнение между собой полученных изотерм адсорбции-десорбции азота показывает, что основное отличие наблюдается лишь в увеличении количества адсорбированного азота при относительно низких давлениях $P/P_0 < 0.01$ у образцов N375-20 и N375-40. Это указывает, что окисление ТУ

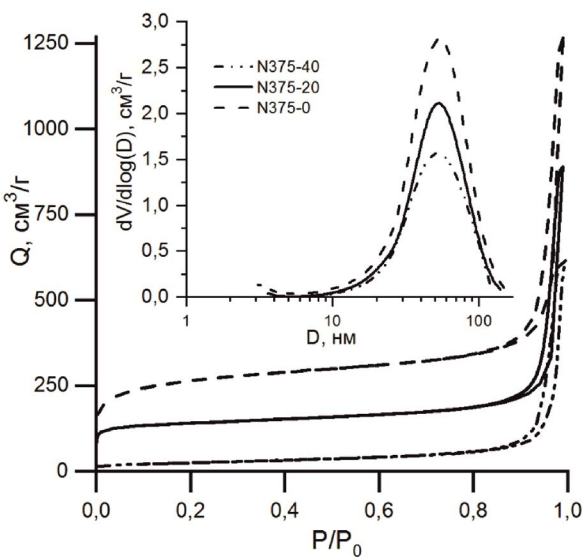


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на исследуемых углеродных образцах: N375-0, N375-20, N375-40. Вставка – КРПР ВЖН.

Таблица 4. Характеристики пористой структуры образцов N375-0, N375-20 и N375-40

Образцы	Удельная поверхность, м²/г	Суммарный объем пор, см³/г	Объем микропор, см³/г
N375-0	85	0.89	0.000
N375-20	529	1.37	0.156
N375-40	948	1.94	0.265

диоксидом углерода при температуре 900°С приводит к развитию пористой структуры за счет формирования объема микропор до 0.265 см³/г (табл. 4). Таким образом, полученные результаты низкотемпературной адсорбции азота не противоречат данным РФА и рамановской спектроскопии. Показано, что окисление ТУ диоксидом углерода в высокотемпературной области протекает в объеме первичной частицы при взаимодействии молекул окислителя как с графеновыми слоями в нанопакетах, так и с аморфным углеродом в ядре частице. Образование микропор, вероятно, связано, как показано в [8], с взаимодействием молекул диоксида углерода с базальными и краевыми атомами углерода, в результате удаления межузельного атома углерода.

Для исследования структурных преобразований в результате окисления ТУ диоксидом углерода был использован метод ПЭМ. На рис. 4, 5 представлены электронно-микроскопические изображения и фрагменты структуры графеновых слоев, в виде скелетонизированного изображения образцов N375-0, N375-20 и N375-40.

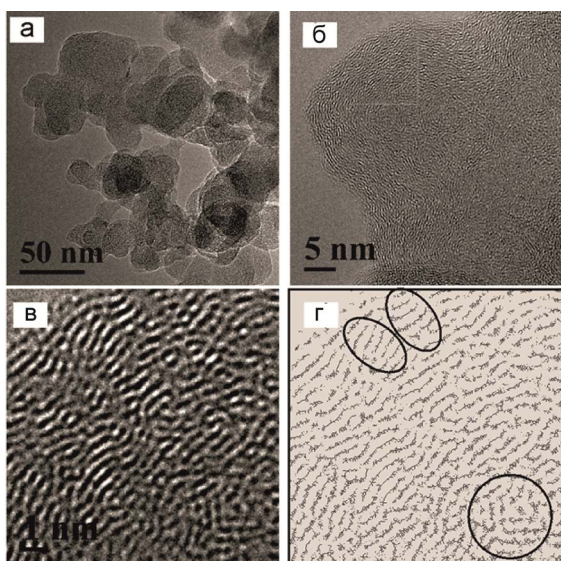


Рис. 4. а-г. Электронно-микроскопические изображения (а-с) и фрагмент структуры графеновых слоев, представленных в виде скелетонизированного изображения (д) образца N375-0.

Из анализа результатов, полученных методом ПЭМ, следует, что средний размер первичных частиц (глобул) в образце N375-0 (рис. 4) составляет 26 нм [27]. Оболочка первичных частиц представляет собой графеновые слои протяженностью 0.3–2.0 нм объединенные в графитоподобные нанопакеты. В оболочке нанопакеты располагаются концентрически, но при этом они радиально разориентированы на небольшие углы (овалы на рис. 4г). В центральной части (в ядре) первичных частиц наблюдаются беспорядочно ориентированные короткие и извилистые углеродные слои (круг на рис. 4 г). Четкой границы между ядром и оболочкой не наблюдается. Преобразование ПЭМ изображения в, так называемое, скелетонизированное изображение представлено на рис. 4г. Такое изображение позволяет подчеркнуть отдельные детали и особенности структуры графеновых слоев. Иными словами первичные частицы в образце N375-0 имеют классическую турбостратную структуру, в целом характерную для ТУ, как ранее было показано РФА и рамановской спектроскопией.

Первичные частицы образца N375-20 (рис. 5 а-в) в основном аналогичны частицам образца N375-0 за исключением некоторых особенностей. Анализируя ПЭМ-изображения, можно видеть то, что происходит окисление углеродных слоев в центральной части глобул. В то время как окисление исходного ТУ при потере

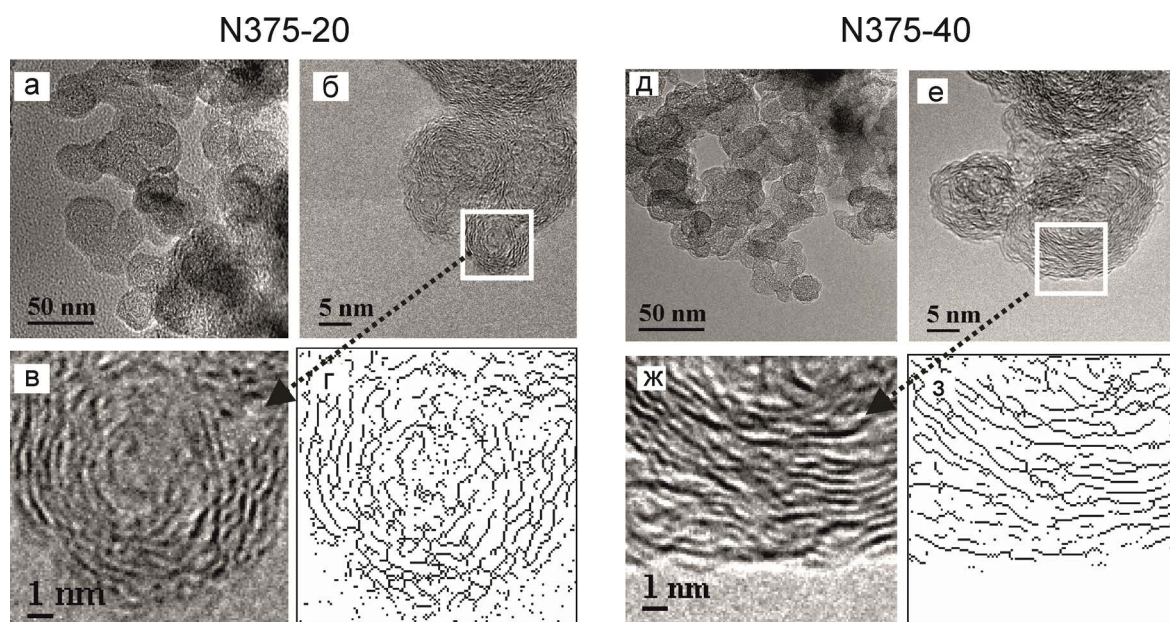


Рис. 5. а-з. Электронно-микроскопические изображения (а-в) и (д-ж), а также фрагменты структуры графеновых слоев, представленных в виде скелетонизированного изображения (г) и (з) N375-20 и N375-40 соответственно.

массы углерода 40% в образце N375-40 первичные частицы зачастую утрачивают глобулярную форму (рис. 5 д, з). В данном образце наблюдается возрастание протяженности графеновых слоев, а также наличие их большей взаимной параллельности в сравнении с образцом N375-0.

Для окисленных образцов наблюдается рост протяженности графеновых слоев. Средние значения протяженности составляют: N375-0 — 0.96 нм, N375-20 — 1.19 нм и N375-40 — 1.28 нм (рис. 6). Межслоевое расстояние d_{002} в графеновых нанопакетах образцов N375-0, N375-20 и N375-40 находится в диапазоне от 0.37 до 0.42 нм.

Таким образом, при сопоставлении данных ПЭМ с результатами РФА, рамановской спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота можно говорить, что окисление приводит к существенному изменению структуры углерода преимущественно в объеме частицы ТУ. Показано, что молекулы диоксида углерода взаимодействуют преимущественно с краевыми атомами углерода графеновых слоев оболочек и углеродными слоями центральной части глобул, что приводит к снижению потери массы углерода до 40% мас.

Кроме того, анализируя полученные результаты и литературные данные [8] можно предположить, что в процессе окисления ТУ происходит взаимодействие диоксида углерода с межузельными атомами углерода. Это, вероятно, приводит к образованию реакционноспособных радикалов, способных взаимодействовать между

собой, что приводит к увеличению протяженности графеновых слоев.

Для исследования парамагнитных свойств исходного ТУ и окисленных образцов был использован метод ЭПР. Ценность данного метода состоит в том, что он позволяет обнаружить неспаренные электроны даже при очень низкой концентрации в образцах, не разрушая и не видоизменяя их, и при этом характеризовать их энергетические состояния или локализацию [28]. На рис. 7 и в табл. 5 представлены ЭПР спектры и экспериментально определенные параметры ЭПР-спектров углеродных образцов.

Как показано на рис. 7 и в табл. 5 ЭПР-спектр образца N375-0 представляет собой слабовыраженный широкий сигнал ($g \sim 1.9900$, $\Delta H_{pp}(Lor) = 100$ Гс) с характерным для углеродного материала значением g -фактора $\sim 2.0 - 2.1$. Такой тип сигнала свидетельствует о наличии электронных парамагнитных дефектов в структуре разупорядоченного углерода [29, 30]. Помимо дефектов вклад в сигнал могут вносить иммобилизованные в углеродной матрице углеводородные радикалы — интермедиаты, формирующиеся в ходе синтеза и/или функционализации углеродного материала. Низкое значение g -фактора и значительная ширина линии, вероятно, связаны с наличием электроноакцепторных кислородсодержащих групп на поверхности материала [29, 30] либо в составе или окружении радикальных частиц.

Как видно из рис. 7 для окисленных образцов N375-20 и N375-40 ЭПР сигналы практически отсутствуют, либо крайне неинтенсивны, что указывает на удаление парамагнитных дефектов. Известно [31], что для технического углерода, обработанного при 1000°C в инертной среде, отсутствие ЭПР сигналов обусловлено разложением/рекомбинацией иммобилизованных радикалов и удалением парамагнитных дефектов в структуре углерода, сопряженным с началом процессов графитизации материала.

Таким образом, показано, что в результате окисления ТУ диоксидом углерода происходит удаление парамагнитных центров (дефекты и радикалы) в структуре углерода. Данные результаты не противоречат ранее выдвинутому предположению об образовании реакционноспособных радикалов за счет взаимодействия молекул диоксида углерода с дефектными атомами углерода. Такие радикалы могут выступать интермедиатами при формировании более протяженных графеновых слоев, в последних, в свою очередь, из-за отсутствия парамагнитных дефектов и проводящих электронов отсутствует какой-либо ЭПР-сигнал.

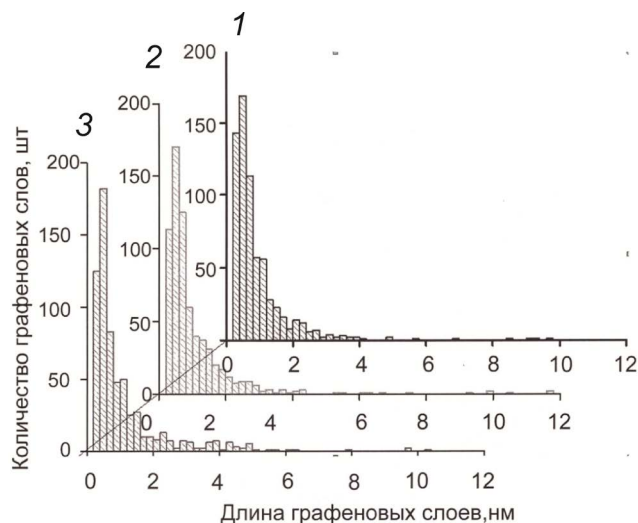


Рис. 6. Гистограммы протяженности графеновых слоев для образцов N375-0 (1), N375-20 (2) и N375-40 (3).

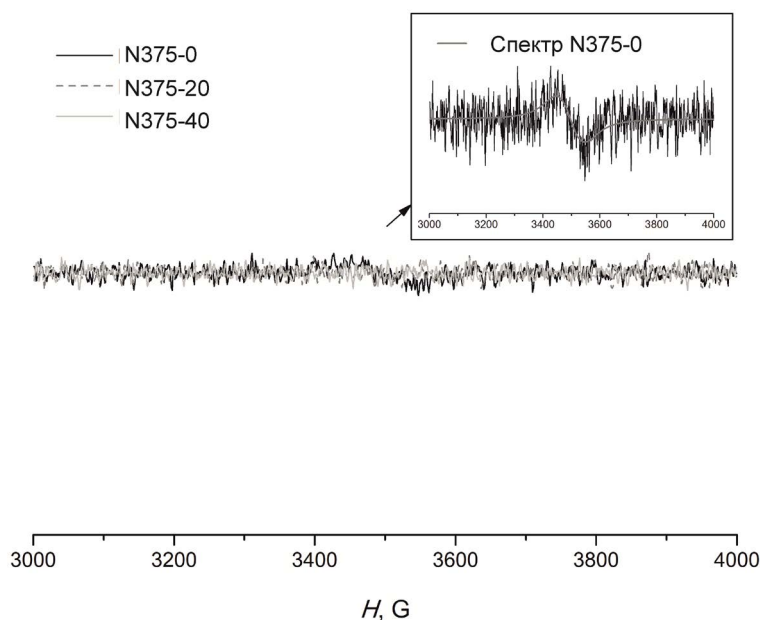


Рис. 7. ЭПР-спектры образцов N375-0, N375-20 и N375-40. Во врезке сопоставлены экспериментальный и расчетный ($g = 1.9900$, $\Delta H_{pp}(\text{Lor}) = 100$ G) спектр исходного N375-0.

Таблица 5. Экспериментально определенные параметры ЭПР-спектров углеродных образцов

Образцы	g -фактор	ΔH_{pp} , Гс	$S_{\text{пл}}, 10^{18}$ спин/Г	A/B
N375-0	~ 1.9911	107	1.8	1.09
N375-20	—	—	—	—
N375-40	—	—	—	—

Таблица 6. Рентгеноструктурные параметры углеродных образцов

Образцы	d_{002} , нм	L_c (002), нм	L_a (10), нм
N375-0-1500	0.359	1.7	4.9
N375-20-1500	0.360	1.6	4.9
N375-40-1500	0.360	1.6	4.8

2. Исследование структурных превращений в первичных частицах технического углерода в результате низкотемпературной графитизации при 1500°C

ТУ до и после окисления был подвержен низкотемпературной графитизации для исследования степени кристалличности графеновых слоев в нанопакетах внешней оболочки первичных частиц. На рис. 8 и в табл. 6 представлены дифрактограммы и рентгеноструктурные параметры d_{002} , L_c , L_a для углеродных образцов.

По данным РФА показано, что углеродные образцы N375-0-1500, N375-20-1500, N375-40-1500 представляют собой однофазные объекты, состоящие из гексагональной модификации графита (рис. 8). При сравнительном анализе дифрактограмм видно, что низкотемпературная графитизация углеродных образцов при 1500°C

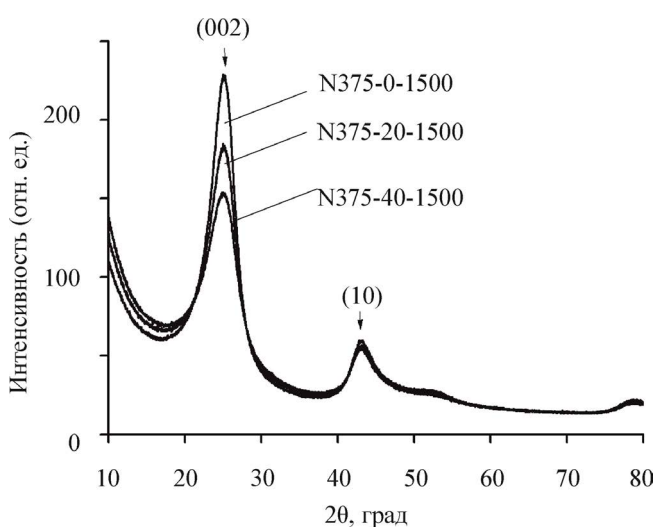


Рис. 8. Дифрактограммы углеродных образцов после низкотемпературной графитизации.

сопровождается увеличением интенсивности пика (002) в сравнении с исходным ТУ и углеродными образцами N375-20, N375-40 (рис. 1). Это указывает, что в процессе низкотемпературной графитизации наблюдается увеличение степени кристалличности углеродных образцов (рис. 8).

Как показано в табл. 6 низкотемпературная графитизация углеродных образцов N375-0, N375-20, N375-40 приводит к снижению межслоевого расстояния d_{002} с 0.372 – 0.370 до 0.360 – 0.359 нм и к увеличению L_c с 1.3 до 1.6 нм и L_a и с 3.4 до 4.9 нм.

На рис. 9 и в табл. 7 представлены рамановские спектры и спектральные параметры, полученные математическим разложением рамановских спектров, записанных для образцов N375-0-1500, N375-20-1500, N375-40-1500.

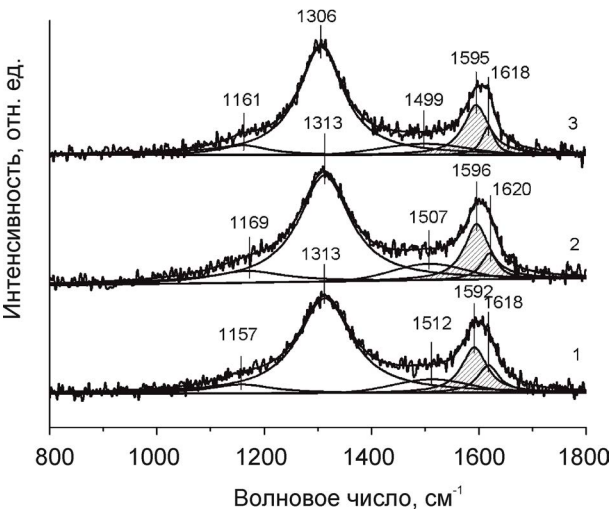


Рис. 9. Рамановские спектры образцов после низкотемпературной графитизации N375-0-1500 (1), N375-20-1500 (2), N375-40-1500 (3).

Таблица 7. Спектральные параметры, полученные математическим разложением рамановских спектров, записанных для углеродных образцов

Образцы	I_{D1}/I_G	I_{D3}/I_G
N375-0-1500	4.4	0.6
N375-20-1500	4.0	0.6
N375-40-1500	3.9	0.5

Как видно из рис. 9 в рамановских спектрах углеродных образцов N375-0-1500, N375-20-1500, N375-40-1500 после низкотемпературной графитизации максимум полосы G смещен в сторону высоких частот и составляет 1592 – 1595 см^{-1} .

По данным рамановской спектроскопии в процессе низкотемпературной графитизации исходного ТУ соотношение площадей I_{D1}/I_G и I_{D3}/I_G снижается с 14.1 (N375-0) до 4.4 (N375-0-1500) и с 2.7 (N375-0) до 0.6 (N375-0-1500) соответственно. Это указывает, что в процессе низкотемпературной графитизации ТУ возрастает упорядоченность графеновых слоев в нанопакетах, что согласуется с данными РФА.

При сопоставлении рис. 3 и рис. 10 видно, что низкотемпературная графитизация исходного ТУ N375 не оказывает влияние на пористую структуру. Характеристики удельной поверхности, суммарного объема пор остаются на уровне исходного ТУ N375 85–86 $\text{м}^2/\text{г}$ и 0.89–0.94 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно (табл. 8). В то время как резкий подъем изотерм характерный для окисленных образцов N375-20 и N375-40 (рис. 3) в области $P/P_0 < 0.01$ после стадии низкотемпературной графитизации образцов N375-20-1500 и N375-40-1500 исчезает (рис. 10). Это указывает на схлопывание/исчезновение микропор. Для всех графитизированных образцов на изотермах сохраняются петли гистерезиса в области

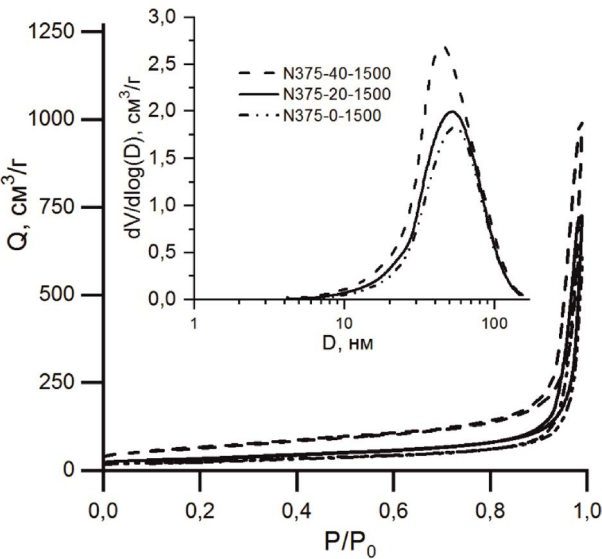


Рис. 10. Изотермы физической адсорбции-десорбции азота при 77 К на исследуемых углеродных образцах: N375-0-1500, N375-20-1500, N375-40-1500. Вставка – КРПР ВЖН.

Таблица 8. Характеристики пористой структуры образцов до и после термической обработки в среде диоксида углерода, и после высокотемпературной обработки

Образцы	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г
N375-0-1500	86	0.94	0.00
N375-20-1500	118	1.12	0.00
N375-40-1500	216	1.54	0.00

$P/P_0 > 0,85$. КРПР образцов до и после графитизации, представленные во вставках рис. 3 и рис. 10, совпадают. Поэтому, можно сделать вывод, что низкотемпературная графитизация углеродных образцов N375-20 и N375-40 приводит к исчезновению микропор.

На рис. 11, 12 представлены электронно-микроскопические изображения и фрагменты структуры графеновых слоев, представленных в виде скелетонизированного изображения образцов N375-0-1500, N375-20-1500 и N375-40-1500.

В результате низкотемпературной графитизации ТУ N375 происходит формирование более протяженных графеновых слоев (рис. 11) в сравнении с окисленными образцами. Центральная часть частиц образца N375-0-1500 состоит из беспорядочно переплетенных извилистых

углеродных слоев (рис. 11 г). В образцах N375-20-1500 и N375-40-1500 происходит существенное выгорание структурно неупорядоченного углерода в ядре первичных частиц, что приводит к формированию полых многослойных частиц, в виде полиэдра, состоящего из графитоподобных нанокристаллитов с трехмерно-упорядоченной структурой (рис. 12). В графитоподобных нанокристаллитах образцов N375-0-1500, N375-20-1500 и N375-40-1500 межслоевое расстояние d_{002} уменьшается до 0.37–0.38 нм.

ЭПР-спектры серии образцов N375-0-1500, N375-20-1500 и N375-40-1500 после низкотемпературной графитизации сопоставлены на рис. 13а. Можно отметить, что для образцов N375-0-1500, N375-20-1500 и N375-40-1500 наблюдается интенсивный асимметричный сигнал Дайсоновской формы. Спектры углеродных образцов схожи, однако ширина линии, g -фактор и концентрация парамагнитных центров (ПЦ) в серии несколько варьируются (табл. 9). Такие изменения обусловлены различиями в структуре углеродных материалов, а также окружения детектируемых парамагнитных центров (ПЦ). Хорошо выраженный ЭПР-сигнал обусловлен формированием “стабильных” дефектов, а также началом процесса графитизации материала. ЭПР-сигнал может свидетельствовать как о формировании укрупненных частиц графита и, как следствие, росте числа и степени делокализации проводящих электронов [32], так и о появлении новых парамагнитных центров. При этом более чем на порядок возрастает концентрация ПЦ по сравнению с исходным образцом ТУ N375-0 (табл. 5). В ряду прокаленных при 1500°C образцов концентрация ПЦ также повышается с увеличением потери массы углерода с 20 до 40% мас, что также можно объяснить ростом удельной поверхности. Асимметрия сигнала (A/B в табл. 9) для образцов N375-0-1500 и N375-20-1500, близка, и соответствует Дайсоновской линии, тогда как для N375-40-1500 характерно снижение этого параметра, возможно, связанное с преобладанием в спектре сигнала новых ПЦ – дефектов в структуре – что также сопровождается снижением среднего g -фактора.

Более детальный анализ спектров с использованием моделирования и построения расчетных спектров (рис. 13а) позволяет выделить ключевые различия в серии образцов с различной потерей массы углерода. На рис. 13б и в табл. 10 приведены компоненты составляющих ЭПР-спектры сигналов (обозначены как $C1$, $C2$ и $C0'$) и их характеристики.

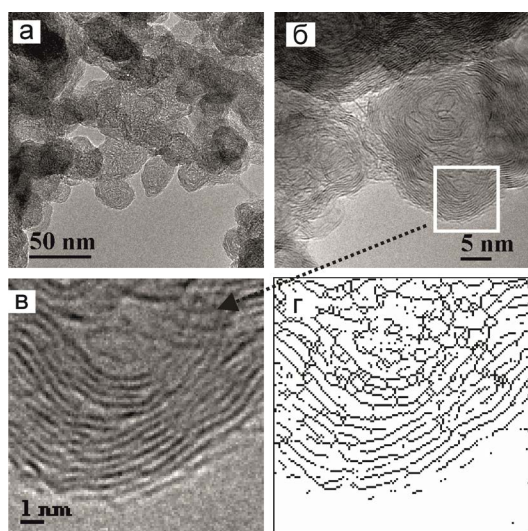


Рис. 11. а-г. Электронно-микроскопические изображения (а-в) и фрагмент структуры графеновых слоев, представленных в виде скелетонизированного изображения (г) образца N375-0-1500.

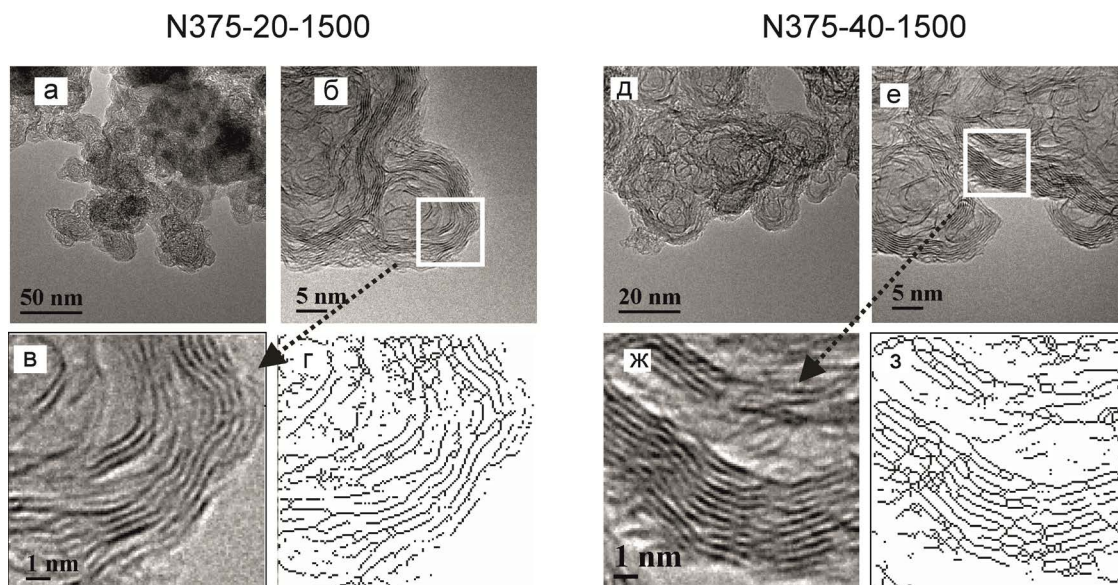


Рис. 12. Электронно-микроскопические изображения (а-в) и (д-ж), а также фрагменты структуры графеновых слоев, представленных в виде скелетонизированного изображения (г) и (з) образцов N375-20-1500 и N375-40-1500 соответственно.

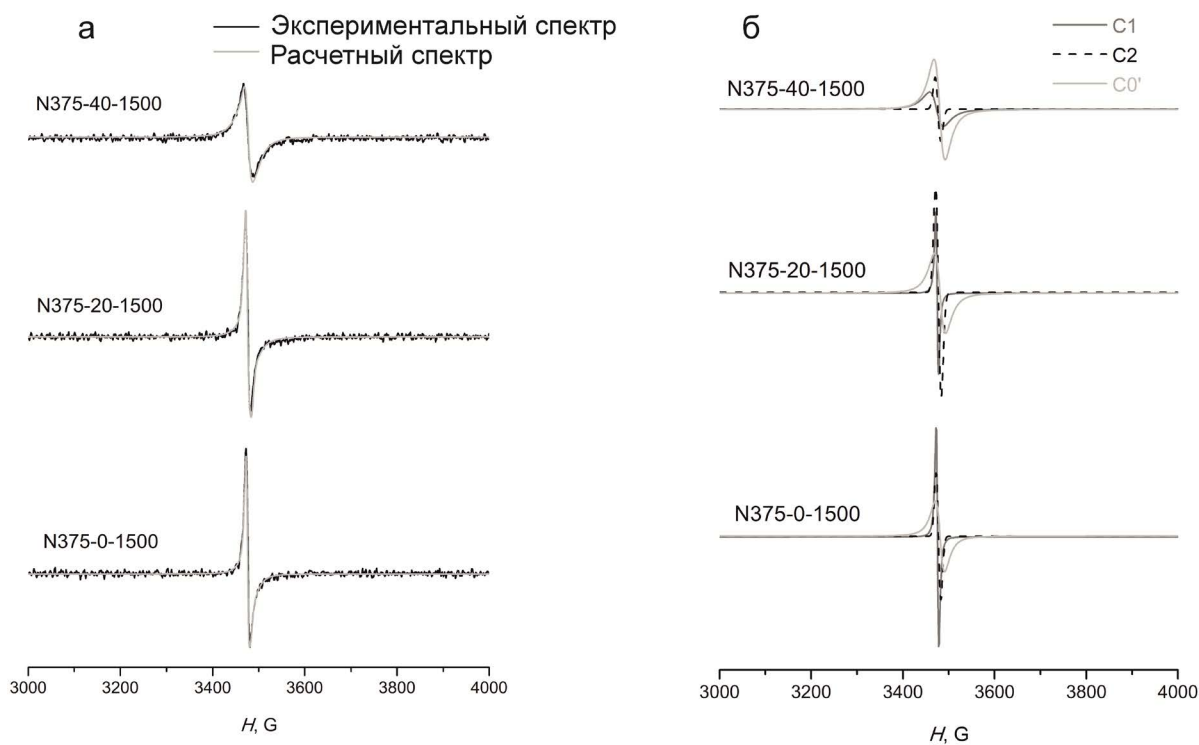


Рис. 13. Экспериментальные и расчетные ЭПР-спектры образцов, обработанных при 1500°C (а); составляющие компоненты расчетных спектров (б).

Таблица 9. Экспериментально определенные параметры ЭПР-спектров образцов, обработанных при 1500°C

Образцы	<i>g</i> -фактор	ΔH_{pp} , Гс	$S_{\text{пц}}$, 10 ¹⁸ спин/г	A/B
N375-0-1500	2.0012	8.8	16	1.69
N375-20-1500	2.0012	10.3	29	1.64
N375-40-1500	2.0007	~22	46	1.38

Таблица 10. Результаты моделирования ЭПР-спектров образцов N375-1500

Образцы	Сигнал	<i>g</i> -фактор	ΔH_{pp} , Гс	Тип линии	$S_{\text{пц}}$, 10 ¹⁸ спин/г
N375-0-1500	C1	2.0022	5.0	Лор	2.6
	C2	2.0010	10	Гаус	1.6
	C0'	1.9900	20	Лор	11.8
N375-20-1500	C1	2.0026	5.0	Лор	2.3
	C2	2.0010	12	Гаус	4.6
	C0'	1.9900	24	Лор	22.1
N375-40-1500	C1	2.0028	30	Лор	1.4
	C2	2.0010	12	Гаус	15.6
	C0'	1.9900	24	Лор	29

Сигнал C1 может быть отнесен к резонансу проводящих электронов, которые появляются вследствие формирования графитоподобных нанопакетов в составе ТУ. Компонент спектра C2 обычно относят к иммобилизованным в углеродной матрице макромолекулам-радикалам, которые в данном случае могут получаться за счет разрыва графеновых слоев “крекинга” ТУ с формированием стабилизированных радикалов. В свою очередь, параметры сигнала C0' характеризуются значением *g*-фактора, близким к исходному N375-0, однако ширина линии имеет более низкое значение, вероятно, в связи с меньшим количеством кислородсодержащих групп на поверхности, которые уширяют сигнал в исходном образце ТУ. Таким образом, компонент C0' может соответствовать локализованным и частично дelokализованным парамагнитным центрам (дефектам) в структуре ТУ. При низкотемпературной графитизации образца N375-40 процессы разрыва С–С-связей могут интенсифицироваться, приводя к образованию

большого числа парамагнитных дефектов (локализованных и краевых — в графеновых слоях).

Образцы N375-0-1500 и N375-20-1500 имеют схожий вид спектров и отличаются преимущественно общей концентрацией ПЦ. В то время как для образца N375-40-1500 в результате графитизации наблюдается образование менее упорядоченного по структуре материала, в котором, тем не менее, присутствуют более протяженные графеновые слои, что проявляется в увеличении ширины сигнала C1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние окисления ТУ N375 диоксидом углерода при температуре 900°C на структурные превращения в первичных частицах методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА рамановской спектроскопии, ПЭМ и ЭПР. По данным РФА и рамановской спектроскопии установлено, что в результате окисления первичных частиц ТУ возрастает разупорядоченность в графитоподобных нанопакетах и снижается доля аморфного углерода. Это указывает, что в результате окисления ТУ молекулы диоксида углерода вступают во взаимодействие как с графеновыми слоями в оболочке, так и с углеродными слоями в ядре первичных частиц. По данным низкотемпературной адсорбции азота окисление ТУ сопровождается образованием пор с размерами < 2 нм, что приводит к увеличению удельной поверхности от с 85 (исходный ТУ) до 948 м²/г. Методом ПЭМ показано, что в результате окисления ТУ первичные частицы сохраняют глобулярную форму. При этом происходит окисление углеродных слоев в центральной части глобул, что приводит к формированию полых структур. Методом ПЭМ обнаружено, что для окисленных образцов наблюдается рост протяженности графеновых слоев с 0.96 нм (исходный ТУ) до 1.28 нм. Межслоевое расстояние d_{002} в графеновых нанопакетах образцов N375-0, N375-20 и N375-40 находится в диапазоне от 0.37 до 0.42 нм. Методом ЭПР обнаружено, что окисление первичных частиц способствует исчезновению сигналов, характерных для электронных парамагнитных дефектов в ТУ.

В результате низкотемпературной графитизации ТУ N375 в ядре первичной частицы формируются беспорядочно переплетенные извилистые углеродные слои, в то время как в оболочке частицы происходит формирование протяженных графеновых слоев, обладающих сопряженными проводящими электронами. Показано, что низкотемпературная графитизация

окисленных образцов приводит к формированию полых многослойных частиц, имеющих вид полиэдра, состоящего из графитоподобных нанокристаллитов. Методом ЭПР установлено, что низкотемпературная графитизация образца N375-40 способствует к интенсификации разрыва С—С-связей с образованием большего числа электронных парамагнитных дефектов, локализованных преимущественно на краевых атомах углерода в графеновых слоях.

Оценка электрохимических свойств полученных углеродных материалов будет представлена в следующем сообщении.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” и Омского регионального ЦКП СО РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Д.Ю. Кропачеву за проведение низкотемпературной графитизации углеродных образцов в инертной среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А.В., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А. // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53. С. 117–140.
2. Donnet J.B., Bansal R.C., Wang M.J. // Carbon black: science and technology. New York: Marcel Dekker IN C. 1993. 461 p.
3. Nam K.-H., Chae K. H., Choi J.-H., Jeon K.-J., Park C.-M. // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 417. P. 129242.
4. Ban S., Malek K., Huang C., Liu. Z. // Carbon. 2011. V. 49. P. 3362–3370.
5. Pawlyta M., Rouzaud J.-N., Duber. S. // Carbon. 2015. V. 84. P. 479–490.
6. Khodabakhshi S., Fulvio P.F., Andreoli E. // Carbon. 2020. V. 162. P. 604–649.
7. Trenikhin M. V. // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. 2020. V. 28. P. 418–424.
8. Gaddam C.K., Vander Wal R.L., Chen X., Yezerets A., Kamasamudram K. // Carbon. 2016. V. 98. P. 545–556.
9. Gharpure A., Vander Wal R.L. // Carbon. 2023. V. 209. P. 118010.
10. Choi G.B., Kim Y.-A., Hong D., Choi Y. et al. // Carbon. 2023. V. 205. P. 444–453.
11. Meng Z., Yang D., Yan Y. // Therm Anal Calorim. 2014. V. 118. P. 551–559.
12. Fan C., Dong Y., Liu Y., Zhang L. et al. // Carbon. 2020. V. 160. P. 328–334.
13. Fan C., Liu Y., Zhu J., Wang L., Chen X. et al. // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 29779–29783.
14. Xiao W., Sun Q., Liu J., Xiao B. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V.12. P. 37116–37127.
15. Dwivedi C., Manjare S., Rajan S.K., Singh M. // Surfaces and Interfaces. 2023. V. 42. P. 103324.
16. Kang D.-S., Kim B.-J., Lee K.-J., Kim S.-H. et al. // Carbon Letters. 2013. V. 14. P. 55–57.
17. Seo S.W., Ahn W.J., Kang S.C., Im J.S. // Inorganic Chemistry Communications. 2023. V. 151. P. 110571.
18. Kelesidis G.A., Rossi N., Pratsinis S.E. // Carbon. 2022. V. 197. P. 334–340.
19. Lee S.-M., Roh J.-S. // Fullerenes. Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. P. 808–814.
20. Xiao W., Sun Q., Liu J., Xiao B. et al. // Nano Research. 2017. V. 10. P. 4378–4387.
21. Lee S.-M., Lee S.-H., Roh J.-S. // Crystals. 2021. V. 11. P. 153.
22. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. // Carbon. 2005. V. 43. P. 1731–1742.
23. Ferrari A.C. // Solid State Communications. 2007. V. 143. P. 47–57.
24. Zhu W., Miser D.E., Chan W.G., Hajaligol M.R. // Carbon. 2004. V. 42. P. 1841–1845.
25. Barrett E.P., Joiner L.G., Halenda P.H. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373–380.
26. Gregg S.J., Sing K.S. Adsorption. Surface and Porosity. London: Academic Press Inc. LT D. 1967.
27. Baklanova O.N., Knyazheva O.A., Lavrenov A.V., Drozdov V.A., Trenikhin M.V., Arbutov A.B., Kuznetsova Yu. V., Rempel A.A. // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. V. 279. P. 193–200.
28. Ciri L., Sienkiewicz A., Nafradi B., Mioni M. et al. // Phys. Status Solidi B. 2009. V. 246. P. 2558–2562.
29. Ottaviani M. F., Mazzeo R. // Microporous and Mesoporous Materials. 2011. V. 141. P. 61–68.
30. Kausteklis J., Cevc P., Arčon D., Nasi L. et al. // Physical Review B. 2011. V. 84. P. 125406.
31. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Raiskaya E.A., Arbutov A.B., Kokhanovskaya O.A., Knyazheva O.A., Yurpalov V.L., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Likhobolov V.A. // Catalysis Letters. 2024. V. 154. P. 5396–5415.
32. Ottaviani M. F., Mazzeo R. // Microporous and Mesoporous Materials. 2011. V. 141. P. 61–68.