

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА

А.С. Филимонов<sup>1</sup>, ассистент, Б.В. Пешнев, профессор<sup>1</sup>,

Ю.В. Суровикин<sup>2</sup>, заведующий лабораторией,

Н.Н. Трофимова<sup>3</sup>, научный сотрудник, Н.Ю. Асилова<sup>4</sup>, доцент

<sup>1</sup>кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, 644034 Россия

<sup>3</sup>ОАО «НИИГрафит», Москва, 111524 Россия

<sup>4</sup>кафедра Органической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

\*Автор для переписки, e-mail: filimonov999@mail.ru

**В** статье обсуждаются экспериментальные результаты, подтверждающие предположение о взаимосвязи «дефектности» поверхности частиц технического углерода и скорости образования на них пироуглерода.  
**Ключевые слова:** сажа, технический углерод, сажевая частица, пироуглерод, пироуплотнение, кристаллит.

### Введение

Исследование закономерностей отложения пироуглерода на поверхности углеродных материалов представляет значительный интерес: с одной стороны, они важны для подтверждения предположения о природе активных центров гетерогенных реакций с участием твердой фазы, с другой – имеют важное практическое значение. Так, например, осаждение пироуглерода на поверхности технического углерода (ТУ) – это одна из стадий получения высокопористого углерод-углеродного материала «Сибунит». Пироуплотнение активно применяют для достижения полного уплотнения углерод-углеродных конструкционных композитов специального назначения. Не подлежит сомнению, что для производства материалов с заданными характеристиками необходимо учитывать все особенности процесса их получения.

Существует мнение, что процесс пироуплотнения проходит через стадию адсорбции реагента на активных центрах [1]. Оно согласуется с ранее высказанным предположением о том, что адсорбция реагента и начало химической реакции происходят именно на границах контактов кристаллитов каталитической фазы за счет возникающих в этих местах дефектов, и не противоречит общеизвестному утверждению о связи активности гетерогенных катализаторов с дефектами кристаллической структуры [2]. Природа этих дефектов не обсуждается. Если такое предположение считать обоснованным, то поверхности, обладающие большей «дефектностью», должны проявлять большую активность во всех процессах, связанных с адсорбцией, включая каталитические.

Ранее было показано [1], что объяснить экстремальный характер изменения удельной адсорбционной поверхности технического углерода (сажи) в процессе его пироуплотнения

можно, только предположив неоднородность процесса отложения ПУ. При этом, чем больше центров, на которых начинается его формирование, тем больше расхождение между зависимостями, описывающими изменение удельной поверхности при равномерном и неравномерном осаждении ПУ на частице ТУ.

Целью нашей работы явилось подтверждение предположения о взаимосвязи «дефектности» поверхности частиц технического углерода и скорости образования на них пироуглерода.

### Экспериментальная часть

В работе использовали образцы технического углерода (N220, N234, K354) с различным размером частиц, а также образцы ТУ, подвергнутые предварительной термообработке в инертной среде при температурах 2300–2500 °С (N220гр, N234гр). Такой подход позволял получить образцы с различной протяженностью границ контактов. Пироуглерод получали разложением газа электрокрекинга бензиновой фракции. Состав газа аналогичен приведенному в работе [3]. Расход газа составлял ≈150 мл/мин, температура процесса 700°С.

В процессе пироуплотнения каждые 30–60 с фиксировали изменение массы образца технического углерода и его адсорбционную поверхность методом низкотемпературной адсорбции азота.

Средний диаметр частиц ТУ определяли методом комплексного анализа ТУ [4].

Размеры кристаллитов  $L_a$  рассчитывали по формуле Шеррера:

$$L_a, \text{Å} = K\lambda/\beta\cos\Theta, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны,  $2\Theta \sim 25^\circ$ ,  $\beta$  – интегральная ширина пика для изучаемой фазы,  $K = 0.9$ , исходя из данных рентгеновской порошковой дифракции соответствующих образцов. Образцы наносили тонким слоем на плоскую моно-

кристаллическую кювету с низким фоном. Эксперимент проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с медным излучением в геометрии на отражение. Дифрактограммы обрабатывали в программе TOPAS, используя для описания рефлекс (100).

Протяжённость границ контактов кристаллитов находили по формуле:

$$l = \frac{4\pi D^2}{L_a} \quad (2)$$

где  $D$  – диаметр частицы ТУ;  $L_a$  – размер кристаллитов углерода турбостратной структуры, из которого сформированы частицы ТУ.

Формула (2) верна, если принять допущение, что границы контактов кристаллитов ориентированы параллельно поверхности частицы ТУ, а их площадь приблизительно равна площади круга диаметром  $L_a$ .

### Результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным [1], при условии локализации центров начала образования пироуглерода на границах контактов кристаллитов должна наблюдаться корреляция между протяжённостью границ контактов кристаллитов ( $l$ ) и разницей между экспериментальными значениями удельной поверхности и значениями, рассчитанными по модели, предполагающей равномерное осаждение пироугле-

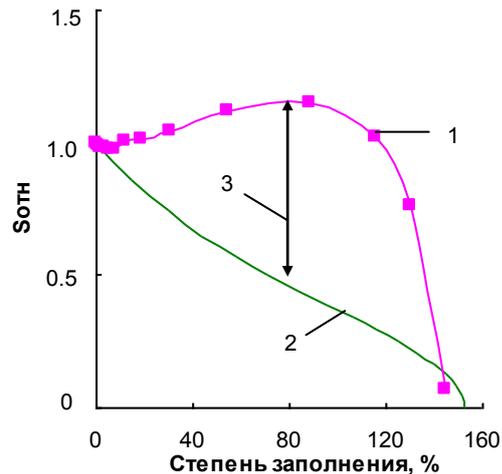


Рис. 1. Изменение относительной удельной поверхности технического углерода марки N220 в процессе его пироуплотнения:

1 – экспериментальные данные, 2 – расчетная зависимость, построенная по модели уплотнения структуры ТУ, предполагающей равномерное осаждение пироуглерода, 3 – Н-фактор [1].

рода на поверхности технического углерода. Ее называют Н-фактором (рис. 1).

Результаты выполненных нами исследований, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что с увеличением протяженности границ контактов кристаллитов Н-фактор возрастает.

Таблица 1. Взаимосвязь между протяженностью границ контактов кристаллитов технического углерода и Н-фактором

Марка ТУ	Средний диаметр частиц ТУ $D$ , нм	Параметр $L_a$ , нм	Протяженность границ контактов кристаллитов $l$ , нм	Н-фактор
N220гр	27	7.6	1200	0.63
N234гр	32	7.5	1700	0.67
N220	27	3.2	2900	0.73
N234	32	3.1	4100	0.82

Особенно это заметно при сопоставлении результатов для исходных образцов и подвергнутых высокотемпературной обработке. Наблюдаемые различия в значении  $l$  (при практически одинаковых размерах кристаллитов) полностью подтверждает предположение о локализации зародышей пироуглерода на границах контактов кристаллитов подложки.

В свою очередь, эти различия, обуславливающие разное количество активных центров, на которых начинается осаждение пироуглерода, должно также отразиться на скорости процесса. На рис. 2 показано изменение скорости отложения ПУ на поверхности исходного и графитированного углерода марки N220.

Очевидно, что скорость процесса непостоянна во времени. Её резкое возрастание на заключительном этапе, по нашему мнению, связано с особенностями пироуплотнения структур технического углерода. Заполнение пироуглеродом внутренних областей таких структур

приводит к уменьшению поверхности ТУ, а потому скорость отложения пироуглерода, рассчитываемая на единицу поверхности, возрастает. Важно отметить, что скорость процесса непостоянна и на предыдущих этапах его развития, причем характер изменения скорости во времени аналогичен характеру изменения скорости топохимической реакции (ТХР). Феноменологическая теория ТХР объясняет такое изменение скорости реакций во времени следующим образом [5].

Топохимическая реакция протекает на границе раздела исходной и вновь образовавшейся твердой фазы. В начальный момент развития процесса, когда новая фаза отсутствует, скорость близка нулю, однако после образования зародышей новой твердой фазы и по мере их роста протяженность границы раздела фаз и, соответственно, скорость процесса увеличиваются. В определенный момент времени зародыши новой твердой фазы объединяются, об-

разуют сплошной капсулирующий слой, и скорость реакции снижается (при интегральном исчислении – стабилизируется), так как появляется дополнительная стадия диффузии реагента к границе раздела фаз. Такое описание полностью соответствует участкам возрастания и стабилизации скорости на кривой, описывающей изменение скорости пироуплотнения ТУ марки N220. При пироуплотнении образца ТУ, предварительно подвергнутого графитизации (N234гр и N220гр), фиксировался только этап плавного возрастания скорости, вероятно, вследствие больших размеров кристаллитов для этого ТУ и меньшей протяженности границ их контактов. Поскольку число активных центров, возникающих на границах контактов, также уменьшается, заполнение внутреннего пространства структуры ТУ, приводящее к резкому возрастанию скорости процесса, происходит до слияния зародышей. Поэтому этап, в течение которого скорость процесса во времени не меняется, не наблюдается (рис. 2).

Полученные результаты позволяют высказать предположение, что на границах контакта образовавшегося пироуглерода и подложки (технического углерода) возникают дефекты кристаллической решетки, являющиеся «вторичными» центрами адсорбции продуктов уплотнения и последующего образования пироуглерода.

Для подтверждения этого предположения опишем первый этап изменения скорости пироуплотнения ( $R$ ) во времени уравнением прямой линии:

$$R = R_0 + K\tau \quad (3)$$

где  $R_0$  – скорость реакции в начальный момент времени, пропорциональная числу активных центров, то есть протяженности границ контактов кристаллитов;  $\tau$  – время реакции;  $K$  – коэффициент, равный тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс, который должен быть пропорционален протяженности границ контактов образовавшегося пироуглерода и подложки.

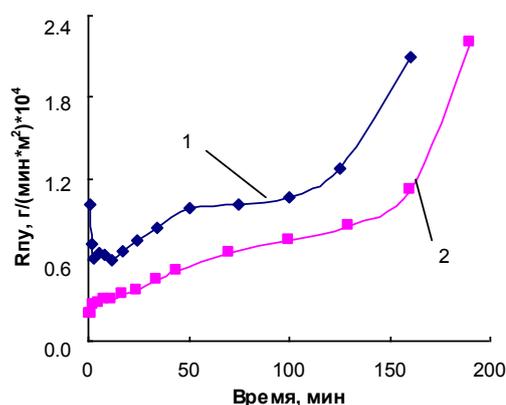


Рис. 2. Изменение скорости пироуплотнения исходного (1) и графитированного (2) технического углерода марки N220 во времени.

В табл. 2 представлены результаты расчётов, подтверждающих взаимосвязь между протяжённостью границ контактов кристаллитов, начальной скоростью образования пироуглерода и коэффициентом, характеризующим её возрастание во времени.

Таблица 2. Взаимосвязь между протяженностью границ контактов кристаллитов подложки, начальной скоростью отложения пироуглерода и её изменениями на первом этапе развития процесса

Марка технического углерода	Протяженность границ контактов кристаллитов $l$ , нм	Начальная скорость отложения пироуглерода $R_0$ , г/(мин*м <sup>2</sup> )	Тангенс угла наклона
N220гр	1200	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$4.51 \cdot 10^{-7}$
N234гр	1700	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-6}$
N220	2900	$6.1 \cdot 10^{-5}$	$1.36 \cdot 10^{-6}$
П166	3000	$7.0 \cdot 10^{-5}$	$2.96 \cdot 10^{-6}$
N234	4100	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$4.00 \cdot 10^{-6}$
K354	4300	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$1.07 \cdot 10^{-5}$

Анализ результатов, полученных при пироуплотнении образцов ТУ марок N234 и K354, позволяет сделать вывод, что активные центры могут возникать не только на границах контактов кристаллитов, но и в местах локализации гетероатомов и функциональных групп. Частицы технического углерода указанных марок имеют примерно одинаковую дисперсность (32 нм) и, согласно [6], сопоставимые по размерам кристаллиты углерода. Следовательно, у рассмотренных образцов ТУ должны быть сопоста-

вимы протяженности границ контактов кристаллитов, а также скорости процессов пироуплотнения. Однако такой вывод не подтверждается экспериментальными данными, приведенными в табл. 2. Наиболее вероятная причина выявленного несоответствия состоит в различиях технологии получения этих марок ТУ. Технический углерод марки N234 получают печным методом, и, судя по данным [7], может содержать от 0.2 до 1.0% масс. кислорода. ТУ K354 образуется при сжигании углеводородов в

диффузионном пламени, поэтому содержание в нём кислорода значительно выше и варьируется в пределах 3.0÷10.5% масс. Закономерно допустить, что различное содержание кислорода в ТУ предполагает и различное количество функциональных групп с ним связанных. При этом функциональные, кислородсодержащие, группы также являются активными центрами образования пироуглерода.

Для подтверждения заключения о влиянии гетероатомов на закономерности образования пироуглерода проведено пироуплотнение нескольких образцов ТУ различных марок, подвергнутых предварительной окислительной активации в токе  $\text{CO}_2$ . Степень активации оценивали по убыли массы, считая, что степень активации пропорциональна содержанию гетероатомов (кислорода) и функциональных групп. Принимали и еще несколько допущений, а именно, что в процессе активации структуры ТУ не разрушаются, а размеры их частиц сохраняются. Поэтому H-фактор определяли по разнице экспериментальных значений активированного образца и модели, построенной для исходного образца, не подвергавшегося активации.

Представленные на рис. 3 результаты расчетов свидетельствуют о возрастании H-фактора по мере увеличения степени активации,

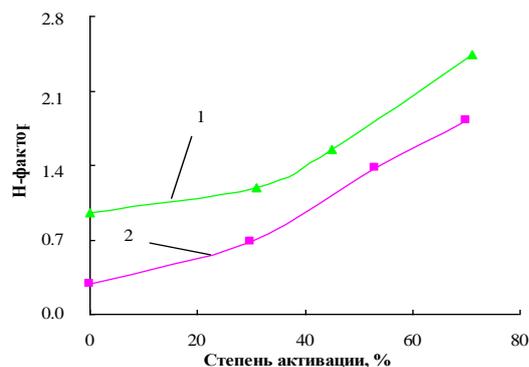


Рис. 3. Влияние степени активации технического угля марок N234 (1), N220 (2) на величину H-фактора.

следовательно, число активных центров, на которых происходило отложение пироуглерода, увеличивается.

Выше приведенные данные подтверждают предположение о механизме образования пироуглерода, включающем стадии адсорбции продуктов уплотнения из газовой фазы на активных центрах подложки и последующую карбонизацию этих продуктов уплотнения. Показано, что активными центрами могут выступать дефекты кристаллической решетки подложки, образующиеся на границах контактов её кристаллитов, а также места локализации гетероатомов и функциональных групп.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Филимонов А.С., Пешнев Б.В., Асилова Н.Ю. Механизм образования пироуглерода на поверхности технического угля // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 3. С. 112–116.
2. Пешнев Б.В., Николаев А.И., Кузьмичева Г.М., Асилова Н.Ю., Подлесная М.В. Механизм формирования углеродных нановолокон диспропорционированием  $\text{CO}$  // ХТТ. 2007. № 4. С. 66–70.
3. Пешнев Б.В., Дмитриев А.А. Уплотнение углеродных нановолокон пироуглеродом // ХТТ. 2007. № 3. С. 43–48.
4. Эстрин Р.И. Информационные возможности метода комплексного анализа сажи // Наука и технология углеводородов. 2000. № 4 (11). С. 92–101.
5. Розовский А.Я. Катализатор и реакционная среда. М.: Наука, 1988. 304 с.
6. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
7. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. М.: Химия, 1979. 152 с.

## CARBON SURFACE INFLUENCE ON THE PYROCARBON FORMATION REGULARITIES

A.S. Filimonov<sup>1,\*</sup>, B.V. Peshnev<sup>1</sup>, Yu.V. Surovikin<sup>2</sup>, N.N. Trofimova<sup>3</sup>,  
N.Yu. Asilova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>Institute of Hydrocarbons Processing, Omsk, 644034 Russia

<sup>3</sup>Research Institute "Graphite", Moscow, 111524 Russia

\*Corresponding author e-mail: filimonov999@mail.ru

The article suggests a mechanism of pyrocarbon formation on the soot surface and explains the reason of specific surface polyextremity changing. It is possible only due to heterogeneity of pyrocarbon deposition process. It is assumed that hydrocarbon products adsorption from a gas phase takes place on the surface active centers which are formed on the boundaries of contact of crystallites and places of heteroatoms localization. Experimental results confirming these assumptions are given. It is shown that the length of the boundaries of contact of crystallites will influence the intensity change of specific surface (H-factor) and also on the rate of the chemical reaction.

**Keywords:** soot, technical carbon, pyrocarbon, hydrocarbon gas, specific surface, crystallite.