

УДК 661.66: 544.4

Г. П. Хохлова, В. Ю. Малышева, Ч. Н. Барнаков, А. Н. Попова,
З. Р. Исмагилов**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОЛИЧЕСТВА КАТАЛИЗАТОРА НА ФАЗОВУЮ
СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГРАФИТАЦИЕЙ
КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА****ВВЕДЕНИЕ**

Ранее нами были получены нанопористые углеродные материалы [1], которые могут стабилизировать наночастицы металлов. Наночастицы металлов, стабилизированные пористым углеродным материалом, проявляют интересные каталитические свойства и характеризуются рядом особенностей по сравнению с обычными металлическими катализаторами [2-5]. Предложен способ низкотемпературной (400-1000°C) каталитической графитации углеродных материалов, в которых в качестве катализатора использованы наночастицы 3d-металлов (железо, кобальт, никель), нанесенные на наноразмерный углеродный материал [6-8].

Целью данной работы является более детальное исследование влияния природы и количества катализатора и присутствия углеродной добавки на структуру углеродного материала, получаемого при термопревращении каменноугольного пека в условиях низкотемпературной графитации.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве прекурсора для графитации использован среднетемпературный каменноугольный пек ОАО «АлтайКокс». В качестве углеродных добавок (затравок) использованы игольчатый кокс, терморасширенный графит (пенографит ПГ) с удельной поверхностью порядка 150 м²/г, полученный путем предварительного электрохимического окисления графита в водном растворе азотной кислоты с последующим термоударом (терморасширением) при температуре 1000°C [7-9], и в качестве катализаторов - соли 3d-металлов Fe₂(C₂O₄)₃·5H₂O и Ni(CH₃COO)₂. Добавки в количестве 5-20 мас. % в случае углеродных материалов и 0,25-2,0 мас. % в расчете на металл в случае 3d-металлов вносили в пек путем механического смешения. Графитацию проводили в муфельной печи в тиглях с притертыми крышками ступенчатым нагреванием до 900°C с выдержками по 1 ч при 320, 400, 450, 500 и 600°C.

Структура углеродных материалов исследована методом порошковой рентгеновской дифракции в Центре коллективного пользования КемНЦ СО РАН на рентгеновском дифрактометре Bruker

Таблица 1. Выход и элементный состав УМ, полученных карбонизацией при 900°C среднетемпературного каменноугольного пека ОАО «АлтайКокс»

№ п/п	Образец	Выход УМ в расчете на пек*, %	С, %	Н, %	Н/С, ат.
1	Исходный пек	64	93,6	1,59	0,20
2	ПГ	-	91,7	0,48	0,06
3	Игольчатый кокс	-	97,5	0,14	0,02
4	Пек + 5 % ПГ	66	93,0	1,32	0,17
5	Пек + 10 % ПГ	66	93,4	1,43	0,18
6	Пек + 15 % ПГ	70	92,6	1,39	0,18
7	Пек + 5 % игольчатого кокса	64	93,7	0,94	0,12
8	Пек + 10 % игольчатого кокса	64	94,0	0,87	0,11
9	Пек + 15 % игольчатого кокса	64	95,2	0,85	0,11
10	Пек + 0.25 % Fe	69	93,0	1,58	0,20
11	Пек + 0.5 % Fe	66	93,1	1,52	0,20
12	Пек + 1.0 % Fe	69	93,2	1,55	0,20
13	Пек + 2.0 % Fe	69	93,6	1,40	0,19
14	Пек + 0.5 % Ni	69	91,6	1,51	0,20
15	Пек + 1.0 % Ni	69	92,3	1,45	0,19
16	Пек + 2.0 % Ni	66	90,4	1,59	0,21

*Расчет выхода УМ в пересчете на каменноугольный пек (γ , %) производился по формуле: $\gamma = 100 (m_{yo} - m_{кат}) / (m_{пек\ иск} - m_{кат})$, где m_{yo} – масса углеродного остатка после графитации, г.; $m_{пек\ иск}$ – масса исходной

D8 ADVANCE A25 (FeK α -излучение ($\lambda = 1,93604\text{\AA}$), (Mn фильтр на первичном пучке) при комнатной температуре по методу поликристалла (порошка). Расчет рентгеноструктурных параметров [10, 11] проведен по рефлексу d_{004} . В случае углеродного материала из индивидуального пека расчет производился по рефлексу (002), т.к. рефлекс (004) в спектре не наблюдается. Разложение рефлекса d_{004} на две компоненты, характеризующие разные фазы графита, показано в работе [12].

Число полиареновых слоев в пакете (N) оценивали по формуле:

$$N = L_c / d_{004} + 1,$$

где L_c - толщина пакетов полиареновых слоев; d_{004} - межплоскостное расстояние.

Степень графитации фазы рассчитывали по формуле:

$$\gamma = (3,440 - d/n) / (3,440 - 3,354),$$

где d/n - основное межплоскостное расстояние, \AA ; 3,344 - межплоскостное расстояние в углероде турбостратного строения;

3,354 - межплоскостное расстояние в бездефектном монокристалле графита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав полученных в условиях низкотемпературной графитации углеродных материалов (УМ) и используемых углеродных заправок представлен в табл. 1.

В присутствии углеродных добавок содержание углерода в УМ по сравнению с УМ на основе индивидуального пека практически не изменяется, но количество водорода уменьшается. В результате атомное отношение Н/С снижается (табл. 1). То есть в присутствии исследуемых углеродных заправок процессы ароматизации и конденсации при термопревращении пека проходят более глубоко. Количество введенной углеродной добавки в пределах рассмотренных концентраций мало влияет на отношение Н/С. В случае добавки d-металла отношение Н/С в полученных УМ сохраняется на

уровне УМ из индивидуального пека. Выход УМ из пека в присутствии как углеродных добавок, так и d-металлов повышается (табл. 1).

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) УМ приведены в табл. 2, 3. На рис. 1 в качестве примера показаны рентгенограммы УМ из пека и из пека с добавками 5, 10 и 15 % ПГ.

По структуре УМ, полученный из пека, представляет собой турбостратный углерод. Входящие в его состав графитоподобные структуры характеризуются небольшими толщиной пачки графеновых листов (L_c) и их продольными размерами (L_a), а расстояние между этими слоями (d/n) заметно больше, чем у графита ($d=3,354$).

В случае использования углеродных добавок структура УМ характеризуется двумя рентгенографическими фазами с разной степенью кристалличности и размерами кристаллитов. Наиболее сильное каталитическое влияние на графитацию проявляет ПГ. В его присутствии число полиареновых слоев в пакете (N) возрастает с 6 до 44, степень графитации фазы (γ) достигает 87%.

Полученные данные свидетельствуют, что при введении в пек исследуемых углеродных добавок катализируется процесс графитации пека, что приводит к увеличению размеров кристаллитов и уменьшению расстояния между графеновыми листами в пачках. С увеличением количества добавки размер кристаллитов увеличивается, степень кристалличности углеродного материала повышается, о чем дополнительно свидетельствует и рост числа слоев в упаковке.

Каталитическое влияние структурированного углерода на графитацию может быть объяснено свойствами поверхности углеродного катализатора. При нагревании пека происходит его плавление и адсорбция на кристаллитах, составляющих структуру углеродного катализатора. В результате взаимодействия с электронами графитовых структур катализатора, молекул пека и образующихся при их термодеструкции ароматических фрагмен-

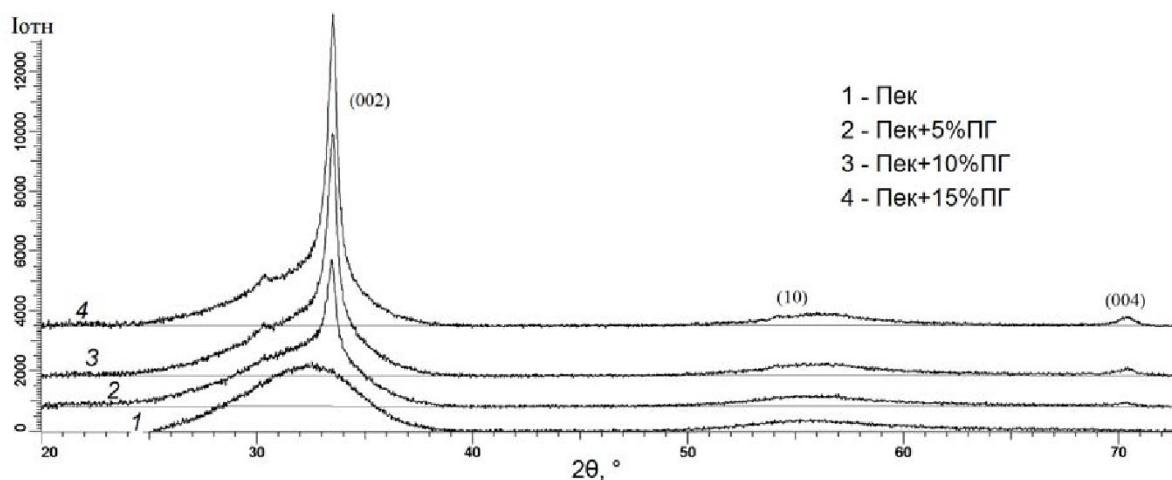


Рис.1. Рентгенограммы УМ, полученных из индивидуального пека и пека с добавками 5, 10 и 15% пенографита

Таблица 2. Результаты РФА образцов УМ, полученных карбонизацией при 900°C пека с углеродными добавками

№ п/п	Образец	Фаза	Содержание фазы, %	d/n, Å	L _c , Å	L _a , Å	ρ, г/см ³	N, шт.	γ, %
1	Пек			3,464*	17*	31	2,20	6*	-
2	ПГ	1	55	3,364	76	488	2,27	24	85
		2	45	3,361	305	883		92	87
3	Игольчатый кокс	1	41	3,477	22	53	2,19	7	-
		2	59	3,429	34	118	2,22	11	12
4	Пек+5%ПГ	1	63	3,385	33	22	2,25	11	62
		2	37	3,363	153	47	2,27	47	85
5	Пек+10%ПГ	1	59	3,363	32	23	2,27	11	86
		2	41	3,362	141	53	2,27	43	85
6	Пек+15%ПГ	1	56	3,391	32	22	2,25	10	54
		2	44	3,361	146	52	2,27	44	87
7	Пек +5% игольчатый кокс	1	84	3,452	20	28	2,21	7	-
		2	16	3,417	58	50	2,23	18	26
8	Пек+10% игольчатый кокс	1	91	3,443	34	29	2,21	11	-
		2	9	3,377	88	58	2,26	27	7
9	Пек+15% игольчатый кокс	1	81	3,457	35	29	2,20	11	-
		2	19	3,389	45	54	2,25	14	57

*Оценка проведена по рефлексу (002)

Таблица 3. Результаты РФА образцов УМ, полученных карбонизацией при 900°C пека с добавками солей 3d-металлов

№ п/п	Образец	Фаза	Характеристика					
			d/n, Å	L _c , Å	L _a , Å	γ, %	ρ, г/см ³	N, шт
10	Пек+0.25%Fe	1- графитоподобная 2-Fe ₂ O ₃	3,413	13	27	29	2,20	5
11	Пек+ 0.5%Fe	1- графитоподобная 2- Fe ₃ O ₄ + α-Fe	3,395	25	40	50	2,20	8
12	Пек + 1.0%Fe	1- графитоподобная 2-Fe ₂ O ₃ +α-Fe	3,385	27	80	61	2,30	9
13	Пек + 2.0%Fe	1- графитоподобная 2-Fe ₂ O ₃ +α-Fe	3,399	49	104	45	2,20	15
14	Пек+ 0,5%Ni	1- аморфный углерод 2 - Ni – ГЦК	3,461	20	35	-	2,20	7
15	Пек+ 1,0 %Ni	1 – аморфный углерод 2 - Ni - ГЦК	3,467	21	32	-	2,20	7
16	Пек+ 2,0 %Ni	1 – аморфный углерод 2 - Ni - ГЦК	3,481	19	45	-	2,19	7

тов, затрудняется выделение последних в летучую фазу. Задержка продуктов деструкции в зоне реакции приводит к увеличению вероятности их взаимодействия между собой с образованием нелетучих соединений, в результате чего повышается выход УМ.

Благодаря кристаллической структуре катализатора адсорбционные и конденсационные процессы на его поверхности проходят ориентированно, приводя к формированию кристаллической структуры углеродного материала, где в качестве центра кристаллизации («затравки») выступает катализатор. Более совершенная кристаллическая структура катализатора обеспечивает получение УМ с более высокой степенью графитации, что

наблюдается при переходе от игольчатого кокса (низкая степень упорядоченности) к ПГ. Двухфазный характер структуры углеродного катализатора обеспечивает формирование двух кристаллографических фаз также и в образующемся УМ.

В случае добавки к пеку соли железа получающийся УМ имеет однородную графитоподобную структуру, тогда как при введении соли никеля образующийся УМ, как и в случае индивидуального пека, характеризуется аморфной структурой. Для обоих катализаторов наблюдается увеличение размеров кристаллитов углерода и увеличение числа полиареновых слоев в пакете. Изменения более значительные при использовании соли железа (табл. 3). Металлы в составе УМ присутст-

вуют, соответственно, в виде оксидов железа переменного состава и α -Fe, и в виде металлического Ni, имеющего гексацентрическую кубическую решетку (Ni – ГЦК).

Механизм действия солей d-металлов, очевидно, заключается в образовании донорно-акцепторных комплексов с электронами конденсированных ароматических структур пека, в результате чего происходит ориентирование растущих конденсированных слоев, образующихся при термопревращении пека.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что ПГ, игольчатый кокс и соли 3d-металлов являются катализаторами низкотем-

пературной (900°C) графитации пека, изменяя фазовую структуру получаемого углеродного материала. Наибольший каталитический эффект проявляют структурированные углеродные материалы с развитой поверхностью, каким является, из рассмотренных добавок, пенографит.

2. При использовании в качестве катализатора солей 3d-металлов полученный углеродный материал имеет графитоподобную или аморфную структуру, представленную одной фазой, а при использовании структурированного углерода получаемый углеродный материал состоит из двух графитоподобных фаз с разными кристаллографическими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент № 2206394 РФ. Способ получения наноструктурированного углеродного материала. Ч.Н. Барнаков [и др.]. – Опубл. в Б.И., 2003. - № 17.
2. Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanopcarbon materials / Z. R. Ismagilov [et al.] // Catalysis Today. – 2005. – V.102 - 103. – P. 58-66.
3. Особенности свойств аморфного углеродного материала как носителя электродных катализаторов топливных элементов / Ч. Н. Барнаков [и др.] // Российский химический журнал. - 2006. – Т. 50. – № 1. – С. 54-57.
4. Синтез и свойства аморфного микропористого углеродного материала как носителя катализатора топливного элемента / Ч. Н. Барнаков [и др.] // Кинетика и катализ. – 2010. – № 2. – С. 330-335.
5. Исследование структуры и магнитных свойств наночастиц Co в матрице высокопористого аморфного углерода / С. В. Комогорцев [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 109. – № 2. – С. 1–6.
6. Патент № 2370437 РФ, МПК C01 B 31/02, C25B 11/12. Способ получения углеродного анодного материала / Барнаков Ч.Н., Сеит-Аблаева С. К., Козлов А. П., Ануфриенко В. Ф., Криворучко О. П., Пармон В. Н., Романенко А. И, Исмагилов З. Р.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Бореского СО РАН. 2008132593/15; заявл. 06.08.08; опубл. 20.10.09, Бюл. № 29. – 11 с.: 4 ил.
7. Патент № 2429194 РФ, МПК C01 B 31/04, C 25 B 1/00. Способ получения пенографита / Барнаков Ч. Н., Козлов А. П., Сеит-Аблаева С. К., Малышева В. Ю., Исмагилов З.Р., Ануфриенко В. Ф; заявитель и патентообладатель Институт углекислоты и химического материаловедения СО РАН, Институт катализа СО РАН; 2009132561/05, заявл. 28.08.09.опубл. 20.09.2011, Бюл. № 26. – 12 с.: 7 ил.
8. Патент № 2476374 РФ, МПК C 01 B 31/04, C 25 B 1/00 от 07.10.2010 г. Способ получения пенографита / Барнаков Ч. Н., Козлов А. П., Сеит-Аблаева С. К., Малышева В. Ю., Исмагилов З.Р.; заявитель Институт углекислоты и химического материаловедения СО РАН, Институт катализа СО РАН.
9. Патент № 2233794 РФ. Способ получения пенографита и пенографит, полученный данным способом. В.В. Авдеев [и др.] // Опубл. 10.08.2004.
10. *Вест, А.* Химия твердого тела. Теория и приложения // А. Вест. М.: Мир, 1988. – 692 с.
11. Картоотека ASTM дифракционные данные графита (PDF 01-089-7213).
12. Оценка взаимосвязи структуры графитоподобных материалов по данным РФА и электрофизических свойств графитовых материалов – анодов для ЛИА / Ч.Н.Барнаков [и др.] /// Вестник. КузГТУ, 2013, №5. С. 70-73..

□ Авторы статьи:

Хохлова
Галина
Павловна
к.х.н., с.н.с ИУХМ
СО РАН, e-mail:
[gkhokhlo-
va@yandex.ru](mailto:gkhokhlova@yandex.ru)

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

Попова
Анна
Николаевна,
к.х.н., с.н.с КемНЦ
СО РАН,
ИУХМ СО РАН
e-mail:
h991@yandex.ru

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

Исмагилов
Зинфер
Ришатович,
член корр. РАН,
д.х.н., директор
ИУХМ СО РАН
e-mail [IsmagilovZR
@iccms.sbras.ru](mailto:IsmagilovZR@iccms.sbras.ru)