

УДК 541.11

Г.П. Хохлова, Ч.Н. Барнаков, Л.М. Хицова, В.Ю. Малышева, З.Р. Исмагилов

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГРАФИТАЦИИ ПРИ РАЗНЫХ РЕЖИМАХ ТЕРМООБРАБОТКИ

Углеродным материалам (УМ) в настоящее время уделяется большое внимание в плане использования в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов [1,2]. В России и странах СНГ литий-ионные аккумуляторы находятся на стадии разработки. В качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов широко используются графитовые углероды из-за их низкого стабильного напряжения разрядки и хорошего циклирования, однако получение графитов является высокоэнергозатратным и длительным процессом. Поэтому серьезной задачей является нахождение новых анодных материалов, в первую очередь на основе отечественного сырья.

Нами был предложен способ низкотемпературной (400-1000°C) каталитической графитации, в котором в качестве катализатора использованы наночастицы 3d - металлов (железо, кобальт, никель), нанесенные на наноразмерный углеродный материал [3-5]. Добавка в качестве катализатора или затравки пенографита или игольчатого кокса также способствует графитации пека [6]. При нагревании пека с катализатором уже к 900°C степень кристалличности получаемого УМ достигает достаточно высокой величины, тогда как в отсутствие катализатора структура углерода, получаемого из пека, имеет аморфный характер [6]. Для разработки технологии получения анодного материала методом низкотемпературной каталитической графитации необходимо более детальное исследование процессов термопревращения пека в этих условиях.

Целью данной работы является исследование влияния катализатора, а также режима нагревания на процесс термопревращения пека и состав получаемого углеродного материала в условиях низкотемпературной каталитической графитации.

Для исследования взят среднетемпературный каменноугольный пек ОАО «Алтай-Кокс».

В качестве катализаторов использованы терморасширенный графит, или пенографит (ПГ), полученный путем предварительного электрохимического окисления графита в водном растворе азотной кислоты с последующим термоударом (терморасширением) при температуре 1000°C [7], и соль железа $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Катализатор в количестве 5-15 масс. % ПГ или 0,25-2,0 масс. % в расчете на Fe вносили в пек путем механического смешения.

Термогравиметрический и масс-спектрометрический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA 409 PG Luxx с

масс-спектрометрической приставкой Aëlos QMS 403 С фирмы «NETZSCH» при нагревании образца в атмосфере гелия со скоростью 10°C/мин до конечной температуры 900°C. Для образцов пека и пека с 15 % ПГ были получены термограммы дополнительно в режиме подъема температуры 10°C/мин до конечной температуры 900°C с выдержками по 1 ч при 320, 400, 450, 500 и 600°C (режим 1). Образцы УМ для исследования получены в муфельной печи при нагревании в тиглях с притертными крышками по режиму 1 и с выдержками по 1 ч при 320°C и 3 ч при 600°C (режим 2) до температуры 800 или 900°C. Образцы УМ, полученные при 800°C, подвергались дополнительному термическому воздействию в инертной атмосфере - нагреванию до 900 и 1400°C и выдержками при 900°C в течение 1÷15 ч. Выходы УМ приведены в расчете на пек с учетом добавленного катализатора.

Термогравиметрический анализ пека и пека с добавками ПГ и Fe показал, что в присутствии катализаторов скорость термодеструкции пека снижается, пик ДТГ и соответствующий эндотермический пик на кривой ДСК сдвигаются в сторону более низких температур, выход твердого остатка увеличивается. Величина сдвига в низкотемпературную область и увеличение выхода УМ становится более существенными с увеличением количества добавленного катализатора. Термограммы пека и пека с добавками 15% ПГ и 1 % Fe приведены на рис. 1.

По данным масс-спектрометрического анализа основными летучими продуктами деструкции пека являются соединения с m/e 16 (CH_4), 17 (OH), 28 (C_2H_4 , CO), 42 (C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), 44 (C_3H_8 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). Значительно в меньших количествах обнаруживаются более высокомолекулярные соединения, состав которых весьма широк. В присутствии катализатора наблюдаются температурные сдвиги и изменение характера кривых выделения летучих продуктов. Качественный состав выделяющихся соединений практически сохраняется, но количество всех летучих продуктов деструкции, в том числе канцерогенных, типа бензпирена и нафтальина, осколки которых характеризуются m/e 113, 126 и др., уменьшается весьма значительно. С увеличением количества добавленного катализатора эти изменения существенное. Кривые выделения некоторых летучих продуктов деструкции пека при разных добавках катализатора показаны на рис. 2.

Влияние структурированного углерода на

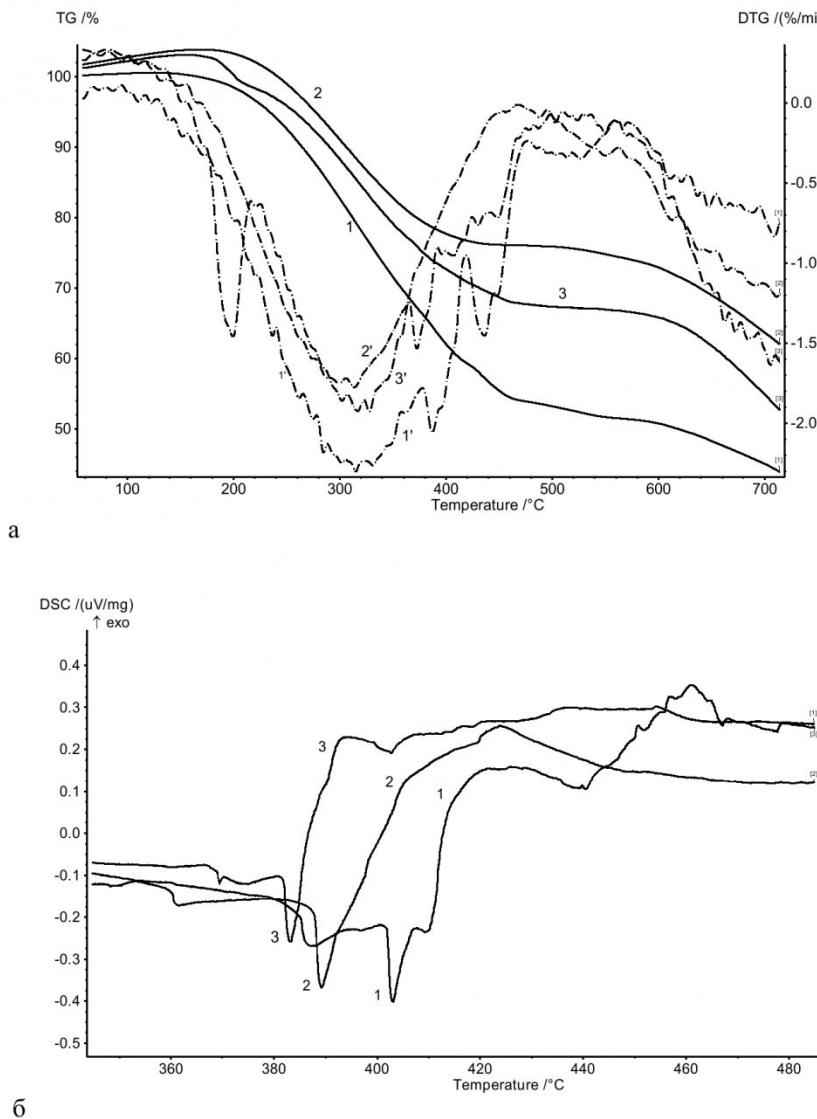


Рис. 1. Кривые ТГ (1-3), ДТГ (1'-3') (а) и ДСК (б) пека и пека с добавками катализатора: 1, 1' - пек, 2, 2' - пек + 15 % ПГ, 3, 3' - пек + 1 % Fe^3+

термопревращение пека, как было замечено в [6], может быть объяснено свойствами поверхности катализатора. В результате взаимодействия электронов ароматических структур катализатора и пека (π - π - взаимодействие) ослабляются связи в молекулах пека, что приводит к снижению температуры, необходимой для протекания деструктивных процессов.

В свою очередь взаимодействие ароматических продуктов деструкции пека с катализатором затрудняет их выделение в газовую фазу. Этому же способствует ориентирующее влияние катализатора, облегчающее процессы конденсации и структурирования. Задержка продуктов деструкции в зоне реакции и ориентированное расположение молекул приводит к увеличению вероятности их взаимодействия между собой с образованием нелетучих соединений.

Механизм действия солей d-металлов, оче-

видно, заключается в образовании донорно-акцепторных комплексов с электронами конденсированных ароматических структур пека, в результате чего характер деструкции пека изменяется подобно использованию структурированного углерода [6].

Анализ УМ, полученных из пека и пека с добавками катализатора (нагревание до 900°C по режиму 1), показал [6], что в присутствии катализатора процессы конденсации и ароматизации пека проходят более глубоко. Для УМ из пека атомное отношение H/C составляет 0,20, а в случае добавки катализатора - 0,19 для Fe и 0,18 для ПГ, практически вне зависимости от концентрации в пределах рассмотренных количеств. То есть катализаторы, и в большей степени углеродная «затравка», ускоряют процессы конденсации и ароматизации при термопревращения пека.

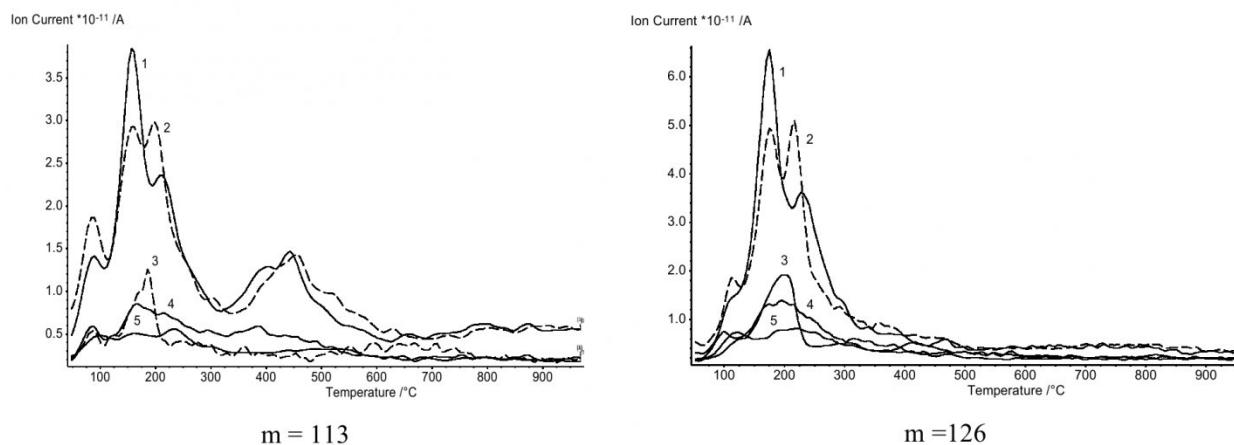


Рис. 2. Кривые выделения некоторых летучих продуктов деструкции пека по данным масс-спектрометрии: 1- пек, 2- пек + 0,25 % Fe, 3- пек + 1% Fe, 4- пек + 5 % ПГ, 5- пек + 15 % ПГ

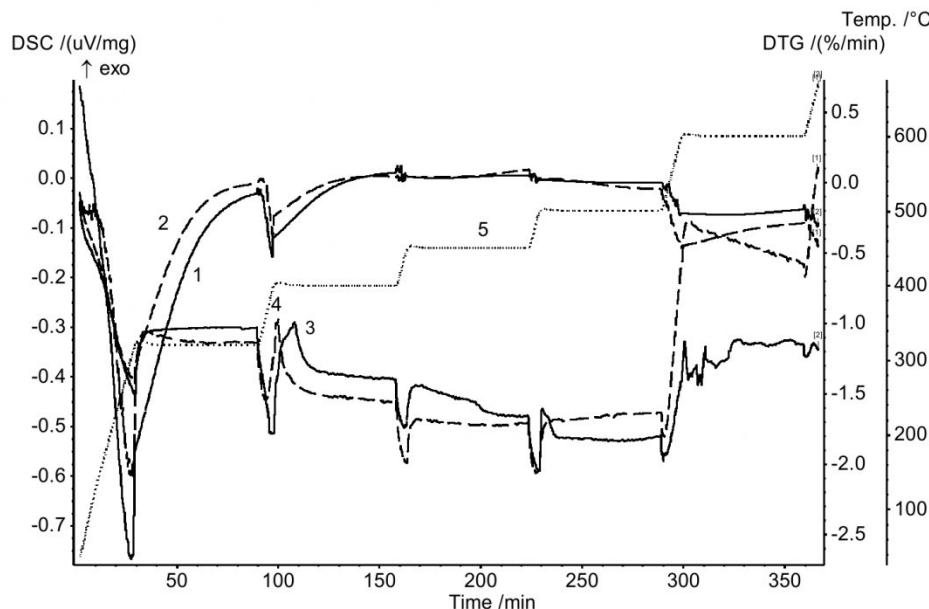


Рис. 3. ДТГ (1,2) и ДСК (3,4): 1, 3- пек, 2, 4- пек + 15 % ПГ, 5 - температура.

На примере пека с добавкой 15 % ПГ рассмотрено влияние режима нагревания на процесс термопревращения пека в отсутствие и присутствии катализатора. Термограммы, полученные при нагревании по режиму 1, приведены на рис. 3.

Изотермические выдержки позволили четко выделить области деструкции пека, тогда как при равномерном нагреве (см. рис. 1) на кривой ДТГ наблюдается широкий сложный пик. На кривой ДСК выделяются три экзотермических эффекта, свидетельствующих о возрастающем вкладе процессов конденсации и структурирования при температурах около 400, 500 и 600°C, сопровождающиеся небольшой потерей массы. В присутствии катализатора процессы структурирования с выделением тепла начинаются раньше, а интенсивность экзотермических эффектов выше.

Масс-спектры (рис. 4) показывают, что в низ-

котемпературной области выделяются относительно высокомолекулярные соединения, то есть разрываются слабые связи, соединяющие большие конденсированные фрагменты в молекуле пека. В области 320-400°C происходит разрыв наиболее слабых связей внутри нафтоароматических фрагментов молекулы с выделением низкомолекулярных соединений. При 500 и 600°C этот процесс продолжается, захватывая более прочные связи. Влияние катализатора на выделение летучих продуктов деструкции, как и в случае равномерного нагрева, проявляется в уменьшении количества выделяющихся соединений и сдвигу максимумов кривых выделения. По сравнению с равномерным нагревом при нагревании по режиму 1 количество летучих продуктов при термодеструкции пека без катализатора значительно уменьшается (что для соединений с m/e 113 и 126 мож-

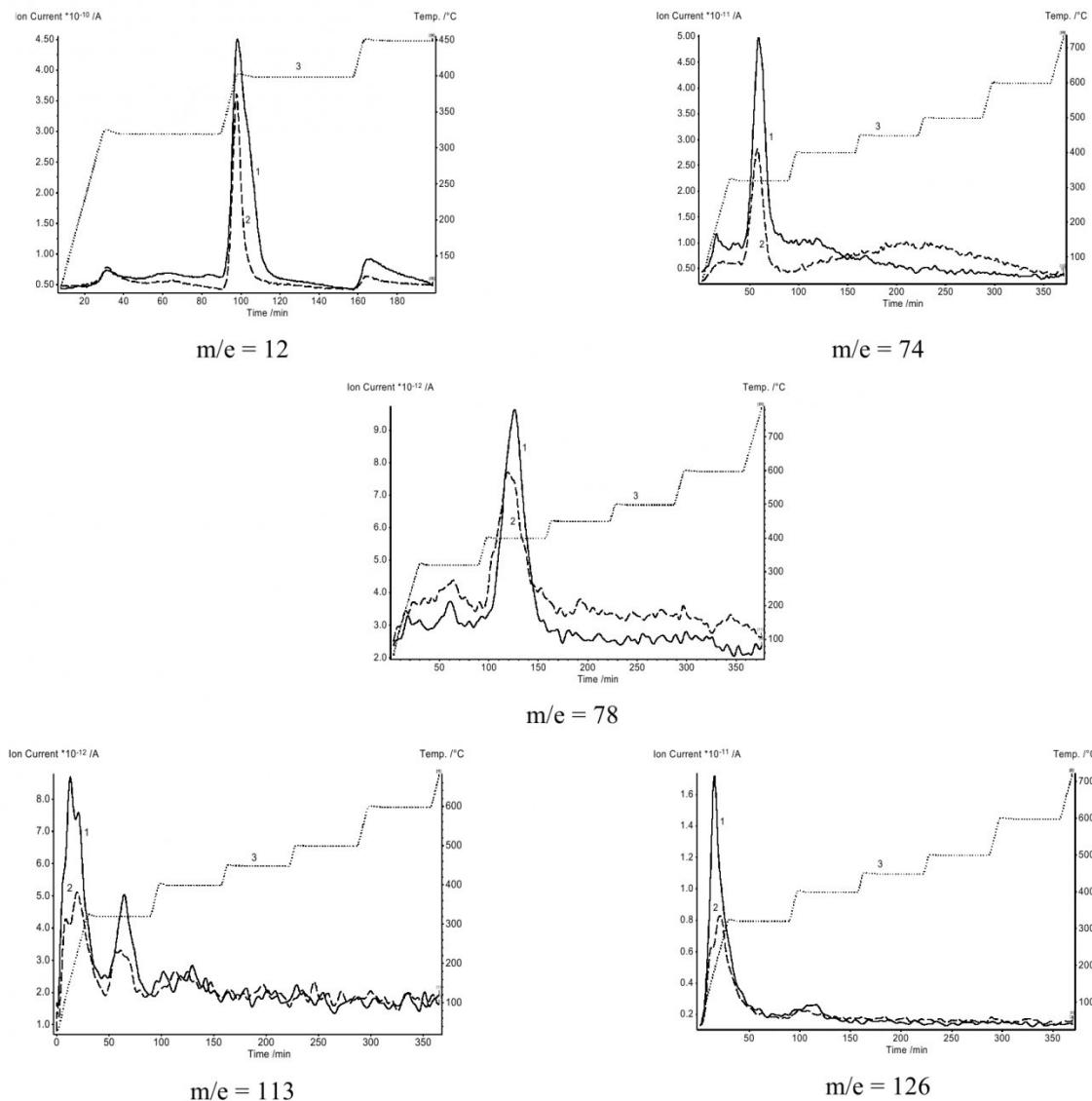


Рис. 4. Кривые выделения некоторых летучих продуктов деструкции пека по данным массспектрометрии (режим 1): 1 - пек, 2 - пек + 15 % ПГ, 3 - температура.

но увидеть из сравнения интенсивности пиков выделения на рис. 2 и 4). С катализатором это уменьшение гораздо менее существенное.

Данные элементного анализа и выходы УМ для образцов пека и пека с 15 % ПГ, полученных в муфельной печи при нагревании до температуры 800°C по режимам 1 и 2, приведены в табл. 1.

Видно, что при более медленном подъеме температуры (режим 1) достигается повышенный выход твердого остатка, а состав УМ характеризуется более высоким содержанием С и более низкими содержанием Н и отношением Н/С. Изменение режима нагревания больше сказывается на показателях УМ, полученных из пека без катализатора.

Дополнительное нагревание полученных при 800°C образцов УМ до 900° и 1400°C в инертной атмосфере, а также выдержка при 900°C, как и следовало ожидать, приводит к уменьшению выхода УМ, увеличению содержания атомов углерода и уменьшению содержания атомов водорода и

отношения Н/С (табл. 2). Степень влияния дополнительного термического воздействия на состав УМ оценено по относительному уменьшению Н/С.

Из табл. 2 видно, что повышение температуры более значительно сказывается на составе УМ из индивидуального пека, а изотермическая выдержка - на УМ из пека с катализатором. В обоих случаях изменения существенное для УМ, полученных по режиму 2. Разница в относительном изменении состава УМ, полученных при разных режимах нагревания или подвергнутых дополнительной термической обработке согласуется со сделанным ранее выводом об ускорении процессов конденсации и ароматизации пека в присутствии ПГ. Благодаря повышенной скорости структурные преобразования в присутствии ПГ проходят более глубоко за равные промежутки времени. Температура и скорость нагревания сильнее влияют на медленные процессы, в результате чего при повышении температуры или при переходе от

Таблица 1. Характеристика УМ, полученных из пека и пека с добавкой 15 % ПГ при нагревании до 800°С по режимам 1 и 2.

Образец	Температурный режим	Выход, %	C, %	H, %	H/C, ат.
УМ из пека	1	64	93,0	1,92	0,25
	2	53	92,3	2,02	0,26
	Изменение при переходе от режима 2 к режиму 1, отн. %	20,8	0,8	-4,95	-4,6
УМ из пека с 15 % ПГ	1	73	94,0	1,58	0,20
	2	66	93,3	1,61	0,21
	Изменение при переходе от режима 2 к режиму 1, отн. %	10,6	0,8	-1,9	-2,9

Таблица 2. Изменение элементного состава УМ, полученных из пека и пека с добавкой 15 % ПГ при нагревании до 800°С по режимам 1 и 2, в зависимости от температуры дополнительного нагрева и продолжительности выдержки при 900°С.

Образец	T, °C	Время, ч	Выход УМ, %	C, %	H, %	H/C, ат.	Уменьшение H/C, отн. %
Пек, режим 1	800	-	64	93,0	1,92	0,25	0*
	900	-	62	96,2	0,78	0,10	61* (0**)
	- «-	5	62	97,0	0,56	0,07	30**
	- «-	10	61	97,1	0,56	0,07	30**
	- «-	15	60	97,5	0,55	0,06	40**
	1400	-	-	98,1	0,34	0,04	84*
Пек, режим 2	800	-	53	92,3	2,02	0,26	0*
	900	-	51	96,0	0,51	0,06	75* (0**)
	- «-	5	50	96,8	0,32	0,04	43**
Пек+15 % ПГ режим 1	800	-	73	94,0	1,58	0,20	0*
	900	-	69	96,1	0,90	0,11	44* (0**)
	- «-	5	72	96,7	0,45	0,06	45**
	- «-	10	70	97,0	0,45	0,06	45**
	- «-	15	67	97,5	0,44	0,05	55**
	1400	-	-	97,5	0,26	0,03	84*
Пек+15 % ПГ, режим 2	800	-	66	93,3	1,61	0,21	0*
	900	-	68	95,6	0,92	0,12	44* (0**)
	- «-	5	65	97,2	0,38	0,05	58**

*Относительно 800°С

**Относительно 900°С без выдержки

режима 2 к режиму 1 изменения в составе УМ без катализатора значительнее. В образцах, полученных в режиме быстрой карбонизации как с ПГ, так и без катализатора, из-за менее совершенной структуры дальнейшие превращения под влиянием увеличения температуры или времени выдержки идут более легко, чем в случае их синтеза по режиму 1.

Таким образом, на примере железа и пенографита показано, что соли d-металлов и структурированный углерод влияют на термопревращение пека, ускоряя процессы конденсации и ароматиза-

ции и повышая выход УМ. При этом изменяются температурные интервалы и характер выделения летучих продуктов деструкции. Количество выделяющихся веществ, в том числе канцерогенных конденсированных ароматических соединений, значительно уменьшается.

Замедление скорости нагрева и повышение температуры обработки способствуют более глубокому протеканию процессов конденсации и ароматизации пека, но в случае присутствия катализатора влияние этих параметров менее значительно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iijima, T. Electrode characteristics of various carbon materials for lithium rechargeable batteries / T. Iijima, K. Suzuki, Y. Matsuda // Synthetic Metals, 1995.- V. 73.- P. 9-20.
2. Wu Y.P. Carbon anode materials for lithium ion batteries // Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze // Journal of Power Sources, 2003. - V. 114. - P. 228-236.
3. Патент № 2370437, РФ, МПК C01 B 31/02, C25B 11/12. Способ получения углеродного анодного материала / Институт катализа им. Г.К. Бореского СО РАН; Ч.Н. Барнаков [и др.]. - Опубл. в Б.И., 2009. - № 29.
4. Патент № 2429194, РФ, МПК C01 B 31/04, C 25 B 1/00. Способ получения пенографита / Институт угле-

химии и химического материаловедения СО РАН, Институт катализа СО РАН; Ч.Н. Барнаков [и др.]. - Опубл. в Б.И., 2011. - № 26.

5. Патент № 2456235, РФ, МПК C 01 B 31/04, C 25 B 1/00 Способ получения пенографита / Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Институт катализа СО РАН; Ч.Н. Барнаков [и др.]. - Опубл. в Б.И., 2012. - № 20.

6. Хохлова Г.П. Влияние природы и количества катализатора на фазовую структуру углеродного материала, полученного низкотемпературной каталитической графитацией каменноугольного пека // Хохлова Г.П., Малышева В.Ю., Барнаков Ч.Н., Попова А.Н., Исмагилов З.Р. // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., 2013. - № 5 - С. 21-24.

7. Патент № 2233794, РФ. Способ получения пенографита и пенографит, полученный данным способом. / В.В. Авдеев [и др.] // Опубл. 2004. (РЖХим, 2005, 12-19Л 306 П).

Авторы статьи

Хохлова
Галина Павловна
к.х.н., доцент, с.н.с. ИУХМ СО
РАН
e-mail: gkhokhlova@yandex.ru

Барнаков
Чингиз Николаевич
д.х.н., в.н.с., зав. лаб.
ИУХМ СО РАН
e-mail: barnakov@rambler.ru

Хицова
Людмила Михайловна
ведущий технолог КемНЦ СО РАН,
ИУХМ СО РАН
e-mail: hitluda@mail.ru

Малышева
Валентина Юрьевна
ведущий технолог ИУХМ СО РАН,
e-mail: v23091@yandex.ru

Исмагилов
Зинфер Ришатович
чл.-корр. РАН, д.х.н., директор
ИУХМ СО РАН
e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

УДК 54-386

Е.В. Черкасова, А.А. Оsipенко

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕРМОИНДИКАТОРЫ

В России в настоящее время отсутствует серийное производство цветовых индикаторов температуры, которое удовлетворяет современным требованиям науки и химической технологии. Разнообразие производственных процессов не позволяет в полной мере удовлетворить потребность в эффективных методах и средствах измерения температуры. Имеющаяся систематизация и классификация термоиндикаторных устройств не позволяет учесть все особенности и практические требования, предъявляемые к этим объектам.

Современные тенденции развития технологии термоиндикаторных материалов направлены на усовершенствование термочувствительных составов, оптимизацию технологии их изготовления и повышение точности измерения. В качестве сенсорных компонентов термодатчиков наиболее эффективными являются композиции на основе координационных соединений металлов, отличающиеся большим разнообразием форм и составов.

Предлагаемые термоиндикаторные композиции на основе координационных соединений металлов являются наиболее перспективными в практическом плане материалами, так как обладают комплексом уникальных свойств, главные из которых:

- яркая окраска пигментов и чёткие температуры переходов;
- способность обратимо изменять окраску при определённой температуре, диапазон изменения температуры зависит от состава композиции и

охватывает область от 45 до 220 °C;

- устойчивость при хранении длительный период времени и термическая стабильность в условиях эксплуатации;
- отсутствие составляющих, обладающих токсичностью и агрессивностью по отношению к поверхности контролируемого материала;
- возможность измерения температуры труднодоступных поверхностей любой формы и величины, непосредственное измерение температурного поля и распределения тепловых нагрузок;
- растворимость в органических растворителях и индифферентность к наиболее часто применяемым наполнителям и связующим;
- долговечность термочувствительного покрытия;
- термопигменты - экологически чистые материалы, безопасны в процессе изготовления и эксплуатации, не требуют специальных мероприятий по утилизации.

Свойства предлагаемых термоиндикаторов обусловливают перспективу их применения в качестве термических сенсоров и открывают широкие возможности для исследования тепловых явлений и процессов.

По принципу действия термоиндикаторы подразделяются на четыре основных типа: термохимические индикаторы, термоиндикаторы плавления, жидкокристаллические и люминесцентные термоиндикаторы. Наиболее обширную группу