

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.26;544.174.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ
МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. Л. М. Левченко^a, А. К. Сагидуллин^a, Н. И. Мацкевич^a, *

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.05.2024 г.

После доработки 06.08.2024 г.

Принята к публикации 15.08.2024 г.

Физико-химическими методами изучены окисленные углеродные материалы, полученные в процессе окисления мезопористого углеродного материала марки “Техносорб” 2–30%-ными растворами пероксида водорода. Методами ИК-спектроскопии, титриметрии и химического анализа показано, что при окислении углеродного материала на поверхности частиц образуются кислородсодержащие группы: sp^2 -COOH, sp^3 -C-OH, $sp^2>$ C-OH, $sp^2>$ C=O и др. На дифрактограммах окисленных углеродных материалов наблюдаются слабые широкие рефлексы, типичные для гидратированного оксида графита, с незначительным увеличением межплоскостного расстояния d_{002} . При окислении углеродного материала происходит также возрастание удельной поверхности и объема свободных пор без существенного разрушения наноблоков углеродного материала.

Ключевые слова: окисленные углеродные материалы, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, дифракционные исследования, электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, текстура, сорбенты

DOI: 10.31857/S0044457X24120172, EDN: IUUGDP

ВВЕДЕНИЕ

Химическая природа поверхностных групп оказывает большое влияние на адсорбционное взаимодействие активного компонента с углеродным носителем [1]. Хорошо известно, что на поверхности кристаллитов любых углеродных форм регулярное расположение углеродных связей нарушается с образованием “свободных” валентностей, которые очень реакционноспособны. Обычно большая часть этих свободных валентностей образует соединения с любыми присутствующими элементами. Наиболее важными и изученными поверхностными соединениями углерода являются соединения с кислородом и серой. Концевыми группами могут служить также и другие элементы, например хлор и водород [1].

Одним из эффективных методов модификации сорбентов на основе пористых углеродных материалов является обработка их поверхности окислителями (O_2 , HNO_3 , H_2O_2), что придает окисленным

углеродным материалам ионообменные свойства [1, 2].

Создание новых сорбентов по заданному компоненту невозможно без знания процессов окисления, физико-химических свойств получаемых окисленных материалов [1–7]. В связи с этим целью настоящей работы явилось физико-химическое изучение окисленных мезопористых углеродных материалов (УМ-О) на основе материала марки “Техносорб”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала был выбран мезопористый углеродный композиционный материал марки “Техносорб” (УМ), выпускаемый Центром новых химических технологий ИК СО РАН [6]. Для исследований использовали УМ с размером частиц 0.7–1.5 мм, предварительно очищенный концентрированной HCl (ос. ч.) для удаления примесей и высушенный в течение 5 ч при 100°C [8–12]. Характеристики исходного углеродного материала: удельная поверх-

ность $391 \pm 8 \text{ м}^2/\text{г}$, пикнометрическая плотность $2.05 \pm 0.03 \text{ г}/\text{см}^3$, объем свободных пор (**ОСП**) $62.1 \pm 1.8 \text{ об. \%}$, содержание суммы примесей металлов 116 м.д. (Na, Ca, Mg, Al, Si, Fe и др.).

Окисление УМ осуществляли по методике [12] в течение 2 ч 2–30%-ным раствором H_2O_2 (х. ч.) при температуре 25–70°C, соотношение т (твёрдое) : ж (жидкое) = 1 г : 10 мл. Полученные окисленные образцы УМ-О (серии по 10 г) отфильтровывали и сушили в течение 5 ч при 100°C.

Электронные микрофотографии образцов были получены методами растровой электронной микроскопии (**РЭМ**) на приборах BS-350 (Tesla, Brno, Чехия) и JSM-6460-LV (Jeol, Япония). Энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектры (EDS) поверхности УМ-О (углеродный материал окисленный) получены на приборе JSM-6460-LV с приставкой INCA Energy-350.

ИК-спектры исследуемых материалов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в диапазоне 400–4000 cm^{-1} . С целью сравнения и оценки съемку ИК-спектров во всех исследованиях проводили в одинаковых условиях с навесками $1.0 \pm 0.1 \text{ мг}$, растертыми в 150 мг тщательно высущенного KBr. Учитывая очень малую прозрачность черных образцов УМ и УМ-О в ИК-области, для получения качественных спектров использовали компьютерную обработку: коррекцию базовой линии, сглаживание спектров, растяжку шкалы поглощения для усиления сигналов.

КР-спектры получены на Раман-спектрометре Triplemate (SPEX, США), оборудованном микроскопом. В отдельных случаях съемку КР-спектров проводили при температуре 2.8 K.

Компьютеризованный рентгеновский дифрактометр Dron-Seifert-RM4 применяли для прэзационной записи порошковых [13, 14]. Использовали отфильтрованное монохроматизированное CuK_{α} -излучение в режиме пошаговой съемки через 0.02° – 0.05° в интервале углов $2\theta = 8^\circ$ – 85° с набором импульсов $n \times 10^3$ – $n \times 10^4$ по самому интенсивному рефлексу. Предварительно проводили проверку стабильности и воспроизводимости дифрактограмм. В качестве держателей образцов использовали кварцевые кюветы.

Для выявления слабых пиков дифракции в УМ-О применяли стандартные приемы получения разностных дифрактограмм, т.е. из дифрак-

тограмм УМ-О, предварительно нормированных по интенсивности главного пика 002, соответствующего УМ, вычитали дифрактограмму УМ с коэффициентом 0.95 с учетом формульных единиц УМ и УМ-О. Величины областей когерентного рассеяния (**ОКР**) рассчитывали по формуле Шеррера:

$$L = 0.94\lambda/\beta\cos\theta,$$

где λ – длина волны излучения анода в Å; β – ширина рефлекса на половине его высоты, в радианах; θ – угол, соответствующий положению максимума рефлекса, в градусах дуги; L – средний размер ОКР в Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены данные химического анализа и некоторые текстурные параметры окисленных углеродных материалов при температурах 25, 70°C и концентрации пероксида водорода 2, 5, 10, 15, 20, 30%.

Наблюдаемые при окислении УМ изменения в морфологии и поверхности частиц хорошо согласуются с объемными свойствами материалов, в том числе с уменьшением удельной поверхности УМ-О от 390 до 366 $\text{м}^2/\text{г}$, а также с увеличением объема свободных пор, за исключением образца УМ-О 70–30, от 62.1 до 65.2 об. % (табл. 1).

Морфология частиц УМ и УМ-О

Электронные микрофотографии приведены на рис. 1, 2. В табл. 2 представлены данные EDS по определению кислорода на разных участках поверхности и в кавернах УМ и УМ-О. По данным растровой электронной микроскопии, частицы УМ имеют округлую форму (рис. 1а, 1б) размером 400–800 мкм, в них имеются мелкие и крупные отверстия диаметром от 30–50 до 200 мкм и глубиной до 5–10 мкм. Поверхность макрочастиц УМ при увеличении в 5–50000 раз (рис. 1в, 1г) выглядит похожей на асфальт, сформированный из прочно связанных пористых микроблоков почти упорядоченной формы размером 0.2–0.5 мкм (2000–5000 Å). На поверхности “асфальтовой структуры” УМ (увеличение в 5000 раз, рис. 1в, 1г) имеется небольшое количество изолированных частиц примесей размером 2–5 мкм без выраженных эффектов межграницной связности. При этом структура межчастичных мостиков связности между микрочастицами УМ занимает до 50% видимого объема.

Таблица 1. Химический состав и текстурные параметры УМ и УМ–О

УМ–t, °C– C _{H₂O₂}	Данные опреде- лений, мас. %			Σ микро- примесей, м.д.	O _{расч} , мас. %* и данные [12]**	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	ОСП, отн. %
	C	H	N				
УМ	99.5	0.9	0	114	1.40	391 ± 8	62.1 ± 1.8
УМ 25–0	98.30	0.20	0	114	1.49	391 ± 8	62.1 ± 1.8
УМ–О 25–2	98.30	0.20	0.07	662	1.38	389 ± 8	63.04 ± 1.76
УМ–О 25–5	97.80	0.20	0.07	828	1.87	373 ± 5	61.6 ± 0.9
УМ–О 70–10	97.45	0.15	—	333	2.37	384 ± 16	62.5 ± 1.9
УМ–О 70–15	97.40	0.20	0.07	381	2.31	365 ± 3	65.9 ± 2.7
УМ–О 70–20	97.10	0.15	0.09	485	2.63	392 ± 20	65.2 ± 2.5
УМ–О 70–30	96.45	0.15	0.08	349	3.30	366 ± 17	60.44 ± 0.84

*Разность [100% – С – Н – N – Σ микропримесей] (курсив). Погрешность ±0.3–0.5%.

** Расчет по данным титриметрии (сумма COOH и OH) [12]. Погрешность ±0.5%.

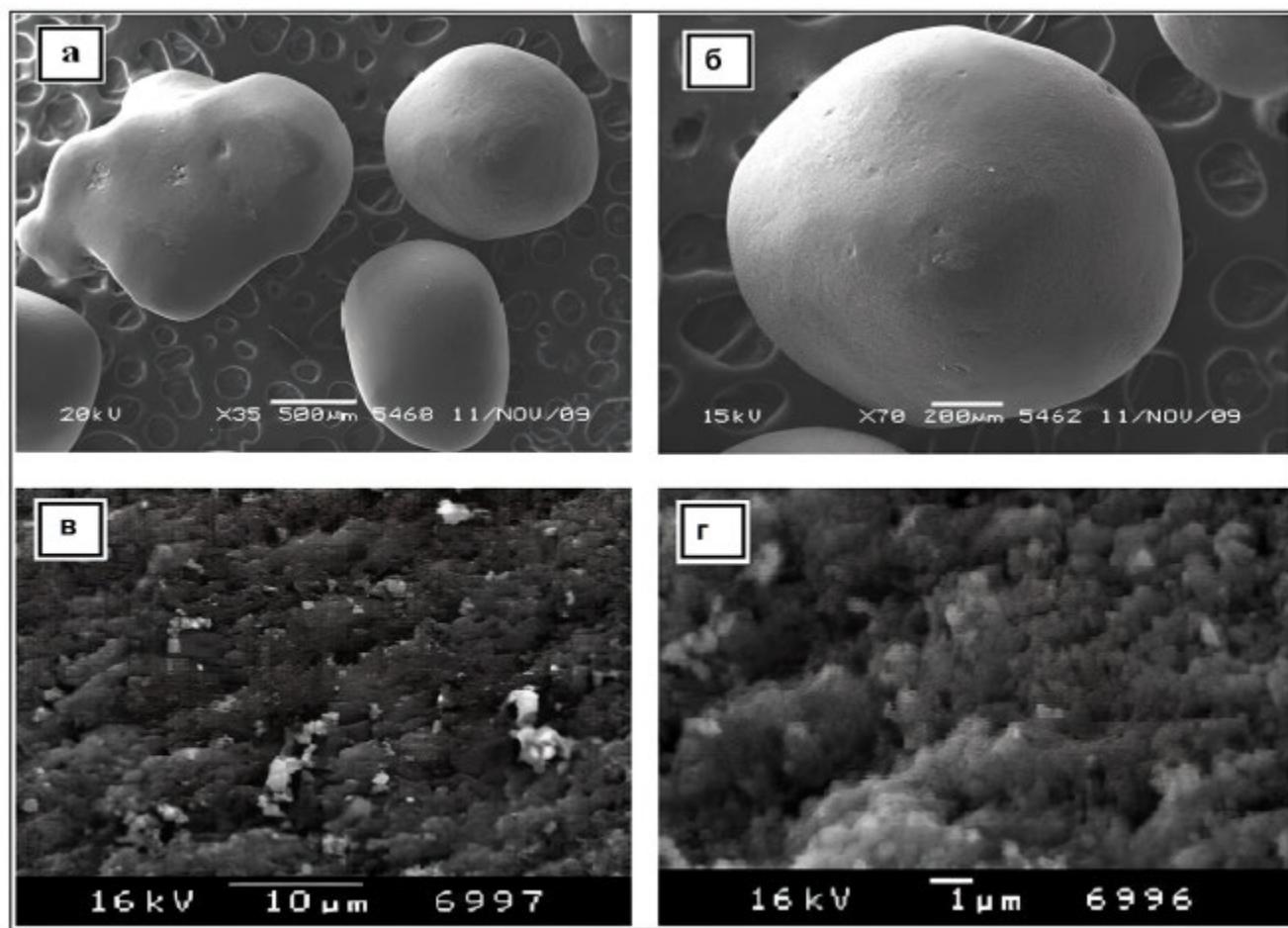


Рис. 1. Электронные микрофотографии УМ: а, б – форма частиц и внешний вид моночастицы ($\times 35$ и $\times 70$ – РЭМ BS-350) соответственно; в, г – морфология поверхности частицы ($\times 5000$ и $\times 50000$ – РЭМ JSM-6460-LV).

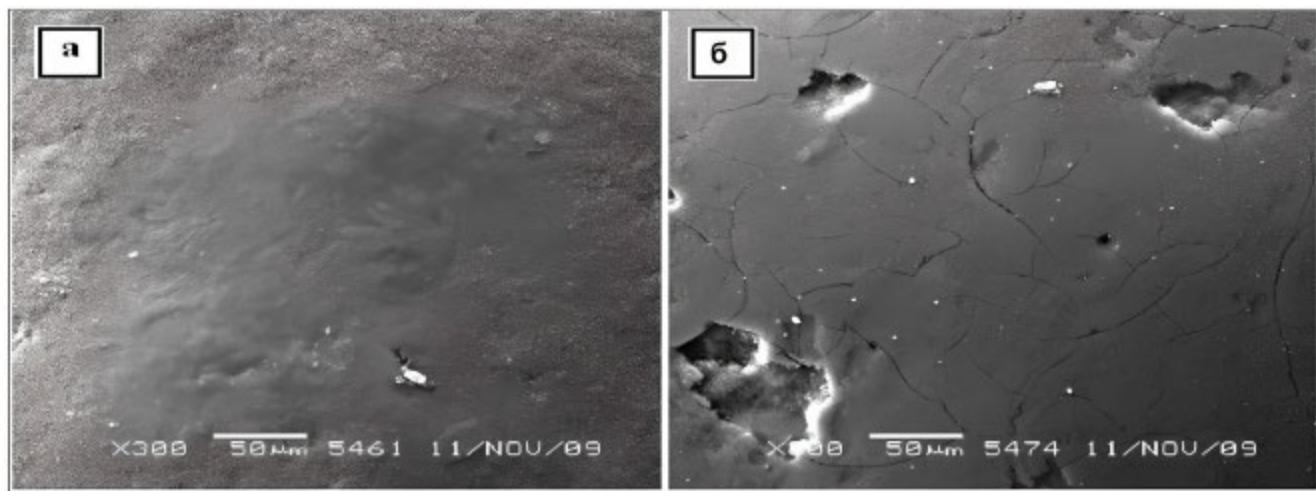


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности УМ (а) и УМ-О 70–30 (б).

Таблица 2. Количество кислорода на поверхности УМ и УМ-О по данным EDS, отн. %

УМ		УМ-О 0–30	
на поверхности	в каверне	на поверхности	в каверне
3.6 ± 0.5	2.7 ± 0.8	5.5 ± 0.4	3.6 ± 1.0

В результате окисления наружная поверхность микрочастиц УМ претерпевает изменения. Из микрофотографий УМ и УМ-О (увеличение в 300–800 раз, рис. 2а, 2б) видно, что окисление приводит к образованию многоугольных ямок и каверн диаметром от 15 до 80–100 мкм. Также возникают трещины и рытвины травления шириной от 1.5–2 до 10 мкм с хорошо просматривающимся внутренним рельефом.

Строение поверхности частиц УМ и УМ-О 70–30 по данным EDS, ИК- и КР-спектроскопии

Из данных EDS, приведенных в табл. 2, следует, что поверхность частиц как УМ, так и УМ-70–30 обогащена кислородом, причем наружная поверхность гранул УМ и УМ-О содержит больше кислорода, чем поверхность рытвин и каверн. Следует отметить, что в крупных кавернах содержание кислорода существенно выше, чем в мелких. При этом поверхность УМ-О 70–30 содержит в 1.5 раза больше кислорода, чем поверхность УМ. Отношение между УМ-О 70–30 и УМ по кислороду равно 2.2–3.3 по данным метода титриметрии [12] (табл. 1). При этом содержание кислорода на поверхности, определенное методом EDS, в ~2 раза больше, чем рассчитанное по данным химического анализа. Это указывает на

то, что в процессе окисления происходят только поверхностные изменения.

Более подробная информация о типах функциональных групп, существующих на поверхности частиц УМ (а также в объеме частиц) и вновь образующихся групп на поверхности УМ-О, содержится в ИК- и КР-спектрах (рис. 3, 4). Необходимо отметить, что получение качественных ИК-спектров для “неудобных” образцов разных углеродных материалов, в том числе мезопористых нанокомпозитных углеродных матриц и сорбентов типа НУМС, всегда являлось сложной задачей [15–24].

На рис. 3 видно, что ИК-спектры окисленных образцов отличаются от спектра исходного материала. В частности, в спектрах УМ-О, по сравнению с УМ, изменяются относительные интенсивности наблюдаемых полос поглощения, соответствующих колебаниям гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и лактонных функциональных групп. Отнесение полос поглощения функциональных групп на поверхности УМ и УМ-О приведено в табл. 3 в сопоставлении с литературными данными [1, 17–19, 25–31] по расшифровке ИК-спектров различных окисленных углеродных материалов.

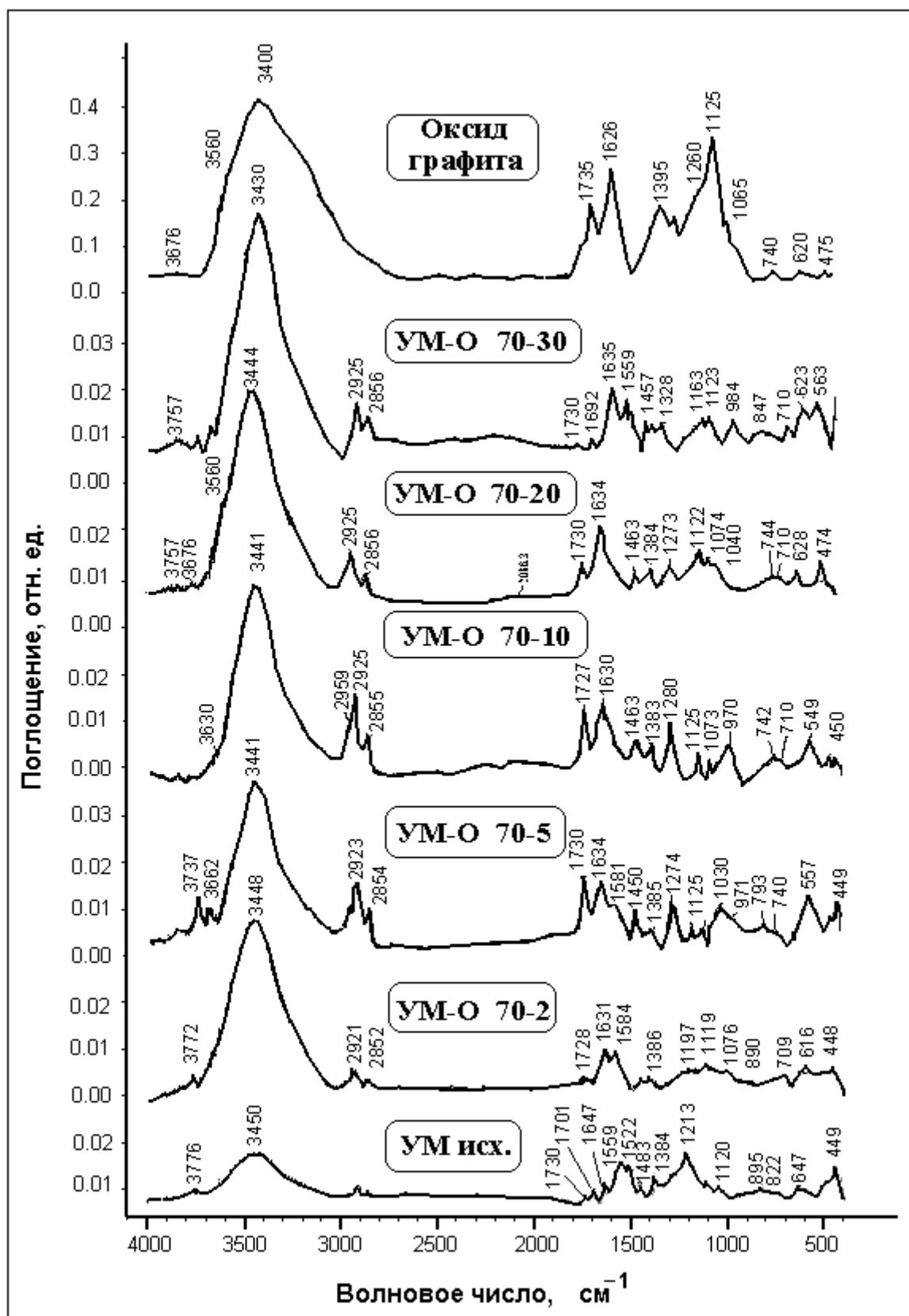


Рис. 3. ИК-спектры УМ и УМ-О (70°C).

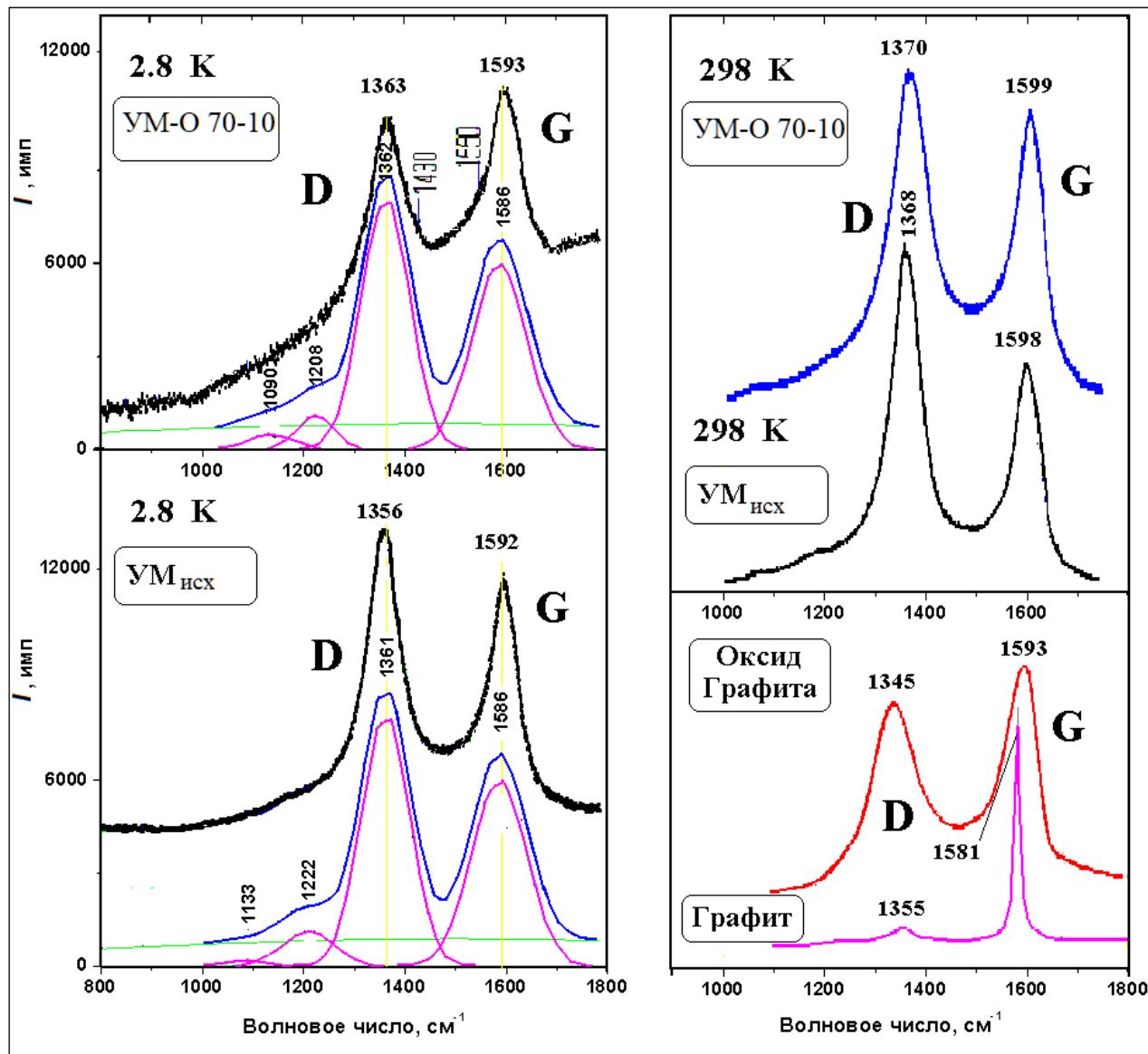


Рис. 4. КР-спектры УМ и УМ-О 70–10.

Наиболее интенсивные полосы поглощения УМ-О наблюдаются в интервалах частот 3400–3700 и 1350–1790 см^{-1} (рис. 3). Полосы поглощения в области 3400–3700 см^{-1} связаны с колебаниями OH-групп и H_2O . Колебания изолированных концевых карбонильных групп расположены при 1730 см^{-1} , асимметричные валентные колебания группы COO^- – в области 1550–1580 см^{-1} , слабые полосы в диапазоне 1350–1460 см^{-1} можно отнести к симметричным валентным колебаниям этой группы.

С ростом концентрации H_2O_2 для УМ-О в обсуждаемой области 1550–1730 см^{-1} наблюдаются изменения, а именно: очень слабая полоса колебаний $\nu(\text{C=O})$ при 1730 см^{-1} в спектре образца,

окисленного 2%-ным H_2O_2 , при концентрациях H_2O_2 5 и 10% становится более интенсивной, что связано с процессом окисления. При концентрации $\text{H}_2\text{O}_2 > 10\%$ интенсивность этой полосы постепенно уменьшается, а в ИК-спектре УМ-О после окисления 30%-ным H_2O_2 полоса исчезает (рис. 3). При этом полоса колебаний $\nu(\text{COO}^-)$ образцов, окисленных H_2O_2 концентрации 10% и выше, в интервале 1630 см^{-1} увеличивается. Можно полагать, что увеличение концентрации H_2O_2 (от 10 до 30%) вызывает преобразование группы C=O в COOH . Это хорошо демонстрирует рис. 3.

Необходимо отметить, что относительно ИК-полос поглощения в диапазоне 1380–1585 см^{-1}

Таблица 3. Основные колебательные частоты (ν , см^{-1}) поверхностных функциональных групп УМ и УМ-О (окисленных при 70°C) в области 1780 – 960 см^{-1}

УМ,	Условия получения УМ-О (CH_2O_2 , %)					Отнесение	Ссылка
	2%	5%	10%	20%	30%		
1730	1728	1730	1727	1730		$\nu(\text{C=O})$	[18]
1630	1631	1633	1630	1634	1635	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$	[1, 17, 19]
1550					1559		
1460	1460	1462	1463	1457		$\nu_s(\text{COO}^-)$	[1, 19]
	1386	1384	1383	1384	1383		
1270	1274	1279	1273			$\nu(\text{C-C})$	[17]
	1119	1124	1124	1122	1123	$\nu(\text{C-OH})$	[19]
1070	1076		1073	1073		$\nu(\text{C-O})$	[17]
					984	$\nu_s(\text{C-O-C})$, $\nu(\text{C-C})$, $\rho(-\text{CH}_2)$	[17]
		970	968				

существует несколько точек зрения. В работах [1, 2, 23] указано, что эти полосы относятся к полуторным sp^2 -связям С–С в ароматических системах. Однако это отнесение представляется весьма спорным, поскольку интенсивность полосы при 1380 – 1585 см^{-1} слишком мала для sp^2 -связей С–С, доминирующих в графеновых слоях. Следует учесть, что впервые такая точка зрения была выдвинута Р.А. Фридлем и К.Л. Карлсоном в 1971 г. в порядке предположения на основании исследований ИК-спектров активированного угля, графита и других углеродных материалов [23]. Эти авторы впервые показали, что получение хорошо разрешенных ИК-спектров поглощения черных образцов таких углеродных материалов возможно при тщательном измельчении в стальной шаровой мельнице, причем процесс помола должен проводиться 48–96 ч либо в среде минерального масла, либо в воздушной среде. В то время было известно, что частицы графита при интенсивном измельчении становятся очень мелкими и теряют кристалличность, что позволяет получать устойчивые суспензии, например препаратов коллоидного графита. К сожалению, авторы [23] не приняли во внимание, что процесс измельчения графита проводили в воздушной среде, в которой всегда присутствуют кислород и естественная влага, что могло приводить (и приводило) к замет-

ному окислению и обогащению поверхности частиц графита О-содержащими функциональными группами. Однако вследствие того, что физико-химия поверхностных явлений при таких процессах на период публикации работы [23] и в последующие годы не была изучена в должной мере, первая недоказанная в полной мере концепция происхождения полосы полуторных sp^2 -связей С–С в ароматических системах распространилась в литературе. На текущий момент (до получения более убедительных данных и расчетов) авторы настоящей статьи считают, что обсуждаемые полосы при 1315 – 1585 см^{-1} следует отнести к валентно-деформационным колебаниям (R) краевых атомов sp^2 -С, связанных как с sp^2 -С контактирующей наночастицей УМ, так и с кислородом (это могут быть и карбонилы, и карбоксины, и лактоны), которые находятся на границах sp^2 -С-наноблоков УМ и УМ-О [24].

Кроме того, в спектрах УМ и УМ-О (рис. 3) присутствуют валентные и деформационные колебания исследуемых поверхностных функциональных групп в области 990 – 1270 см^{-1} , вероятное отнесение которых также представлено в табл. 3. Экспериментальные данные хорошо согласуются с моделированием, проведенным в работе [24].

Важную дополнительную информацию о строении поверхности УМ и УМ-О 70–10 содержат

КР-спектры, полученные при комнатной температуре и температуре 2.8 К (рис. 4), из которых следует, что спектры этих объектов весьма похожи на КР-спектры графита, имеющего сильно разрушенную поверхность [25, 26]. В спектрах УМ и УМ-О 70–10 (рис. 4) четко наблюдаются две интенсивные уширенные полосы в диапазонах 1328–1363 и 1576–1599 cm^{-1} . Положение полосы при 1593–1599 cm^{-1} в КР-спектрах УМ-О 70–10 весьма близко к известной величине 1580 cm^{-1} (так называемая G-полоса или E_{2g}^2 -мода), отвечающей симметричным колебаниям связей $sp^2\text{-C}-sp^2\text{-C}$ фрагментов С–С плоской решетки, характерной для чистого графита, например типа HOPG [27]. Эта G-полоса в спектрах УМ и УМ-О 70–10, в отличие от графита, сдвинута на 19 cm^{-1} в область высоких частот и с максимальной вероятностью относится к колебаниям sp^2 -углерода карбонилов и карбоксилов, находящихся на краях структурообразующих sp^2 -блоков исходного и окисленного УМ. Наличие колебаний связи углерода с кислородом как примесного пика к G-полосе графита отмечалось в [27, 31]. Поэтому вывод о вкладе карбонилов или карбоксилов в широкий пик рассеяния в районе G-полосы вполне логичен и подтверждается данными ИК-спектров (рис. 3).

Вторая полоса в КР-спектрах УМ и УМ-О 70–10 (рис. 4) при 1363–1370 cm^{-1} (так называемая D-полоса, или A_{1g} -мода) по своему положению близка к значению 1350 cm^{-1} , характерному для тетраэдрического sp^3 -углерода в алмазных пленках [27] и наноалмазах [28], и значению 1348 cm^{-1} , характерному для графита, поэтому ее можно отнести к суперпозиции колебаний как алмазоподобных связей, т.е. к связям $sp^3\text{-C}-sp^3\text{-C}$, а также к любым связям $sp^3\text{-C}-X$ в наноблоках (доменах) поверхностных слоев УМ, УМ-О и продуктах их превращений с тетраэдрической локальной геометрией, так и связей $sp^2\text{-C}-sp^2\text{-C}$ от фрагментов С–С плоской решетки. Следует отметить, что в изученных материалах в D-полосу вносят вклад колебания как связи $sp^3\text{-C-C}$, так и связи $sp^3\text{-C-OH}$. А наноразмерность агрегатов таких нанокомпозитов и значительные нарушения в ближнем порядке краев поверхностей УМ и УМ-О приводят к значительно уширению D-полосы и появлению уширенных слабых полос в низкочастотной области при 840–920, 1090–1130 и 1170 cm^{-1} .

Дополнительные данные о типах поверхностных связей в материалах УМ и УМ 70–10 можно получить из КР-спектров при 2.8 К. Анализ изменений отношения интенсивностей полос D и G в спектрах рис. 4 показывает, что при снижении температуры от 298 до 2.8 К величины D/G уменьшаются, но по-разному: для УМ снижение D/G незначительно (~20%), а для УМ-О 70–10 – почти в 2 раза. Это говорит о вымораживании колебательных и вращательных степеней свободы каких-то химических связей $sp^2\text{-C}$ в УМ-О 70–10. Такие явления типичны для функциональных групп с водородными связями [27], и в нашем случае с наибольшей вероятностью это могут быть группы $sp^2>\text{COOH}$, связанные с молекулами H_2O , находящимися на краях наноблоков строения УМ-О. Более слабое снижение интенсивностей G- и D-полос в УМ связано с тем, что в этом материале существенно меньше влаги и карбоксилов, чем в окисленном УМ. Это подтверждается ИК-спектрами (рис. 3).

Главным результатом исследования УМ и УМ-О методом КР-спектроскопии является вполне однозначная фиксация двух типов координации углерода (sp^2 - и sp^3 -), а также наличие связей углерода с кислородом на поверхности частиц этих нанокомпозитов, что дополнительно подтверждают данные ИК-спектров на рис. 3 и данные работ [29, 30].

Строение частиц УМ и УМ-О по данным рентгеновской дифракции

Приборные и разностные (расчетные) дифрактограммы УМ-О приведены на рис. 5, данные расчетов и основные характеристики – в табл. 4.

Как следует из рис. 5, дифракционные картины УМ и УМ-О внешне подобны и представлены набором нескольких широких рефлексов, характеристики которых перечислены в табл. 4. Основным пиком является широкий дифракционный максимум 002, соответствующий упорядоченной графитоподобной фазе. Межплоскостное расстояние d_{002} в процессе окисления УМ изменяется от 3.49 до 3.51 Å.

Различия между образцами УМ и УМ-О обнаруживаются в дифференциальных (разностных) дифрактограммах, полученных вычитанием дифракционных картин. Дифрактограммы представлены на рис. 5. В этих разностных функциях появляются широкие слабые рефлексы, на-

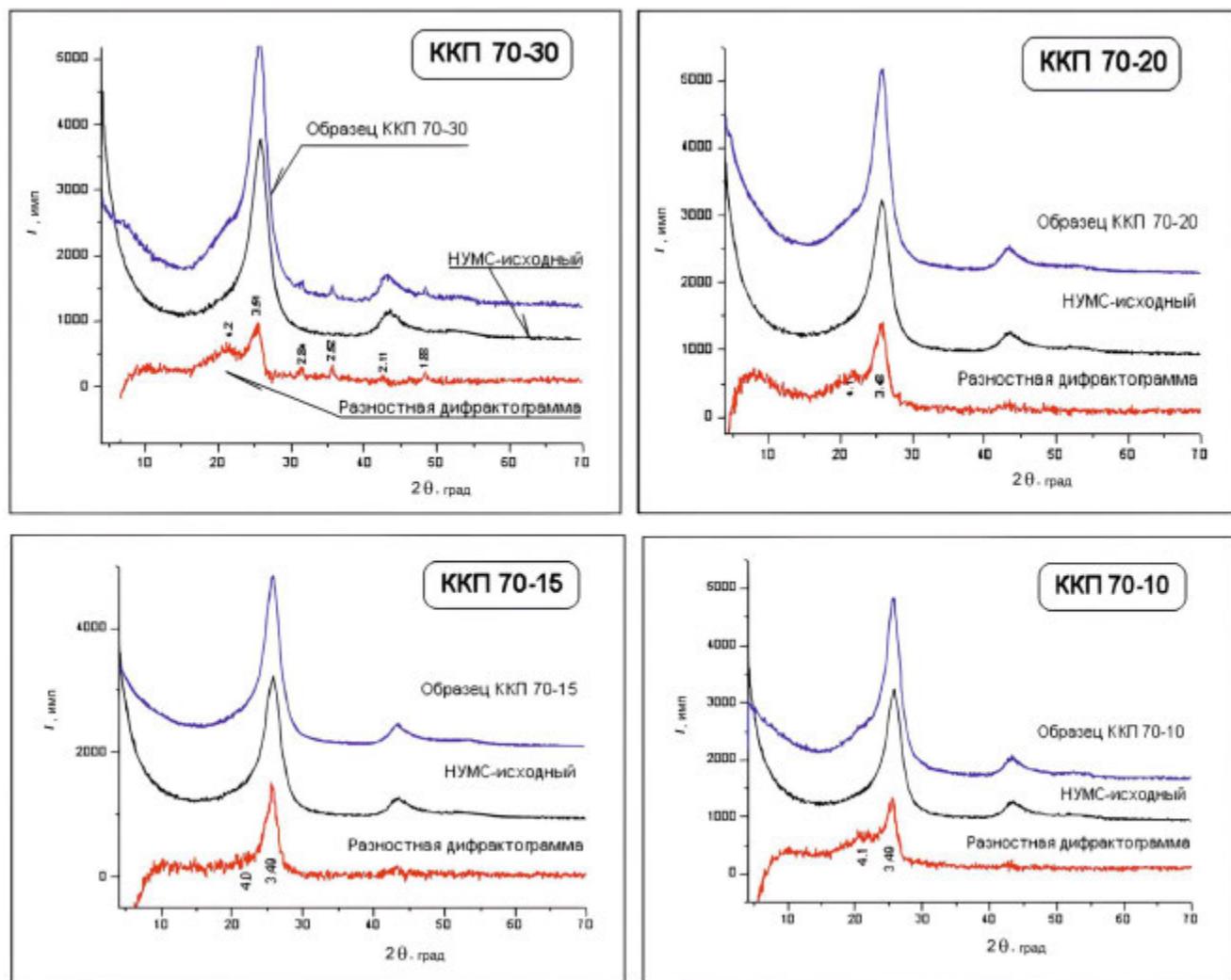


Рис. 5. Зависимость приборных и разностных (дифференциальных) дифрактограмм.

ложенные на основные рефлексы (002, 100, 101, 004) в малых и средних углах $2\theta = 6^\circ - 8^\circ$, $12^\circ - 15^\circ$, $\sim 19^\circ$, $\sim 30^\circ - 32^\circ$ и $41^\circ - 42^\circ$ ($d_n = \sim 26$, ~ 13.5 , $7.9 - 8.2$, $5.98 - 6.05$, $4.1 - 4.2$, 2.84 , 2.52 и 1.88 \AA). Положения и межплоскостные расстояния d_n этих слабых широких пиков весьма близки к известным данным для порошковым гидратированного оксида графита [22].

Строение УМ и УМ-О в зависимости от условий окисления в среде H_2O_2

Сопоставление размеров областей когерентного рассеяния между УМ и УМ-О показывает, что в направлении [001] (рефлекс 002) величины ОКР для сравниваемых углеродных материалов в пределах ошибки определения почти одинаковы $\sim 30 - 36 \text{ \AA}$ (табл. 4), что подтверждает наноразмерность этих материалов. При этом в ра-

диальном направлении наноблоки УМ и УМ-О состоят в основном из почти регулярных упаковок по 9–10 графеновых слоев. В направлениях, нормальных к плоскостям (100) и (101), размеры ОКР для УМ и УМ-О равны $29 - 45 \text{ \AA}$ для всех концентраций окислителя, кроме 30% H_2O_2 , в котором ОКР оказалась в 3–4 раза больше ($90 - 120 \text{ \AA}$). Из-за близости величин ОКР по всем направлениям, нормальным к плоскостям (hkl) (табл. 4), можно сделать вывод, что главные фрагменты строения частиц УМ и УМ-О состоят из связанных между собой наноразмерных глобул почти сферического строения.

Сравнение пикнometрической плотности исходного УМ $2.05 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ с теоретической величиной для графита $2.27 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ (лучшие бездефектные образцы природного графита имеют плотность $2.23 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ [30]) позволяет оце-

Таблица 4. Динамика изменений дифрактограмм и пикнометрической плотности УМ и УМ-О при различных концентрациях H_2O_2

Образец	20, град	$d, \text{\AA}$	OKP, $\text{\AA} (\pm 25\%)$	Отнесение	Плотность пикнометрическая, $\text{г}/\text{см}^3$
УМ	25.56	3.49	31	C. 002	2.05 ± 0.03
	43.06	2.10	32	C. 100+101	
УМ-О 70–10	10.8	8.2		УМ-О	2.03 ± 0.01
	21.7	4.1	15–20	УМ-О	
	25.60	3.49	36	C. 002	
	43.00	2.11	34	C. 100+101	
УМ-О 70–15	10.8	8.2		УМ-О	1.89 ± 0.02
	14.8	5.98		УМ-О	
	22.2	4.0	20–25	УМ-О	
	25.88	3.49	36	C. 002	
	43.00	2.11	38	C. 100+101	
УМ-О 70–20	7.4	11.95		УМ-О	1.88 ± 0.01
	14.8	5.98		УМ-О	
	22.6	4.1	13–18	УМ-О	
	25.83	3.48	30–45	C. 002	
	43.50	2.08	29–35	C. 100+101	
УМ-О 70–30	11.2	7.9		УМ-О	1.85 ± 0.04
	22.2	4.2	10–17	УМ-О	
	25.30	3.51	29	C. 002	
	31.50	2.84	100–140	УМ-О	
	35.63	2.52	60–110	УМ-О	
	43.06	2.10	90–120	C. 100+101	
	48.42	1.88	50–80	УМ-О	

нить объем закрытых пор формообразующих частиц УМ, равный 9.6 ± 0.11 отн. %.

Пикнометрическую плотность определяли в толуоле при температуре 24°C . Суммарная погрешность результата анализа $\Delta = 11\%$, расхождение между результатами параллельных определений не превышает $0.57 \text{ г}/\text{см}^3$. Взвешиванием определяли массу пикнометрической жидкости, ее плотность, вычисляли объем пикнометрической жидкости, а затем объем и плотность изучаемого вещества.

Истинный объем пикнометра при температуре взвешивания пикнометра с водой ($t, {}^\circ\text{C}$) рассчитывали по формуле:

$$V_t = M_t C_t, \quad (1)$$

где C_t – множитель, учитывающий плотность воды при $t, {}^\circ\text{C}$ и разность массы воды в воздухе и пустоте, определяли согласно [32]; M_t – масса воды в воздухе, заполняющей пикнометры при температуре $t, {}^\circ\text{C}$. Для нахождения из этих экспериментальных данных объемов пикнометров при любой другой температуре ($T, {}^\circ\text{C}$) использовали уравнение:

$$V_T = M_t (C_t + C_{T-t}), \quad (2)$$

где второй поправочный множитель C_{T-t} учитывает термическое расширение стекла, из которо-

го изготовлен пикнометр. Значения этих множителей известны из справочной литературы [32]. Найденные по воде объемы пикнометров обозначим $V_{\text{п}}$. Для выполнения одного измерения необходимы два пикнометра (1 и 2). С помощью пикнометра 1 находим массу вещества в воздухе ($M_{1\text{B}}$), массу толуола в пикнометре с веществом ($M_{1\text{тол}}$) и совместную массу вещества и толуола в пикнометре 1 (M). С помощью пикнометра 2 находим массу толуола в воздухе ($M_{2\text{T}}$).

Из экспериментальных данных вычисляем плотность толуола при температуре опыта ($t, {}^{\circ}\text{C}$) по формуле:

$$d_{\text{тол}} = (M_{2\text{тол}} + 0.0012V_{2\text{п}})/V_{2\text{п}}, \quad (3)$$

где 0.0012 – плотность воздуха при нормальных условиях; $V_{2\text{п}}$ – объем пикнометра 2 при температуре $t, {}^{\circ}\text{C}$; $M_{2\text{тол}}$ – масса толуола в пикнометре 2 в воздухе при $t, {}^{\circ}\text{C}$.

Плотность исследуемого вещества вычисляем по формуле:

$$d_1 = \frac{M_{1\text{B}}}{V_{1\text{п}} - M_{1\text{тол}}/d_{\text{тол}}}, \quad (4)$$

где M_1 – масса вещества, г; $M_{1\text{тол}}$ – масса толуола в пикнометре с веществом, г; $d_{\text{тол}}$ – плотность толуола, г/см³; $V_{1\text{п}}$ – объем пикнометра, см³.

Для определения точного значения плотности вычисление продолжаем по следующей методике. Вычисляем массу порошка в пикнометре 1 в пустоте ($K_{1\text{B}}$) по формуле:

$$K_{1\text{B}} = M_{1\text{B}}(1 + 0.0012/d_1), \quad (5)$$

находим совместную массу в пустоте (W) вещества и заполняющего пикнометр 1 толуола:

$$W = M + 0.0012V_{1\text{п}}, \quad (6)$$

где M – совместная масса вещества и толуола в пикнометре 1 в воздухе.

Находим в пустоте массу толуола ($K_{1\text{тол}}$), заполняющего пикнометр 1:

$$K_{1\text{тол}} = W - K_{1\text{B}}. \quad (7)$$

Находим объем толуола в пикнометре 1 ($V_{1\text{тол}}$):

$$V_{1\text{тол}} = K_{1\text{тол}}/d_{\text{тол}}, \quad (8)$$

тогда объем порошка в пикнометре 1 составит

$$V_{1\text{B}} = V_{1\text{п}} - V_{1\text{тол}}. \quad (9)$$

Наконец, находим уточненную плотность вещества (d)

$$d = K_{1\text{B}}/V_{1\text{B}}. \quad (10)$$

Окончательный результат вычисляем как среднее арифметическое значение для двух параллельных определений. Расхождение между результатами двух параллельных определений (D_2) не должно превышать допускаемых расхождений, вычисленных при доверительной вероятности $P = 0.95$ по формуле:

$$D_2 = 2.8S_{\text{r}}d. \quad (11)$$

ОСП УМ составляет 60 ± 2.8 отн. % и при окислении возрастает до 65.2 ± 2.5 отн. %, т.е. на 8–12% по сравнению с исходным ОСП, что можно объяснить частичным вскрытием закрытых пор. Это предположение подтверждается как динамикой возрастания приведенной удельной поверхности, так и ходом уменьшения пикнометрической плотности при окислении УМ (рис. 6). Важно отметить, что уменьшению пикнометрической плотности УМ-О (с учетом закрытых пор) соответствует увеличение величины основного межплоскостного расстояния 002 с 3.45–3.49 Å в УМ до 3.51 Å в УМ-О.

Модель строения частиц УМ и УМ-О

Из рассмотренных данных колебательной спектроскопии и дифракционных методов вытекает, что микрочастицы мезопористых УМ-О являются нанокомпозитами.

В качестве основных объективных данных для проведения расчетов, построения модели и оценки возможной геометрии наноблоков УМ-О были взяты следующие экспериментально установленные факты:

- COOH и OH являются доминирующими функциональными группами в УМ-О и присутствуют в основном только на поверхности наноблоков УМ-О, но не внутри их;

- COOH сосредоточены на краях монослоев sp^2 -C, причем по стерическим причинам только половина атомов sp^2 -C в предельном случае может быть связана с O (рис. 7a);

- OH сосредоточены на наружных базальных слоях sp^3 -C УМ-О, геометрия которых соответствует оксиду графита sp^3 -C-OH (рис. 7б);

- карбоксили и гидроксили в УМ-О, по данным химического анализа (табл. 1) и титриметрии [12], представлены примерно поровну;

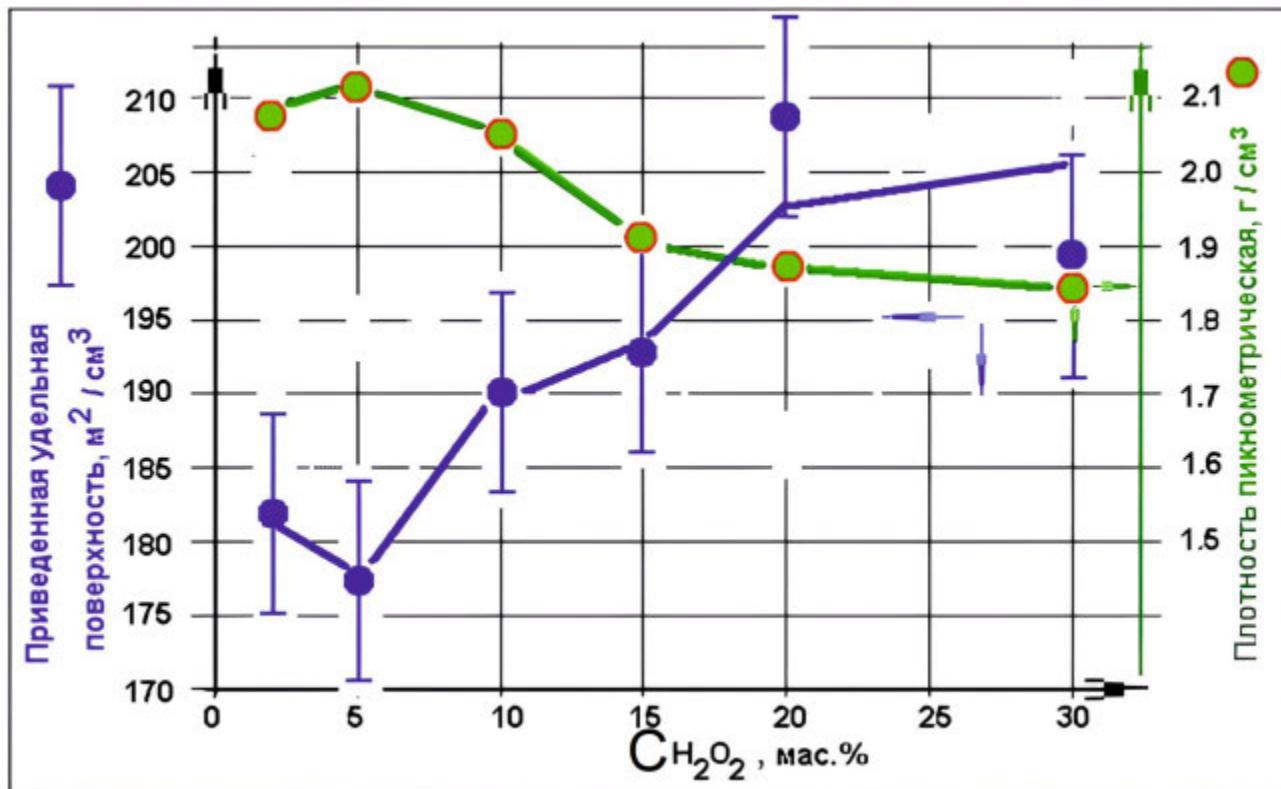


Рис. 6. Зависимости приведенной удельной поверхности и пикнометрической плотности от концентрации H_2O_2 в продуктах окисления УМ при 70°C.

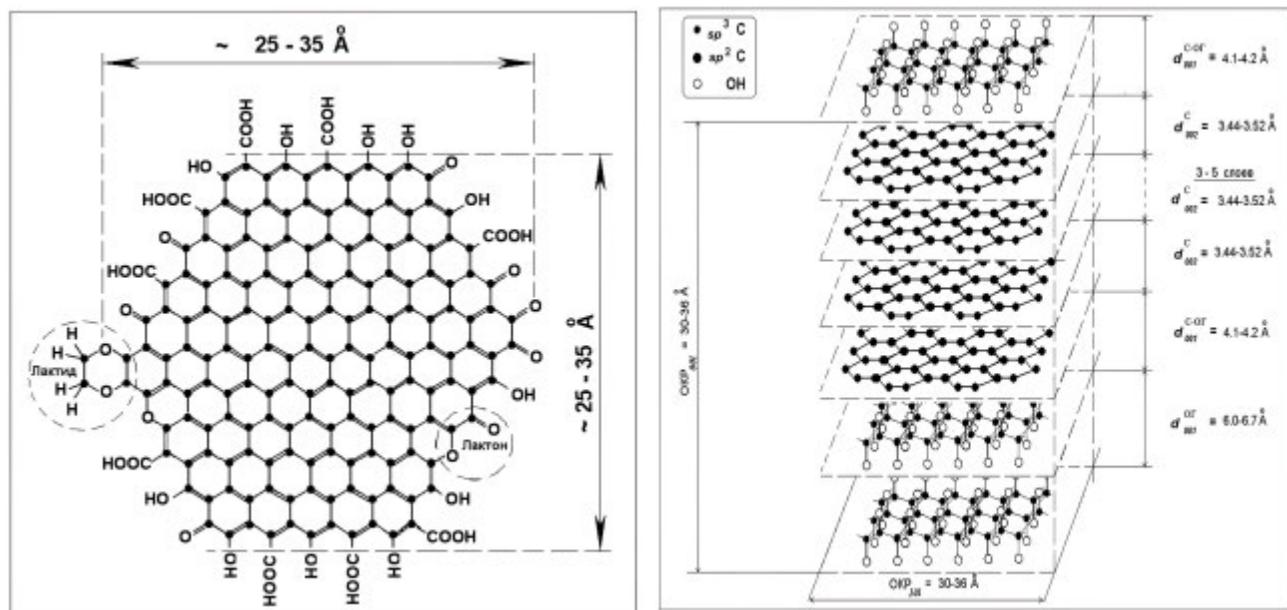


Рис. 7. Фрагмент внутреннего монослоя (а) и модель строения структурного наноблока УМ-О (б).

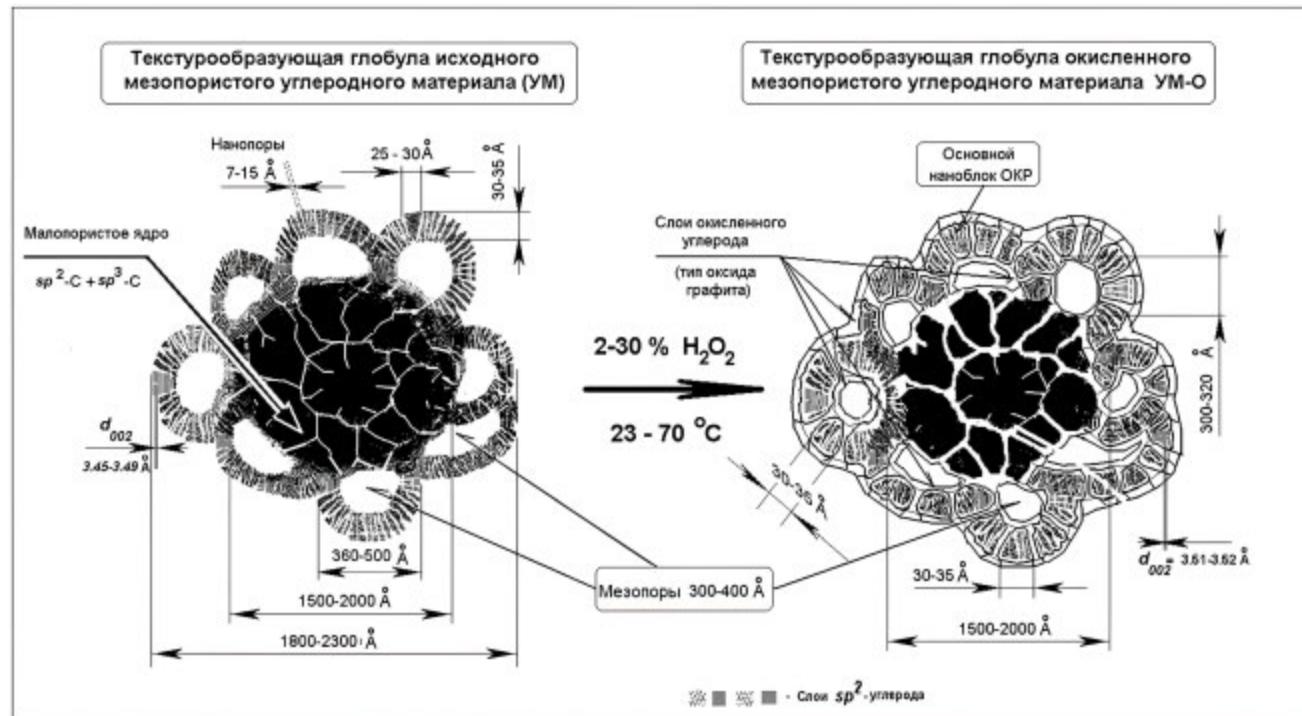


Рис. 8. Модель вероятного строения микроглобул нанокомпозитных агрегатов УМ и УМ-О.

- объем свободных пор частиц УМ-О составляет 60–65 отн. %;
- величина удельной поверхности частиц УМ-О составляет 350–400 м²/г;
- поверхность макрочастицы УМ-О проявляет свойства фазы гидратированного низкоокисленного оксида графита;
- размеры основного наноблока УМ и УМ-О равны 30–35 Å;
- минимальный размер монослоя (ОКР) в направлении [001] равен 25–35 Å.

Модели вероятного строения фрагментов внутренних нанослоев, структурных наноблоков и нанокомпозитных агрегатов окисленных мезопористых углеродных материалов УМ-О, геометрия которых удовлетворяет всей совокупности имеющихся данных по свойствам этих объектов, представлены на рис. 7 и 8.

Из данных рис. 7 следует, что структура основного наноблока строения наружного слоя макрочастицы УМ-О, вероятно, может определяться смешанослойным гибридом графита и оксида графита, в котором реализовано внутреннее ядро упаковок пяти–шести графеновых слоев sp^2 -С с поперечным размером 25–35 Å (рис. 7а) и межплоскостным расстоянием d_{002} 3.44–3.52 Å (рис. 7б). Базальные слои внешних и внутрен-

них поверхностей представлены гофрированными сетками sp^3 -С–ОН с межплоскостными расстояниями от 4.1–4.2 до 6.0–6.7 Å (табл. 4), типичными для оксида графита [22, 30, 31, 33]. Величина межплоскостного расстояния d_{002} в модели на рис. 7 несколько больше, чем в графите политипа 6Н (3.334 Å), это связано с тем, что края внутренних sp^2 -С-сеток связаны с кислородсодержащими краевыми группами, имеющими существенно большие габариты, чем углерод (рис. 7а).

Для построения модели вероятного строения агрегата наноблоков УМ-О необходимо определить диапазон размеров текстурообразующей глобулы и учесть очевидность существования в такой глобуле непористого ядра объемом не менее 30–35% от общего объема, которая вытекает из совместного рассмотрения величин объема свободных пор и плотности УМ-О (табл. 1). В частности, из величин [100% – ОСП] УМ и УМ-О вытекает оценка отношений размеров между образованиями из внутренних ядер непористых углеродных наноглобул ($R_{\text{пп}}$), в которых сосредоточен практически весь ОСП, и общими размерами мезопористых текстурообразующих глобул ($R_{\text{мпг}}$). Отношение радиусов $R_{\text{пп}}/R_{\text{мпг}}$

обсуждаемых здесь непористых блоков строения и внешних размеров глобул равно ($1.0 - [R_{\text{пп}}/R_{\text{МПГ}}]^3 = 0.7 - 0.73$).

Вывод о наличии непористых углеродных наноглобул в частицах УМ-О вполне согласуется с предысторией УМ. Исходные УМ (сибуниты и техносорбы) образуются в результате двухстадийного процесса — осаждения слоев пиролитического углерода на фрактальные частички сажи, полученной при термолизе газообразных углеводородов, с последующей высокотемпературной активацией полученных макрограмул в присутствии влаги и получением нужной структуры мезопор [4, 5]. Вполне естественно, что первая стадия пиролитического осаждения углерода на микрочастички газовой сажи обязательно приводит к образованию центрального малопористого углеродного ядра, причем это ядро связано с соседними наноглобулами в основном по схеме образования алмазоподобных тетраэдрических блоков (sp^3 -C). Именно наличие этих связывающих наноблоков, доля которых, по данным [34, 35], достигает 25–30%, и обеспечивает высокую механическую прочность агрегатов наноблоков и микрограмул сибунитов и техносорбов [4–6].

Размеры текстурообразующей глобулы УМ-О можно оценить, сопоставляя величины измеренной удельной поверхности с известными данными по размерам и форме мезопор в виде пустотелых чечевиц и их вкладу (~60–70%) в общую поверхность УМ и УМ-О [5, 31, 32]. Рассмотрение минимального однослойного окружения малопористого центрального ядра мезопористыми чешуйками размером ~300 Å [5] с учетом отношения $R_{\text{пп}}/R_{\text{МПГ}}$ приводит к минимальному размеру текстурообразующей глобулы 1800–2300 Å в виде нанокомпозитного агрегата, модель вероятного строения которого приведена на рис. 8.

Как следует из рис. 8, предлагаемые модели строения УМ-О в целом похожи на известные модели строения частиц сибунитов, техносорбов и модифицированных углеродных мезопористых матриц НУМС [4–6, 17, 28, 33] с тем существенным отличием, что впервые предложены модели строения мезопористых углеродных материалов, в которых полностью учитывается роль поверхностного кислорода, размещенного в микро- и мезопорах в форме различных функциональных групп, а также существование в микроглобу-

лах УМ и УМ-О малопористых агрегированных внутренних ядер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс окисления техносорба (УМ) 2–30% H_2O_2 , по данным рентгенодифракционных исследований, сопровождается небольшим изменением межплоскостных расстояний d_{002} с 3.44–3.49 до 3.51–3.52 Å, а также уменьшением пикнометрической плотности и увеличением удельной объемной поверхности, что объясняется образованием на поверхности наноблоков и текстурообразующих глобул слоев окисленных сеток sp^3 -углерода типа оксида графита. Размеры основных структурообразующих наноблоков исходного и окисленного углеродного материала (УМ и УМ-О) составляют 25–36 Å.

По данным электронной микроскопии, в процессе окисления УМ происходит сглаживание рельефа поверхности и образование развитой сети трещин и каверн размерами 25–80 мкм, причем, по данным EDS, наружная поверхность гранул УМ и УМ-О содержит в ~1.5 раза больше кислорода, чем нижние слои рытвин и каверн.

На поверхности частиц окисленного техносорба методом ИК-спектроскопии идентифицированы карбоксильные, гидроксильные и лактонные группы, количество которых возрастает с увеличением концентрации окислителя.

Предложена феноменологическая модель строения агрегатов наноблоков и текстурообразующих глобул УМ и УМ-О размером 1800–2300 Å, состоящих из малопористого ядра размером 1500–2000 Å и внешнего слоя мезопористых чешуек размером ~300–320 Å, которая, по данным комплекса физико-химических методов, удовлетворительно описывает объемные и поверхностные свойства материалов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность А.Н. Саланову, А.Н. Серковой, Ю.В. Шубину и Б.А. Колесову за электронно-микроскопические и дифракционные исследования, съемку КР-спектров образцов, а также за участие в обсуждении результатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Министерство науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боэм Х.П.* Химическая идентификация поверхностных групп // Катализ. Стереохимия и механизмы органических реакций. Мир, 1968. С. 188.
2. *Стрелко В.В., Ставицкая С.С., Стрелко В.В. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1998. Т. 34. № 1. С. 27.
3. *Симоненко Е.П., Дербенев А.В., Симоненко Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 879.
4. *Ланцова Е.А., Бардина М.А., Саверина Е.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2024. Т. 69.
5. *Полевой Л.А., Колесник И.В., Копица Г.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1831. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601505>
6. Технические условия ТУ 38 41538-94. Технический углерод (Техносорб). Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, ВНИИТУ, 1994.
7. *Левченко Л.М., Митъкин В.Н., Оглезнева И.М. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 6. С. 709.
8. *Левченко Л.М., Мухин В.В., Шемякина И.В.* Способ получения углеродсодержащего сорбента для извлечения ртути. Пат. № 2264856 // Бюл. изобр. 2005. № 33.
9. *Мухин В.В., Шемякина И.В., Левченко Л.М., Галкин П.С.* Способ получения селективного по ионам натрия и кальция сорбента. Пат. № 2238796 // Бюл. изобр. 2004. № 30.
10. *Левченко Л.М., Митъкин В.Н., Шавинский Б.М.* // Тр. концерна "Наноиндустрия". М.: Янус-К, 2008. С. 115.
11. *Левченко Л.М.* Новые нанокомпозитные модифицированные сорбенты и катализаторы на основе углерода в технологиях литиевого производства. Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск, 2006.
12. *Головизина Т.С., Левченко Л.М., Митъкин В.Н. и др.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 5. С. 548.
13. Дифракционные и микроскопические методы в материаловедении / Под ред. Амелинкса С. и др. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1984.
14. *Лисойван В.И., Громилов С.А.* Аспекты точности в дифрактометрии поликристаллов. Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1989.
15. *Studebaker M.L., Huffman E.W.D. et. al.* // Ind. Eng. Chem. 1956. V. 48. P. 162. <https://doi.org/10.1021/ie50553a044>
16. *Ижик А.П., Урьев Н.Б.* // Коллоидный журн. 2002. Т. 64. № 5. С. 623.
17. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
18. *Платонов В.В., Хадарцев А.А., Швыкин А.Ю. и др.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 1. С. 132.
19. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972.
20. *Левченко Л.М., Митъкин В.Н., Оглезнева И.М. и др.* // Сб. тр. II Междунар. сем. "Углеродные сорбенты". Кемерово: ИУиУХ СО РАН, 2000. С. 40.
21. *Николаев А.В., Назаров А.С., Лисица В.В.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 12. С. 3396.
22. *Sholz W., Boehm H.P.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1969. V. 369. P. 327. <https://doi.org/10.1002/zaac.19693690322>
23. *Friedel R.A., Carlson G.L.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 1149. <https://doi.org/10.1021/j100678a021>
24. *Fuente E., Mene 'ndez J.A., D 'ez M.A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 6350. <https://doi.org/10.1021/jp027482g>
25. *Tuinstra F., Koenig J.L.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>
26. *Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Light Scattering in Solids III. Berlin: Springer, 1982. 312 p.
27. *Knight D.S., White W.B.* // J. Mater. Res. 1989. V. 4. P. 385.
28. *Prawer S., Nugent K.W., Jamieson D.N. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 332. P. 93. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)01236-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01236-7)
29. *Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R.* // Carbon. 1988. V. 26. P. 357. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(88\)90227-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(88)90227-8)
30. *Зиатдинов А.М.* // Вестн. ДВО РАН. 2020. № 6. С. 27. <https://doi.org/10.37102/08697698.2020.214.6.003>
31. *Зиатдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 131. <https://doi.org/10.1134/S0036023620010210>
32. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1974.
33. *Митъкин В.Н., Левченко Л.М., Шмаков А.Н.* // Сб. тр. II Междунар. сем. "Углеродные сорбенты". Кемерово: ИУиУХ СО РАН, 2000. С. 49.
34. *Шемякина И.В., Левченко Л.М., Мухин В.В. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 111.
35. *Левченко Л.М., Головизин В.С.* // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 7. С. 92.

PHYSICOCHEMICAL STUDY OF OXIDIZED MESOPOROUS CARBON MATERIALS

L. M. Levchenko^a, A. K. Sagidullin^a, N. I. Matskevich^{a,*}

^aNikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Physicochemical methods were used to study oxidized carbon materials that were obtained by treating mesoporous carbon material of the “Technosorb” brand with 2–30% solutions of hydrogen peroxide. Using IR spectroscopy, titrimetry and chemical analysis, it was shown that during the oxidation of carbon material, oxygen-containing groups (sp^2 -COOH, sp^3 -C-OH, $sp^2>$ C-OH, $sp^2>$ C=O, etc.) are formed on the surface of particles. The diffraction patterns of oxidized carbon materials show weak broad reflections typical of hydrated graphite oxide with a slight increase in the interplanar distance d_{002} . When the carbon material is oxidized, the specific surface area and free pore volume also increase without significant destruction of the nanoblocks of the carbon material structure.

Keywords: oxidized carbon materials, IR spectroscopy, Raman spectroscopy, diffraction studies, electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, texture, sorbents