

УДК 661.666.4

Структура и свойства нанодисперсного глобулярного углерода после термоокислительной обработки водяным паром

Ю. В. СУРОВИКИН, А. Г. ШАЙТАНОВ, В. А. ДРОЗДОВ, И. В. РЕЗАНОВ, И. В. МУРОМЦЕВ

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)**E-mail: suruv@ihcp.ru*

Аннотация

Исследованы строение и свойства нанодисперсного глобулярного углерода (НДГУ) после термоокислительного воздействия водяным паром. Свойства и структурные изменения НДГУ неэлектропроводных марок П 145 и П 234 изучены в сравнении с электропроводными марками П 267-Э, Printex XE-2b и Ketjen EC. Выявлена комплексная взаимосвязь между электрическим сопротивлением материала и параметрами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: нанодисперсный глобулярный углерод, термоокислительная обработка, термообработка, электрическое сопротивление, методы КРС и РСА, параметры структуры

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мировой практике устойчиво растет интерес к изучению наноразмерных углеродных материалов и композициям на их основе. В связи с расширением областей их применения в альтернативной энергетике, химическом материаловедении, нанoeлектронике и в медицине целенаправленный синтез углеродных наноматериалов с заданным типом структуры становится одним из важных направлений нанотехнологии. При этом особое внимание уделяется поиску возможностей тонкого регулирования физико-химических и физико-механических свойств синтезируемого материала [1–5].

Благодаря уникальным эксплуатационным свойствам, наноструктурированные углеродные материалы незаменимы при создании наиболее эффективных автономных электрохимических систем различного принципа действия и конструктивного оформления (батареи, топливные элементы, аккумуляторы и т. д.) [6–8]. Одно из актуальных направлений при разработке перезаряжаемых источников

тока – создание нового типа энергонакопительных электрических устройств: конденсаторов с двойным электрическим слоем или суперконденсаторов [9–11].

Для использования в качестве компонентов при создании электрода – основного элемента в конструкции суперконденсатора (1–10 кВт/кг) – углеродные наноматериалы должны обладать большой поверхностью, высокой проводимостью и высокой чистотой. При создании суперконденсатора идеального типа на основе неводных электролитов оптимизация свойств активного компонента электрода (удельная поверхность, размер и объем пор, микроструктура и электропроводность) приобретает решающее значение [12–15].

Помимо оптимизации параметров пористой структуры активного компонента, необходим и тщательный подбор других компонентов электрода, в частности, высокопроводящего наполнителя, который обеспечивает низкие значения внутреннего сопротивления готового изделия. Особый интерес в этом плане представляют наноразмерные дисперсные углеродные материалы [16–19].

Среди различных видов и форм наноразмерных углеродных материалов (нанотрубки, фуллерены, наносферы, графены и т. д.), испытанных в качестве компонентов электродов при разработке идеального суперконденсатора, в практическом отношении наиболее привлекателен нанодисперсный глобулярный углерод (технический углерод, carbon black), и прежде всего – его серийные марки с повышенными электропроводными свойствами. Сегодня этот материал как электропроводящий компонент электродной массы применяют в промышленных масштабах практически во всех конструкциях и типах отечественных и зарубежных электрохимических накопителей энергии [20–23].

В этой связи важно исследовать возможность регулирования свойств наноразмерного глобулярного углерода при разработке высокоэффективных систем накопления электроэнергии, например, путем изменения реакционной среды или условий его получения. Кроме того, актуально решение общей фундаментальной проблемы установления взаимосвязи строение – свойство для нанодисперсных углеродных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы строение и свойства нанодисперсного глобулярного углерода (НДГУ) после термоокислительного воздействия водяным паром. В качестве объектов термоокислительного воздействия выбраны образцы НДГУ неэлектропроводных марок П 145 (ТУ 38 11523–83) и П 234 (ГОСТ 7885–86). Свойства и структурные изменения полученных образцов исследованы в сравнении с электропроводными: НДГУ П 267-Э (ТУ 38 11574–86), Printex XE-2b, Ketjen EC.

Термоокислительное воздействие осуществляли во вращающемся кварцевом реакторе диаметром 60 мм, нагреваемым снаружи трехзонной трубчатой электропечью. Постоянный объем навески НДГУ (20 мл) в виде гранул с узким гранулометрическим составом (0,7–1,0 мм) помещали в кварцевую капсулу длиной 200 мм и диаметром 40 мм. Процесс проводили при атмосферном давлении в потоке водяного пара, пропускаемого через кварцевую капсулу при температуре 900 °С, в практически стационарных условиях воздействия: перепад температур в реакционной

зоне в центральной части печи размером 250 мм не превышал ± 2 °С; температура в заданных точках поддерживалась с точностью ± 1 °С на протяжении всего времени воздействия. Начальный разогрев и охлаждение навески осуществляли в среде инертного газа. Степень термоокислительного воздействия оценивали как относительную потерю массы единицы объема исходной навески НДГУ (η , %).

Объемное электрическое сопротивление R термоокисленных образцов и образцов сравнения измеряли при помощи устройства, состоящего из диэлектрического цилиндра с внутренним диаметром 17 мм и высотой 95 мм, двух стальных цилиндрических электродов и универсального измерительного моста Р4883 [24]. Столбик порошка массой 1 г сжимали до минимальной высоты (7 мм), поэтапно измеряя параметр R через каждый миллиметр в диапазоне высот столбика от 10 до 7 мм. Столбик порошка включался в цепь плеча стандартной мостовой 4-зажимной схемы. Погрешность измерений не превышала ± 6 %. Напряжение батареи в мостовой схеме равно 1 В.

Текстурные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Sorptomatic-1900 (Carlo Erba Instruments), а также с помощью анализатора удельной поверхности Areameter II (Juwe).

При исследовании микроструктуры использовали традиционные для углеродных материалов методы анализа: дифракцию рентгеновского излучения, спектроскопию комбинационного рассеивания, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker), $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Образцы сканировались в области углов 10 – 70° (2θ) с шагом сканирования от 0.01 до 0.1° и временем накопления сигнала в точке от 5 до 7 с. Рентгеновские дифрактограммы содержат два широких пика различной интенсивности: симметричный пик большей интенсивности с максимумом при $2\theta \approx 24^\circ$ и асимметричный пик (в сторону больших углов) меньшей интенсивности при $2\theta \approx 43^\circ$. После учета вклада фонового рассеяния исходный спектр рассматривали в виде трех функций “лоренциан”, соответствующих рефлексам 002, 100, 101. Расчеты межплоскостных расстояний d_{002} и раз-

меров областей когерентного рассеяния (ОКР) L_a и L_c вдоль плоскостей (002) и (100) проводили по уравнениям Вульфа – Брегга и Селлякова – Шеррера соответственно [25]. При расчете L_a и L_c использовали коэффициент “формы”, равный 0.89 для пика (002) и 1.84 для (100) [26]. Значения положения максимумов рефлексов (2θ) и полных ширин на половинах высот (FWHM) находили после вычитания фона [27]. При определении межплоскостного расстояния d_{002} вводили угловую поправку, значение которой получили с использованием внутреннего стандарта SRD-640 (порошок кремния). Для обработки данных и разложения пиков использовали программу Fituk.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измеряли на Раман-Фурье-спектрометре RFS-100/s (Bruker) при возбуждении лазером Nd-YAG ($\lambda = 1064$ нм) с мощностью до 1 Вт в диапазоне волновых чисел $1000-2000$ см^{-1} . Спектральное разрешение составляло 3 см^{-1} . Диспергированные гранулы образцов НДГУ смешивали с просушенным KBr и прессовали под давлением ~ 20 МПа в таблетки диаметром 20 мм и толщиной 4 мм. Соотношение KBr/образец = 100 : 1 подбирали экспериментально. Обработку спектров проводили при помощи программного пакета OriginLab.

Спектры КРС всех объектов исследования в указанном диапазоне имеют пики D и G в областях ~ 1290 и ~ 1600 см^{-1} , которые относят к колебательным модам атомов углерода с симметрией A_{1g} и E_{2g} соответственно. Такие спектры характерны для дисперсных sp^2 углеродных материалов с турбостратной структурой и появление D-полосы, как правило, связано с размерами кристаллитов, разупорядоченностью графеновых плоскостей в них и прочими дефектами. Различные параметры этих полос использовали для анализа и интерпретации полученных результатов [28–32].

Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (разрешающая способность 0.135 нм) JEM-2010 (JEOL) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования структуры и свойств различных образцов НДГУ приведены на рис. 1–9.

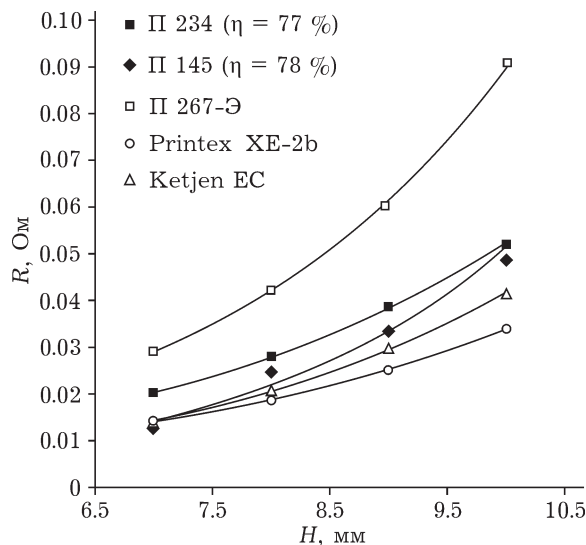


Рис. 1. Зависимость электросопротивления R от высоты столбиков порошков H для исследуемых образцов.

Ранее было обнаружено [33], что при термоокислении водяным паром частиц П 145 величина электрического сопротивления снижается почти на порядок. Результаты настоящих исследований показывают, что зависимость электросопротивления для термоокисленного порошка НДГУ П 145 (при степени термоокислительной обработки $\eta = 30-78$ %) от степени его сжатия носит аналогичный характер, причем как для серийных электропроводных порошков П 267-Э, Printex XE-2b и Ketjen EC, так и для неэлектропроводного серийного НДГУ П 234, активирован-

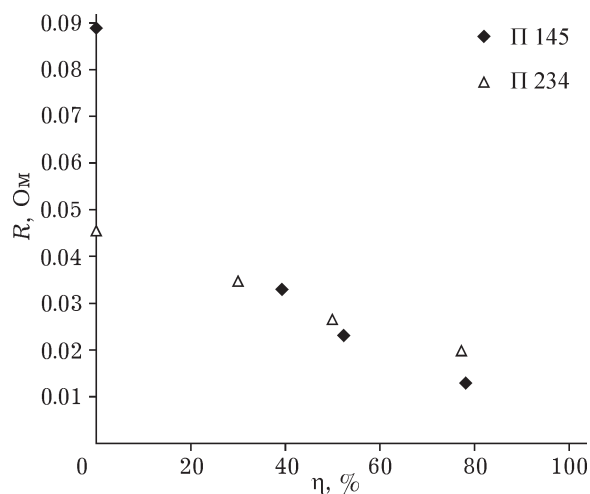


Рис. 2. Влияние термоокислительной обработки η на электросопротивление R образцов НДГУ: П 145 и П 234 (высота столбиков порошков 7 мм).

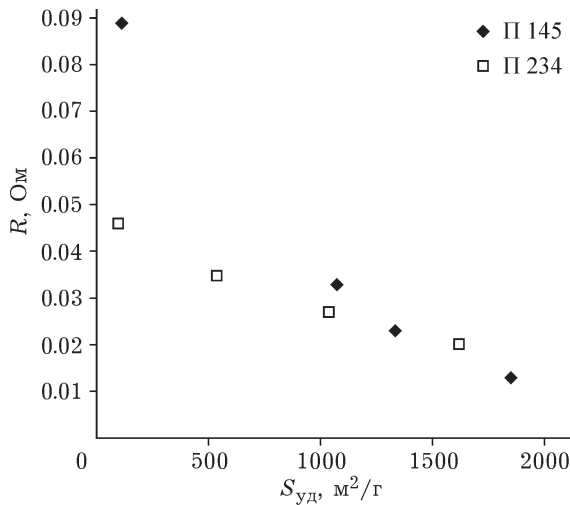


Рис. 3. Зависимость электросопротивления R от удельной адсорбционной поверхности по азоту ($S_{уд}$) термоокисленных образцов П 145 и П 234 (высота столбиков порошков 7 мм).

ного водяным паром при тех же значениях η (рис. 1). Электросопротивление частиц П 145 снижается до значений, свойственных частицам сверхэлектропроводных порошков (к ним относят порошки Printex XE-2b и Ketjen EC). Кроме того, электросопротивление порошков НДГУ марки П 145 существенно (в 1.5–2 раза) меньше по сравнению с термоокисленными порошками НДГУ марки П 234 и электропровод-

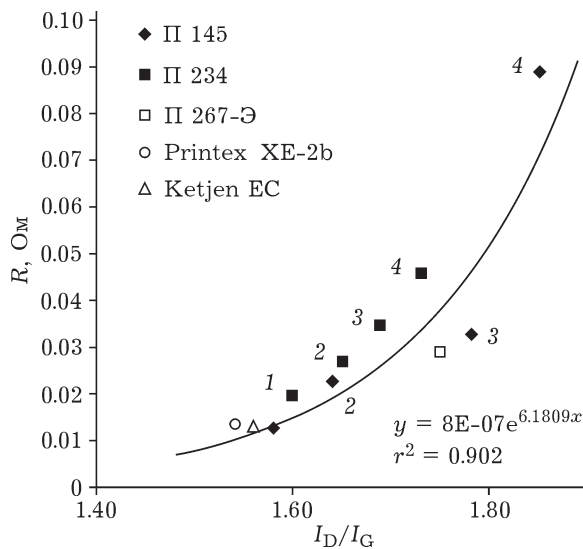


Рис. 4. Взаимосвязь электросопротивления (столбик порошка высотой 7 мм) и соотношения I_D/I_G КР-спектров термоокисленных и электропроводных марок НДГУ: П 145 (η , %: 78 (1), 52 (2), 39 (3), исходный (4)), П 234 (η , %: 77 (1), 50 (2), 30 (3), исходный (4)), П267-Э, Printex XE-2b и Ketjen EC.

ным марки П 267-Э. Установлено (рис. 2, 3), что для образца П 145 в зависимости от степени термоокислительной обработки электросопротивление снижается быстрее по сравнению с образцом П 234 и сопровождается максимальным увеличением удельной адсорбционной поверхности (до $1850 m^2/g$).

Исследования с помощью спектрального метода КР и рентгеноструктурного анализа (РСА) показали, что одновременно со свойствами НДГУ в ходе термоокислительной обработки изменяется ряд структурных параметров. Так, снижение электросопротивления частиц П 145 и других термоокисленных образцов коррелирует с изменением одного из основных параметров, характеризующих изменения в микроструктуре частиц, – отношением интенсивностей полос D и G (I_D/I_G). Выявлена сильная взаимосвязь ($r^2 \sim 0.902$) между отношением интенсивностей D и G полос в КР-спектрах и электрическим сопротивлением исследованных порошков (термоокисленных и образцов сравнения). Порошки с $I_D/I_G < 1.6$ обладают наибольшей электропроводностью (рис. 4).

В термоокисленных образцах постепенно уменьшается доля дефектных sp^2 структур, обуславливающих появление линии D и ее

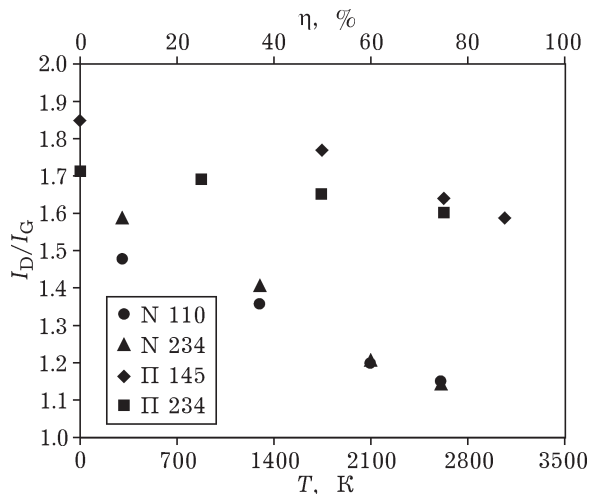


Рис. 5. Влияние термоокислительной (η) и термической (T) [34] обработки на величину I_D/I_G КР-спектров образцов НДГУ: а – термоокисленных П 145, П 234; б – термообработанных N 110, N 234.

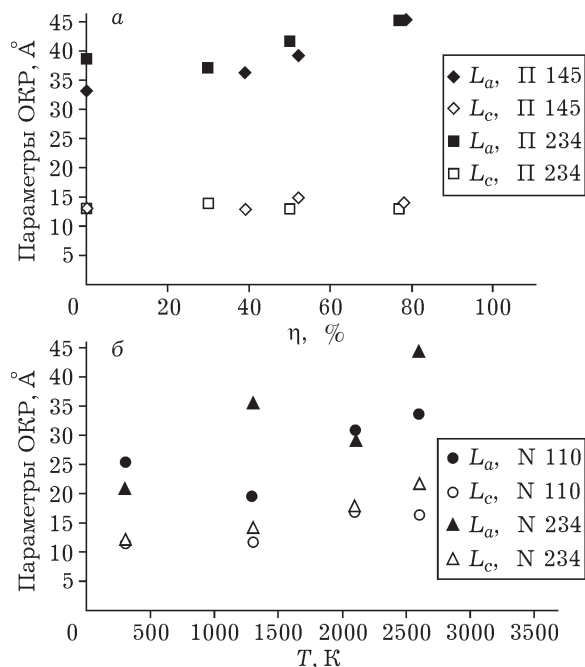


Рис. 6. Влияние степени термоокислительной обработки (а) и температуры термической [34] обработки (б) на рентгеноструктурные параметры (L_a , L_c) образцов НДГУ.

интенсивность (рис. 5). Происходит постепенное “совершенствование” микроstructures частиц НДГУ. Аналогичные преобразования микроstructures отмечены авторами [34] при термообработке частиц НДГУ без участия окислителя. С повышением температуры обработки отношение I_D/I_G также синхронно снижается.

Использование метода РСА позволило уточнить, что основные изменения в микроstructures (рис. 6) углеродных наночастиц, определяющие уменьшение сопротивления с глубиной термоокисления, связаны с увеличением размеров области когерентного рассеяния в направлении кристаллографической оси a (L_a). При этом наблюдаются схожие структурные изменения (d_{002} , L_a), как при термоокислении ($\eta = 30\text{--}78\%$, $T = 1200\text{ K}$), так и при чисто термическом нагреве ($T = 1000\text{--}2600\text{ K}$). Очень слабый рост L_c фиксируется только при термообработке [34].

Изменения параметров L_a и L_c подтверждаются и ЭМ-исследованиями образцов N 220 [35] и П 145, подвергнутых термообработке и термоокислению (рис. 7).

О взаимосвязи микроstructures наночастиц и их электропроводными свойствами при глубоком термоокислении и высокотемпера-

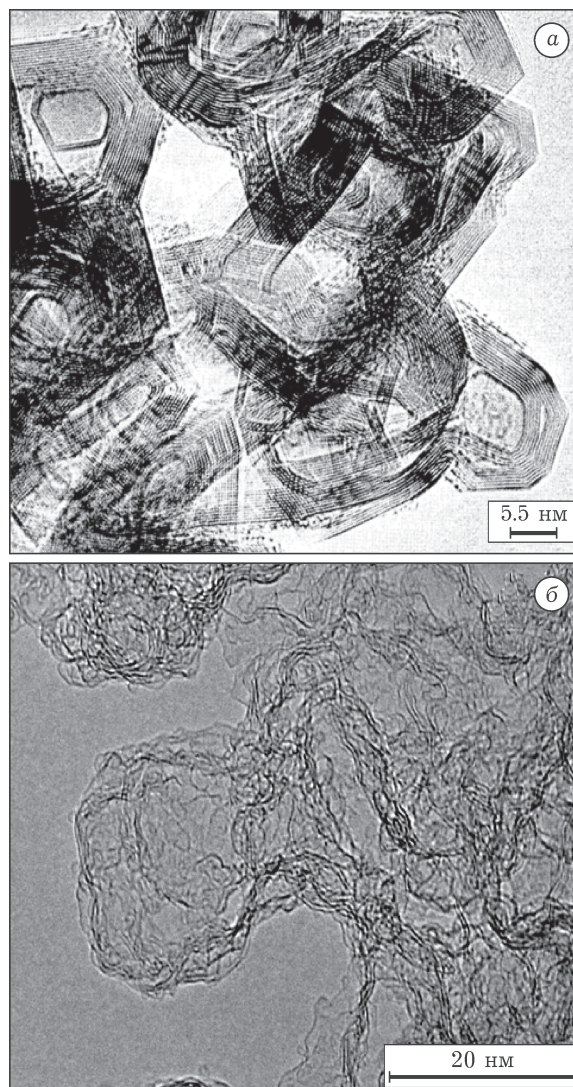


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки термообработанного НДГУ N 220 (а) и термоокисленного НДГУ П 145 ($\eta = 78\%$) (б).

турной обработке можно судить и по изменению других параметров микроstructures, получаемых этими же методами анализа – d_{002} и $\text{FWHM}_{D,G}$. Особенно интересна зависимость структурных превращений в частицах от параметров полос D полученных спектров. Поскольку для частиц П 145 выявлена корреляция между растущей электропроводностью и уменьшением среднего межслоевого расстояния d_{002} (рис. 8), то целесообразно исследовать возможную связь параметра d_{002} с параметрами полосы D, например, с его “полушириной”. На рис. 9, а приведена корреляция между FWHM_D и d_{002} для исходных и тер-

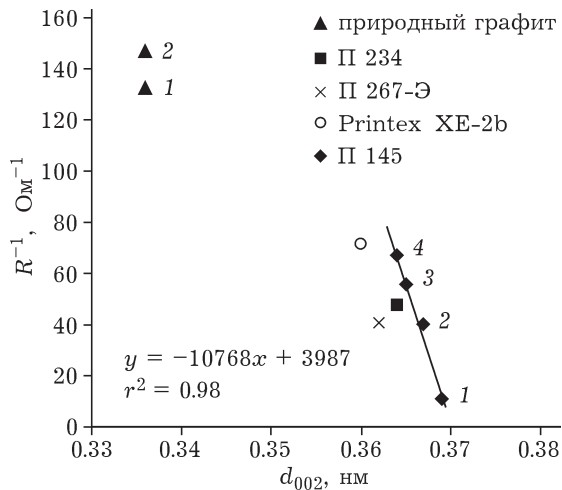


Рис. 8. Корреляция средних межплоскостных расстояний d_{002} (данные РСА) и электрической проводимости R^{-1} для частиц П 145 (1 – исходный, 2 – $\eta = 39\%$, 3 – $\eta = 52\%$, 4 – $\eta = 78\%$), П 234, П 267-Э и Printex XE-2b, а также образцов порошка природного графита (1 – исходный, 2 – термоокисленный [24]).

моокисленных частиц П 145. Коэффициент корреляции при аппроксимировании результатов прямой, рассчитанный для П 145, близок к единице ($r^2 \sim 0.97$). Здесь же представлены литературные данные для других образцов: измельченного природного графита (исходного и термоокисленного) [24] и N 110, N 990 (исходные и термообработанные) [34]. Видно, что для образцов НДГУ уменьшение “полуширины” полосы D и d_{002} связано с увеличением степени активации водяным паром (для частиц П 145) и температуры термической обработки (для N 110 и N 990, исходных и термообработанных при 1300, 2100, 2600 и 3000 К).

Проведен сравнительный анализ аналогичной зависимости d_{002} от FWHM_G для легко графитизирующегося углеродного материала, приготовленного из пленок Kapton [36] (см. рис. 9, б), с микроструктурой, которая определяется плоскоориентированными слоями гексагональных сеток после термического воздействия (от нескольких минут до 6 ч при температуре 2000–3400 °С). Можно отметить, что эти кривые имеют схожий характер в области значений $d_{002} = 0.336\text{--}0.341$ нм, где они линейны. Полоса G и, в частности, ее параметр FWHM_G , характеризует степень кристалличности материала, поэтому авторы [36]

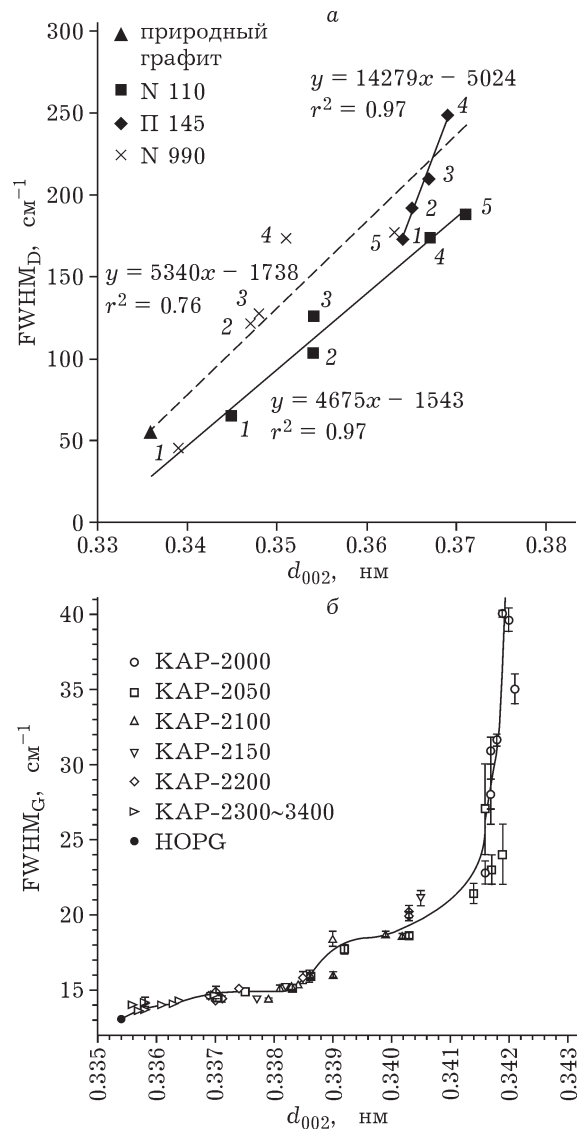


Рис. 9. Результаты сопоставления “полуширины” полос FWHM_D в спектрах КР НДГУ с параметром d_{002} : а – зависимость “полуширины” FWHM_D в спектрах КР от d_{002} частиц НДГУ: N 110 и N 990 (Т, К: 1 – 3000, 2 – 2600, 3 – 2100, 4 – 1300, 5 – исходный) [34], П 145 (η , %: 1 – 78, 2 – 52, 3 – 39, 4 – исходный) и природного графита [24]; б – зависимость “полуширины” FWHM_G от d_{002} для углеродных пленок Kapton [36].

считают, что постепенное уменьшение FWHM_G (сужение полосы G) в этом диапазоне значений d_{002} обусловлено ростом среднего размера графеновых слоев.

В нашем случае наблюдается сужение FWHM_D во всей области изменения величины d_{002} . D-полоса, будучи “дыхательной” модой ароматических колец, характеризует степень “дефектности” графитоподобных кристаллических структур из ароматических ко-

лец и отсутствует у графитов с идеальной кристаллической решеткой. Она появляется, когда в кристаллической решетке, состоящей из гексагональных сеток, возникают разрывы, “дефекты”, либо когда наноразмерные “островки” конденсированных ароматических колец с нарушенной симметрией и кольца могут взаимодействовать с падающими на них резонансными фотонами, ответственными за появление D-полосы. По-видимому, параметры d_{002} и FWHM_D дополнительно отражают объемные и плоскостные изменения размеров областей когерентного рассеяния в частицах НДГУ и одновременно позволяют оценить степень электропроводности системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование микроструктуры образцов НДГУ различными методами (дифракция рентгеновского излучения, спектроскопия комбинационного рассеивания, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения) показывает, что существует комплексная взаимосвязь между электрическим сопротивлением материала и отношением интенсивностей D и G полос в КР-спектре, шириной D-полосы и параметром d_{002} , а также между отношением I_D/I_G и степенью термоокислительной обработки или температурой термообработки (образования) углеродных наночастиц. Эти данные позволяют определить пути реализации целенаправленного синтеза углеродных нанопорошков с требуемыми размерами частиц, наноструктурными характеристиками (L_a , L_c и d_{002}) и электропроводностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Carbon Nanomaterials / Ed. by Yu. Gogotsi. Boca Raton: CRC Press, 2006. 326 p.
- Carbon Nanotechnology / Ed. by L. Dai. Amsterdam: Elsevier, 2006. 734 p.
- Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
- Burchell T. D. Carbon Materials for Advanced Technologies. Amsterdam: Elsevier Sci., 1999. 558 p.
- Суровикин В. Ф. // Рос. хим. журн. 2007. Т. 41, № 4. С. 92–97.
- Kinoshita K. Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties. NY: Wiley Int., 1988. 560 p.
- Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems / Eds. F. Beguin, E. Frackowiak. Boca Raton, FL: CRS Press, 2010. 532 p.
- Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Li X., Zhang L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34, No. 11. P. 4889–4899.
- Conway B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. NY: Kluwer Acad. Plenum Publ., 1999. 698 p.
- Кузнецов В., Панькина О., Мачковская Н., Шувалов Е., Востриков И. // Компоненты и технологии. 2005. № 50. С. 12–16.
- Беляков А. И. // Электрохимическая энергетика. 2006. Т. 6, № 3. С. 146–149.
- Simon P., Gogotsi Yu. // Nature Materials. 2008. Vol. 7, No. 11. P. 845–854.
- Frackowiak E., Beguin F. // Carbon. 2001. Vol. 39, No. 11. P. 937–950.
- Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F. // J. of Power Sources. 2006. Vol. 157, No. 1. P. 11–27.
- Alar J., Heisi K., Enn L. // Carbon. 2007. Vol. 45, No. 6. P. 1226–1233.
- Toupin M., Belanger D., Hill I. R., Quinn D. // J. Power Sources. 2005. Vol. 140, No. 1. P. 203–210.
- Zhang J. T., Jiang J. W., Li H. L., Zhao X. S. // Energy Environ. Sci. 2011. Vol. 4. P. 4009–4015.
- Merino C., Soto P., Vilaplana-Ortego E., Gomez de Salazar J. M., Pico F., Rojo J. M. // Carbon. 2005. Vol. 43, No. 3. P. 551–557.
- Peng C., Zhang S., Jewell D., Chen G. Z. // Progress in Natural Science. 2008. Vol. 18, No. 7. P. 777–788.
- Суровикин В. Ф., Аникеев В. Н., Сажин Г. В., Туренко Л. Г. // Получение и свойства электропроводящего технического углерода. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. Вып. 4. С. 16–26.
- Long C., Nascarella M., Valberg P. // Environ. Pollution. 2013. Vol. 181. P. 271–286.
- Pantea D., Darmstadt H., Kaliaguine S., Roy C. // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 217. P. 181–193.
- Bourrat X. // Carbon. 1993. Vol. 31, No. 2. P. 287–302.
- Суровикин В. Ф., Шайтанов А. Г., Леонтьева Н. Н., Дроздов В. А. // ХТТ. 2009. № 5. С. 61–72.
- Seljakow N. // Z. Phys. 1925. Bd. 31. P. 439–444.
- Biscoe J., Warren B. E. // J. Appl. Phys. 1942. Vol. 13. P. 364–371.
- Iwashita N., Park C. R., Fujimoto H., Shiraishi M., Inagaki M. // Carbon. 2004. Vol. 42, No. 4. P. 701–714.
- Tuinstra F., Koenig J. L. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53, No. 3. P. 1126–1130.
- Букалов С. С., Михалицын Л. А., Зубавичус Я. В., Лейтес Л. А., Новиков Ю. Н. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 40, № 1. С. 83–91.
- Ferrari A. C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61, No. 20. P. 14096–14107.
- Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. // Carbon. 2005. Vol. 43, No. 8. P. 1731–1742.
- Vallerot J.-M., Bourrat X., Mouchon A., Chollon G. // Carbon. 2006. Vol. 44, No. 9. P. 1833–1844.
- Суровикин В. Ф., Шайтанов А. Г., Суровикин Ю. В., Резанов И. В., Морозов А. Д. // Материалы VIII Международ. науч.-техн. конф. “Динамика систем, механизмов и машин”. Омск, 2012. С. 234–238.
- Gruber T., Zerda T. W., Gerspacher M. // Carbon. 1994. Vol. 32, No. 7. P. 1377–1382.
- Ban L. L., Hess W. M. // Petroleum derived carbons. Washington: American Chemical Society, 1976. P. 358–377.
- Yoshida A., Kaburagi Y., Hishiyama Y. // Carbon. 2006. Vol. 44, No. 11. P. 2333–2335.