УДК 535.375.54+662.749.33 DOI: 10.15372/KhUR2023465 EDN: EAWCDC

# Особенности строения углеродного каркаса α-фракций каменноугольных пеков различных марок, полученных из каменноугольной смолы

3. Р. ИСМАГИЛОВ <sup>1,2</sup>, А. П. НИКИТИН<sup>1</sup>, О. М. ГАВРИЛЮК<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: nikitinandreyp@yandex.ru

(Поступила 17.11.22; после доработки 27.01.23)

# Аннотация

В работе исследованы образцы α-фракций, выделенных из пеков различных марок (Б, Б1, В), полученных из промышленного образца каменноугольной смолы. Рассчитаны и проанализированы основные числовые характеристики, полученные на основе спектров комбинационного рассеяния света выделенных α-фракций. Установлена прямая зависимость между содержанием дефектов в графитоподобных кристаллитах и температурой размягчения пеков.

Ключевые слова: α-фракция каменноугольного пека, степень графитизации, молекулярная структура, углеродный каркас, комбинационное рассеяние света

# введение

Каменноугольный пек – многокомпонентный твердый продукт переработки каменноугольной смолы, состоящий из многоядерных конденсированных ароматических и гетероциклических соединений, продуктов их полимеризации и поликонденсации [1]. По групповому составу в пеке можно выделить несколько фракций: соединения, не растворимые в толуоле (α-фракция); соединения, не растворимые в изооктане (β-фракция); соединения, растворимые в изооктане, толуоле и хинолине (γ-фракция).

Каменноугольный пек в настоящее время обладает широкой областью применения. В обзоре [2] основное внимание уделяется недавним разработкам технологий, используемых для производства углеродного волокна на основе каменноугольного пека, а также его применению. Особый интерес представляют задачи хранения энергии. В [3] рассматривается пиролиз каменноугольного пека с участием гипофосфита натрия для натрий-ионного аккумулятора. В работе [4] показано применение каменноугольного пека, пропитанного нитратом железа, для изготовления анода для литий-ионного и натрий-ионного аккумуляторов.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) является неразрушающим и наиболее чувствительным к геометрическим и гибридизационным особенностям углеродных материалов методом, который позволяет охарактеризовать упорядоченность структурированных фрагментов α-фракции каменноугольного пека.

<sup>©</sup> Исмагилов З. Р., Никитин А. П., Гаврилюк О. М., 2023

В работе [5] выделяли компоненты каменноугольного пека растворителями для дальнейшего получения мезофазного кокса. Комплексом физико-химических методов было показано, что графитовая структура кокса, полученного на основе экстракта, крупнее и более упорядоченна, чем в коксе на основе остатка.

Детальное изучение компонентов каменноугольного пека является важным этапом понимания изменения его структуры, с возможностью прогнозирования таких изменений, происходящих в процессе получения мезофазного пека в качестве прекурсора для приготовления игольчатого кокса. Цель данной работы – исследование методом КР-спектроскопии молекулярной углеродной структуры α-фракций образцов каменноугольного пека, выделенных из промышленного образца каменноугольной смолы. Детальное исследование углеродного каркаса отдельных фракций пеков позволит установить закономерности формирования углеродной мезофазы.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

# Материалы

В работе исследованы  $\alpha$ -фракции, выделенные из образцов каменноугольных пеков с различными температурами размягчения: Б ( $T_p = 71.5 \,^{\circ}$ C), Б1 ( $T_p = 76.5 \,^{\circ}$ C), В ( $T_p = 88.8 \,^{\circ}$ C), полученных на основе каменноугольной смолы (АО "Евраз ЗСМК", Новокузнецк). Детально изучена исходная каменноугольная смола – определены ее плотность, зольность, массовая доля влаги, углерода и водорода, содержание веществ, не растворимых в толуоле. Характеристики каменноугольной смолы приведены в табл. 1.

# ТАБЛИЦА 1

Характеристики исходной каменноугольной смолы

Показатель Значение Пложодог друг 20 °С л/од <sup>3</sup> 123	
$\Pi$ The second	
плотность при 20 С, г/см 1.25	
Зольность, % 0.03	
Массовая доля влаги, % 2.30	
Содержание углерода, % 92.41	
Содержание водорода, % 5.34	
Содержание веществ, 11.73	
не растворимых в толуоле, %	

Пеки получали на разработанной установке, позволяющей разделить каменноугольную смолу на различные фракции: легкую, фенольную, нафталиновую, поглотительную, антраценовую и каменноугольный пек. Для выделения пека навеску каменноугольной смолы нагревали до 360 °C с одновременным отбором легких низкокипящих фракций. По достижению этой температуры нагрев колбы выключали, горячий остаток полученного пека в колбе сливали в металлический бюкс для остывания и затвердения.

Для выделения интересующей фракции навеску каменноугольного пека и нагретый до 60 °C толуол помещали в коническую колбу. Содержимое колбы доводили до постоянного кипения и поддерживали его в течение 1 ч. Горячее содержимое колбы отфильтровывали через предварительно промытые толуолом, высушенные и взвешенные два бумажных фильтра (синяя лента). Осадок на фильтрах промывали подогретым до 80 °C толуолом и сушили в сушильном шкафу при 120 °C до постоянной массы. Характеристики исходных образцов каменноугольных пеков представлены в табл. 2.

# Методы исследования

Спектры комбинационного рассеяния (КРспектры) регистрировали с использованием КР-спектрометра Renishaw Invia Basis (Великобритания) при следующих параметрах: длина волны возбуждающего лазера  $\lambda = 514$  нм; дифракционная решетка 1800 шт/мм; спектральный диапазон 100–4000 см<sup>-1</sup>. В выбранную спектральную область попадают сигналы от первого порядка рассеяния света на углеродных структурах (900–1900 см<sup>-1</sup>) и их обертоны (2400–3400 см<sup>-1</sup>). Диаметр исследуемой зоны определяется фокусировкой лазерного луча длиннофокусным 50× объективом и превышает 5 мкм. Для каждого из

ТАБЛИЦА 2
-----------

Характеристики образцов каменноугольных пеков

Показатель	Каменноугольный пек		
	Б	Б1	В
Температура размягчения, °С	71.50	76.50	88.80
Содержание углерода, %	92.80	94.09	94.20
Содержание кислорода, %	0.014	0.014	0.015
Содержание водорода, %	3.73	3.46	3.77
Содержание азота, %	1.26	1.28	1.24
Зольность, %	0.10	0.04	0.10
Выход летучих веществ, %	54.3	53.1	49.7
Содержание α-фракции, %	32.2	33.3	38.7

представленных образцов проводили измерение в расширенном непрерывном режиме сканирования. Мощность лазерного излучения, попадающая на образец, не превышала 0.18 мВт при времени экспозиции на каждый спектр 120 с.

Установленные режимы регистрации позволяют избежать нагревания и прожига образцов и получить КР-спектры с низким уровнем шума.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выход  $\alpha$ -фракций проявляет прямую корреляционную зависимость относительно температуры размягчения исходного каменноугольного пека, увеличиваясь почти на 5 % с 32.2 % для пека марки В ( $T_p = 71.5$  °C) до 38.7 % для пека марки В ( $T_p = 88.8$  °C). Это связано, по всей видимости, с бо́льшим содержанием углерода в пеке марки В, что и приводит к повышению температуры размягчения.

Спектры комбинационного рассеяния образцов  $\alpha$ -фракций каменноугольных пеков близки по своим профилям и соответствуют спектрам углеродных материалов сложного переменного строения. Наиболее интенсивные полосы ассоциируются с дефектной (D-полоса, ~1360 см<sup>-1</sup>) и упорядоченной графитовой (G-полоса, ~1595 см<sup>-1</sup>) фазами [6]. Отличительной особенностью спектров  $\alpha$ -фракции от более упорядоченных углеродных структур, например игольчатого кокса [7], углеродных сорбентов [8] и нанотрубок [9], является наличие ярко выраженных полос в низкои высокочастотных областях относительно максимума интенсивности D-полосы. Полученные спектры представлены на рис. 1.

Наличие обертонов основных колебаний в высокочастотной спектральной области свидетельствует о структурировании графитоподобных кристаллитов в общей матрице фракции. Деконволюция спектров проводилась в диапазоне 900–1900 см<sup>-1</sup> методом последовательных приближений с шагом на каждой итерации 0.01 см<sup>-1</sup> с использованием семи функций псевдо-Фойгта. Описание физического смысла полос, составляющих колебательную структуру α-фракции, приведено в табл. 3 (как в работе [10]). Окончание подгонки спектров связано с минимизацией критерия согласия Пирсона ( $\chi^2$ ). Пример разложения КР-спектров исследованных образцов показан на рис. 2.

Видно, что основной фактор, приводящий к асимметрии составной D-полосы, связан с наличием сигналов, ассоциируемых с колебаниями арил-алкильных эфиров (S<sub>1</sub>-полоса, ~1250 см<sup>-1</sup>) и аморфной фазы переменного состава (V<sub>1</sub>-полоса, ~1450 см<sup>-1</sup>). Асимметрия G-полосы возникает из-за наличия краевых дефектов графитовых плоскостей (D2-полоса, ~1610 см<sup>-1</sup>). Можно заключить, что сама графитовая составляющая является достаточно упорядоченной - низкий вклад D2-полосы (~10 %) и наличие узкой D-полосы (<90 см<sup>-1</sup>). Можно предполагать наличие протяженных упорядоченных графитоподобных кристаллитов. Основной вклад в разупорядоченность углеродной системы вносят молекулярные фрагменты случайного строения.



Рис. 1. КР-спектры образцов α-фракций каменноугольных пеков марок Б, Б1, В.

Полоса	Максимум интенсивности полосы, см <sup>-1</sup>	Описание
D2	1610	Дефектная графитовая фаза
G	1595	Графитовая фаза
$G_R$	1540-1530	Колебание многокольчатых ароматических колец; аморфная углеродная фаза
$V_{L}$	1470-1450	Колебания СН <sub>2</sub> - или СН <sub>3</sub> -групп; дыхательная мода ароматических колец; аморфная углеродная фаза
D	1360	Дефекты графитовых плоскостей
$S_L$	1250-1230	Арил-алкильные эфиры (колебание связи С <sub>аг</sub> -О-С <sub>аl</sub> )
S	1185	Колебание связи С-О в простых алифатических эфирах; гидроароматические соединения ("примеси")

ТАБЛИЦА 3 Описание полос КР-спектров образцов α-фракций

Для более детального описания структуры α-фракции нужно рассчитать следующие числовые характеристики:

I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> − мера разупорядоченности системы (отношение интегральных интенсивностей D- и G-полос) [11];

G<sub>f</sub> – степень графитизации (отношение площади под G-полосой к общей площади под спектром первого порядка рассеяния);

 ω(D2) – доля краевых дефектов (отношение площади под D2-полосой к сумме площадей G- и D2-полос);

 $L_a$  — размер графитоподобных кристаллитов в базисной плоскости атомов углерода  $(L_a = C(\lambda) \cdot I_G/I_D, C(\lambda)$  — константа, зависящая от длины волны возбуждающего излучения [12]);

FWHM<sub>D</sub> – полуширина D-полосы, которая показывает однородность дефектов по строению [13].

Как видно из результатов расчетов (табл. 4), зависимость между структурными особенностя-

ми строения α-фракции и температурой размягчения исходного каменноугольного пека немонотонная. В образце Б1 наблюдается максимальная степень графитизации (G<sub>f</sub> = 31.67 %), при этом сами графитоподобные кристаллиты наименее структурированы ( $I_{\rm D}/I_{\rm C}=1.30$ ). В свою очередь, наименее графитизированный образец Б (G<sub>r</sub> = 29.31 %) обладает наиболее упорядоченными кристаллитами ( $I_{\rm D}/I_{\rm G}=1.08$ ). Доля краевых дефектов α-фракций пеков более низкой марки ( $T_{\rm p}$  < 80 °C) практически одинаковая. Это означает, что структурные дефекты по большей части находятся в базисной плоскости атомов углерода. Низкое значение параметра  $I_{\rm D}/I_{\rm C}$ для образца пека Б свидетельствует о большем содержании алкил-арильных эфиров и аморфной фазы (S<sub>L</sub>- <br/>и V<sub>L</sub>-полосы), которые из-за своего смещения уменьшают интегральную интенсивность D-полосы. Линейные размеры графитоподобных кристаллитов α-фракций этих марок пеков проявляют обратную зависимость -



Рис. 2. Разложение КР-спектра первого порядка рассеяния образца α-фракции каменноугольного пека марки Б1.

#### ТАБЛИЦА 4

Числовые характеристики структуры α-фракций каменноугольных пеков, рассчитанные на основе КР-спектров

Образец	$I_{\rm D}/I_{\rm G}$	$\rm G_{f},~\%$	ω(D2), %	$L_{a}$ , нм	$\mathrm{FWHM}_{\mathrm{D}},  \mathrm{cm}^{-1}$
Б	1.08	29.31	11.48	4.1	77
Б1	1.30	31.67	11.97	3.4	84
В	1.15	29.80	9.89	3.8	87

для низкотемпературного пека Б значение  $L_a$  больше на 20 %, чем для более высокотемпературного пека Б1 (4.1 и 3.4 нм соответственно). Углеродный каркас  $\alpha$ -фракции высокотемпературного пека В обладает промежуточной структурой, причем с минимальным среди изученных образцов количеством краевых дефектов графитовых плоскостей ( $\omega$ (D2) = 9.89 %).

По всей видимости, температура размягчения каменноугольных пеков напрямую не зависит от структурных особенностей  $\alpha$ -фракции, которая представляет собой графитопободные включения (до 30 %) в слабоструктурированной углеродной матрице. При этом дефекты графитовых плоскостей достаточно однородны по своему строению – для всех представленных образцов FWHM<sub>D</sub> < 100 см<sup>-1</sup>, однако наблюдается тенденция к увеличению содержания дефектов, что может приводить к повышению температуры размягчения пеков.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено выделение каменноугольных пеков различных марок из промышленного образца каменноугольной смолы. Исследованы строения α-фракций, выделенных из образцов каменноугольных пеков. Показано, что α-фракция представляет собой сложную углеродную матрицу случайного строения с входящими в ее состав (до 30 %) графитопободными фрагментами. Выявлена прямая корреляционная зависимость между содержанием дефектов графитовых плоскостей α-фракций и температурой размягчения исходного каменноугольного пека.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00042, https://rscf.ru/ project/22-13-00042/.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 He X., Li R., Qiu J., Xie K., Ling P., Yu M., Zhang X., Zheng M. Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template // Carbon. 2012. Vol. 50, No. 13. P. 4911-4921.

- 2 Banerjee C., Chandaliya V. K., Dash P. S. Recent advancement in coal tar pitch-based carbon fiber precursor development and fiber manufacturing process // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2021. Vol. 158. Art. 105272.
- 3 Sun W., Sun Q., Lu R., Wen M.-X., Liu C., Xu J.-L., Wu Y.-X. Sodium hypophosphite-assist pyrolysis of coal pitch to synthesis P-doped carbon nanosheet anode for ultrafast and long-term cycling sodium-ion batteries // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 889. Art. 161678.
- 4 Xue H.-T., Sun Q., Lu R., Liu C. Pyrolysis of coal pitch-infused melamine foam to construct N-doped carbon anodes for high-performance sodium-ion battery // J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 902. Art. 115809.
- 5 Hu C., Chu H., Zhu Y., Xu Y., Cheng J., Gao L., Lai S., Zhao X. Differences and correlations between microstructure and macroscopic properties of mesophase cokes derived from the components of high temperature coal tar pitch // Fuel. 2022. Vol. 310, Part A. Art. 122330.
- 6 Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // Philos. Trans. Royal Soc. A. 2004. Vol. 362. P. 2477-2512.
- 7 Исмагилов З. Р., Никитин А. П., Михайлова Е. С. Исследование молекулярной структуры углеродного каркаса образцов игольчатых коксов методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Кокс и химия. 2021. № 7. С. 36-40.
- 8 Никитин А. П., Дудникова Ю. Н., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. Сравнительные рамановские спектральные характеристики углей Кузбасса ряда метаморфизма и полученных из них сорбентов // Кокс и химия. 2019. № 9. С. 2–7.
- 9 Ismagilov Z. R., Yashnik S. A., Shikina N. V., Matus E. V., Efimova O. S., Popova A. N., Nikitin A. P. Effect of acid treatment on the functionalization of surface, structural and textural properties of carbon nanotubes Taunit // Eurasian Chemico-Technol. J. 2019. Vol. 21, No. 4. P. 291–302.
- 10 Xu J., Tang H., Su S., Liu J., Xu K., Qian K., Wang Y., Zhou Y., Hu S., Zhang A., Xiang J. A study of the relationships between coal structures and combustion characteristics: The insights from micro-Raman spectroscopy based on 32 kinds of Chinese coals // Appl. Energy. 2018. Vol. 212. P. 46-56.
- 11 Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. Art. 14095.
- 12 Симашко А. И., Лахин А. В., Тимофеев А. Н., Тащилов С. В., Дворецкий А. Э., Латыпов Р. Т., Москалев И. В., Кисельков Д. М. Исследование характеристик синтетического и промышленных пеков каменноугольного происхождения, а также продуктов их термообработки // Кокс и химия. 2022. № 8. С. 43–53.
- 13 Chen K., Zhang H., Ibrahim U.-K., Xue W. Y., Liu H., Guo A. The quantitative assessment of coke morphology based on the Raman spectroscopic characterization of serial petroleum cokes // Fuel. 2019. Vol. 246. P. 60-68.