

ТЕРМОПОРОМЕТРИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ

М.А. Хасков

Максим Александрович Хасков (ORCID 0000-0003-1254-6054)

Государственный научный центр Российской Федерации, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Центральная ул., 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: khaskov@tisnum.ru

Углеродные материалы находят сегодня широчайшее применение в различных отраслях науки и технологии, поэтому методы физико-химического анализа, чувствительные к структуре углеродных матриц, являются важнейшим инструментом в руках материаловедов при разработке новых материалов и технологий на основе элементного углерода. Например, методы термического анализа при корректной постановке эксперимента, учитывающей особенности углеродных матриц, могут быть чрезвычайно информативными при изучении структуры углеродных материалов. В работе рассматриваются нюансы использования термoporометрии и термического анализа в окислительной атмосфере при исследовании структуры углеродных матриц на примере пористых углеродных пиролизатов, полученных в результате микрофазового разделения, индуцируемого поликонденсацией, в термореактивных системах на основе резольных фенолформальдегидных смол и продуктов синтеза углеродных нанотрубок, полученных каталитическим газофазным осаждением из углеводородных прекурсоров. Показано, что для получения информации об открытой мезо- и макропористой структурах углеродных материалов с использованием термoporометрии и дистиллированной воды в качестве пенетранта необходимо удалять кислородсодержащие группы, находящиеся на поверхности углеродной матрицы, т.к. они способствуют образованию неравномерного незамерзающего слоя пенетранта (δ -слоя) в порах различного размера, что приводит к ошибке в расчетах дифференциальных и интегральных кривых распределения пор по размерам. Показано, что метод термического анализа в окислительной атмосфере позволяет проводить сравнительную оценку структур углеродных матриц только при проведении эксперимента в кинетически-контролируемом режиме реакции окисления углерода. Данный режим может быть достигнут при невысоких скоростях нагревания и разбавлении углеродного материала в химически инертной матрице.

Ключевые слова: углеродные материалы, термический анализ в окислительной атмосфере, термoporометрия, углеродные нанотрубки, пиролизаты фенолформальдегидных смол, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия

THERMOPOROMETRY AND OXYREACTIVE THERMAL ANALYSIS FOR STUDY OF CARBON MATRICES

M.A. Khaskov

Maxim A. Khaskov (ORCID 0000-0003-1254-6054)

National Research Center of Russian Federation, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: khaskov@tisnum.ru

Carbon materials are currently used in various fields of science and technology. Therefore, methods of physical-chemical analysis, which are sensitive to carbon matrix structures, are an important tool in the hands of materials scientists during research and development of new carbon

materials and technologies based on elemental carbon. For example, thermal analysis under correct experimental conditions, which are taking into account features of carbon matrices, can be very informative during study of carbon materials structure. Nuances of thermoporometry and oxyreactive thermal analysis during study of carbon materials are regarded. Porous pyrolysis products, obtained after polymerization induced phase separation in the thermosetting system based on resol phenol formaldehyde resins, and carbon nanotube synthesis products, obtained by catalytic chemical vapor deposition from hydrocarbon precursors, are used as the examples. It was shown, that in order to obtain information on open meso- and macroporous structures of carbon materials with the help of thermoporometry and distilled water as a penetrant, it is necessary to delete oxygen-containing groups, which are located on the surface of carbon matrix. Otherwise, these groups result in formation of uneven unfrozen layer of penetrant (δ -layer) in the pores of different sizes, which causes errors in the calculations of differential and integral curves of pore size distribution. It was shown, that oxyreactive thermal analysis allows making the comparative estimation of carbon matrices structures only under carrying out the experiment in the kinetical controlled regime of carbon oxidation reaction, which can be achieved by using moderate heating rates and dilution of carbon materials in chemically inert matrices.

Key words: carbon materials, oxyreactive thermal analysis, thermoporometry, carbon nanotubes, pyrolysis products of phenol formaldehyde resins, differential scanning calorimetry, thermogravimetry

Для цитирования:

Хасков М.А. Термопорометрия и окислительный термический анализ при исследовании углеродных матриц. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 24–31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.1y.

For citation:

Khaskov M.A. Thermoporometry and oxyreactive thermal analysis for study of carbon matrices. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 24–31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.1y.

ВВЕДЕНИЕ

Известное утверждение Филипа Уолкера, сказанное им еще в 60-х годах прошлого столетия, о том, что углерод – это старый, но новый материал [1], актуально сегодня как никогда. Углеродные материалы находят широчайшее применение в различных отраслях науки, техники и технологии, что обусловлено их уникальным спектром физико-химических свойств. Например, углерод может быть одним из самых твердых из известных материалов, как, например, алмаз, а может быть мягким, как графит, он может обладать самым высоким из известных значений теплопроводности, как графен, а может быть теплоизолятором, как фторид графита, соединения на его основе могут быть сверхпроводниками, как фуллериды тяжелых щелочных металлов, а могут быть диэлектриками как оксид или фторид графита и т.д. Уникальные свойства углеродных материалов определяются в первую очередь их структурой, многообразие которой обусловлено возможностью атомов углерода образовывать кратные химические связи, разветвленные и неразветвленные цепи, т.е. явлением катенации, поэтому методы физико-химического анализа, чувствительные к структуре углеродных матриц, явля-

ются важнейшим инструментом в руках материаловедов при разработке новых материалов и технологий на основе элементного углерода.

Существует множество методов оценки структуры углеродных матриц со своими преимуществами и недостатками, однако термический анализ, который согласно определению ИЮПАК основан на измерении свойств исследуемого образца при строго контролируемой температурной программе и атмосфере [2], может быть эффективным и относительно простым в экспериментальном плане методом сравнительной оценки структуры углеродных матриц, что делает его чрезвычайно привлекательным, а подчас и незаменимым инструментом при разработке новых углеродных материалов [3].

Например, методом термопорометрии, который основан на предварительной пропитке исследуемого образца рабочим веществом или пентрантом с его последующей кристаллизацией и плавлением в ячейке дифференциального сканирующего калориметра, можно оценить открытую мезопористую и макропористую структуры различных органических и неорганических матриц [4], включая углеродные [5], что является крайне актуальным при разработке пористых углеродных матери-

алов [6] для химических источников тока, сорбентов различных реагентов [7], подложек для катализаторов [8], материалов для электроники [9], прекурсоров углерод-углеродных и керамоматричных композиционных материалов [10] и др. В качестве другого информативного метода термического анализа при исследовании углеродных матриц может выступать термический анализ в окислительной атмосфере, который широко используется в качестве инструмента при исследовании различных макроструктурированных углеродных материалов [11], оценки дефектности углеродных матриц и полуколичественном дифференцировании различных форм углерода, включая наноструктурированные [12].

Стоит однако отметить, что специфика углеродных матриц, например, возможность относительно легко образовывать поверхностные кислородсодержащие группы [13] и, как следствие, изменять смачиваемость углеродной матрицы пенетрантом при термопорметрии [14], сложность и многостадийность процесса окисления кислородом воздуха [15] с возможным переходом из кинетически-контролируемого в диффузионно-контролируемый режим реакции окисления [16] требует для получения структурнозависимого отклика тщательной пробоподготовки образцов перед измерениями.

Целью работы являлось на примере пористых пиролизатов фенолформальдегидных смол и продуктов синтеза длинномерных углеродных нанотрубок показать эффективность использования термопорметрии и термического анализа в окислительной атмосфере при исследовании углеродных матриц и разработке новых углеродных материалов с указанием нюансов пробоподготовки и проведения измерений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использовали пиролизаты фенолформальдегидных смол, полученные пиролизом образцов отвержденных фенолформальдегидных смол, синтезированных в условиях микрофазового разделения, индуцируемого поликонденсацией, в системе резольная смола – этиленгликоль [17] и продукты синтеза длинномерных углеродных нанотрубок, получаемых методом каталитического газофазного осаждения из смесей органических компонентов на основе этилового спирта в условиях псевдооживленного слоя и образования углеродного аэрогеля [12].

В качестве рабочей жидкости (пенетранта) для термопорметрии использовали бидистиллированную воду. Углеродный образец помещался в

алюминиевый тигель, далее добавлялся двойной избыток по массе рабочей жидкости, тигель герметично завальцовывался и оставлялся на ночь при комнатной температуре. Перед измерениями образец охлаждался со скоростью 5 °С/мин до температуры -45 °С [10].

При приготовлении образцов для термического анализа в окислительной атмосфере исходный углеродный материал смешивался в соотношении по массе 1:4 с отожженным оксидом алюминия [10]. Измерения проводили в динамической атмосфере синтетического воздуха со скоростью нагревания 10 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пористые углеродные материалы привлекают в последнее время повышенное внимание вследствие возможности их использования в различных областях электроники, биосенсорах, химических источниках тока, сорбентах и др. [18], причем во многих применениях пористых углеродных материалов важнейшей характеристикой является их открытая мезопористая (размер пор от 5 до 50 нм) и макропористая (размер пор свыше 50 нм) структура. Метод термопорметрии позволяет достаточно быстро оценить открытую мезо- и макропористую структуру и получить как дифференциальные, так и интегральные кривые распределения пор по размерам при условии, что известна толщина некристаллизующегося слоя пенетранта, находящегося на границе раздела исследуемого вещества и рабочего вещества, т.е. так называемого δ -слоя. Толщина δ -слоя зависит от химической природы пенетранта и исследуемого вещества, в частности смачиваемости пенетрантом поверхности исследуемого вещества и температуры [5]. Стоит отметить, что смачиваемость поверхности углеродной матрицы водой, т.е. пенетрантом, наиболее часто используемым в термопорметрии, зависит от количества и природы поверхностных кислородсодержащих групп, в качестве которых могут выступать карбоксильные, лактонные, фенольные, лактольные, кетоновые, пироновые, хинонные и другие группы [19]. С другой стороны, в работе [14] показано, что количество кислородсодержащих групп на поверхности углеродной матрицы может существенно изменять толщину δ -слоя (как минимум от 0,46 до 2,72 нм), причем вследствие различной реакционной способности углеродных атомов [20], в том числе и при различной кривизне поверхности, толщина δ -слоя может быть различна в порах различного размера и формы.

Стоит отметить, что дифференциальные и интегральные кривые распределения пор по размерам рассчитывают исходя из полученного теплопоглощения при плавлении пенетранта, зависимость плотности кристаллического пенетранта и энтальпии его плавления от температуры [5]. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам получают с использованием уравнения:

$$\frac{dV}{dr} = \frac{\frac{dq}{dt}(T)K_{GT}\left(\delta + \frac{K_{GT}}{T_0 - T}\right)^2}{\rho(T)Q(T)\beta m\left(\frac{K_{GT}}{T_0 - T}\right)^4}, \quad (1)$$

где K_{GT} – эмпирическая константа, $dq/dt(T)$ – ДСК сигнал при температуре T , $\rho(T)$ – плотность кристаллического пенетранта при температуре T , $Q(T)$ – теплота плавления пенетранта при температуре T , β – скорость нагревания, m – масса сухого исследуемого пористого материала, T_0 – температура плавления пенетранта бесконечно большого объема, δ – толщина незамерзающего слоя.

Интегральные кривые распределения пор по размерам получают, интегрируя уравнение (1) по радиусу:

$$V = \int_{R_0}^{R_X} \frac{dV}{dr} dr, \quad (2)$$

где R_0 и R_X – начальные и конечные радиусы пор.

Как видно из формулы (1) варьируемая толщина некристаллизующегося слоя (δ -слоя) будет приводить к существенным ошибкам в расчетах дифференциальной кривой распределения пор по размерам и, как следствие, к ошибкам при расчетах интегральной кривой.

Таким образом, метод термoporометрии при исследовании открытой мезо- и макропористой структуры углеродных матриц с использованием в качестве рабочей жидкости воды возможен только при условии удаления кислородсодержащих групп, например, нагревом свыше 900-1000 °C [21]. При удалении кислородсодержащих групп метод термoporометрии с использованием воды в качестве рабочей жидкости может быть чрезвычайно полезным и информативным методом сравнительной оценки мезо- и макропористых углеродных образцов, подвергшихся одинаковой температурной обработке, которая подразумевает удаление кислородсодержащих групп, например, пиролизатов фенолформальдегидных смол, полученных свыше 900 °C [10]. Например, используя ступенчатую квазиизотермическую температурную программу нагрева или нагревание с постоянной скоростью закристаллизованного в углеродной матрице пенетранта, можно, получая кривые ДСК (рис. 1), быстро оценить открытую мезопористую

структуру углеродных матриц с построением дифференциальных и интегральных кривых распределения пор по размерам [5].

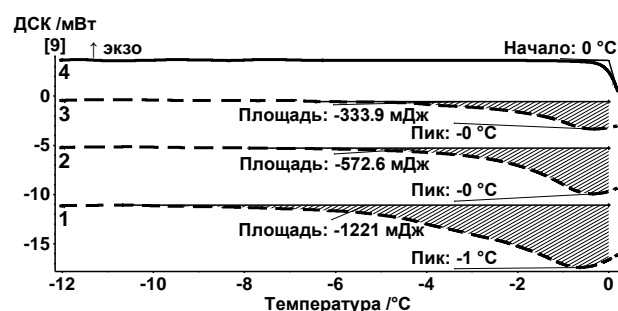


Рис. 1. Типичные кривые ДСК при проведении термoporометрии на примере пиролизатов фенолформальдегидных смол, полученных с использованием стадии микрофазового разделения, индуцируемого поликонденсацией при 1) 70 °C, 2) 60 °C, 3) 50 °C. 4 – бидистиллированная вода [17]

Fig. 1. Typical DSC-curves of thermoporometry on the examples of pyrolysis products, obtained after polymerization induced phase separation at: 1) 70 °C, 2) 60 °C, 3) 50 °C. 4 – bidistilled water [17]

Результаты оценки мезо- и макропористой структуры углеродных образцов на примере пиролизатов фенолформальдегидных смол представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты расчета открытой мезо- и макропористой структуры пиролизатов из данных термoporометрии

Table 1. The calculation results of pyrolysis products meso- and macroporosity obtained from thermoporometry

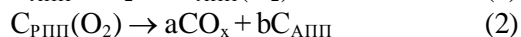
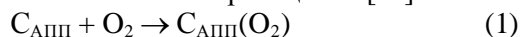
| Образец | Суммарный объем пор, см ³ /г | | |
|---------|---|---------|----------|
| | < 10 нм | < 50 нм | < 250 нм |
| ФФ | 0,001 | 0,003 | 0,012 |
| мКФ | 0,010 | 0,020 | 0,040 |
| мКФЭ-60 | 0,017 | 0,337 | 0,451 |
| пКФЭ-60 | 0,000 | 0,137 | 0,223 |
| ФФЭ-50 | 0,000 | 0,072 | 0,117 |
| ФФЭ-60 | 0,006 | 0,118 | 0,181 |
| ФФЭ-70 | 0,024 | 0,320 | 0,414 |

Примечание: ФФ – пиролизат фенолформальдегидной смолы, мКФ – пиролизат мета-крезолфенолформальдегидной смолы, мКФЭ-XX, пКФЭ-XX, ФФЭ-XX – пиролизаты мета-крезолфенолформальдегидной, пара-крезолфенолформальдегидной и фенолформальдегидной смолы, соответственно, после стадии микрофазового разделения, индуцируемого поликонденсацией, при температуре XX °C. Note: ФФ – pyrolysis product of phenol formaldehyde resin, мКФ – pyrolysis product of m-cresol/phenol formaldehyde resin, мКФЭ-XX, пКФЭ-XX, ФФЭ-XX – pyrolysis product of m-cresol/phenol formaldehyde, p-cresol/phenol formaldehyde and phenol formaldehyde resins, respectively, after polymerization induced phase separation stages at temperature XX °C

Представленные в табл. 1 результаты позволяют проследить увеличение мезо- и макропористой структуры пиролизатов при использовании стадии микрофазового разделения, индуцируемого поликонденсацией (МРИП), при увеличении температуры МРИП и при частичной замене фенола на метакрезол, что согласно [10] связано с увеличением скорости поликонденсации.

Другим методом, чувствительным к структуре углеродной матрицы, при правильной пробоподготовке может быть термический анализ в окислительной атмосфере, когда углеродный образец нагревается в динамической окислительной атмосфере (обычно в потоке синтетического воздуха) с регистрацией уменьшения массы образца или тепловыделения при его сгорании. Так, данный подход позволяет дифференцировать угли с различных месторождений, дифференцировать графиты после различной химической и механической обработки, дифференцировать синтетические алмазы с различным размером частиц, дифференцировать терморасширенные графиты с различной насыпной плотностью и т.д. [11]. Стоит отметить, что данный метод основан на контролируемом и «структурнозависимом» сгорании углеродной матрицы в кинетически-контролируемом режиме, поэтому в основу проведения такого эксперимента должна быть заложена специализированная пробоподготовка, учитывающая механизм взаимодействия углеродной матрицы с кислородом.

В общем случае реакция взаимодействия кислорода с углеродом может быть выражена следующими схематическими реакциями [22]:



где $C_{\text{АПП}}$ – атомы углерода, составляющие активную площадь поверхности, $C_{\text{РПП}}$ – атомы углерода, составляющие реактивную площадь поверхности.

На поверхности углеродной матрицы, которая включает в себя различные дефекты (концевые связи, вакансии, топологические дефекты и др.), происходит хемосорбция кислорода (реакция 1). Площадь этой поверхности называют активной площадью $C_{\text{АПП}}$. Вместе с тем, на части активной площади при данной температуре происходит десорбция газообразных продуктов реакции CO_x и образование новых центров $C_{\text{АПП}}$ (реакция 2). Эту часть называют реактивной площадью поверхности $C_{\text{РПП}}$. Реакционная способность атомов углерода, образующих дефекты в углеродной матрице и формирующих $C_{\text{РПП}}$, будет различна для различных типов дефектов, что делает контролируемое сгорание в кинетически-контролируемом режиме структурнозависимым.

Стоит отметить, что согласно [23] адсорбция и хемосорбция кислорода на центрах активной углеродной поверхности является критически необходимой для образования газообразных оксидов углерода:



Таким образом, для того, чтобы термический анализ в окислительной атмосфере углеродных материалов был «структурнозависимым», т.е. отклик различных методов термического анализа, например, тепловыделение и потеря массы, был только от активной площади поверхности, характеризующей дефектность углеродной матрицы, необходимо проводить химическую реакцию окисления в кинетически-контролируемом режиме при постоянных условиях эксперимента (температурная программа, концентрация окислителя, равномерный отвод продуктов реакции и т.д.).

Стоит отметить, что в статической атмосфере воздуха в процессе сгорания углеродного материала непосредственно около углеродной поверхности происходит уменьшение содержания кислорода, вследствие его быстрого взаимодействия с углеродом, что способствует переходу реакции окисления в диффузионно-контролируемый режим [22] и реакция становится «неструктурнозависимой». Подобное поведение может наблюдаться и при динамическом нагреве в окислительной среде без должной пробоподготовки.

На рис. 2 представлены кривые ТГ и ДТГ сгорания продуктов синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) [24] при постоянной скорости нагревания в динамической атмосфере синтетического воздуха без пробоподготовки (кривые 1) и со специализированной пробоподготовкой (кривые 2).

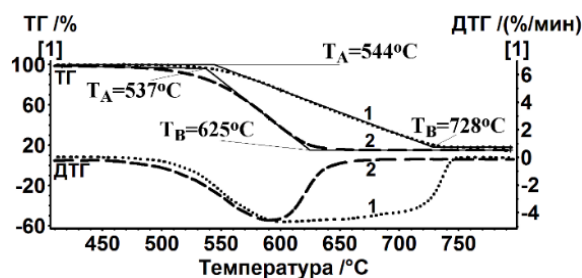


Рис. 2. Кривые ТГ и ДТГ сгорания продуктов синтеза УНТ в динамической атмосфере синтетического воздуха при постоянном нагреве без (1) и со специализированной пробоподготовкой (2)

Fig. 2. TG and DTG curves for the combustion of CNT synthesis products under synthetic air dynamic atmosphere at constant heating without (1) and with special sample preparation (2)

Как видно из рис. 2, полное сгорания образца без специализированной пробоподготовки

происходит при температуре на 100 °С выше, чем с пробоподготовкой, причем постоянная скорость уменьшения массы говорит о протекании реакции окисления в диффузионно-контролируемом режиме. При специализированной пробоподготовке путем разбавления продуктов синтеза УНТ в оксиде алюминия получаемые значения характеристических температур реакции сгорания позволяют проследить изменение дефектности углеродной матрицы и образование каталитических центров реакции окисления. Так, в табл. 2 представлены данные термического анализа в окислительной атмосфере с использованием специализированной пробоподготовки продуктов синтеза УНТ после различных стадий мягкого окисления в среде увлажнённого воздуха [25].

Таблица 2

Результаты термического анализа в окислительной атмосфере продуктов синтеза УНТ после различных стадий мягкого окисления в среде увлажнённого воздуха.

Table 2. Results of oxyreactive thermal analysis of CNT synthesis products after different stages of mild oxidation under wet air

| Образец | Характеристические температуры по ГОСТ Р 56721-2015 | | | [Fe], мас. % |
|---------------------|---|---------------------|---------------------|--------------|
| | T _A , °C | T _C , °C | T _B , °C | |
| С пробоподготовкой | | | | |
| Исх | 541 | 590 | 627 | 11,5 |
| МО | 512 | 569 | 607 | 11,3 |
| МО_XO | 556 | 590 | 622 | 3,8 |
| Без пробоподготовки | | | | |
| Исх | 534 | 598 | 679 | 11,5 |
| МО | 510 | 579 | 667 | 11,3 |
| МО_XO | 546 | 620 | 768 | 3,8 |

Примечание: Исх – исходные продукты синтеза УНТ, МО – образец Исх после обработки в среде увлажнённого воздуха при 400 °С, МО_XO – образец МО после промывки в соляной кислоте, [Fe] – содержание железа в образце по данным термогравиметрического анализа при умножении содержания остатка после сгорания на 0,7

Note: Исх – initial CNT synthesis products, МО – sample Исх after treatment under wet air atmosphere at 400 °С, МО_XO – sample МО after treatment at hydrochloric acid, [Fe] – sample iron content, obtained from thermogravimetric analysis by multiplying of residual mass on 0.7

Из табл. 2 видно, что после стадии мягкого окисления продуктов синтеза УНТ в среде увлажнённого воздуха при 400 °С, температуры экстраполированного начала уменьшения массы (T_A по ГОСТ Р 56721-2015), точки перегиба (T_C по ГОСТ Р 56721-2015) и экстраполированного окончания уменьшения массы (T_B по ГОСТ Р 56721-2015) уменьшаются на 20-30 °С по сравнению с исходным продуктом синтеза УНТ, что указывает на

ускорение реакции окисления. Наблюдаемое явление может быть обусловлено образованием в системе в результате обработки увлажнённым синтетическим воздухом оксида железа [25], который является катализатором реакции окисления углерода газообразным кислородом. Промывка кислотой образца после мягкого окисления в среде увлажнённого воздуха приводит к увеличению температуры экстраполированного начала T_A, но уменьшению температуры экстраполированного окончания T_B реакции по сравнению с исходными продуктами синтеза УНТ. Увеличение температуры T_A может быть связано с существенным уменьшением содержания железа и оксида железа, которое является катализатором окисления, по сравнению с исходным образцом [25], тогда как уменьшение температуры T_B может быть связано с увеличением активной площади поверхности углеродной матрицы вследствие образования новых дефектов, на что косвенно указывает увеличение соотношения D- и G-пииков на спектрах комбинационного рассеяния образцов [25], которое может служить критерием дефектности углеродных наноматериалов [26].

Стоит отметить, что без специализированной пробоподготовки удастся зафиксировать только изменение количества оксида железа в образце, что отражается на ускорении начала реакции окисления при увеличении его содержания (Образец МО), и замедлении начала реакции при уменьшении его содержания (Образец МО_XO), тогда как информации об изменении структуры углеродной матрицы получить не удастся, т.к. сгорание происходит в диффузионно-контролируемом режиме.

В случае использования в качестве структурнозависимого отклика при термическом анализе в окислительной атмосфере тепловыделения, критерием оценки структуры углеродной матрицы могут выступать такие характеристические температуры по ГОСТ Р 55134-2012, как экстраполированные температуры начала T_с и окончания T_{сf} пика, а также температура максимума пика T_p (рис. 3).

Так, в работе [10], используя значения температур максимумов экзотермического пика сгорания T_p углеродной матрицы, показано, что проведение стадий микрофазового разделения, индуцируемого поликонденсацией, в системах на основе резольных смол и этиленгликоля, позволяет создать сшитые полимерные матрицы, пиролиз которых приводит к формированию мезо- и макропористых пиролизатов с менее дефектной на атомарном уровне углеродной структурой, чем без использования предварительной стадии МРИП.

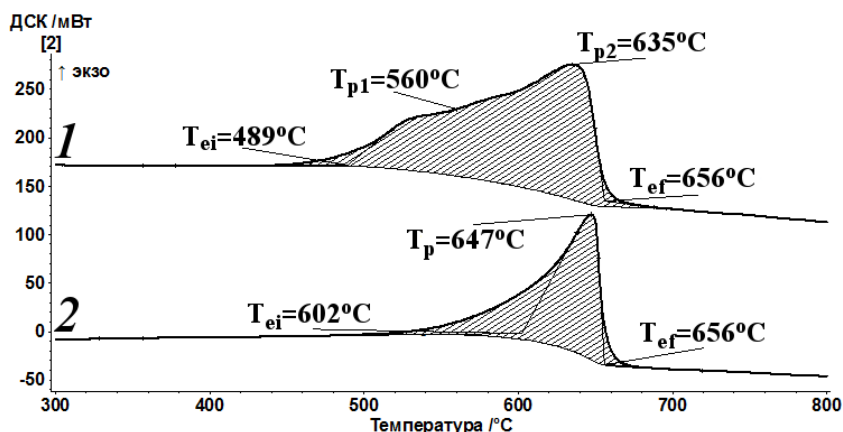


Рис. 3. Кривые ДСК термического анализа в окислительной атмосфере с указанием характеристических температур T_{ei} , T_{ef} , T_p при исследовании пиролизатов на основе фенолформальдегидных смол без (1) и со стадией микроразделения, индуцируемого полимеризацией, на стадии синтеза (2) [10]
 Fig. 3. DSC curves of oxyreactive thermal analysis with indication T_{ei} , T_{ef} , T_p for study of pyrolysis products obtained from phenol formaldehyde resin without (1) and with (2) polymerization induced phase separation during synthesis [10]

ВЫВОДЫ

В работе рассмотрены особенности использования термопорометрии и термического анализа в окислительной атмосфере при исследовании углеродных материалов.

Показано, что при исследовании углеродных материалов методом термопорометрии с использованием в качестве пенетранта бидистиллированной воды необходимо удалять кислородсодержащие группы, находящиеся на поверхности углеродной матрицы, т.к. они могут способствовать образованию неравномерного незамерзающего слоя (δ -слоя) с варьируемой толщиной в порах различного размера, что может приводить к ошибкам в определении открытой мезо- и макропористой структуры. При удалении кислородсодержащих групп, например путем нагрева образцов выше 900-1000 °С, метод термопорометрии с использованием распространенных дифференциальных сканирующих калориметров позволяет достаточно быстро провести сравнительную оценку открытой мезо- и макропористой структуры углеродных матриц с построением дифференциальных и интегральных кривых распределения пор по размерам.

Показано, что метод термического анализа в окислительной атмосфере при протекании реакции окисления углерода в кинетически-контролируемом режиме, что может быть достигнуто при относительно низких скоростях нагревания и разбавлении углеродного образца в химически инерт-

ной матрице, позволяет достаточно быстро провести сравнительные оценки структурных особенностей углеродных матриц после различных стадий механической и термохимической обработок, а также изменения химического состава образца при образовании соединений, являющихся катализаторами/ингибиторами реакции окисления углерода.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов".

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The present work was carried out using FSBI TISNCM Shared-Use Equipment Center "Research of Nanostructured, Carbon and Superhard Materials" equipment.

The author declares the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Walker Jr. P.L. // Am. Sci. 1962. V. 50. P. 259-293.
- Lever T., Haines P., Rouquerol J., Charsley E.L., Eckeren P.Van, Burlett D.J. // Pure Appl. Chem. 2014. V. 86. N 4. P. 545-553. DOI: 10.1515/pac-2012-0609.
- Bannov A.G., Popov M.V., Kurmashov P.B. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. P. 349-370. DOI: 10.1007/s10973-020-09647-2.
- Riikonen J., Salonen J., Lehto V.-P. // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. V. 10. P. 811-821. DOI: 10.1007/s10973-010-1167-0.
- Хасков М.А. // Завод. лаб. Диагн. матер. 2020. Т. 86. Вып. 11. С. 28-35. Khaskov M.A. // Ind. lab. Diagn. mater. 2020. V. 86. N 11. P. 28-35 (in Russian). DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-11-28-35.
- Inagaki M. // New Carbon Mater. 2009. V. 24. N 3. P. 193-232. DOI: 10.1016/S1872-5805(08)60048-7.
- Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Школин А.В., Фомкин А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 52-57. Zaytsev D.S., Tvardovskiy A.V., Shkolin A.V., Fomkin A.A. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2019. V. 62. N 7. P. 52-57. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5877.
- Li B., Xiong H., Xiao Y. // Int. J. Electrochem. Sci. 2020. V. 15. P. 1363 - 1377. DOI: 10.20964/2020.02.04.
- Kinnertová E., Slovák V., Zelenka T., Vaultot C., Delmotte L. // Materials. 2022. V. 15. P. 9021: 1-17. DOI: 10.3390/ma15249021.

10. **Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Y., Zelenina I.V.** // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. N 13. P. 21632–21637. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.05.269.
11. **Cebulak S., Smieja-Król B., Duber S., Misz M., Morawski A.W.** // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004. V. 77. P. 201–206. DOI: 10.1023/B:JTAN.0000033204.53768.bb.
12. **Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Mordkovich V.Z.** // *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* 2012. V. 20. P. 411–418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
13. **Li L., Yao X., Li H., Liu Z., Ma W., Liang X.** // *J. Chem. Eng. Jap.* 2014. V. 47. N 1. P. 21–27. DOI: 10.1252/jcej.13we193.
14. **Zelenková G., Zelenka T., Slovák V.** // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2021. V. 326. P. 111358: 1-9. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111358.
15. **Senneca O.** // *En. Proc.* 2017. V. 120. P. 62-74. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.07.155.
16. **Picheau E., Amar S., Derré A., Pénicaud A., Hof F.** // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. N 54. e202200117: 1-18. DOI: 10.1002/chem.202200117.
17. **Khaskov M.A., Gulyaev A.I., Sinyakov S.D., Ponomarenko S.A.** // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 233. P. 236-241. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.05.060.
18. **Grace A.N., Sonar P., Bhardwaj P., Chakravorty A.** *Handbook of Porous Carbon Materials.* Singapore: Springer. 2023. 1172 p. DOI: 10.1007/978-981-19-7188-4.
19. **Shafeeyan M.S., Daud W.M.A.W., Houshmand A., Shami A.** // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2010. V. 89. P. 143–151. DOI: 10.1016/j.jaap.2010.07.006.
20. **Caro M.A., Aarva A., Deringer V.L., Csányi G., Laurila T.** // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. N 21. P. 7446–7455. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b03353.
21. **Shen W., Li Z., Liu Y.** // *Rec. Pat. Chem. Eng.* 2008. V. 1. N 1. P. 27-40. DOI: 10.2174/2211334710801010027.
22. **Picheau E., Hof F., Derré A., Amar S., Noé L., Monthieux M., Pénicaud A.** // *C. J. Carbon Res.* 2022. V. 8. N 2. P. 31: 1-10. DOI: 10.3390/c8020031.
23. **Carlsson P.-A.** // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. N 16. P. 9063–9071. DOI: 10.1021/jp300738a.
24. **Щегольков А.В., Щегольков А.В.** // *Рос. хим. ж.* 2021. Т. LXV. Вып. 4. С. 56-60. **Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V.** // *Russ. Khim. Zhurn.* 2021. V. 65. N 4. P. 56-60 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2021654.9.
25. **Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Naumova V.A., De V.V., Kulnitskiy B.A., Karaeva A.R.** // *J. Comp. Sci.* 2023. V. 7. N 2. P. 79–89. DOI: 10.3390/jcs7020079.
26. **Jorio A., Saito R.** // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. P.021102: 1-27. DOI: 10.1063/5.0030809.

Поступила в редакцию 12.05.2023

Принята к опубликованию 26.06.2023

Received 12.05.2023

Accepted 26.06.2023