

УДК 661.666.4+542.943

DOI: 10.15372/KhUR2023436

EDN: FIUXFR

Применение термоокислительной обработки для регулирования текстурных характеристик технического углерода

О. А. КОХАНОВСКАЯ, О. Н. БАКЛАНОВА, О. А. КНЯЖЕВА, А. В. ЛАВРЕНОВ, В. А. ДРОЗДОВ, Н. Н. ЛЕОНТЬЕВА, М. В. ТРЕНИХИН, А. В. СЫРЬЕВА

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск (Россия)

E-mail: kokhanovskaya@ihcp.ru

(Поступила 13.07.22; после доработки 06.10.22)

Аннотация

На примере технического углерода марки N339 изучено влияние на его свойства высокотемпературной обработки (900 °С) в присутствии диоксида углерода, а затем низкотемпературной обработки (–5 °С) в смеси кислорода с озоном. В результате комплексного окислительного воздействия формируется углеродный материал с показателями текстурных характеристик, в несколько раз превышающими уровни значений, характерные для исходного технического углерода. Содержание кислорода в конечном материале может варьироваться от 19 до 35 мас. %, что свидетельствует о перспективности его использования в качестве высокоэффективного пигмента.

Ключевые слова: технический углерод, диоксид углерода, озон, объем пор, удельная поверхность, функциональные группы

ВВЕДЕНИЕ

Технический углерод (ТУ) – это пылящий или гранулированный углеродный продукт, представляющий собой совокупность агрегатов: химически связанных глобулярных частиц с турбоатратной структурой графеновых слоев, по краевым центрам которых могут локализоваться различные кислородсодержащие группы [1]. На поверхности ТУ могут присутствовать как кислые (карбоксильные, фенольные, ангидридные и др.), так и основные группы (пионовые, хромоновые и кетонные), содержание которых зависит от способа производства ТУ [1]. Канальный ТУ содержит около 7 мас. % и более кислорода преимущественно в виде кислых групп, печной ТУ – только 0.5–3 мас. % кислорода в

виде как кислых, так и основных групп [1]. В настоящее время печной способ производства ТУ является основным, а выпуск канального ТУ практически остановлен вследствие экономических и экологических причин.

Однако для ряда областей промышленности требуется ТУ с высоким содержанием кислорода. Например, для производства резин специального назначения с повышенной светостойкостью, антиоксидантными, газобарьерными, виброакустическими и прочностными показателями [2], а также для создания высококачественных пигментов для полиграфической промышленности [3]. Присутствие кислородсодержащих групп на поверхности пигментных марок ТУ облегчает процесс диспергирования в полярных растворителях, а также повышает ста-

бильность красящих композиций на водной основе [3].

В связи с этим активно развиваются технологии окислительной обработки печного ТУ с целью увеличения на его поверхности количества кислородсодержащих функциональных групп.

Традиционными способами модификации поверхности углеродных материалов являются газо- и жидкофазная обработки различными окислителями. Окислительная обработка при низких температурах обычно приводит только к изменению функционального состава поверхности [4–10], тогда как обработка при высоких температурах (выше 800 °С) [11–15] может приводить к изменению размеров кристаллитов и углеродных глобул, площади поверхности и пористости.

Среди жидкофазных окислителей наиболее распространены минеральные кислоты [7], перманганат калия [9, 10], пероксид водорода [6, 8]. Однако их применение требует многочисленных стадий отмывки от побочных продуктов. Использование пероксида водорода взрывоопасно.

Окисление в газообразных средах, в частности в среде озонсодержащего газа [4, 5, 11, 16–19], напротив, представляется перспективным методом формирования функционального покрова поверхности ТУ при отсутствии побочных продуктов окисления. Установлено, что при озонировании ТУ в псевдоожигенном слое наблюдается увеличение количества карбоксильных и хинонных групп на углеродной поверхности в 15 и 10 раз соответственно [5].

Известно, что при обработке ТУ озоном низких концентраций (до 8 г/м³) при комнатной температуре протекают только поверхностные реакции окисления с образованием кислородсодержащих групп на реакционноспособных центрах первого графенового слоя: краях графеновых плоскостей и фуллереноподобных участках [17, 18]. При озонировании ТУ озоном высоких концентраций (более 14 г/м³) при повышенных температурах (60 °С) помимо образования функциональных групп наблюдали частичный обгар образца [17].

Установлено, что при окислительной обработке озоном канального ТУ можно достичь содержания кислорода на поверхности 24–33 мас. % [5, 17]. Такой ТУ помимо высокого содержания кислорода всегда имел большую удельную поверхность (не менее 320 м²/г) и рекомендовался в качестве компонента чернил и полиграфических красок [5, 17]. Известно, что для полигра-

фической печати требуется ТУ, не только содержащий большое количество кислородных групп, но и имеющий высокую красящую силу, обусловленную, главным образом, большой удельной поверхностью. В нашей работе рассмотрена возможность получения продукта на основе печного ТУ, близкого по текстурным характеристикам и содержанию кислорода к пигменту на основе канального ТУ.

Цель настоящей работы – изучение влияния способа термоокислительной обработки на структуру и физико-химические свойства печного ТУ на примере марки N339.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был выбран ТУ марки N339 производства ООО “Омск-техуглерод” (Россия). Физико-химические свойства ТУ N339 приведены в табл. 1.

Термоокислительную обработку ТУ осуществляли в две стадии. На первой стадии ТУ обрабатывали согласно методике [12] в потоке диоксида углерода при температуре 900 °С в течение 5 ч (образец N339газ). На второй стадии углеродный материал N339газ обрабатывали озон-кислородной смесью с содержанием озона 50 г/м³ в кварцевом реакторе диаметром 10 мм при температуре (–5)±2 °С в течение 45 мин в псевдоожигенном слое (образец УМ1), в стационарном слое толщиной 20 мм (образец УМ2). Озон-кислородная смесь со скоростью потока 0.05 м³/ч проходила сквозь слой ТУ. Навеска ТУ в реакторе составляла 0.5 г.

Озон-кислородную смесь формировали с помощью озонатора марки ОГВК-01 (ООО “МЭЛП”, Россия). Для генерации озона использовали кислород первого сорта по ГОСТ 5583-78. Концентрацию озона на выходе из реактора фиксировали с помощью измерителя концентрации озона ИКО-1 (НПП “Циклон-Прибор”, Россия). Озонирование считалось завершенным в тех

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические показатели
технического углерода марки N339

Наименование	Значение
Общая удельная поверхность (NSA), м ² /г	91
Внешняя удельная поверхность (STSA), м ² /г	86
Абсорбция дибутилфталата ($A_{\text{ДФ}}$), см ³ /100 г	122
pH водной суспензии	8.3
Содержание кислорода (ω_{O}), мас. %	0.8

случаях, когда концентрации озона во входящем газовом потоке и в газовой смеси после взаимодействия с ТУ уравнивались. Температуру навески ТУ в реакторе измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары по ГОСТ Р 8.585-2001.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходного и модифицированных образцов ТУ проводили с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) в CuK_α -излучении. Образцы сканировали в области углов $10\text{--}80^\circ$ по 2θ , шаг сканирования 0.05° , время экспозиции в каждой точке 2 с. Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2. Известно, что основными структурными параметрами углерода являются средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), которые ассоциируются с графитоподобными кристаллитами, – L_a (в направлении вдоль графеновых сеток) и L_c (в направлении, перпендикулярном к этим сеткам), а также межплоскостное расстояние (d_{002}). В [20] указан способ расчета межплоскостных расстояний и размеров кристаллитов вдоль плоскости (002). Для обработки данных и разложения пиков использовали программу Fityk [21].

Определение структурности ТУ (по абсорбции дибутилфталата ($A_{\text{ДФ}}$)) проводили в соответствии со стандартом ASTM D2414. Метод заключается в определении объема дибутилфталата (ДФФ), абсорбируемого испытуемой пробой ТУ при перемешивании в смесительной камере абсорбтометра.

Морфологию частиц ТУ изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в соответствии со стандартом ASTM D3849, используя просвечивающий микроскоп JEM-2100 (Jeol, Япония). Компьютерную обработку электронно-микроскопических изображений проводили при помощи программного пакета Digital Micrograph.

Общее содержание кислорода (ω_{O} , мас. %) определяли с помощью элементного анализатора Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия) в отходящих газах, образовавшихся при пиролизе образца в кварцевой трубке, заполненной катализатором, при температуре 1170°C . При данном процессе кислород количественно переходил в монооксид углерода (СО) с последующей его десорбцией и детектированием СО катарометром. Параметры проведения анализа содержания кислорода: температура пиролизной трубки – 1170°C ; температура

СО адсорбционной колонки во время адсорбции – 40°C ; температура СО адсорбционной колонки во время десорбции – 260°C ; расход гелия – $230\text{ см}^3/\text{мин}$. Расчет концентрации кислорода проводили по калибровочной кривой, построенной по стандартному веществу – бензойной кислоте (CAS № 65-85-0).

Количественный состав функциональных кислородсодержащих групп на поверхности образцов ТУ определяли по методу Боема [22].

Кислотность (рН) водной суспензии ТУ устанавливали с помощью рН-метра рН-150МИ (ООО “Измерительная техника”, Россия) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7.

ИК-спектры образцов регистрировали с использованием спектрометра IR-Prestige-21 (Shimadzu, Япония) в спектральном диапазоне $750\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} .

Общую удельную поверхность (NSA, $\text{м}^2/\text{г}$) исходного и модифицированных образцов ТУ рассчитывали по методу БЭТ из изотермы низкотемпературной адсорбции азота в области относительных давлений P/P_0 от 0.05 до 0.3. Изотермы адсорбции азота получали с помощью анализатора Gemini 2380 (Micromeritics, США). Удельную внешнюю поверхность (STSA, $\text{м}^2/\text{г}$) оценивали по статической толщине слоя (t , нм) ТУ. Величину STSA рассчитывали из графика зависимости объема азота, адсорбированного исследуемым образцом, от статистической толщины слоя t для стандартного образца ТУ в области относительных давлений P/P_0 от 0.2 до 0.5. Общий удельный объем пор (V_Σ , $\text{см}^3/\text{г}$) определяли по максимальному количеству азота, адсорбированного при относительном давлении $P/P_0 = 0.96$. Объем микропор ($V_{\text{м}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) определяли сравнительным t -методом [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения исходного ТУ N339 и модифицированных образцов УМ1 и УМ2.

Исходный ТУ N339 имеет глобулярную форму частиц, в которой преобладает турбостратная структура графеновых слоев (см. рис. 1, а). Структура образца УМ1 (см. рис. 1, б) практически не отличается от структуры исходного образца ТУ, однако на поверхности глобул появляются небольшие углубления, которые, по данным авторов [15], могут являться устьем микропор. Образец УМ2 обладает более разреженной структурой графеновых слоев, чем ис-

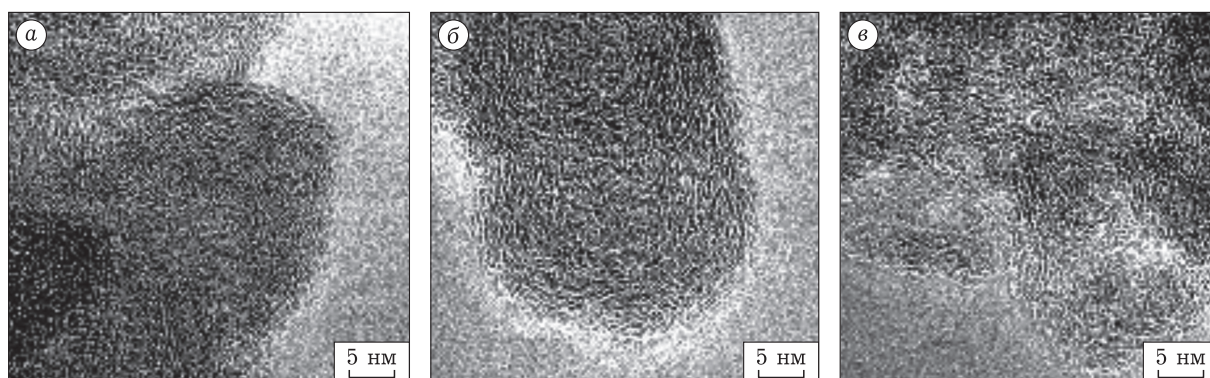


Рис. 1. ПЭМ-изображения исходного технического углерода марки N339 (а) и технического углерода после стадий газификации и озонирования: УМ 1 (б), УМ2 (в).

ходный ТУ и образец УМ1. Поверхность УМ2 более шероховата в сравнении с исходным ТУ и образцом УМ1, углубления на поверхности глобул становятся заметней (см. рис. 1, в). Средний размер глобул УМ1 в процессе модификации практически не меняется и составляет 24 нм по сравнению с 25 нм у исходного ТУ. Размер глобул УМ2 значительно снижается – до 18 нм.

Из литературных данных известно, что размеры глобул ТУ могут изменяться как на стадии обработки в диоксиде углерода [13, 15], так и на стадии озонирования [17]. По данным авторов [15], при обработке в CO_2 до 1000 °С включительно существенные изменения размеров глобул ТУ характерны обычно при обгаре около 80 мас. % и выше; при озонировании – при высоких температурах и одновременно высокой концентрации озона в озонсодержащем потоке [17]. Снижение размера углеродных глобул образца УМ2, вероятно, обусловлено их обгаром на стадии озонирования за счет саморазогрева ТУ в стационарном слое в озон-кислородном потоке до 250 °С.

Результаты РФА показывают, что в процессе термоокислительной обработки не наблюдается существенного изменения микроструктурных параметров: для исходного образца N339 и

модифицированного образца УМ1 $L_a \approx 5.6$ нм, $L_c \approx 2$ нм, $d_{002} \approx 0.366$ нм. Размеры кристаллитов в плоскости слоя образца УМ2 существенно уменьшаются до значений $L_a \approx 4.4$ нм. Высота углеродных пакетов $L_c \approx 2$ нм для всех образцов, межслоевое расстояние практически не изменяется ($d_{002} \approx 0.366$ нм). Этот факт подтверждает обгар графеновых слоев образца УМ2 в процессе его обработки.

Полученные результаты ПЭМ и РФА иллюстрируют тот факт, что в процессе термоокислительной обработки ТУ в атмосферах диоксида углерода и озона в выбранном диапазоне температур структура глобул образца УМ1 остается практически без изменений, а образца УМ2 – существенно меняется.

Далее было исследовано изменение функционального состава углеродной поверхности в процессе термоокислительной обработки.

Данные, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что в составе исходного печного ТУ марки N339 присутствуют карбоксильные и фенольные группы – 0.22 и 0.33 мкг-экв/м² соответственно. Исходный ТУ имеет показатель pH водной суспензии 8.3, а содержание кислорода в данном ТУ – менее 1 мас. %. Как известно из литературных данных [1], слабощелочной

ТАБЛИЦА 2

Функциональный состав поверхности исходного технического углерода N339 до и после стадий газификации и озонирования

Образец	pH водной суспензии	Содержание карбоксильных групп, мкг-экв/м ²	Содержание фенольных групп, мкг-экв/м ²	ω_{O}^* , мас. %
N339	8.3	0.22	0.33	0.8
N339газ	6.9	0	0	0.3
УМ1	2.0	2.53	1.97	18.8
УМ2	1.6	7.25	8.00	34.9

* Содержание кислорода.

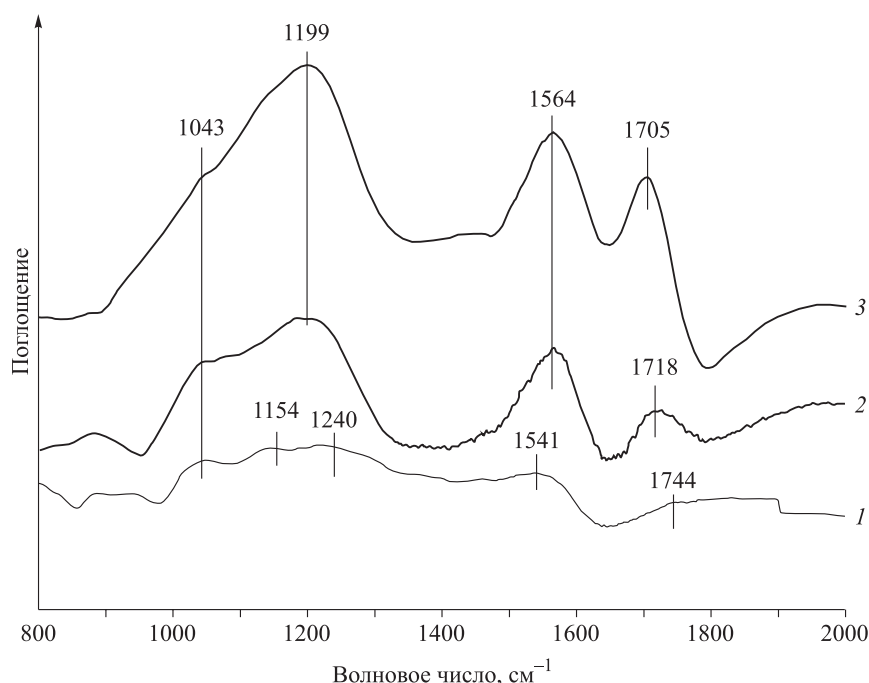


Рис. 2. ИК-спектры исходного технического углерода марки N339 (1) и образцов после стадий газификации и озонирования: УМ1 (2), УМ2 (3).

показатель pH водной суспензии печного ТУ может быть связан с присутствием на его поверхности помимо кислых функциональных групп (фенольных и карбоксильных), также основных групп (пионовых, хроменовых и кетонных).

Процедура газификации, проводимая в атмосфере диоксида углерода при 900 °С, приводит к термодеструкции всех функциональных групп на поверхности ТУ, что в свою очередь способствует снижению pH водной суспензии до 6.9 (см. табл. 2).

При проведении второй стадии модификации углеродного материала N339 газом озон-кислородной смесью наблюдается увеличение содержания кислорода в образцах УМ1 и УМ2 с 0.3 (N339 газ) до 18.8 и 34.9 мас. % соответственно (см. табл. 2). По данным кислотно-основного титрования, в обоих образцах УМ1 и УМ2 присутствуют карбоксильные и фенольные группы на уровне 1.97–2.53 и 7.25–8.00 мкг-экв/м², что способствует резкому снижению pH водной суспензии с 6.9 (N339 газ) до 2.0 и 1.6 соответственно. Помимо карбоксильных и фенольных групп на углеродной поверхности образцов часть кислорода может находиться в виде других групп (например, лактонных, карбонильных, ангидридных и др.). Наличие кислородсодержащих групп на углеродной поверхности было подтверждено результатами ИК-спектроскопии (рис. 2).

Видно, что исходный образец N339 имеет слабо выраженные полосы поглощения (п. п.) в

спектральной области 1680–1780 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей С=О в карбоксильных и карбонильных группах; п. п. в области 1000–1250 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей С–О в фенольных, лактонных и эфирных группах. После термоокислительной обработки существенно увеличивается интенсивность п. п. в спектральных областях 1680–1780 и 1000–1250 см⁻¹, относящихся к С=О и С–О группам соответственно, особенно на образце УМ2. Дополнительно в ИК-спектрах всех исследуемых образцов регистрируется п. п. в области 1520–1600 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям связей С=С ароматических структур.

Помимо функциональных групп, локализованных по краевым центрам внешних графеновых слоев, в жестких условиях термоокислительной обработки (синтез образца УМ2) возможно образование кислородсодержащих групп также внутри глобул ТУ. В работе [17] описана возможность формирования узких каналов во внешних графеновых слоях в результате реакции озона с ТУ, вследствие чего становятся доступными внутренние дефекты углеродных глобул. Такие внутренние дефекты могут быть недоступны для оценки методом низкотемпературной адсорбции азота, а функциональные группы, локализованные на этих дефектах – для определения методом титрования. Предполагается, что на образце УМ2 часть кислорода

ТАБЛИЦА 3

Текстурные показатели и значения абсорбции дибутилфталата (ДБФ) исходного технического углерода N339 до и после стадий газификации и озонирования

Образец	V_{Σ} , см ³ /г	V_{mi} , см ³ /г	NSA, м ² /г	STSA, м ² /г	$A_{ДБФ}$, см ³ /100 г
N339	0.21	0	91	86	122
N339газ	0.55	0.13	411	177	126
УМ1	1.03	0.16	482	124	120
УМ2	0.48	0.08	375	189	88

Примечания. 1. V_{Σ} и V_{mi} – удельный суммарный объем пор и объем микропор соответственно. 2. Обозн. см. табл. 1.

находится на краевых центрах внешних графеновых слоев, а часть локализуется на внутренних дефектах глобул.

Для ТУ N339 до и после стадий газификации и озонирования была проведена оценка текстурных показателей и значений абсорбции ДБФ (табл. 3). Текстурные показатели определены из изотерм адсорбции-десорбции азота на образцах ТУ до и после обработки.

По классификации IUPAC все изотермы (рис. 3), полученные в исследовании, соответствуют II типу с петлей гистерезиса НЗ. Для многих газов адсорбционная ветвь изотерм II типа указывает на обратимость их адсорбции на непористых или макропористых твердых телах. Форма петли гистерезиса НЗ может отражать как капиллярные процессы конденсации/испарения в нежестких пористых агрегатах адсорбентов, так и протекание процессов в сетке пор, не полностью заполненной конденсатом при наличии макропор.

Более детальное сравнение полученных изотерм адсорбции-десорбции азота для исследуемых образцов (см. рис. 3) показывает, что они различаются протяженностью и шириной петли гистерезиса. В исходном образце N339 петля гистерезиса наименее выражена, микропоры отсутствуют.

Для образца N339газ петля гистерезиса становится шире за счет образования новых пор в процессе термообработки в CO₂ при 900 °С. Действительно, объем микропор возрастает на два порядка с 0 до 0.13 см³/г, удельный объем пор увеличивается более чем в 2 раза с 0.21 до 0.55 см³/г (см. табл. 3). При этом общая удельная поверхность NSA возрастает более чем в 4 раза (с 91 до 411 м²/г) и внешняя удельная поверхность STSA – более чем в 2 раза (с 86 до 177 м²/г). Однако структурность газифицированного ТУ, характеризующаяся $A_{ДБФ}$, несмотря

на существенное увеличение текстурных показателей, остается практически на уровне структурности исходного ТУ. Аналогичное развитие пористости и увеличение удельной поверхности наблюдается при высокотемпературной обработке других марок ТУ диоксидом углерода и связано с выгоранием части аморфного углерода [11, 13, 15].

Для образца УМ1 петля гистерезиса в области высоких давлений становится выше, чем в образце N339газ (см. рис. 3), что, вероятно, связано с перераспределением размеров пор при обработке озоном. Как видно из табл. 3, проведение озонирования газифицированного образца N339газ в псевдоожигенном слое (синтез образца УМ1) приводит к дальнейшему возрастанию суммарного объема пор с 0.55 (N339газ) до 1.03 см³/г (УМ1), объема микропор с 0.13 (N339газ) до 0.16 см³/г (УМ1), а также общей удельной поверхности с 411 (N339газ) до 482 м²/г (УМ1). Показатель абсорбции ДБФ образца

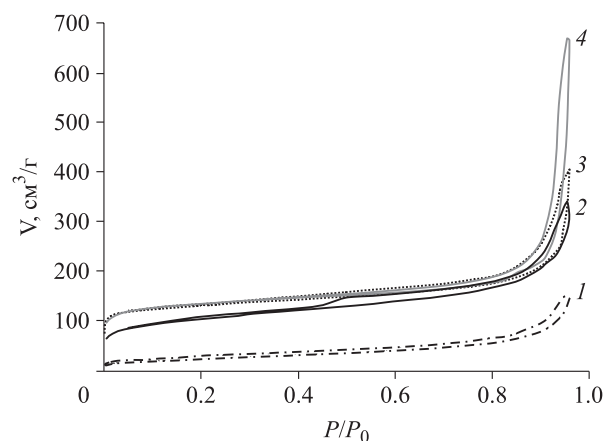


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота исходного технического углерода марки N339 (1), технического углерода после стадий газификации и озонирования: УМ2 (2), N339газ (3), УМ1 (4).

УМ1 не меняется и остается на уровне 126–120 см³/100 г (см. табл. 3). При сопоставлении полученных данных с результатами ПЭМ и кислотно-основного титрования можно предположить, что в процессе озонирования углеродного материала в псевдооживленном слое происходит появление на поверхности глобул множества трещин и щелей, что в свою очередь способствует увеличению объема микропор и формированию кислородсодержащих групп только на краевых центрах внешних графеновых слоев.

Для образца УМ2 петля гистерезиса шире в области $P/P_0 = 0.5–0.8$, чем в образце УМ1 (см. рис. 3), что, вероятно, связано с перераспределением размеров пор при обработке озоном за счет прогорания части контактов в крупных агрегатах ТУ и их распада на более мелкие агрегаты, вследствие чего уменьшается количество межчастичных пор. Действительно, показатель абсорбции ДБФ, отражающий структурность агрегата, существенно уменьшается с 120 (N339 газ) до 88 (УМ2) см³/100 г (см. табл. 3). Удельный объем пор при $P/P_0 = 0.96$, объем микропор и общая площадь поверхности снижаются с 0.55 до 0.48 см³/г, с 0.13 до 0.08 см³/г и 411 до 375 м²/г соответственно (см. табл. 3). При сопоставлении с данными ПЭМ можно предположить, что процесс озонирования в стационарном слое (синтез образца УМ2) протекает не только на краевых центрах внешних графеновых слоев, но и способствует дальнейшему разрушению агрегатов и образованию более плотноупакованных частиц меньшего размера.

Таким образом, разработанная двухстадийная термоокислительная обработка исходного ТУ позволяет получать углеродный материал с общей удельной поверхностью, превышающей удельную поверхность промышленного ТУ в 1.5–5 раз. При этом содержание кислорода в образце значительно возрастает и составляет 18.8–34.9 мас. %, что позволяет рекомендовать такой материал в качестве компонента красящих композиций аналогично работам [5, 17]. Показано, что структурность углеродного материала можно регулировать на стадии озонирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена модификация поверхности ТУ N339 в условиях высокотемпературной обработки (900 °С) в присутствии диоксида углерода, а затем в низкотемпературной (–5 °С) в смеси кислорода с озоном в псевдооживленном или в стационарном слое.

Показано, что на первой стадии высокотемпературной обработки ТУ в присутствии диоксида углерода наблюдается термодеструкция всех функциональных групп на поверхности исходного ТУ N339. При этом происходит увеличение удельного объема пор и объема микропор углеродного материала с 0.21 до 0.55 см³/г и с 0 до 0.13 см³/г соответственно, что связано с выгоранием части аморфного углерода.

Установлено, что низкотемпературная обработка ТУ в смеси кислорода с озоном в стационарном слое приводит к снижению среднего размера глобул с 25 до 18 нм и показателя абсорбции ДБФ с 120 до 88 см³/100 г, что обусловлено прогоранием контактов между глобулами в агрегате и обгаром глобул. Это способствует разрушению и образованию более плотноупакованных глобул меньшего размера, вследствие чего снижается объем микропор с 0.13 до 0.08 см³/г и общая удельная поверхность с 411 до 375 м²/г по сравнению с ТУ после высокотемпературной обработки в углекислом газе. При озонировании в стационарном слое формируются карбоксильные и фенольные группы в количестве 7.25 и 8.00 мкг-экв/м² соответственно как на краевых центрах внешних графеновых слоев, так и на внутренних дефектных участках.

Установлено, что низкотемпературная обработка ТУ в смеси кислорода с озоном в псевдооживленном слое, в отличие от стационарного слоя, позволяет сохранить средний размер глобул и структурность агрегатов на уровне исходного ТУ N339. При этом наблюдается увеличение параметров суммарного объема пор и объема микропор с 0.55 до 1.03 см³/г и 0.13 до 0.16 см³/г соответственно. Полученные результаты позволяют утверждать, что формирование карбоксильных и фенольных групп в количестве 2.53 и 1.97 мкг-экв/м² соответственно происходит преимущественно на краевых центрах внешних графеновых слоев.

Таким образом, в процессе термоокислительной обработки на основе печного ТУ получен материал, обладающий развитой текстурой и высоким содержанием кислорода (19–35 мас. %). Полученный углеродный материал может быть перспективен для использования в качестве высокоэффективного пигментного компонента чернил для полиграфической промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания

Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011890076-8).

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Национальный центр исследования катализаторов” Института катализа СО РАН (Омск) и Омского регионального ЦКП СО РАН.

Авторы выражают благодарность С. Р. Хайрулину за предоставление оборудования для озонирования образцов, А. В. Сальникову за помощь в синтезе образцов термоокисленного углеродного материала, О. С. Ефимовой за проведение элементного анализа образцов, А. Б. Арбузову за проведение ИК-спектроскопии образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Donnet J. B., Bansal R. C., Wang M. J. Carbon Black Science and Technology. New York: Marcel Dekker, 1993. 461 p.
- Nagornaya M. N., Razdyakonova G. I., Khodakova S. Ya. The effect of functional groups of carbon black on rubber properties // *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 152. P. 563–569.
- Industrial Inorganic Pigments / Buxbaum G. (Ed.). Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 290 p.
- Sutherland I., Sheng E., Bradley R. H., Freakley P. K. Effects of ozone oxidation on carbon black surfaces // *J. Mater. Sci*. 1996. Vol. 21, No. 31. P. 5651–5655.
- Pat. US 6471763 B1, 2002.
- Pat. US 6120594 A, 2000.
- Papirer E., Dentzer J., Li S., Donnet J. B. Surface groups on nitric acid oxidized carbon black samples determined by chemical and thermodesorption analyses // *Carbon*. 1991. Vol. 29, No. 1. P. 69–72.
- Раздьяконова Г. И., Кохановская О. А., Лихолобов В. А. Саморазложения пероксида водорода на поверхности дисперсного углерода // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. 2015. Т. 7, № 2. С. 180–190.
- Liu Y.-Z., Cheng J.-M. Adsorption kinetics and isotherms of Cu(II) and Cd(II) onto oxidized nano carbon black // *Adv. Mater. Res*. 2012. Vol. 529. P. 579–584.
- Pat. US 3023118 A, 1962.
- Kokhanovskaya O. A., Likholobov V. A. Oxidation of gasified carbon black in the ozone-air medium // *AIP Conference Proceedings*. 2019. Vol. 2143, No. 1. Art. 020032.
- Раздьяконова Г. И., Кохановская О. А., Лихолобов В. А. Синтез порошков аэрогелевого типа на основе технического углерода // *Перспективные материалы*. 2014. № 8. С. 68–74.
- Stanmore B. R., Brilhac J. F., Gilot P. The oxidation of soot: A review of experiments, mechanisms and models // *Carbon*. 2001. Vol. 15, No. 39. P. 2247–2268.
- P'yanova L. G., Kokhanovskaya O. A., Lavrenov A. V. The influence of gasification conditions of carbon black on the change in texture characteristics // *AIP Conference Proceedings*. 2020. Vol. 2301, No. 1. Art. 040012.
- Lee S.-M., Roh J.-S. Pore development process according to burn-off of activated carbon black with CO₂ gas // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. Vol. 28, No. 10. P. 808–814.
- Kokhanovskaya O. A., Knyzheva O. A., Baklanova O. N., Leonteva N. N., Lavrenov A. V. Changes of the physicochemical and functional properties of carbon black during oxidative treatment by the ozone – Oxygen mixture // *AIP Conference Proceedings*. 2021. Vol. 2412, No. 1. Art. 020007.
- Wiederhold H. Modifizierung von Carbon Black mit Ozon: Struktur und Kinetik der Oberflächenintermediate. Dr.-Ing. Dissertation, Darmstadt, 2007. 182 p.
- Cataldo F. Ozone reaction with carbon nanostructures 2: The reaction of ozone with milled graphite and different carbon black grades // *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2007. Vol. 7, No. 4–5. P. 1446–1454.
- Pat. US 8372191 B2, 2013.
- Jurkiewicz K., Pawlyta M., Burian A. Structure of carbon materials explored by local transmission electron microscopy and global powder diffraction probes // *J. Carbon Res*. 2018. Vol. 4, No. 4. P. 68–115.
- Wojdyr M. Fityk: A general-purpose peak fitting program // *J. Appl. Crystallogr*. 2010. Vol. 43. P. 1126–1128.
- Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // *Carbon*. 1994. Vol. 5, No. 94. P. 759–769.
- Гаврилова Н. Н., Назаров В. В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: Учеб. пособие. М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. 132 с.