

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ГРАФИТАЦИИ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев

Альфия Габдиловна Фазлитдинова (ORCID 0000-0002-8987-8594)*, Василий Александрович Тюменцев (ORCID 0000-0002-9955-6839)

Кафедра физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, Российская Федерация, 454001

E-mail: fazlitdinovaag@mail.ru *, tyum@csu.ru

Спектроскопию комбинационного рассеяния широко применяют при исследовании структурных преобразований углеродных материалов в процессе высокотемпературной обработки, а также при механическом диспергировании. В частности, по анализу спектров комбинационного рассеяния возможна оценка пространственной однородности углеродных материалов и степени разупорядоченности, а также определение размеров областей когерентного рассеяния в базисной плоскости. В данной работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния с пространственным разрешением до ~20 мкм (спектрометр фирмы EpSpectr с длиной волны 532 нм, оснащенный микроскопом Olympus и моторизованным столиком для перемещения образца) рассмотрены особенности структурных превращений высокосернистых углеродных материалов в процессе графитации, проведено сравнение полученных данных с данными рентгеноструктурного анализа, прослежено влияние добавки оксида железа на этот процесс. Объектами исследования служили образцы высокосернистого кокса (содержание серы 1,3 масс.%), часть которых содержала добавку дисперсного оксида железа в количестве 0,75 масс.%. Показано, что формирование sp^2 -углерода происходит неравномерно по всему объему образца. При температуре 1400 °С наблюдаются самые большие значения степени разупорядоченности, рассчитанной из отношения интенсивностей линий спектра D и G (I_D/I_G), и дисперсии $\sigma(I_D/I_G)$ этой величины. Дальнейшее повышение температуры обработки активизирует графитацию, материал становится более однородным по дисперсному составу. После термообработки образцов выше 2000 °С значение I_D/I_G и дисперсия $\sigma(I_D/I_G)$ изменяются незначительно. Для вычисления средних размеров областей когерентного рассеяния L_{100} по данным рентгеноструктурного анализа провели разделение профиля в диапазоне брэгговских углов от 40 до 50° на два максимума 100 и 101 графита, описываемые функцией Пирсона. По мере повышения температуры обработки наблюдается увеличение средних размеров L_{100} до ~50 нм. Эти данные достаточно хорошо согласуются с результатами вычислений средних размеров областей когерентного рассеяния (L_a), полученными методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Более активная перекристаллизация наблюдается в углеродном материале, не содержащем дисперсный оксид железа.

Ключевые слова: графитация, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования:

Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А. Исследование структурных превращений высокосернистого углеродного материала в процессе графитации методами спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеноструктурного анализа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 114–121. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.6981.

For citation:

Fazlitdinova A.G., Tyumentsev V.A. Study of structural transformation of high-sulfur carbon materials during graphitization by Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 10. P. 114–121. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.6981.

STUDY OF STRUCTURAL TRANSFORMATION OF HIGH-SULFUR CARBON MATERIALS DURING GRAPHITIZATION BY RAMAN SPECTROSCOPY AND X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS

A.G. Fazlitdinova, V.A. Tyumentsev

Alfiya G. Fazlitdinova (ORCID 0000-0002-8987-8594, corresponding author), Vasiliy A. Tyumentsev (ORCID 0000-0002-9955-6839)

Department of Condensed Matter Physics, Chelyabinsk State University, Brat'ev Kashirinikh st., 129, Chelyabinsk, 454001, Russia

E-mail: fazlitdinovaag@mail.ru *, tyum@csu.ru

Raman spectroscopy is widely used in studying the structural transformations of carbon materials during high-temperature processing, as well as during mechanical dispersion. In particular, by analyzing Raman spectra, it is possible to assess the spatial homogeneity of carbon materials and the degree of disorder, as well as determine the size of coherent scattering regions in the basal plane. In this work, using Raman spectroscopy with a spatial resolution of up to $\sim 20 \mu\text{m}$ (EnSpectr spectrometer with a wavelength of 532 nm, equipped with an Olympus microscope and a motorized stage for moving the sample), the features of structural transformations of high-sulfur carbon materials during the graphitization process are examined. And the data obtained are compared with X-ray diffraction analysis. The influence of the addition of iron oxide on this process was traced. The objects of the study were samples of high-sulfur coke (sulfur content 1.3 wt.%), some of which contained the addition of dispersed iron oxide in an amount of 0.75 wt.%. It was shown that the formation of sp^2 -carbon occurs unevenly throughout the entire volume of the sample. At a temperature of 1400 °C, the highest value of the degree of disorder calculated from the ratio of the intensities of spectral lines D and G (I_D/I_G) and the dispersion $\sigma(I_D/I_G)$ of this value of the materials under study are observed. A further increase in the processing temperature activates graphitization. The material becomes more homogeneous in its dispersed composition. After heat treatment of samples above 2000 °C, the I_D/I_G value and the dispersion $\sigma(I_D/I_G)$ change insignificantly. To calculate the average sizes of coherent scattering regions L_{100} based on X-ray diffraction analysis data, the profile was divided in the range of Bragg angles from 40 to 50° into two maxima 100 and 101 graphite, described by the Pearson function. As the processing temperature increases, the average size of L_{100} increases to ~ 50 nm. These data are in fairly good agreement with the results of calculations of the average sizes of coherent scattering regions (L_a) obtained by Raman spectroscopy. More active recrystallization is observed in carbon material that does not contain dispersed iron oxide.

Key words: graphitization, Raman spectroscopy, X-ray structural analysis

ВВЕДЕНИЕ

Структурные превращения углеродного материала при высокотемпературной обработке, а также разрушение структуры графита в процессе длительного диспергирования были предметом многочисленных исследований. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) показана возможность оценки однородности углеродных материалов, степени разупорядоченности и средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в базисных плоскостях [1-15]. Так в работе [7] предложены критерии классификации уг-

леродных материалов с точки зрения анализа параметров линий КР и возможность применения соотношения Кёнинга для оценки размеров кристаллитов в базисных плоскостях (L_a). Авторы отмечают, что не корректно прямое сопоставление средних размеров ОКР, вычисленных по данным спектроскопии КР, с таковыми, полученными из рентгеноструктурных исследований. Поэтому применение формулы Кёнинга не позволяет оценить точное значение размеров, а дает качественную картину изменения значений L_a при сравнении нескольких образцов. Однако в работе [11] исследовали структурные превращения в процессе механического

диспергирования углеродных волокон и наблюдали хорошее сопоставление значений L_a , вычисленных по данным спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии. Авторами [1, 2] предложена формула, связывающая степень разупорядоченности с размерами ОКР в базисных плоскостях. В работах [4-5] также рассматривается возможность вычисления средних размеров L_a через полуширину линии в спектре КР в области $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$.

Методом рентгеноструктурного анализа показано [8, 16-19], что в процессе высокотемпературной обработки наблюдается достаточно плавное уменьшение межплоскостного расстояния d_{002} и рост размеров ОКР углеродных материалов. Однако в [20-21] отмечается, что переход в структуру графита может развиваться через ряд метастабильных состояний, отличающихся значением d_{002} и размерами ОКР. При исследовании структурных преобразований в высокосернистых углеродных материалах в интервале температур десульфуризации (1400-1600 °С) наблюдается формирование в локальных микрообластях ОКР, имеющих структуру графита и размеры до $\sim 25 \text{ нм}$ [18, 22]. В данной работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния рассмотрены особенности структурных превращений углеродных материалов, изготовленных на основе высокосернистого кокса, в процессе графитации.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проведены на образцах, изготовленных из смеси высокосернистого нефтяного кокса (содержание S $\sim 1,3 \text{ масс.}\%$) и 25% пека, часть образцов содержала добавку дисперсного Fe_2O_3 в количестве 0,75 масс.%. Образцы углеродных материалов прошли термообработку в интервале температур от 1200 до 2600 °С. Методика получения и режимы карбонизации и высокотемпературной обработки углеродных материалов приведены в [22].

Спектры КР регистрировали в широком спектральном диапазоне 350-4000 см^{-1} с помощью лазерного спектрометра КР фирмы EnSpectr с длиной волны 532 нм, оснащенного микроскопом Olympus, моторизованным столиком, позволяющим перемещать образец с точностью 0,2 мкм, и цифровой камерой. Для получения усредненных параметров линий КР проведено микрокартографирование исследуемых образцов с шагом 500 мкм (~ 60 измерений на каждый образец). Средние размеры ОКР (L_a , нм) в базисной плоскости определяли по формуле, предложенной в [1, 2]:

$$L_a = 2,4 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}, \quad (1)$$

где λ – длина волны излучения (532 нм);

$\frac{I_D}{I_G}$ – отношение интенсивностей линий D и G.

Рентгеноструктурные исследования выполнены с помощью дифрактометра D8 ADVANCE в геометрии Брегга-Брентано (фильтрованное $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ – излучение, сканирование θ/θ). Средние размеры ОКР (L_{100}) определяли по центру тяжести и интегральной ширине дифракционных максимумов (предварительно проведено разделение дуплета $\text{K}\alpha$):

$$L_{100} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}, \quad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ (1,5405 Å);

β – интегральная ширина максимума;

$k = 1,84$ – при вычислении средних размеров ОКР в направлении 100.

Обработку экспериментально наблюдаемых дифракционных максимумов и спектров КР проводили с помощью программы Origin.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Структурные превращения исследуемых углеродных материалов сопровождаются изменением параметров линий спектров КР. После высокотемпературной обработки при температурах 1200, 1400 и 1600 °С на спектрах КР исследуемых образцов фиксируются характерные для углерода линии первого порядка D (в области $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$, «defects, disorder») и G (в области $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$, «graphite»), а также линия второго порядка 2D (в области $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$, в [1] линия обозначается как G'), рис. 1. Наличие линии D*, наблюдаемой в интервале 1000-1100 см^{-1} , согласно работе [6] определяется содержанием кислорода, кислородсодержащих групп в материале. После термообработки при 1200 °С на спектрах КР исследуемых образцов наблюдается широкая и малой интенсивности линия 2D. Как видно на рис. 1, повышение температуры обработки до 1600 °С обуславливает уменьшение полуширины и увеличение интенсивности этой линии.

На спектрах образцов, прошедших термообработку при 1800 °С и выше, появляется линия D' ($\sim 1620 \text{ см}^{-1}$), наблюдаемая как плечо на линии G, которую связывают с дефектами решетки графита. По мере повышения температуры обработки также наблюдается уменьшение частоты линии G от ~ 1589 до 1580 см^{-1} , и одновременно уменьшение полуширины ($\Delta\nu_{1/2}$) от 73 до 23 см^{-1} , см. табл.1, что связано с формированием sp^2 -углерода в образцах. При этом рамановский сдвиг линии D увеличивается от 1345 до 1351 см^{-1} , значение $\Delta\nu_{1/2}$ уменьша-

ется от 90 до 45 cm^{-1} . Отметим, что по мере повышения температуры обработки увеличивается интенсивность и уменьшается полуширина линии 2D, что также свидетельствует о повышении количества sp^2 -углерода в материале. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, изменение параметров линий спектра КР образцов, содержащих добавку дисперсного Fe_2O_3 , в процессе графитации развивается аналогичным образом. Однако полуширина всех наблюдаемых линий в этом случае оказалась на ~10-15% больше.

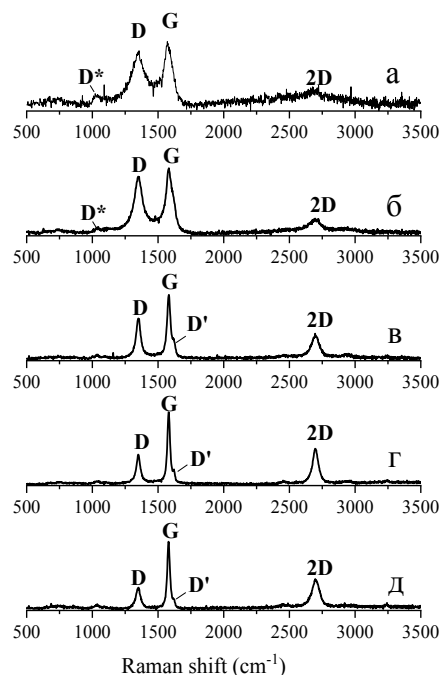


Рис. 1. Изменение спектров КР углеродных материалов, не содержащих Fe_2O_3 , в процессе высокотемпературной обработки при 1200 (а), 1400 (б), 1800 (в), 2000 (г) и 2600 °С (д)
Fig. 1. Changes in the Raman spectra of carbon materials not containing Fe_2O_3 during high-temperature treatment at 1200 (a), 1400 (б), 1800 (в), 2000 (г) и 2600 °С (д)

Важным параметром при анализе спектров КР является соотношение интенсивностей I_D/I_G , которое определяет степень разупорядоченности материала и размеры кристаллитов L_a [1, 2]. На рис. 2 представлены для примера гистограммы распределения значений отношений I_D/I_G , полученные по результатам микрокартографирования углеродных материалов, прошедших термообработку при 1200, 1400, 2000 и 2600 °С. Наблюдается разброс значений величины I_D/I_G в пределах исследуемых областей картографирования образца 5×5 мм, что свидетельствует о существенной неоднородности материала. По гистограммам проведена оценка среднего значения I_D/I_G и величины среднеквадратичного отклонения σ , табл. 2. Так для углеродного материала, не содержащего дисперсный Fe_2O_3 и

прошедшего термообработку при 1200 °С, среднее значение I_D/I_G и величина $\sigma(I_D/I_G)$ составляют ~0,83 и 0,09 соответственно. Интенсивность линии D в спектре КР увеличилась после обработки углеродного материала при 1400 и 1600 °С, в результате значение степени разупорядоченности, рассчитанное из I_D/I_G , достигло ~0,88. Отметим, на спектрах образца, прошедшего термообработку при 1400 °С, фиксируется самое большое значение степени разупорядоченности, рассчитанное из I_D/I_G , и разброс данной величины, среднеквадратичное отклонение σ составляет ~0,15. Далее, по мере повышения температуры обработки, соотношение интенсивностей I_D/I_G постепенно уменьшается и после графитации при температурах 2400-2600 °С составляет ~0,31. Одновременно наблюдается постепенное уменьшение значения σ до 0,04. Заметим, гистограммы распределения I_D/I_G углеродного материала, содержащего добавку оксида железа, смещены в область больших значений (рис. 2), отношение I_D/I_G по мере повышения температуры обработки уменьшается медленнее. После графитации при 2600 °С среднее значение степени разупорядоченности, рассчитанное из I_D/I_G , для углеродного материала, содержащего Fe_2O_3 , составляет $0,35 \pm 0,04$.

Таблица 1

Положение (ν) и полуширина ($\Delta\nu_{1/2}$) линий D и G спектра КР исследуемых образцов углеродных материалов

Table 1. Raman shift (ν) and half-width ($\Delta\nu_{1/2}$) of lines D and G of the Raman spectrum of the carbon material samples

T, °C	D		G	
	ν , cm^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}$, cm^{-1}	ν , cm^{-1}	$\Delta\nu_{1/2}$, cm^{-1}
Углеродный материал, не содержащий добавку Fe_2O_3				
1200	1346	90	1589	75
1400	1347	71	1585	64
1600	1348	76	1588	67
1800	1351	42	1585	42
2000	1352	37	1582	25
2200	1350	41	1581	25
2400	1352	41	1582	22
2600	1351	41	1581	24
Углеродный материал, содержащий добавку Fe_2O_3				
1200	1346	91	1587	74
1400	1347	75	1588	68
1600	1346	74	1586	72
1800	1348	47	1583	55
2000	1350	41	1581	29
2200	1348	42	1578	30
2400	1349	46	1579	26
2600	1350	47	1580	27

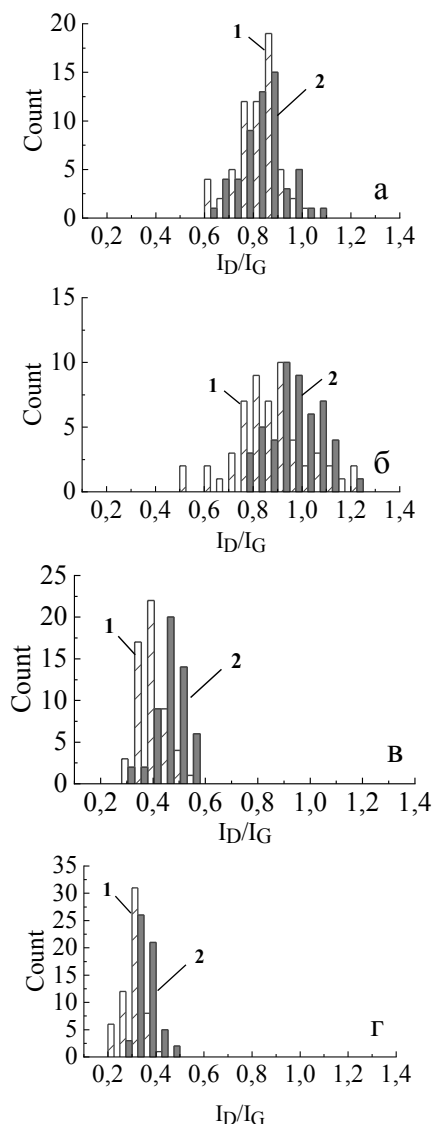


Рис. 2. Гистограммы распределения значений отношений I_D/I_G , полученные по результатам микрокартографирования углеродных материалов, не содержащих (1) и с добавкой Fe_2O_3 (2), в процессе высокотемпературной обработки при 1200 (а), 1400 (б), 2000 (в) и 2600 °С (г)

Fig. 2. Histograms of the distribution of I_D/I_G ratios obtained from the results of micromapping of carbon materials without (1) and with the addition of Fe_2O_3 (2) during high-temperature treatment at 1200 (a), 1400 (б), 2000 (в) and 2600 °С (г)

Средние размеры ОКР L_a , вычисленные по данным спектроскопии КР (1), на начальных этапах термообработки (до 1600 °С) практически не изменяются и составляют порядка 23 нм (рис. 3). Повышение температуры обработки стимулирует достаточно резкий рост средних размеров ОКР. При этом более активная перекристаллизация наблюдается в углеродном материале, не содержащем дисперсный оксид железа. Так после термообработки при 2000 °С среднее значение L_a составляет ~48 нм. В то же время для материала, содержащего добавку Fe_2O_3 , значение средних размеров L_a

равно ~42 нм. После термообработки при 2600 °С среднее значение L_a достигает ~60 и ~52 нм соответственно.

Таблица 2

Среднее значение (I_D/I_G) и дисперсия (σ) величины степени разупорядоченности исследуемых образцов углеродных материалов

Table 2. Average value (I_D/I_G) and dispersion (σ) of the degree of disorder of the carbon material samples

T, °C	I_D/I_G	$\sigma (I_D/I_G)$
Углеродный материал, не содержащий добавку Fe_2O_3		
1200	0,83	0,09
1400	0,88	0,15
1600	0,88	0,11
1800	0,68	0,07
2000	0,40	0,05
2200	0,37	0,05
2400	0,31	0,07
2600	0,31	0,04
Углеродный материал, содержащий добавку Fe_2O_3		
1200	0,85	0,08
1400	0,96	0,11
1600	0,78	0,10
1800	0,81	0,07
2000	0,46	0,06
2200	0,45	0,06
2400	0,34	0,04
2600	0,35	0,04

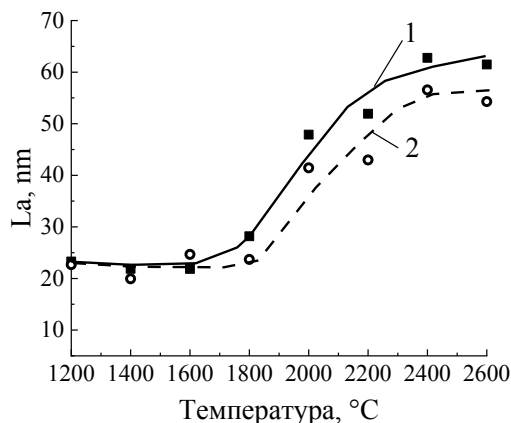


Рис. 3. Изменение средних размеров ОКР L_a углеродных материалов, не содержащих (1) и с добавкой Fe_2O_3 (2), в процессе высокотемпературной обработки, вычисленные по данным спектроскопии КР

Fig. 3. Changes in the CSRs average sizes L_a of carbon materials without (1) and with the addition of Fe_2O_3 (2) during high-temperature treatment, calculated from Raman spectroscopy

Рассмотрим соответствие данных о структурных изменениях углеродного материала в процессе термообработки, полученных методами КР и рентгеноструктурного анализа. В диапазоне брэгговских углов от 40 до 50 ° на рентгенограммах исследуемых углеродных материалов, прошедших

термообработку при 1600 °С и выше, отчетливо наблюдается широкий асимметричный максимум, являющийся результатом наложения близко расположенных дифракционных максимумов 100 и 101 графита. Для вычисления по формуле Шеррера (2) средних размеров ОКР L_{100} провели разделение асимметричных профилей с помощью программы Origin на две компоненты, описываемые функциями Пирсона (рис. 4 а), и определили интегральную ширину максимумов 100. В образцах, прошедших термообработку при 1600 °С, размеры ОКР L_{100} составляют ~10 нм (рис.4 б). По мере повышения температуры обработки наблюдается увеличение средних размеров L_{100} до ~50 нм. Полученные данные достаточно хорошо согласуются с результатами вычислений, полученными методом спектроскопии КР.

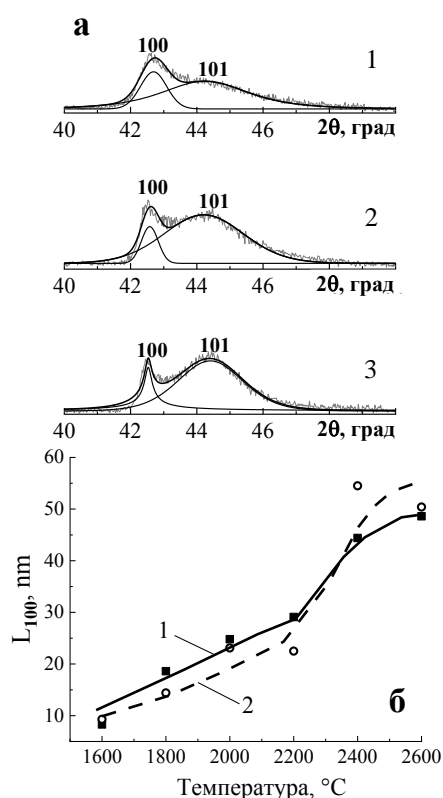


Рис. 4. Пример разделения асимметричного максимума образца, не содержавшего добавку Fe_2O_3 , на две симметричные компоненты – максимумы 100 и 101 графита в процесс термообработки при 1800 (1), 2200 (2) и 2600 °С (3) (а); зависимость средних размеров ОКР L_{100} углеродных материалов, не содержащих (1) и с добавкой Fe_2O_3 (2), вычисленные по данным рентгеноструктурного анализа, от температуры обработки (б)

Fig. 4. An example of dividing the asymmetric maximum of a sample that did not contain the addition of Fe_2O_3 into two symmetric components - maximums 100 and 101 of graphite during heat treatment at 1800 (1), 2200 (2) and 2600 °C (3) (a); dependence of the CSRs average sizes L_{100} of carbon materials without (1) and with the addition of Fe_2O_3 (2) calculated from X-ray diffraction analysis on the treatment temperature (b)

На рентгенограммах образцов углеродных материалов, прошедших термообработку при 1400 °С, интенсивность максимумов в угловом диапазоне от 40 до 50 градусов мала, поэтому надежно выделить пик 100 графита не представляется возможным. По литературным данным при этой температуре обработки развивается процесс десульфуризации высокосернистого кокса, который сопровождается локальной графитацией - формированием областей когерентного рассеяния со структурой графита. На темнопольном изображении наблюдаются ОКР размером до ~0,1 мкм [18]. Как было отмечено выше, по данным спектроскопии КР в образцах, полученных в температурном интервале термообработки 1400-1600 °С, величина I_D/I_G наибольшая, что указывает на максимальную неоднородность материала. По литературным данным добавка Fe_2O_3 ингибирует процесс локальной графитации, обусловленный удалением серы. Поэтому среднее значение I_D/I_G для данных образцов больше.

ВЫВОДЫ

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния с пространственным разрешением до ~20 мкм и рентгеновской дифракции изучена эволюция структуры углеродных материалов, изготовленных на основе высокосернистого кокса, в процессе высокотемпературной обработки, прослежено влияние добавки оксида железа на этот процесс.

Показано, что формирование sp^2 -углерода происходит неравномерно по всему объему образца. При температуре 1400 °С регистрируется самое большое значение степени разупорядоченности, рассчитанное из I_D/I_G , и дисперсии σ (I_D/I_G) углеродного материала. Дальнейшее повышение температуры обработки активизирует рост кристаллов графита, материал становится более однородным по дисперсному составу. После термообработки исследуемых образцов углеродных материалов выше 2000 °С значение степени разупорядоченности, рассчитанное из I_D/I_G , и дисперсия σ этой величины изменяются незначительно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда перспективных научных исследований № 2023/10 Челябинского государственного университета.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was supported by Advanced Scientific Research Fund No. 2023/10 of Chelyabinsk State University.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R.** Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 1276-1291. DOI: 10.1039/B613962K.
2. **Cancado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A.** General equation for determination of the crystalline size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. 163106. DOI: 10.1063/1.2196057.
3. **Bokobza L., Bruneel J.-L., Couzi M.** Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites. *C. J. Carbon Res.* 2015. V. 1. N 1. P. 77-94. DOI: 10.3390/c1010077.
4. **Maslova O.A., Ammar M.R., Guimbretiere G., Rouzaud J.-N., Simon P.** Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. 134205. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134205.
5. **Ribeiro-Soares J., Oliveros M.E., Garin C., David M.V., Martins L.G.P.** Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy. *Carbon.* 2015. V. 95. P. 646-652. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.020.
6. **Claramunt S., Varea A., Lopez Diaz D., Velazquez M.M., Cornet A., Cireta A.** The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. N 18. P. 10123-10129. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01590.
7. **Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н.** Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии. *Росс. Хим. Журн.* 2006. Т. L. № 1. С. 83-91.
8. **Samoilov V.M., Verbets D.B., Bubnenkov I.A., Stepanyova N.N.** Influence of Graphitization Conditions at 3000°C on Structural and Mechanical Properties of High-Modulus Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2018. V. 9. N 5. P. 890–899. DOI: 10.1134/S2075113318050258.
9. **Вербец В.Д., Самойлов В.М., Бучнев Л.М., Находнова А.В., Бубненко И.А., Степарева Н.Н.** Влияние условий вытяжки и газовой среды при графитации на кристаллическую структуру и свойства высокомолекулярных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 10-18. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.17y.
10. **Samoilov V.M., Nakhodnova A.V., Osmova M.A., Verbets D.B., Bubnenkov A.N.** Effective heat treatment temperature of carbon materials in high temperature furnaces: determination by parameters of Raman spectroscopy of witness samples. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2021. V. 12. N 5. P. 1416-1427. DOI: 10.1134/S2075113321050348.
11. **Lee S.H., Lee S.M., Roh J.S.** Microstructure of milled polyacrylonitrile-based carbon fiber analyzed by micro-Raman spectroscopy and TEM. *Materials.* 2021. V. 14. N 4711. P. 1-12. DOI: 10.3390/ma14164711.
12. **Zou L., Huang B., Huang Y., Huang Q., Wang C.** An investigation of heterogeneity of the degree of graphitization in carbon-carbon composites. *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 82. P. 654-662. DOI: 10.1016/S0254-0584(03)00332-8.
13. **Chacón-Torres J.C., Wirtz L., Pichler T.** Raman spectroscopy of graphite intercalation compounds: Charge transfer, strain, and electron-phonon coupling in graphene layers. *Phys. Status Solidi B.* 2014. V. 251. N 12. P. 2337-2355. DOI: 10.1002/pssb.201451477.

REFERENCES

1. **Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R.** Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 1276-1291. DOI: 10.1039/B613962K.
2. **Cancado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A.** General equation for determination of the crystalline size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. 163106. DOI: 10.1063/1.2196057.
3. **Bokobza L., Bruneel J.-L., Couzi M.** Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites. *C. J. Carbon Res.* 2015. V. 1. N 1. P. 77-94. DOI: 10.3390/c1010077.
4. **Maslova O.A., Ammar M.R., Guimbretiere G., Rouzaud J.-N., Simon P.** Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. 134205. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134205.
5. **Ribeiro-Soares J., Oliveros M.E., Garin C., David M.V., Martins L.G.P.** Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy. *Carbon.* 2015. V. 95. P. 646-652. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.020.
6. **Claramunt S., Varea A., Lopez Diaz D., Velazquez M.M., Cornet A., Cireta A.** The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. N 18. P. 10123-10129. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01590.
7. **Bukalov S.S., Mihalicyн L.A., Zubavichus Ya.V., Leytes L.A., Novikov Yu.N.** Study of the structure of graphites and some other sp^2 carbon materials by Raman microspectroscopy and X-ray diffractometry. *Ross. Khim. Zhurn.* 2006. V. L. N 1. P. 83-91 (in Russian).
8. **Samoilov V.M., Verbets D.B., Bubnenkov I.A., Stepanyova N.N.** Influence of Graphitization Conditions at 3000°C on Structural and Mechanical Properties of High-Modulus Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2018. V. 9. N 5. P. 890–899. DOI: 10.1134/S2075113318050258.
9. **Verbets D.B., Samoylov V.M., Buchnev L.M., Nakhodnova A.V., Bubnenkov I.A., Stepanyova N.N.** Influence of conditions of stretching and gas media under graphitization on crystalline structure and properties of high-modulus carbon fibers based on polyacrylonitrile. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2018. V. 61. N 11. P. 10-18 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.17y.
10. **Samoilov V.M., Nakhodnova A.V., Osmova M.A., Verbets D.B., Bubnenkov A.N.** Effective heat treatment temperature of carbon materials in high temperature furnaces: determination by parameters of Raman spectroscopy of witness samples. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2021. V. 12. N 5. P. 1416-1427. DOI: 10.1134/S2075113321050348.
11. **Lee S.H., Lee S.M., Roh J.S.** Microstructure of milled polyacrylonitrile-based carbon fiber analyzed by micro-Raman spectroscopy and TEM. *Materials.* 2021. V. 14. N 4711. P. 1-12. DOI: 10.3390/ma14164711.
12. **Zou L., Huang B., Huang Y., Huang Q., Wang C.** An investigation of heterogeneity of the degree of graphitization in carbon-carbon composites. *Mater. Chem. Phys.* 2003. V. 82. P. 654-662. DOI: 10.1016/S0254-0584(03)00332-8.
13. **Chacón-Torres J.C., Wirtz L., Pichler T.** Raman spectroscopy of graphite intercalation compounds: Charge transfer, strain, and electron-phonon coupling in graphene layers. *Phys. Status Solidi B.* 2014. V. 251. N 12. P. 2337-2355. DOI: 10.1002/pssb.201451477.

14. Данишевский А.М., Сморгонская Э.А., Гордеев С.К., Гречинская А.В. Комбинационное рассеяние света в нанопористом углероде, получаемом из карбидов кремния и титана. *Физика твердого тела*. 2001. Т. 43. Вып. 1. С. 132-139. DOI: 10.1134/1.1340199.
15. Лугвищук Д.С., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. Особенности углерода с луковичной структурой, полученного в процессе парциального окисления природного газа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 41-47. DOI: 10.6060/ivkkt.20216412.3y.
16. Liu F., Wang H., Xue L., Fan L., Zhu Zh. Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. N 10. P. 4316-4322. DOI: 10.1007/s10853-008-2633-y.
17. Wen Y., Lu Y., Qin X., Xiao H. Preparation of Polyacrylonitrile High Modulus Carbon Fibers by Catalytic Graphitization Using Boron. *Mater. Sci. Forum.* 2011. V. 686. P. 778 – 783. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.686.778.
18. Tyumentsev V.A., Belenkov E.A., Shveikin G.P., Podkopaev S.A. The Effects of Sulphur and other Impurities on Carbon - Graphite Transition. *Carbon*. 1998. V. 36. N 7/8. P. 845-853. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00143-7.
19. Zhao J., Yang L., Li F., Yu R., Jin C. Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering. *Carbon*. 2009. V. 47. N 3. P. 744-751. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.11.006.
20. Lachter J., Bragg R.M. Interstitials in graphite and disordered carbons. *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. N 12. P. 8903-8905. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8903.
21. Vazquez-Santos M.B., Geissler E., Laszlo K., Rouzaud J. Comparative XRD, Raman, and TEM Study on Graphitization of PBO-Derived Carbon Fibers. *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. N 1. P. 257 – 268. DOI: 10.1021/jp2084499.
22. Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. Фазовые превращения углеродного материала в процессе высокотемпературной обработки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 6-13. DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6468.
14. Danishevsky A.M., Smorgonskaya E.A., Gordeev S.K., Grechinskaya A.V. Raman scattering of light in nanoporous carbon obtained from silicon and titanium carbides. *Solid State Phys.* 2001. V. 43. N 1. P. 132-139 (in Russian). DOI: 10.1134/1.1340199.
15. Lugvishchuk D.S., Karaeva A.R., Kazennov N.V., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Features of onion-like carbon obtained in the process of partial oxidation of natural gas. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 12. P. 41-47 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216412.3y.
16. Liu F., Wang H., Xue L., Fan L., Zhu Zh. Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. N 10. P. 4316-4322. DOI: 10.1007/s10853-008-2633-y.
17. Wen Y., Lu Y., Qin X., Xiao H. Preparation of Polyacrylonitrile High Modulus Carbon Fibers by Catalytic Graphitization Using Boron. *Mater. Sci. Forum.* 2011. V. 686. P. 778 – 783. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.686.778.
18. Tyumentsev V.A., Belenkov E.A., Shveikin G.P., Podkopaev S.A. The Effects of Sulphur and other Impurities on Carbon - Graphite Transition. *Carbon*. 1998. V. 36. N 7/8. P. 845-853. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00143-7.
19. Zhao J., Yang L., Li F., Yu R., Jin C. Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering. *Carbon*. 2009. V. 47. N 3. P. 744-751. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.11.006.
20. Lachter J., Bragg R.M. Interstitials in graphite and disordered carbons. *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. N 12. P. 8903-8905. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8903.
21. Vazquez-Santos M.B., Geissler E., Laszlo K., Rouzaud J. Comparative XRD, Raman, and TEM Study on Graphitization of PBO-Derived Carbon Fibers. *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. N 1. P. 257 – 268. DOI: 10.1021/jp2084499.
22. Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G. Phase transformations of carbon material during high-temperature treatment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 3. P. 6-13 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6468.

Поступила в редакцию 27.09.2023

Принята к опубликованию 20.03.2024

Received 27.09.2023

Accepted 20.03.2024