ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 821–826

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 542.8

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОДА СИНТЕЗА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА ЕГО МАКРОПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ПРИ ПОМОЩИ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

© 2023 г. А. В. Кравцов[a],*, О. Н. Шорникова[a], В. В. Авдеев[a]

[a] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

**e-mail: aleksei.kravtsov@chemistry.msu.ru*

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.
После доработки 19.04.2022 г.
Принята к публикации 30.04.2022 г.

Интеркалированные соединения графита с различным номером ступени получены из высокоориентированного пиролитического графита, природного чешуйчатого графита и азотной кислоты химическим способом. Образцы терморасширенного графита синтезированы из интеркалированных соединений графита путем гидролиза и последующего термоудара. Изучены зависимости внутренней пористой структуры от глубины окисления графитовой матрицы и типа исходного графита путем обработки изображений сечений частиц терморасширенного графита, полученных методом сканирующей электронной микроскопии. Создан метод, основанный на глубокой сверточной нейронной сети, позволяющий значительно ускорить обработку изображений без существенной потери точности. Показана хорошая корреляция между параметрами пористой структуры терморасширенного графита и глубиной окисления, типом исходного графита.

Ключевые слова: терморасширенный графит, пористая структура, сегментация, нейронные сети

DOI: 10.31857/S0044453723060110, **EDN:** JIBFGL

ВВЕДЕНИЕ

Терморасширенный графит (ТРГ) широко используется в производстве уплотнительных материалов, сорбентов и т.д. [1–5]. Свойства этих материалов, как газопроницаемость, сорбционная емкость, связаны в большей степени с параметрами внутренней пористой структуры ТРГ. Один из множества качественных и количественных способов изучения пористой структуры материалов – это сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Используя данный метод, Inagaki и Suwa определили, что внутренняя пористая структура ТРГ не зависит от продолжительности термоудара в процессе получения ТРГ из окисленного графита (ОГ) [6]. Более того авторы обнаружили, что насыпная плотность ТРГ не коррелирует с параметрами пористой структуры напрямую. Например, один из образцов ТРГ с большей насыпной плотностью обладал меньшим средним размером пор.

Inagaki и сотр. исследовали влияние температуры вспенивая ОГ на пористую структуру и насыпную плотность ТРГ [7]. Они выяснили, что увеличение температуры с 600°C до 1000°C приводит к увеличению среднего размера пор и уменьшению насыпной плотности. Однако авторы отмечают высокую скорость прироста удельного объема ТРГ по сравнению с ростом внутренних пор в диапазоне 600–800°C. Выше 800°C увеличение удельного объема замедляется, однако поры растут быстрее.

В работе [8] изучается образование пористой структуры в процессе вспенивания ОГ, полученного из бисульфата природного графита с различным содержанием интеркалата. Авторы определили, что параметры внутренней пористой структуры не зависят от количества интеркалата. Однако увеличение содержания интеркалата приводит к уменьшению насыпной плотности ТРГ. Таким образом, авторы предположили, что поры между частицами ТРГ играют решающую роль.

Авторы упомянутых работ проводили обработку СЭМ-изображений пористой структуры ТРГ вручную. Но такой подход занимает достаточно много времени и связан с субъективным подходом авторов к проведению процедуры, например, при выборе порогового значения при переводе изображения в бинарную маску. В решении этой проблемы может быть полезен подход, связанный с использованием глубоких нейронных сетей. К примеру, модели глубокого обучения, основанные на архитектуре U-Net, были применены при сегментации изображений пористых материалов и образцов различных горных пород,

Таблица 1. Концентрация и масса растворов азотной кислоты, используемых при получении ИСГ *n*-й ступени. В случае ВОПГ используется избыток кислоты. Для синтеза нитрата ПГ используется 5 г графита

Номер ступени ИСГ	Нитрат ВОПГ	Нитрат ПГ	
	$w(HNO_3)$, %	$w(HNO_3)$, %	m(раствора HNO_3), г
2	97.8 (дымящая)	92.9	4.02
3	87.6	86.7	4.31
4	81.1	81.2	4.60
5	77.9	77.8	4.80

полученных методом рентгеновской компьютерной томографии (РКТ) [9, 10].

В настоящей работе получены образцы ТРГ из нитрата высокоориентированного пиролитического графита и природного чешуйчатого графита различных номеров ступеней, чтобы исследовать влияние глубины окисления графитовой матрицы и типа используемого графита на внутреннюю пористую структуру методом СЭМ и обработкой полученных изображений с использованием подхода, основанного на пирамидальной нейронной сети (FPN) [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

Было получено две серии образцов интеркалированных соединений графита (ИСГ) с различным номером ступени со второй по пятую с использованием азотной кислоты и двух типов графита в качестве прекурсоров: природного чешуйчатого графита (ПГ) (GK China +597, содержание влаги 2.5 мас. %, размер частиц 250–315 мкм) и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) (угол разориентации 0.9°). Для синтеза нитрата ВОПГ *n*-й ступени были смешаны 500 мг ВОПГ и избыток раствора азотной кислоты определенной концентрации (около 50 мл), и смесь оставлена на один день (таблица 1). Использовались прямоугольные образцы ВОПГ размером примерно 3 × 4 мм. Далее ИСГ были гидролизованы избытком дистиллированной воды в течение 5 мин при комнатной температуре, высушены на воздухе в течение одного дня и подвергнуты термоудару в течение 15 с при 900°C для получения образцов ТРГ (ВОПГ-ТРГ).

Чтобы получить аналогичные образцы из ПГ, было добавлено определенное количество раствора азотной кислоты к 5 г графита, и смесь оставлена с магнитным перемешиванием на 1 ч (2-я и 3-я ступень) или на 3 ч (4-я и 5-я ступень). После этого к смеси добавили 180 мл дистиллированной воды и оставили с магнитным перемешиванием на полчаса при комнатной температуре. Полученные образцы окисленного графита были отфильтрованы через стеклянный фильтр, промыты 3 раза 75-ю мл дистиллированной воды, просушены на воздухе в течение 1 дня и подвергнуты термоудару в течение 15 с при 900°C с образованием ТРГ (ПГ-ТРГ).

Образование *n*-й ступени нитрата графита подтверждено РФА с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (CuK_α-излучение). Дифрактограммы РФА совпадают с литературными данными. Кроме того толщина заполненного слоя ≈7.84 Å для всех образцов, что находится в соответствии с предыдущими работами.

Получение изображений методом СЭМ

Для получения СЭМ-изображений внутренней пористой структуры образцов ТРГ сделаны сечения 30 частиц каждого образца следующим образом. В случае ВОПГ-ТРГ на поверхности частицы сделан неглубокий продольный надрез. Далее частица была разорвана вдоль надреза и помещена на проводящий углеродный скотч, закрепленный на предметный столик микроскопа. Частицы ПГ-ТРГ сразу были разорваны при помощи углеродного скотча, закрепленного на предметном столике микроскопа. Наконец сделаны изображения полученных сечений с использованием ускоряющего напряжения электронного пучка 10 кВ на микроскопе TESCAN VEGA3 LMU. Изображения сохранены как одноканальные 8-битовые картинки, каждый пиксель принимает целое значение в диапазоне 0–255.

Получение бинарных масок

Полученные СЭМ-изображения внутренней пористой структуры обработаны с использованием программного обеспечения ImageJ вручную. Сначала установлен масштаб для перевода размера, выраженного в пикселях, в метрическую систему. Длина пикселя вдоль оси *x* и *y* (в нашем случае длина одинакова) может быть найдена в файлах с расширением hdr, которые сохраняются программным обеспечением микроскопа после получения изображения. Затем визуально настроена яркость и контраст. Таким образом, темные поры и светлые стенки пор стали более отличными друг от друга. Далее вручную выбран пороговый параметр, чтобы разделить все пиксели на два класса – черные и белые пиксели – соответствующие порам и стенкам пор, соответственно. Обработанные изображения сохранены как одноканальные 8-битовые, каждый пиксель принимает значение 0 или 1.

Проведенная процедура сегментации одного изображения занимает много времени. Поэтому

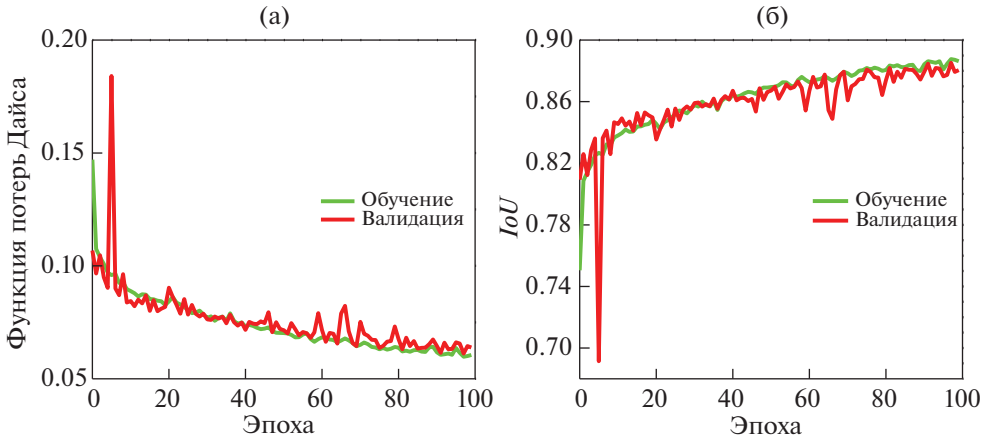


Рис. 1. Изменение функции потерь Дайса (а) и метрики *IoU* (б) в процессе обучения и валидации модели.

было решено использовать глубокие нейронные сети для решения этой проблемы.

Создание датасета

Получено 240 (2 типа графита × 4 ступени ИСГ × 30 частиц каждого образца) исходных СЭМ-изображений и 240 соответствующих бинарных масок. Это количество слишком мало для качественного обучения глубокой нейронной сети. Поэтому применена аугментация к имеющимся парам изображение/маска путем случайного вырезания части изображения размером 512 × 512 px с последующим вращением на случайный угол, кратный 90°. Эта процедура проведена 40 раз для каждой пары изображение/бинарная маска. Полученный датасет разделен на тренировочную и валидационную выборку в соотношении 85 : 15. Для создания тестовой выборки описанная выше процедура аугментации проведена еще 6 раз для каждой исходной пары изображение/бинарная маска, чтобы размер тестовой выборки был равен размеру валидационной выборки. Таким образом, размер тренировочной, валидационной и тестовой выборки равен 8160, 1440 и 1440 соответственно.

Обучение, валидация и тестирование модели

Эта часть работы выполнена в среде Google Colab с использованием фреймворка PyTorch, основанном на библиотеке Torch, и языка программирования Python. Для сегментации СЭМ-изображений внутренней пористой структуры ТРГ выбрана архитектура FPN, реализованная в библиотеке Segmentation Models. Использован кодировщик efficientnet-b4, разработанный Google, из-за приемлемого сочетания точности, количества используемой памяти и, как следствие, удовлетворительного времени обучения. На стадии тренировки и валидации модели установлен максимально возможный размер батча, равный 11, использован алгоритм оптимизации Adam со скоростью обучения 0.001 и применена сигмовидная функция активации на последнем слое нейронной сети. Процесс обучения и валидации проведен в течение 100 эпох. Коэффициент Дайса использован как функция потерь для расчета ошибки сегментации моделью с применением истинных и предсказанных бинарных масок. Кроме того использована метрика пересечения по объединению (*IoU*) для расчета точности модели. На рис. 1 приведены изменения указанных метрик в процессе обучения модели. Можно отметить, что метрики практически достигли плато в конце тренировки. То есть увеличение числа эпох не приведет к значительному увеличению качества сегментации. Также отметим, что переобучение сети не наблюдается.

На стадии тестирования модели функция потерь Дайса и метрика *IoU* оказались равны 0.0661 and 0.877 соответственно.

Пример результата сегментации моделью приведен на рис. 2 (слева внизу). Можно отметить наличие множества разрывов на стенках пор. Эта особенность повлияет на будущие результаты измерения площади сечения пор, т.к. две поры со стенкой между ними, имеющей разрыв хотя бы в один пиксель, будут считаться как одна большая пора.

Постобработка алгоритмом водораздела

Для решения обозначенной проблемы разрывов стенок пор применен алгоритм водораздела к бинарным маскам, предсказанным глубокой нейронной сетью. Для осуществления данного алгоритма необходимо выделить истинный фон и передний план. Стенки пор, т.е. белые области бинарной маски, выбраны в качестве маркеров

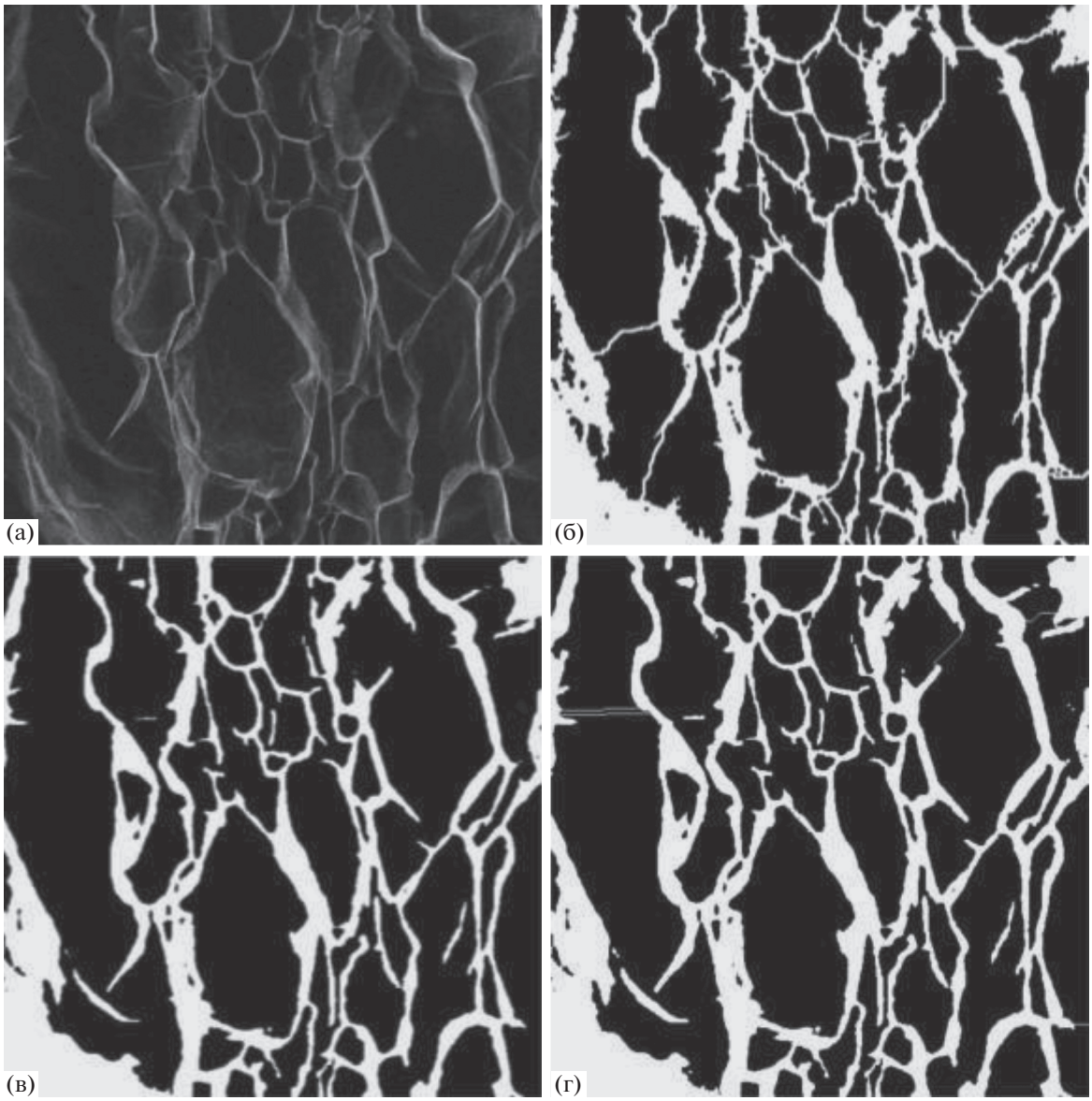


Рис. 2. Исходное СЭМ-изображение пористой структуры (а), истинная бинарная маска (б), предсказанная маска (в) и пост-обработанная предсказанная маска (г).

фона. Для создания маркеров переднего плана рассчитана карта евклидовых расстояний. На карте значение каждого пикселя является мерой расстояния между соответствующим пикселем и фоном бинарной маски. Затем сделано разбиение по пороговому значению для каждой области карты, соответствующей замкнутым областям, с использованием оптимального порогового параметра (см. ниже) с целью извлечь регионы бинарной маски, принадлежащие с высокой вероятностью только порам. Наконец, используя алгоритм водораздела, реализованный в библиотеке OpenCV, и полученные маркеры, были обработаны предсказанные бинарные маски. Можно заметить значительное уменьшение числа разрывов стенок пор на рис. 2 (справа внизу).

Оптимизация алгоритма водораздела

Для вычисления качества постобработки бинарной маски алгоритмом водораздела измерена площадь каждой поры, т.е. замкнутой области черных пикселей, на истинной и соответствующей пост-обработанной предсказанной маске. Далее построены две гистограммы с шириной столбца 100 квадратных пикселей, и рассчитана степень их пересечения, используя метрику *IoU*. Очевидно, что большее значение *IoU* соответству-

ет более хорошему качеству постобработки при помощи алгоритма.

Средняя метрика *IoU* рассчитана на датасете размером 3000 бинарных масок с применением вышеописанной процедуры для каждого порогового значения в диапазоне 0.01–0.99 с шагом 0.02. Оптимальный пороговый параметр соответствует максимуму среднего значения метрики *IoU* и оказался равен 0.41.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерены площади сечения частиц десяти (для каждого номера ступени) ранее не использованных образцов ВОПГ-ТРГ, используя истинные бинарные маски СЭМ-изображений с помощью программного обеспечения ImageJ. Как и ранее использована информация о масштабе в файлах с расширением *hdr*, чтобы конвертировать квадратные пиксели в квадратные микрометры. Далее нарисована частотная гистограмма с шириной бина 1 мкм^2 в диапазоне от 5 мкм^2 до максимального существующего значения. Нижняя граница гистограммы установлена из тех соображений, чтобы исключить из рассмотрения слишком маленькие поры, которые могут оказаться результатом неточной обработки изображений. Наконец частотные гистограммы преобразованы в кумулятивные, чтобы сделать различие между образцами более явным (рис. 3).

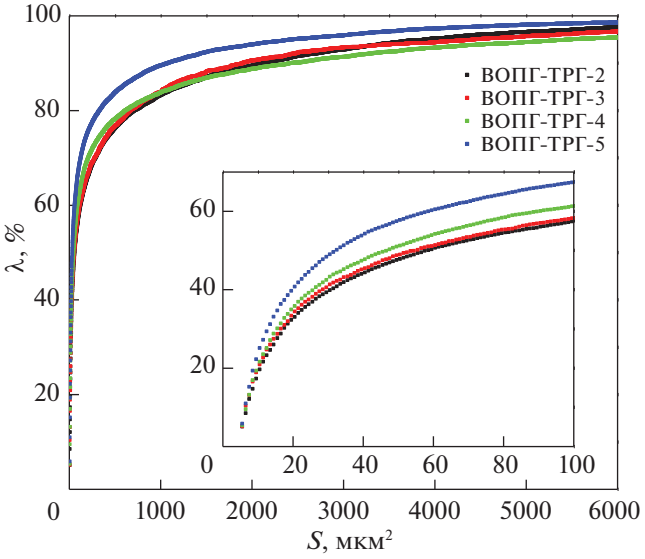


Рис. 3. Кумулятивные частотные гистограммы образцов ВОПГ-ТРГ-2 – ВОПГ-ТРГ-5, полученные путем ручной обработки. Цифра в маркировке означает номер ступени соответствующего ИСГ; α – куммулятивная частота, *S* – площадь сечения.

Чтобы сделать аналогичные распределения при помощи автоматического метода, основанного на нейронной сети, нужно предсказать бинарные маски с размером, равным размеру исходных СЭМ-изображений. Однако наша модель может работать только с картинками размером 512 × 512 пикселей. Поэтому каждое СЭМ-изображение было разрезано на фрагменты размером 512 × 512 пикселей, сделано предсказание нейронной сетью и произведена обработка алгоритмом водораздела. Затем полученные бинарные маски склеены обратно, чтобы получить на выходе маски того же размера, что и исходное СЭМ-изображение. Если размер СЭМ-изображения вдоль любой оси не кратен 512, то это изображение предварительно дополняется белыми пикселями со значением 255 до размера, кратного 512 (рис. 4). Как и в случае рис. 3, чтобы построить каждую кумулятивную кривую на рис. 4, берутся ранее не использованные СЭМ-изображения внутренней пористой структуры 10 частиц ТРГ. Ссылка на код: Link to the code: https://github.com/PanKartophan/EG_Pore_Segmentation.

Во-первых, можно отметить, что кумулятивные распределения образцов ВОПГ-ТРГ, полученные вручную (рис. 3) и автоматически (рис. 4а), практически идентичны. Два различных подхода к обработке привели к достаточно схожим количественным и качественным результатам. Таким образом, подход, основанный на глубокой нейронной сети, может быть применен для решения задачи сегментации и построения распределения пор по размеру для ТРГ с высокой точностью.

Во-вторых, касательно пористой структуры образцов ВОПГ-ТРГ, найдено, что размер 90% пор составляет меньше ≈1500 (ВОПГ-ТРГ-5) – 3500 (ВОПГ-ТРГ-2) мкм^2 (рис. 4а). В то же время верхняя граница размера 90% пор ПГ-ТРГ составляет ≈200 (ПГ-ТРГ-2) – 300 (ПГ-ТРГ-5) мкм^2 (рис. 4б). Таким образом, поры образцов ТРГ, полученных из природного графита. На порядок меньше, чем поры ТРГ из ВОПГ.

Далее, сравнив кумулятивные распределения образцов ВОПГ-ТРГ, соответствующих различным номерам ступеней ИСГ, обнаружено, что ВОПГ-ТРГ-5 содержит наибольшее относительное количество мелких пор, а ВОПГ-ТРГ-2 – наименьшее (рис. 4а). То есть глубина окисления графитовой матрицы на стадии синтеза нитрата ВОПГ влияет на параметры внутренней пористой структуры ВОПГ-ТРГ.

Ситуация существенным образом отличается в случае рассмотрения ТРГ на основе природного графита. Образцы ПГ-ТРГ-2 – ПГ-ТРГ-4 имеют практически одинаковые кумулятивные распределения пор по размеру (рис. 4б). То есть глубина окисления природного графита при синтезе ИСГ не влияет на внутреннюю пористую структуру ПГ-ТРГ в некотором диапазоне номера ступени

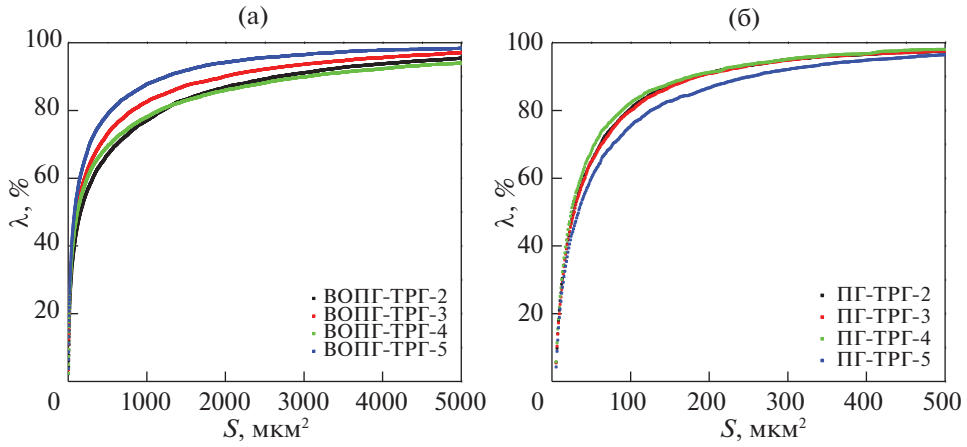


Рис. 4. Кумулятивные частотные распределения образцов ВОПГ-ТРГ-2 – ВОПГ-ТРГ-5 (а) и ПГ-ТРГ-2 – ПГ-ТРГ-5 (б), полученные с помощью нейронной сети. Цифра в маркировке означает номер ступени соответствующего ИСГ.

ИСГ. Этот результат соответствует выводам работ [8, 12], относящимся к ТРГ, полученному из бисульфата природного графита. Однако кумулятивная кривая ПГ-ТРГ-5 отлична от других. Таким образом, некоторая зависимость пористой структуры ТРГ от глубины окисления графита все же существует. Помимо того, ПГ-ТРГ-5 содержит наименьшее относительное количество мелких пор по сравнению с остальными образцами ПГ-ТРГ. Это отличается от результата, который получен в отношении пористой структуры ВОПГ-ТРГ.

ВЫВОДЫ

В итоге изучено влияние глубины окисления графита азотной кислотой и используемого типа графита на параметры внутренней пористой структуры ТРГ методом обработки изображений, полученных при помощи СЭМ. Для этого был создан метод, основанный на глубокой сверточной нейронной сети, который позволил значительно ускорить обработку изображений без существенной потери точности. Влияние глубины окисления на площадь сечения пор существенно отличается, если сравнивать ТРГ из ВОПГ и природного графита. А именно, менее интенсивное окисление ВОПГ приводит к внутренней пористой структуре ТРГ с большим относительным числом мелких пор. ТРГ на основе природного графита демонстрирует противоположную закономерность. Кроме того. Поры ПГ-ТРГ на порядок меньше, чем поры ТРГ из ВОПГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chung D.D.L.* // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 554. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9284-6
2. *Nayak S.K., Mohanty S., Nayak S.K.* // High Perform. Polym. 2019. V. 32. P. 506. https://doi.org/10.1177/0954008319884616
3. *Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1202. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.048
4. *Inagaki M., Kang F., Toyoda M. et al.* // Advanced Materials Science and Engineering of Carbon, Butterworth-Heinemann. 2014. P. 313. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407789-8.00014-4
5. *Wang Z., Han E., Ke W.* // Corros. Sci. 2007. V. 49. P. 2237. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.024
6. *Inagaki M., Suwa T.* // Carbon. 2001. V. 39. P. 915. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00199-8
7. *Inagaki M., Tashiro R., Washino Y. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. P. 133. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.007
8. *Inagaki M., Saji N., Zheng Y.-P. et al.* // TANSO. 2004. V. 2004. P. 258. https://doi.org/10.7209/tanso.2004.258
9. *Bellens S., Vandewalle P., Dewulf W.* // Procedia CIRP. 2020. V. 96. P. 336. https://doi.org/10.1016/j.procir.2021.01.157
10. *Varfolomeev I., Yakimchuk I., Safonov I.* // Computers. 2019. V. 8. № 4. P. 72. https://doi.org/10.3390/computers8040072
11. *Li X., Lai T., Wang S. et al.* // 2019 IEEE Intl. Conf. Parallel Distrib. Process. with Appl. Big Data Cloud Comput. Sustain. Comput. Commun. Soc. Comput. Networking. 2019. P. 1500. https://doi.org/10.1109/ISPA-BDCloud-Sustain-Com-SocialCom48970.2019.00217
12. *Kang F., Zheng Y.-P., Wang H.-N. et al.* // Carbon. 2002. V. 40. № 9. P. 1575. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00023-4