

Научная статья

УДК 661.666.1

DOI: 10.26730/1999-4125-2024-6-58-67

АНАЛИЗ НАДАТОМНОЙ СТРУКТУРЫ С-МАТРИЦЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ АНТРАЦИТА КИЙЗАССКОГО РАЗРЕЗА МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Захаров Юрий Александрович¹,Сименюк Галина Юрьевна¹,Додонов Вадим Георгиевич¹,Захаров Никита Сергеевич^{1,*},Зыков Игорь Юрьевич¹,Федорова Наталья Ивановна¹,Сергина Татьяна Олеговна¹,Якубик Денис Геннадьевич^{1,2}¹ Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН² Кемеровский государственный университет

*для корреспонденции: 2metil4@gmail.com



Информация о статье

Поступила:

13 августа 2024 г.

Одобрена после

рецензирования:

22 ноября 2024 г.

Принята к публикации:

02 декабря 2024 г.

Опубликована:

05 декабря 2024 г.

Ключевые слова:

малоугловое рентгеновское рассеяние, углеродные материалы, суперконденсаторы, наноструктурированные композиты, антрацит, щелочная активация.

Аннотация.

В работе показано, что наиболее значимым этапом при создании углерод-матричных композитов, таких как суперконденсаторы, является выбор углеродной подложки, которая должна обладать рядом весьма высоких требований, достичь которых невозможно без подключения современных физико-химических методов исследования, что определяет актуальность работы. Методами малоуглового рентгеновского рассеяния, CHNOS-анализа, а также ИК-спектроскопии была исследована углеродная матрица, полученная при высокотемпературной (800°C) щелочной (KOH) активации антрацита Кийзасского разреза Кузнецкого бассейна. Используя методы CHNOS-анализа и ИК-спектроскопии, показано, что в изучаемой углеродной матрице содержатся кислородсодержащие функциональные группы (-OH, -C-O-, C=O), которые могут участвовать в Red-Ox реакциях при формировании на ее поверхности нанотолщинных пленок и анизометричных кристаллов наполнителей, таких как смешанные оксиды марганца (Mn_xO_y) или кобальта (Co_xO_y), а также наночастиц благородных металлов, таких как серебро, золото или платина. При анализе данных, полученных методом малоуглового рентгеновского рассеяния, было установлено, что изучаемая углеродная матрица обладает развитой системой пор (каналов). Анализ экспериментальных кривых малоуглового рентгеновского рассеяния и дальнейшее построение на их основе массовых функций распределений неоднородностей по размерам позволил выделить различные типы неоднородностей: 2–2,5 нм, 5–9 нм, а также 12–16 нм, и наиболее значимую часть неоднородностей с размерами 170–400 нм. При сопоставлении взаимодополняющих экспериментальных данных в работе был сделан вывод о перспективности применения выбранной С-матрицы при создании на ее основе углерод-матричных композитов для их применения в нано-(микро)электронике, а также значимой роли малоуглового рентгеновского рассеяния при ее характеристике.

Для цитирования: Захаров Ю.А., Сименюк Г.Ю., Додонов В.Г., Захаров Н.С., Зыков И.Ю., Федорова Н.И., Сергина Т.О., Якубик Д.Г. Анализ надатомной структуры с-матрицы, полученной из антрацита Кийзасского разреза методом малоуглового рентгеновского рассеяния // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2024. № 6 (166). С. 58-67. DOI: 10.26730/1999-4125-2024-6-58-67, EDN: VNZPDW

Благодарность

Авторы выражают благодарность вед. инж. ФИЦ УУХ СО РАН Малышевой В. Ю. за регистрацию ИК-спектра исследуемого образца, а также проведения CHNOS-анализа.

Введение

Развитие микро- (нано)электроники, а также высокоэффективных устройств накопления и распределения энергии требует создания нового класса материалов с высокими электроемкостными свойствами для формирования на их основе суперконденсаторов – устройств, которые обладают высокой удельной мощностью отдаваемого и принимаемого электрического тока, имеют высокую скорость заряда и разряда, а также широкий диапазон рабочих температур (от –30 до 100°С) и длительный срок службы [1–9]. Наиболее перспективными электродными материалами для создания суперконденсаторов являются наноструктурированные композиты на основе высокопористых углеродных матриц (далее по тексту статьи – С-матрица) с частицами наполнителей на основе соединений переходных металлов (смешанные оксиды и гидроксиды марганца, кобальта), а также частицами благородных металлов (золото, серебро) и их сплавов [4–9]. Одним из сдерживающих факторов на пути создания таких материалов является т. н. стоимость «одной фаряды», которая в первую очередь определяется типом используемых углеродных матриц и их наполнителей. С-матрицы должны обладать рядом высоких требований: высокая удельная поверхность, низкая агрегированность частиц, развитая система мезо- и микропор, а также относительная доступность сырья и технологии для ее производства. В тоже время выбранная матрица должна обладать сродством к частицам наполнителей (оксиды марганца и кобальта, наночастицы Au, Ag и т. д.), т. е. иметь способность к осуществлению сорбции ионов металлов, а также к протеканию окислительно-восстановительных процессов на ее поверхности, которые приводят к декорированию С-матрицы наночастицами наполнителей, создавая так называемый двойной электрический слой. При этом нанесение наноразмерных частиц наполнителей в высокопористые углеродные матрицы зачастую приводит к блокировке пор (как микро- так и мезо-, а иногда и макро-), следствием чего является снижение фиксируемой удельной поверхности композита и снижение электрической емкости, которая обеспечивается самим существованием двойного электрического слоя [9].

Для осуществления процессов декорирования поверхности С-матрицы в самой матрице должны присутствовать кислородсодержащие функциональные группы, такие как карбоксильные, карбонильные, способные к протеканию реакций восстановления неорганических прекурсоров (катионов Mn^{n+} и анионов MnO_4^{2-} , $[PtCl_6]^{2-}$, $[AuCl_4]^{-}$). При отсутствии кислородсодержащих функциональных групп на поверхности С-матрицы или наличии их в низком количестве необходимо проводить дополнительные операции для функционализации С-матрицы (озонирование, окисление кислотами-окислителями, низкотемпературное окисление кислородом). Отсутствие же таких функциональных групп приводит к невозможности протекания т. н. «автовосстановления» матрицей прекурсоров наполнителей и требует введения веществ-восстановителей, таких как тетрагидридоборат натрия, гидразин-гидрат, гипофосфит натрия, что зачастую приводит к формированию в достаточной степени агломерированных частиц наполнителей и, как следствие, к уменьшению электроемкостных характеристик получаемых наноструктурированных углерод-матричных композитов [1–6]. Стоит также отметить, что такие восстановители, как тетрагидридоборат натрия и гипофосфит натрия, существенно загрязняют целевой композит продуктами их окисления.

Результаты поисковых исследований (например, [10–14]) дают основание полагать, что одной из наиболее перспективных С-матриц, обладающей всеми перечисленными свойствами (высокая удельная площадь поверхности, соотношение микро- и мезопор, а также химическая чистота) может являться матрица, полученная при высокотемпературной щелочной активации антрацита Кийзасского разреза Кузнецкого бассейна [15]. Комплексное исследование этой матрицы с применением физико-химических методов анализа (малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР), ИК-спектроскопия, CHNOS-анализ), анализ удельной поверхности и порометрия позволит улучшить технологию ее производства, что в свою очередь приблизит к созданию суперконденсаторов с требуемыми электроемкостными свойствами.

Настоящая работа является частью обширного и комплексного исследования, направленного в первую очередь на поиск оптимальных С-матриц для их применения при создании нанокompозитов, наполненных частицами неорганических веществ (оксиды, гидроксиды, а также металлы). Первой и наиболее значимой задачей при выборе матрицы является исследование ее формо-размерных и пористых характеристик [14]. По данным [1–9] для этого наиболее часто применяют метод сорбометрии, основанный на низкотемпературной сорбции газообразного азота. Однако зачастую этот метод не может дать ответы на все интересующие вопросы, особенно при изучении готовых композитов, наполненных частицами неорганических веществ. Применение метода МУРР как одного из самых информативных методов анализа размеров неоднородностей позволит улучшить технологию получения С-матриц с заданными свойствами и, как следствие, приблизиться к созданию суперконденсаторов с высокими значениями емкостных характеристик.

Методы

Высокопористая С-матрица была получена по разработанной в ФИЦ УУХ СО РАН методике, основанной на высокотемпературной (800°C) щелочной (KOH) активации антрацита Кийзасского разреза Кузнецкого бассейна. Характеризация исходного угля подробно представлена в работе [15].

Элементный анализ (количество С, Н, S, О и N) выполнен методом высокотемпературного окисления на автоматическом элементном анализаторе Thermo Flash 2000 фирмы Thermo Scientific (США). Одновременное определение содержания углерода, водорода, азота и серы проведено с использованием реактора, заполненного катализатором CuO/Cu, определение содержания кислорода проводили с использованием катализатора Ni/C. В качестве стандарта использовано соединение ВВОТ производства фирмы Thermo Scientific.

Определение размера неоднородностей было проведено методом МУРР на дифрактометре КРМ-1 (Россия) методом «на просвет» в характеристическом железном излучении. Подсчет импульсов выполнялся в точках в интервале 0,002–0,35 Å⁻¹. Полученные экспериментальные кривые МУРР были обработаны с использованием методик [15–18], рассчитаны функции распределения неоднородностей по размерам.

ИК-спектр образца был зарегистрирован на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм-ФТ-08» (Россия) при разрешении 4 см⁻¹ с накоплением сигнала. Коррекция базовой линии проводилась в программе СпектрАлюм. Интерпретацию

полученных спектров выполняли с использованием данных, представленных в [19, 20].

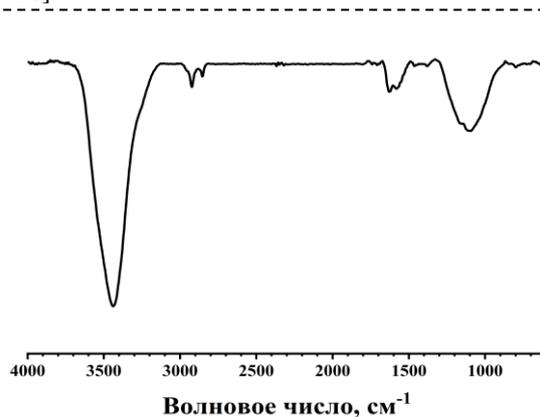


Рис. 1. ИК-спектр исследуемой С-матрицы
Fig. 1 IR spectrum of the studied C-matrix

Электроемкостные характеристики исследовали на гальваностате-потенциостате SmartStat PS-10-01 (Россия) с использованием ячейки симметричной конструкции.

Результаты исследования

Исследуемая С-матрица содержит 91,6 ат. % С, 8,4 ат. % О. Полученные данные свидетельствуют о практически полном протекании процесса карбонизации исходного угля, но в то же время относительно низкая температура карбонизации (не более 800°C) не приводит к полному исчезновению

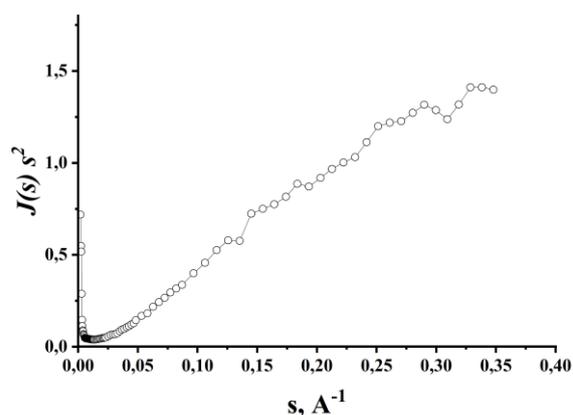


Рис. 2. Экспериментальные кривые МУРР исследуемой С-матрицы
Fig. 2 Experimental curves of small-angle X-ray scattering of a directional C-matrix

функциональных кислородсодержащих групп в образце. Отсутствие же содержания серы и азота ожидаемо для выбранного исходного угля.

Полученный ИК-спектр образца (Рис. 1) свидетельствует о том, что в исследуемой С-матрице присутствуют кислородсодержащие функциональные группы (–ОН, –С–О–, С=О),

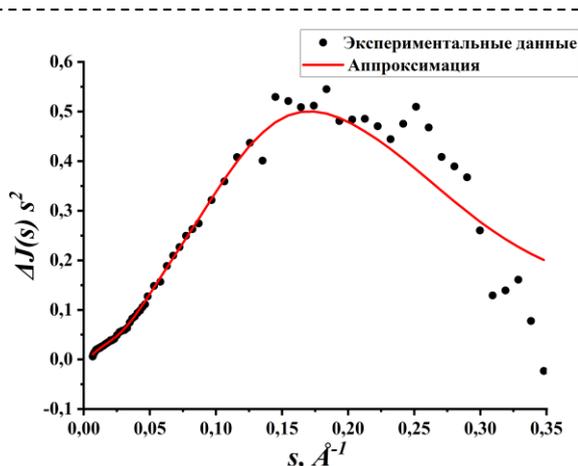


Рис. 3. Парциальные кривые МУРР в наноразмерной области рассеяния для С-матрицы; точки – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация, соответствующая функции распределения неоднородностей по размерам

Fig. 3 Partial SAXS curves in the nanoscale scattering region for the C-matrix; dots – experimental data, solid line – approximation corresponding to the size distribution function of heterogeneities

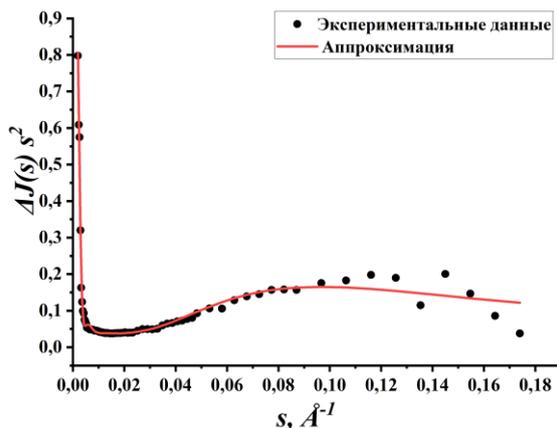


Рис. 4. Парциальные кривые МУРР в субмикронной области рассеяния для С-матрицы; точки – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация, соответствующая функции распределения неоднородностей по размерам

Fig. 4. Partial SAXS curves in the submicron scattering region for the C-matrix; dots – experimental data, solid line – approximation

которые могут участвовать в Red-Ox реакции при декорировании поверхности С-матрицы частицами наполнителей (смешанные оксиды марганца и кобальта), а также частицами благородных металлов.

На экспериментально полученных кривых МУРР (зависимость интенсивности рассеяния $J(s)s^2$ от волнового вектора рассеяния (s)) (Рис. 2) отчетливо выделяется постоянная компонента S_0 , возникающая за счет наличия неоднородностей (частиц) в образце, размеры

которых близки к размеру атома. Такими неоднородностями в рамках известной теории МУРР могут быть бесконечно тонкие углеродные плоскости, различного рода микропоры, разветвленные каналы с относительно крупным диаметром и другие подобного рода неоднородности.

Фиксируемое рассеяние на начальных участках экспериментальных кривых МУРР в области $s < 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ (Рис. 2) говорит о наличии в исследуемой матрице частиц субмикронных размеров. Однако более детальный анализ полученных данных свидетельствует также о существенной доле различного рода неоднородностей, лежащих в наноразмерной области. Стоит также отметить, что в теории МУРР неоднородностями могут также являться и межчастичные пустоты, которых с уменьшением средневзвешанного размера частиц становится значительное количество, что требует особого внимания при интерпретации полученных данных.

Для построения функций распределения неоднородностей по размерам (D_m) были построены парциальные (экспериментальные и теоретические) функции МУРР для двух типов фракций, размеры которых лежат в субмикронной (Рис. 3) и наноразмерной (Рис. 4) области.

При построении функции распределения неоднородностей по размерам было выявлено, что в наноразмерной области фиксируется пик (Рис. 5), обладающий малым значением ширины на полувысоте, а также высоким значением интенсивности. Оценка размеров первого максимума составила 2–2,5 нм. Однако в наноразмерной области можно также выделить и другие (хоть и значительно различающиеся по интенсивности) моды с размерами 5–9 нм, а также затухающие моды 12–16 нм.

Выраженные отклонения функции распределения неоднородностей по размерам в отрицательную область (Рис. 6) (наиболее заметные в субмикронной области размеров) не являются «артефактом» расчетов, а связаны лишь с особенностями пространственной структуры самой матрицы. Данная особенность фиксировалась нами также на других образцах [14] и связана зачастую с особенностями их поверхности. Несмотря на это, в субмикронной области размеров отчетливо фиксируется широкий максимум 170–400 нм, который естественно отнести к размеру крупных частиц, а также их агрегатов и агломератов.

Проведение процедуры разложения приведенных выше функций распределения неоднородностей по размерам на логарифмически нормальные моды в достаточной степени затруднено из-за

наложения перекрывающихся мод вследствие близких размеров (групп размеров) обнаруживаемых неоднородностей (частиц, пор). Однако в настоящее время авторы разрабатывают методику разложения приведенных функций, а полученные результаты будут опубликованы в последующих работах.

Измеренная емкость матрицы составила ~ 380 Ф/г.

Обсуждение

Согласно данным элементного (CHNOS) анализа в образце содержится существенное количество кислорода (8, 4 ат. %), который по данным ИК-спектроскопии входит в состав кислородсодержащих функциональных групп, таких как $-\text{OH}$, $-\text{C}-\text{O}-$, $\text{C}=\text{O}$. Их присутствие в

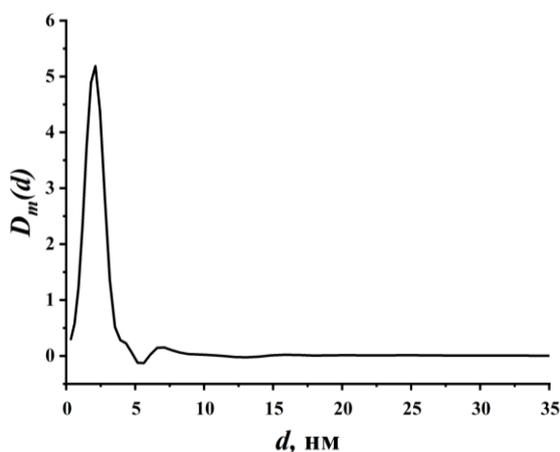


Рис. 5. Массовые функции распределения неоднородностей по размерам для исследуемой С-матрицы в наноразмерной области

Fig. 5. Mass functions of the distribution of heterogeneities by size for the studied C-matrix in the nano-sized region

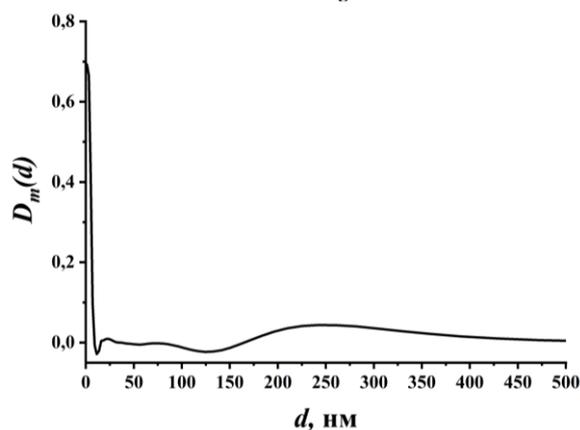


Рис. 6. Массовые функции распределения неоднородностей по размерам для исследуемой С-матрицы в субмикронной области

Fig. 6. Mass distribution functions of heterogeneities by size for the studied C-matrix in the submicron region

С-матрице делает возможным протекание процессов сорбции катионов металлов, а также анионов MnO_4^{2-} , $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{AuCl}_4]^-$ на поверхность С-матрицы с дальнейшим осуществлением окислительно-восстановительных реакций вследствие окисления кислородсодержащих функциональных групп и восстановлением неорганических прекурсоров (т. н. автовосстановление). Опираясь на эти данные, возможно предположить, что выбранная С-матрица может быть использована при создании углеродных композитов, наполненных частицами смешанного оксида марганца (по данным [14] демонстрирует наибольшие показатели увеличения электрической емкости), нанесение которого возможно провести путем послойного восстановления водного раствора перманганата калия при комнатной температуре на поверхности матрицы.

Таким образом, при выборе изучаемой матрицы для ее применения в углерод-матричных композитах, наполненных частицами смешанного оксида марганца, а также частицами благородных металлов, не требуется дополнительных операций функционализации (озонирование, травление неорганическими кислотами, окислителями, медленное окисление кислородом при заданных режимах нагревания, а также воздействие пероксида водорода). Отсутствие в технологических процессах стадии подготовки – функционализации – позволит существенно удешевить конечную стоимость композитного материала, в том числе целевого продукта – углерод-матричного суперконденсатора.

Детальный анализ данных о надатомной структуре С-матрицы, полученных из антрацита Кийзасского разреза Кузнецкого бассейна, говорит о наличии в ней разветвленной сети каналов. Опираясь на полученные данные, можно сделать вывод о преобладании в образце мезопор, которые, как известно, наиболее перспективны при их декорировании нанотоцинными пленками или анизотропными частицами наполнителей (смешанные оксиды марганца и кобальта, смешанные гидроксиды никеля–кадмия, а также частицы благородных металлов). Однако в образце присутствует существенное количество макропор с размерами от 170 до 400 нм, которые могут ухудшить качество получаемого наноструктурированного композита на основе изучаемой С-матрицы.

Полученные значения электрической емкости (~ 380 Ф/г) являются в достаточной степени высокими для С-матриц. В последующих работах будут рассмотрены влияния условий нанесения частиц наполнителей на пористые и электроемкостные характеристики композитных материалов, полученных из изучаемой в настоящей работе С-матрицы.

Выводы

Сопоставление полученных в настоящей работе данных элементного анализа, ИК-спектроскопии, а также МУРР указывает на перспективность применения С-матрицы, полученной при высокотемпературной щелочной активации антрацита для ее применения в устройствах накопления электрического заряда – суперконденсаторах. Данные, полученные методами ИК-спектроскопии, указывают на то, что нанесение неорганических наполнителей (смешанные оксиды марганца, частицы благородных металлов) возможно при автовосстановлении матрицей в водных растворах-прекурсорах при комнатной температуре, что, как следствие, приведет к формированию частиц наполнителей с низкими размерами.

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН при реализации государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН № 1022041700003-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Fedorova N.M., Dodonov V.G., Manina T.S., Ismagilov Z.R., Nanostructured carbon-Ni(OH)₂ composites // Russian Chemical Bulletin. 2016. Vol. 65. Issue 1. Pp. 120–124. DOI: 10.1007/s11172-016-1273-7.
- Sharma K., Arora A., Tripathi S. K. Review of supercapacitors: Materials and devices // Journal of Energy Storage. 2019. Vol. 21. Pp. 801–825. DOI: 10.1016/j.est.2019.01.010.
- Sharma P., Kumar V. Current technology of supercapacitors: A review // Journal of Electronic Materials. 2020. Vol. 49. Issue 6. Pp. 3520–3532. DOI: 10.1007/s11664-020-07992-4.
- Bhat T. S., Jadhav S. A., Beknalkar S. A., Patil S. S., Patil P. S. MnO₂ core-shell type materials for high-performance supercapacitors: a short review // Inorganic Pp. Chemistry Communications. 2022. Vol. 141. P. 109493. DOI: 10.1016/j.inoche.2022.109493.
- Yue T., Shen B., Gao P. Carbon material/MnO₂ as conductive skeleton for supercapacitor electrode material: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022. Vol. 158. P. 112131. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112131.
- Hu X., Wei L., Chen R., Wu Q., Li J. Reviews and Prospectives of Co₃O₄-Based Nanomaterials for Supercapacitor Application // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5. issue. 17. Pp. 5268–5288. DOI: 10.1002/slct.201904485.
- Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N. Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review // Nanoscale. 2013. Vol. 5. Issue 1. Pp. 72–88. DOI: 10.1039/C2NR32040A.
- Zhong M., Zhang M., Li X. Carbon nanomaterials and their composites for supercapacitors // Carbon Energy. – 2022. Vol. 4. Issue 5. Pp. 950–985. DOI: 10.1002/cey2.219.
- Volkovich Y. M. High power supercapacitors. Review // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2024. P. 118290. DOI: 10.1016/j.jelechem.2024.118290.
- He X., Zhang X. A comprehensive review of supercapacitors: Properties, electrodes, electrolytes and thermal management systems based on phase change materials // Journal of energy storage. 2022. Vol. 56. P. 106023. DOI: 10.1016/j.est.2022.106023.
- Wang R., Li X., Nie Z., Zhao Y., Wang H., Metal/metal oxide nanoparticles-composited porous carbon for high-performance supercapacitors // Journal of energy storage. 2021. Vol. 38. P. 102479. DOI: 10.1016/j.est.2021.102479.
- Tian Z., Li H., Yang W., Jian S., Zhang C., Jiang S., Fabrication of manganese oxides/carbon composites for high energy density asymmetric supercapacitor. // Diamond and Related Materials. 2023, Vol. 131. P. 109582. DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109582.
- Zakharov Y., Simenyuk G., Pugachev V., Dodonov V., Trosnyanskaya T., Ismagilov Z., Kachina E., Yakubik D., Multiwalled carbon nanotubes: matrix nanostructured composites as electrode materials for supercapacitors // Energy Technology. 2021. Vol. 9. № 11. P. 2100449. DOI: 10.1002/ente.202100449.
- Kachina E. V., Ivanova N. V., Zakharov Yu. A., Simenyuk G. Yu., Ismagilov Z. R., Lomakin M. V., Electrochemical properties of the composites based on multiwall carbon nanotubes modified with nanoparticles of mixed cobalt and nickel hydroxides // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2022. V. 24, № 2. Pp. 115–121. DOI: 10.18321/ectj1323.
- Fedorova N.I., Zykov I.Y., Ismagilov Z.R., Influence of coal's ash content on the pore structure of the carbon sorbents produced // Coke and Chemistry. 2022. V. 65. Pp. 201–206. DOI: 10.3103/S1068364X22050027.
- Dodonov V.G., Zakharov Pp. Yu.A., Pugachev V. M., Vasiljeva O. V. Determination of the surface structure peculiarities of nanoscale metal particles via small-angle X-ray scattering // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. V. 7. № 5. 804–814. DOI: 10.1134/S207511331605004X.
- Zakharov Y. A., Simenyuk G. Y., Kachina E. V., Dudnikova Y. N., Dodonov V. G., Ismagilov Z. R. Morphology and Electrical Capacitance Characteristics of Nanostructured Mn_xO_y/MWCNT Composites // Inorganic Materials. 2021. Vol. 57. № 5. P. 487–497. DOI: 10.1134/S0020168521050113.
- Додонов В. Г., Пугачев В. М. Применение методов рентгеновской дифракции для анализа структуры ультрадисперсных систем // Вестник Кемеровского государственного университета. 2003. Т. 3. № 15. С. 131–136.
- Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. Под ред. Ю. А. Пентина. М. : Изд-во Иностран. лит., 1963. 592 с.

20. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 216 с.

© 2024 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Захаров Юрий Александрович, главный научный сотрудник, ФИЦ УУХ СО РАН (650000, Российская Федерация, г. Кемерово, пр. Советский, 18), член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8141-7873>

Сименюк Галина Юрьевна, старший научный сотрудник, ФИЦ УУХ СО РАН, (650000, Российская Федерация, г. Кемерово, пр. Советский, 18), кандидат химических наук, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4066-0778>, e-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

Додонов Вадим Георгиевич, старший научный сотрудник, ФИЦ УУХ СО РАН, (650000, Российская Федерация, г. Кемерово, пр. Советский, 18), кандидат физико-математических наук, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1389-6865>, e-mail: 233191@mail.ru

Захаров Никита Сергеевич, научный сотрудник, ФИЦ УУХ СО РАН, (650000, Российская Федерация, г. Кемерово, пр. Советский, 18), кандидат химических наук, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6364-3949>, e-mail: 2metil4@gmail.com

Зыков Игорь Юрьевич, старший научный сотрудник, ФИЦ УУХ СО РАН, (650000, Российская Федерация, г. Кемерово, пр. Советский, 18), кандидат физико-математических наук, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-7443-2004>, e-mail: zyak.kot@mail.ru

Федорова Наталья Ивановна, ведущий научный сотрудник, ФИЦ УУХ СО РАН, (650000, Российская Федерация, г. Кемерово, пр. Советский, 18), кандидат химических наук, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4154-6830>, e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Сергина Татьяна Олеговна, ведущий инженер, ФИЦ УУХ СО РАН, (650000, Российская Федерация, г. Кемерово, пр. Советский, 18), e-mail: trosyatanya@bk.ru

Якубик Денис Геннадьевич, старший научный сотрудник, ФИЦ УУХ СО РАН, (650000, Российская Федерация, г. Кемерово, пр. Советский, 18), доцент, Кемеровский государственный университет (650000, Российская Федерация, ул. Красная, 6), кандидат химических наук, e-mail: den@kemsu.ru

Заявленный вклад авторов:

Захаров Юрий Александрович – постановка исследовательской задачи, научный менеджмент, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования.

Сименюк Галина Юрьевна – обработка экспериментальных данных, написание текста статьи, литературный обзор.

Додонов Вадим Георгиевич – регистрация кривых МУРР и их математическая обработка.

Захаров Никита Сергеевич – обработка экспериментальных данных, написание текста статьи.

Зыков Игорь Юрьевич – получение С-матрицы.

Федорова Наталья Ивановна – получение С-матрицы.

Сергина Татьяна Олеговна – пробоподготовка образцов, написание текста статьи.

Якубик Денис Геннадьевич – математическая обработка экспериментальных данных.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

ANALYSIS OF THE SUPRA-ATOMICAL STRUCTURE OF THE C-MATRIX OBTAINED FROM ANTHRACITE OF THE KIYZASSKIY SECTION BY THE METHOD OF SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING

Yuri A. Zakharov¹, Galina Yu. Simenyuk¹,
Vadim G. Dodonov¹, Nikita S. Zakharov^{1,*},
Igor Yu. Zykov¹, Natalya I. Fedorova¹,
Tatyana O. Sergina¹, Denis G. Yakubik^{1,2}

¹ Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry SB RAS

² Kemerovo State University

*for correspondence: 2metil@gmail.com



Article info

Received:

13 August 2024

Accepted for publication:

22 November 2024

Accepted:

02 December 2024

Published:

05 December 2024

Keywords: small-angle X-ray scattering, carbon materials, supercapacitors, nanostructured composites, anthracite, alkaline activation.

Abstract.

The paper shows that the most important stage in the creation of carbon-matrix composites, such as supercapacitors, is the selection of a carbon substrate, which must meet a number of very high requirements that cannot be achieved without using modern physical and chemical research methods, which determines the relevance of the work. The carbon matrix obtained by high-temperature (800°C) alkaline (KOH) activation of anthracite from the Kiyzassky section in the Kuznetsk Basin was studied using small-angle X-ray scattering, CHNOS analysis, and IR spectroscopy. Using the methods of CHNOS analysis and IR spectroscopy, it was shown that the studied carbon matrix contains oxygen-containing functional groups (–OH, –C–O–, C=O), which can participate in Red-Ox reactions during the formation of nanothick films and anisometric crystals of fillers such as mixed manganese oxides (Mn_xO_y) or cobalt (Co_xO_y) on its surface, as well as nanoparticles of noble metals such as silver, gold or platinum. When analyzing the data obtained by the small-angle X-ray scattering method, it was established that the studied carbon matrix has a developed system of pores (channels). Analysis of experimental curves of small-angle X-ray scattering and further construction on their basis of mass functions of distributions of inhomogeneities by sizes allowed to distinguish different types of inhomogeneities: 2–2,5 nm, 5–9 nm, as well as 12–16 nm, and the most significant part of inhomogeneities with sizes of 170–400 nm. When comparing complementary experimental data in the work, a conclusion was made about the prospects of using the selected C-matrix in creating carbon-matrix composites on its basis for their application in nano-(micro)electronics, as well as the significant role of small-angle X-ray scattering in its characterization.

For citation: Zakharov Yu.A., Simenyuk G.Yu., Dodonov V.G., Zakharov N.S., Zykov I.Yu., Fedorova N.I., Sergina T.O., Yakubik D.G. Analysis of the supra-atomical structure of the c-matrix obtained from anthracite of the Kiyzasskiy section by the method of small-angle x-ray scattering. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2024; 6(166):58-67. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2024-6-58-67, EDN: VNZPDW

REFERENCES

1. Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Fedorova N.M., Dodonov V.G., Manina T.S., Ismagilov Z.R., Nanostructured carbon-Ni(OH)₂ composites. *Russian Chemical Bulletin*. 2016; 65(1):120–124. (in Eng.) DOI: 10.1007/s11172-016-1273-7.

2. Sharma K., Arora A., Tripathi S. K. Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of*

Energy Storage. 2019; 65(21):801–825. (in Eng.) DOI: 10.1016/j.est.2019.01.010.

3. Sharma P., Kumar V. Current technology of supercapacitors: A review. *Journal of Electronic Materials*. 2020; 49(6):3520–3532. (in Eng.) DOI: 10.1007/s11664-020-07992-4.

4. Bhat T. S., Jadhav S. A., Bekenkar S. A., Patil S. S., Patil P. S. MnO₂ core-shell type materials for high-performance supercapacitors: a short review *Inorganic*

Chemistry Communications. 2022. 141:109493 (in Eng.). DOI: 10.1016/j.inoche.2022.109493.

5. Yue T., Shen B., Gao P. Carbon material/MnO₂ as conductive skeleton for supercapacitor electrode material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022; 158: 112131. (in Eng.). DOI: 10.1016/j.rser.2022.112131.

6. Hu X., Wei L., Chen R., Wu Q., Li J. Reviews and Perspectives of Co₃O₄-Based Nanomaterials for Supercapacitor Application. *ChemistrySelect*. 2020. 5(17):5268–5288. (in Eng.). DOI: 10.1002/slct.201904485.

7. Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N. Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale*. 2013; 5(1):72–88 (in Eng.) DOI: 10.1039/C2NR32040A.

8. Zhong M., Zhang M., Li X. Carbon nanomaterials and their composites for supercapacitors. *Carbon Energy*. 2022 4(5):950–985 (in Eng.) DOI: 10.1002/cey2.219.

9. Volkovich Y.M. High power supercapacitors. *Review Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2024; P. 118290 (in Eng.). DOI: 10.1016/j.jelechem.2024.118290.

10. He X., Zhang X. A comprehensive review of supercapacitors: Properties, electrodes, electrolytes and thermal management systems based on phase change materials. *Journal of energy storage*. 2022; 56:106023. (in Eng.) DOI: 10.1016/j.est.2022.106023.

11. Wang R., Li X., Nie Z., Zhao Y., Wang H. Metal/metal oxide nanoparticles-composited porous carbon for high-performance supercapacitors. *Journal of energy storage*. 2021; 38:102479. (in Eng.) DOI: 10.1016/j.est.2021.102479.

12. Tian Z., Li H., Yang W., Jian S., Zhang C., Jiang S. Fabrication of manganese oxides/carbon composites for high energy density asymmetric supercapacitor. *Diamond and Related Materials*. 2023; 131:109582. (in Eng.) DOI: 10.1016/j.diamond.2022.109582.

13. Zakharov Y., Simenyuk G., Pugachev V., Dodonov V., Trosnyanskaya T., Ismagilov Z., Kachina

E., Yakubik D. Multiwalled carbon nanotubes: matrix nanostructured composites as electrode materials for supercapacitors. *Energy Technology*. 2021; 9(11):2100449. (in Eng.). DOI: 10.1002/ente.202100449.

14. Kachina E.V., Ivanova N.V., Zakharov Yu.A., Simenyuk G.Yu., Ismagilov Z.R., Lomakin M.V. Electrochemical properties of the composites based on multiwall carbon nanotubes modified with nanoparticles of mixed cobalt and nickel hydroxides. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2022; 24(2):115–121. (in Eng.) DOI: 10.18321/ectj1323.

15. Fedorova N.I., Zykov I.Y., Ismagilov Z.R. Influence of coal's ash content on the pore structure of the carbon sorbents produced. *Coke and Chemistry*. 2022; 65:201–206. (in Eng.) DOI: 10.103103/S1068364X22050027.

16. Dodonov V.G., Zakharov Yu.A., Pugachev V. M., Vasiljeva O. V. Determination of the surface structure peculiarities of nanoscale metal particles via small-angle X-ray scattering. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2016; 7(5):804–814. (in Eng.) DOI: 10.1134/S207511331605004X.

17. Zakharov Y.A., Simenyuk G.Y., Kachina E.V., Dudnikova Y.N., Dodonov V.G., Ismagilov Z.R. Morphology and Electrical Capacitance Characteristics of Nanostructured Mn_xO_y/MWCNT Composites. *Inorganic Materials*. 2021; 57(5):487–497. DOI: 10.1134/S0020168521050113.

18. Dodonov V.G., Pugachev V.M. Application of X-ray diffraction methods for the analysis of the structure of ultradisperse systems. *Bulletin of Kemerovo State University*. 2003; 3(15):131–136. (in Russ.)

19. Bellamy L.J. Infrared Spectra of Complex Molecules. Translated from English. Edited by Yu.A. Pentin. Moscow: Foreign Literature Publishing House; 1963. (in Russ.)

20. Nakanishi K. Infrared spectra and structure of organic compounds. Translated from English. Moscow: Mir; 1965. (in Russ.)

© 2024 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Yuri A. Zakharov, Chief Researcher, FRC CCC SB RAS (650000, Russian Federation, Kemerovo, Sovetsky Ave. 18), Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8141-7873>

Galina Yu. Simenyuk, Senior Researcher, FRC CCC SB RAS, (650000, Russian Federation, Kemerovo, Sovetsky Ave. 18), PhD in Chemistry, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4066-0778>, e-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

Vadim G. Dodonov, Senior Researcher, FRC CCC SB RAS, (650000, Russian Federation, Kemerovo, Sovetsky 18), PhD in Physics and Mathematics, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1389-6865>, e-mail: 233191@mail.ru

Nikita S. Zakharov, Researcher, FRC CCC SB RAS, (650000, Russian Federation, Kemerovo, Sovetsky 18 Ave.), PhD in Chemistry, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6364-3949>, e-mail: 2metil4@gmail.com

Igor Yu. Zykov, Senior Researcher, FRC CCC SB RAS, (650000, Russian Federation, Kemerovo, Sovetsky 18 Ave.), PhD in Physics and Mathematics, ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-7443-2004>, e-mail: zyak.kot@mail.ru

Natalya I. Fedorova, Leading researcher, FRC CCC SB RAS (650000, Russian Federation, Kemerovo, Sovetsky Ave. 18), PhD in Chemistry, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4154-6830>, e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Tatyana O. Sergina, Leading engineer, FRC CCC SB RAS, (650000, Russian Federation, Kemerovo, 18 Sovetsky Ave.), e-mail: trosyatanya@bk.ru

Denis G. Yakubik, senior researcher, FRS CCC SB RAS, (650000, Russian Federation, Kemerovo, 18 Sovetsky Ave.), Associate Professor, Kemerovo State University (650000, Russian Federation, Krasnaya St., 6), PhD in Chemistry, e-mail: den@kemsu.ru

Contribution of the authors:

Yuri A. Zakharov – formulation of the research problem, scientific management, review of the relevant literature, conceptualization of the study.

Galina Yu. Simenyuk – processing of experimental data, writing the text of the article, literature review.

Vadim G. Dodonov – registration of SAXS curves and their mathematical processing.

Nikita S. Zakharov – processing of experimental data, writing the text of the article.

Igor Yu. Zykov – obtaining the C-matrix.

Natalya I. Fedorova – obtaining the C-matrix.

Tatyana O. Sergina – sample preparation, writing the text of the article.

Denis G. Yakubik – mathematical processing of experimental data.

All authors have read and approved the final manuscript.

