

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE MEZOFÁZE Z ČERNOUHELNÉ SMOLY

Plevová Eva^a, Valovičová Věra^a, Vaculíková Lenka^a, Ritz Michal^b, Kaloč Miroslav^b

^aÚstav geoniky AV ČR, v.v.i., Studentská 1768, Ostrava, 708 00, e-mail: eva.plevova@ugn.cas.cz,

^bFMMI, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava,

Mezofázová smola je široce využívána pro přípravu uhlíkatých materiálů s vysokou hustotou a pevností, adsorbentů, katalyzátorů, izolací a také při výrobě elektrod. Nejrozšířenějšími zdroji pro získání mezofáze jsou v podstatě černouhelná a ropná smola. Příspěvek je věnován přípravě mezofáze z černouhelné smoly a posouzení jejich vlastností pomocí metody termické analýzy v kombinaci s metodou optické mikroskopie a infračervené spektroskopie.

Klíčová slova: černouhelná smola, mezofáze, optická mikroskopie, termická analýza, Ramanova spektroskopie

Došlo 14. 5. 2015, přijato 9. 6. 2015

1. Úvod

V současnosti existují dva hlavní trendy při výrobě mezofázové smoly [1, 2]. Za prvé je to výroba konvenčního pojiva o dané kvalitě s poměrně úzkým rozsahem vlastností a za druhé se jedná o výrobu širokého spektra různých typů smol pro přípravu elektrod pro různé účely [3, 4]. Vzhledem k tomu, že velmi často bývá jednou z posledních etap tepelného zpracování černouhelné smoly její tepelná transformace na uhlíkatou hmotu, jeví se právě metoda termické analýzy více než vhodná k charakterizaci černouhelných smol, jejich frakcí a dalších uhlíkatých látek podobného charakteru [5, 6]. K charakterizaci uhlíkatých materiálů z hlediska jejich oxidační reaktivity se používá zejména derivace termogravimetrické křivky (DTG), tzv. "burning profile" [7]. Důležitými parametry získanými z termoanalytických křivek bývají pak zejména hmotnostní úbytky ve vybraných teplotních intervalech získané z TG křivek a hodnoty teplot maximální rychlosti oxidace T_d získané z DTG křivek.

2. Experimentální část

Jako výchozí surovina byly použity 4 vzorky černouhelné smoly firmy DEZA a.s. Valašské Meziříčí. Základní charakteristiku původních prekurzorů uvádí tab. 1. Mezofáze byla připravena temperací původních vzorků černouhelné smoly na čtyři teploty: 450 °C, 470 °C, 490 °C a 500 °C s rychlostí ohřevu 0,7 °C.min⁻¹ a prodlevou 20 minut na konečné teplotě v hliníkových kalotách. Poté byly vzorky z temperačního zařízení vyjmuty a ochlazeny.

2.1. Mikroskopické hodnocení připravené mezofáze

Mikroskopické hodnocení a fotodokumentace byly provedeny na mikroskopu Carl Zeiss Jena Nu2 v olejové imerzi, při teplotě 20 °C, podle ČSN ISO 7404-3 za použití polarizovaného světla při zvětšení 350x. U jednotlivých vzorků byl hodnocen případný výskyt sferulí mezofáze, její vývin a uspořádání anizotropních struktur.

Tabulka 1: Základní charakteristika použitých prekurzorů
Tab. 1 Basic characteristics of used precursors

Parametr	S	T	U	V
Hustota při 20 °C (g.cm ⁻³)	1,1115	1,1117	1,1112	1,115
Viskozita při 100 °C (mm ² .s ⁻¹)	124,74	72,90	64,50	146,87
Uhlík (%hm.)	92,66	92,64	92,55	92,70
Vodík (%hm.)	6,82	6,88	6,94	6,85
Síra (%hm.)	0,019	0,020	0,016	0,015
Dusík (%hm.)	0,004	0,007	0,009	0,015
DESTILACE				
Počátek destilace (°C)	176	174	174,5	173,5
30% obj. (°C)	261	256	254	261
50% obj. (°C)	378,5	371,5	370	376
70% obj. (°C)	540,5	529	524,5	631
Konec procesu (°C)	717,5	718,5	721	720,5
Střední bod varu (°C)	376	372,5	370	384
SMOLA				
Výtěžek (%hm.)	67,5	65	68,6	67,1
Bod měknutí KK (°C)	92,5	97,7	85,1	96,1

2.2. Termická analýza připravené mezofáze

Proces oxidace mezofáze byl sledován pomocí termogravimetrické analýzy, která byla provedena na přístroji Setsys 12 Setaram. Při všech experimentech byly dodrženy stejné experimentální podmínky - navážka vzorku cca 10 mg, rychlost ohřevu 10 °C.min⁻¹, kelímky z α -Al₂O₃, standard 10 mg α -Al₂O₃, dynamická atmosféra (vzduch, 20 cm³.min⁻¹).

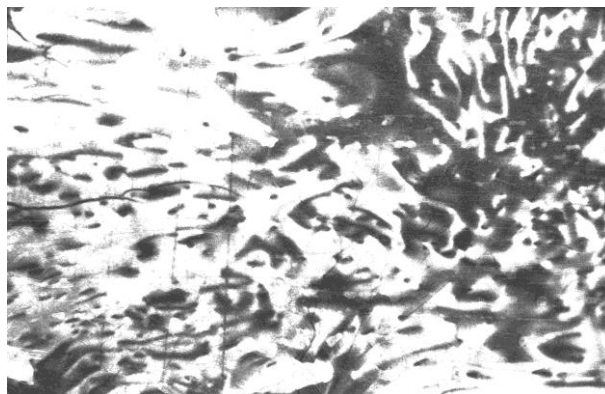
2.3. Ramanova spektra připravené mezofáze

Ramanova spektra byla měřena na disperzním spektrometru DXR SmartRaman (ThermoScientific, USA) s CCD detektorem a budícím laserem 532 nm při výkonu 8 mW a apertuře 50 μ m ozařováním 500krát jednu sekundu. Vzorky mezofáze byly snímány přímo v práškové podobě ve vzorkovém prostoru se 180 °C uspořádáním.

3. Výsledky a diskuze

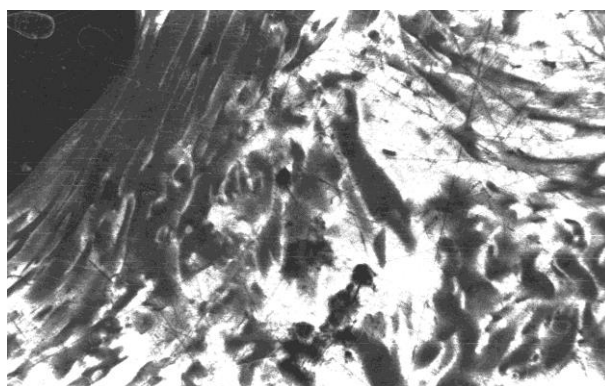
Z mikroskopického hodnocení vyplývá, že základní hmota vzorku T vykazuje při 450 °C homogenní charakter, hmota je izotropní, obsahuje nečetné sferule různých velikostí. Se zvýšením teploty na 470 °C dochází k vývinu strukturální hmoty vykazující již proudovitou anizotropií, která se stává zřetelnější po dalším zvýšení teploty na 490 °C. Při nárůstu teploty na 500 °C se pak vyvíjí zcela strukturální hmota s nepravidelnou anizotropií a s patrnými kontrakčními puklinami (obr. 1). Základní hmota vzorku S při teplotě 450 °C se jeví jako homogenní, izotropní, s četnými sferulemi různých velikostí, přičemž některé z nich se spojují. Při zvýšení teploty na 470 °C dochází k přeměně na anizotropní hmotu proudovitého charakteru. Při dalším nárůstu teploty na 490 °C hmota vykazuje anizotropií již v celém svém objemu. S dalším zvýšením teploty se hmota jeví jako zřetelně anizotropní s nepravidelnou až proudovitou anizotropií (obr. 2). Základní hmota vzorku U vykazuje při nejnižší teplotě 450 °C homogenní charakter. Hmota je izotropní s četnými sferulemi, z nichž značné množství je spojeno. Menší sferule jsou nespojeny, větší ojediněle spojeny. Při zvýšení teploty na 470 °C dochází k dalšímu spojování četných anizotropních sferulí, základní hmota je stále izotropní a homogenní. Při teplotě 490 °C se celá hmota stává strukturální, vykazující nepravidelnou anizotropií. Dalším zvýšením teploty (500 °C) je dosaženo zcela strukturální, zřetelně anizotropní hmoty (obr. 3). Základní hmota posledního vzorku V při teplotě 450 °C je homogenní, s četnými sferulemi různých velikostí, základní hmota je izotropní, sferule jsou anizotropní. S nárůstem teploty na 470 °C dochází k tvorbě strukturální hmoty, která je zřetelně anizotropní. Při teplotě 490 °C je již celá hmota strukturální. Hmota vykazuje nepravidelnou až proudovitou anizotropií. Při nárůstu teploty na 500 °C získává hmota anizotropní charakter s převážně proudovitou a ojediněle i doménovou strukturou (obr. 4).

Proces oxidace mezofáze byl studován metodou termogravimetrické analýzy, byly stanoveny teploty maximální rychlosti oxidace T_d u daných vzorků. Tyto teploty zaznamenává tab. 2. Termická analýza naznačila, že nejvyšší strukturální uspořádanost hmoty se projevila u vzorků vykazujících nejvyšší teploty maximální reakční rychlosti. Na základě porovnání těchto teplot je zřejmé, že nejkvalitnější struktura vznikla u vzorků označených S a V. U obou vzorků byla mikroskopickým hodnocením zjištěna tvorba strukturální anizotropní hmoty při teplotě přípravy 470 °C a v plném rozsahu již při teplotě 490 °C. Naopak nejméně kvalitní struktura dle teplot maximální rychlosti oxidace se vytvořila u vzorku U, který z pohledu optické mikroskopie při teplotě 470 °C vykazoval stále pouze izotropní homogenní charakter, i když již s četnými anizotropními sferulemi. Největší teplotní rozdíl v maximální reakční rychlosti mezi původní smolou a mezofázovou smolou připravenou na konečnou teplotu 500 °C činil 46 °C pro vzorek S.



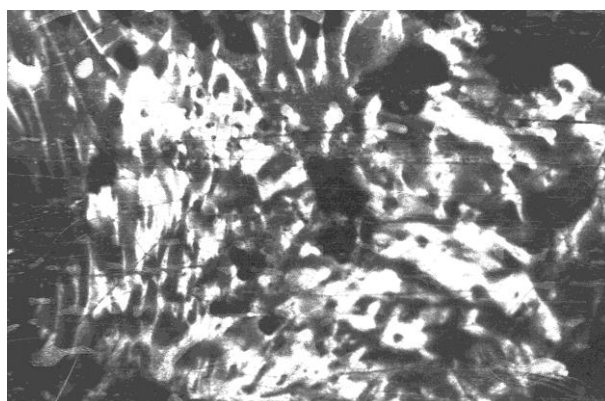
Obr. 1 Strukturální hmota s nepravidelnou anizotropií u vzorku T (500 °C)

Fig. 1 Structure with uneven anisotropy in sample T (500 °C)



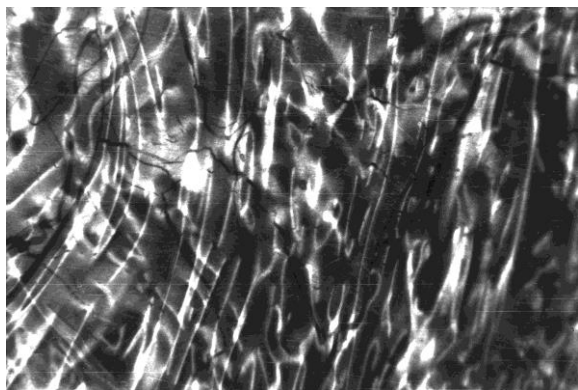
Obr. 2 Strukturální hmota místy s proudovitou anizotropií u vzorku S (500 °C)

Fig. 2 Structure with localised fluidal anisotropy in sample S (500 °C)



Obr. 3 Strukturální hmota s nepravidelnou anizotropií u vzorku U (500 °C)

Fig. 3 Structure with uneven anisotropy in sample U (500 °C)



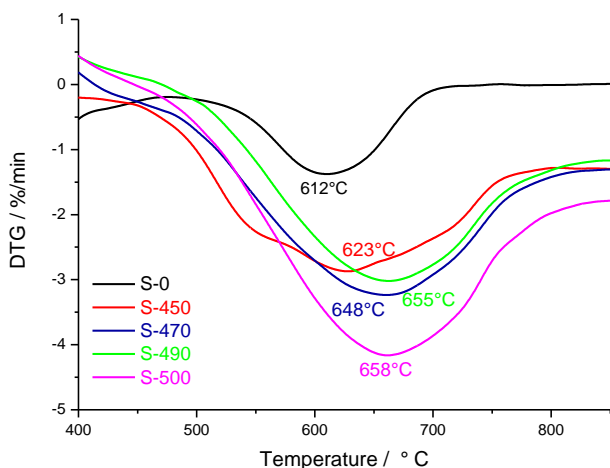
Obr. 4 Proudovitá anizotropie u vzorku V (500 °C)
Fig. 4 Fluidal anisotropy in sample V (500 °C)

Tabulka 2: Teploty maximální rychlosti oxidace mezofáze pro jednotlivé vzorky

Table 2 Temperatures of maximum mesophase oxidation rates

Vzorek	$T_d / ^\circ\text{C}$				
	Původní	450 °C	470 °C	490 °C	500 °C
S	612	623	648	655	658
T	605	619	635	640	648
U	599	608	624	634	642
V	615	629	644	659	657

Vzhledem k tomu, že se naměřené DTG křivky vzorků tvarově velmi podobají a liší se pouze v teplotách piků T_d , jsou na obr. 5 znázorněny pouze křivky strukturně „kvalitnějšího“ vzorku S.



Obr. 5 DTG křivky mezofáze vzorku S
Fig. 5 DTG curves of mesophase of sample S

Vzhledem k tomu, že u všech čtyř analyzovaných vzorků byla při teplotě přípravy 500 °C již v celém rozsahu vytvořena anizotropní textura, byly tyto vzorky ještě podrobeny Ramanově spektroskopii, která je schopna posoudit míru uspořádanosti systému. V Ramanových spektrech uhlíkatých materiálů se nacházejí především pásy 1600 cm^{-1} a 1350 cm^{-1} . Pás 1600 cm^{-1}

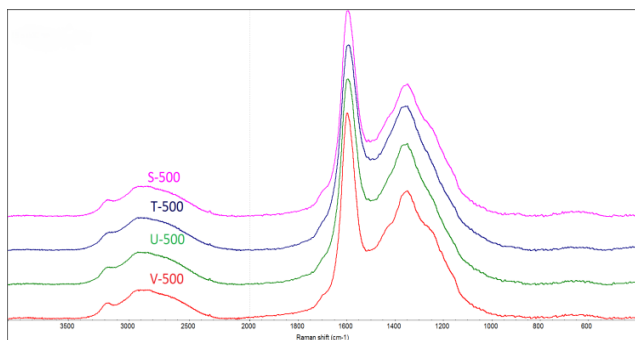
označovaný jako „G“ - grafitový (graphitic) pás úzce souvisí s valenčními vibracemi C–C vazeb aromatických kruhů a lze jej pozorovat u všech uhlíkových struktur s hybridizací sp^2 . Pás 1350 cm^{-1} , označovaný jako „D“ - pás defektů (disordered) koresponduje s „dýchacími“ C-C vibracemi aromatických kruhů (ring breathing mode) a charakterizuje neuspořádanost systému uhlíkových struktur s hybridizací sp^2 . Poloha pásu D je do značné míry ovlivněna poruchami v krystalové mřížce uhlíkatého materiálu a vakancemi v hexagonálním uspořádání aromatických kruhů. Polohy maxim pásů G a D a poměr jejich intenzit jsou výchozími parametry pro hodnocení struktury zkoumaného uhlíkatého materiálu [8]. Uspořádanost struktury vzniklé mezofáze byla stanovena na základě poměru intenzit pásu defektů D a grafitového pásu G (I_D/I_G). Pozice vlnočtů (ν) a intenzit (I) příslušných pásů v Ramanových spektrech sledovaných vzorků zaznamenává tab. 3. Dle porovnání poloh pásů a poměrů intenzit lze konstatovat, že vzorky T a U vykazují nižší stupeň uspořádanosti (vyšší hodnota I_D/I_G) než vzorky S a V.

Tabulka 3: Parametry pásů D a G v Ramanových spektrech vzorků mezofáze

Table 3 Parameters of D and G bands in Raman spectra of mesophase samples

Vzorek	ν_D (cm^{-1})	I_D	ν_G (cm^{-1})	I_G	I_D/I_G
S	1349	1123,350	1595	1792,969	0,626
T	1349	749,528	1598	1166,817	0,642
U	1349	970,882	1596	1431,711	0,678
V	1330	896,100	1596	1446,955	0,619

Ačkoliv v mnoha studiích zaměřených na Ramanovu spektroskopii různých uhlíkatých materiálů autoři upřednostňují při hodnocení uspořádanosti struktury vztah poměru intenzit pásů I_D/I_G [9, 10], v určitých případech je však nezbytné zohlednit rovněž polohu a hodnotu intenzity pásu G, jenž vypovídá pouze o uspořádané části systému, zvláště pokud se jedná o vzorky povahově a strukturně velmi blízké [11]. Pokud by byly v našem případě vzorky hodnoceny poměrem intenzit, „nejstrukturnější“ by se jevil vzorek V, pokud pouze intenzitou grafitového pásu, tedy jen odrazem množství uspořádané fáze, pak by to byl vzorek S. Vzhledem k tomu, že u obou vzorků bylo nalezeno v menší míře zastoupení vyšších optických anizotropních textur (pásková, doménová), nelze zcela přesně těmito metodami uspokojivě rozlišit, která z těchto anizotropních textur je „strukturnější“, respektive který z těchto dvou systémů vykazuje vyšší stupeň uspořádanosti. Nicméně oba výše zmíněné vzorky dle Ramanovy spektroskopie prokázaly očividně vyšší stupeň uspořádanosti než zbývající dva vzorky T a U, což koresponduje i s výsledky získanými metodami termické a mikroskopické analýzy. Pro ilustraci jsou na obr. 6 zaznamenána Ramanova spektra vzorků mezofáze připravených při 500 °C.



Obr. 6 Ramanova spektra vzorků mezofáze
Fig. 6 Raman spectra of mesophase samples

4. Závěr

Vzorky mezofáze připravené při různých teplotách ze čtyř původních černouhelných smol byly následně hodnoceny metodami optické mikroskopie, termické analýzy a Ramanovy spektroskopie. Z výsledků termické analýzy vyplývá, že výskyt převážně izotropní homogenní hmoty odpovídá nižším hodnotám teplot maximální rychlosti oxidace mezofáze a naopak výskyt anizotropních textur odpovídá vyšším teplotám této maximální rychlosti získané z DTG křivek. Termická analýza dále spolu s mikroskopickou analýzou potvrzuje trend vývinu anizotropních textur v závislosti na rostoucí teplotě. Tvorba uspořádanějších anizotropních textur byla nalezena u vzorků S a V. Oba vzorky se vyznačují také vyšší teplotou destilace pro 70 % obj. smoly, vyšším středním bodem destilace prekurzoru a vyšší viskozitou při 100 °C než zbylé dva.

5. Literatura

1. Starovoit, A., G., Malyi, E., I.: Optimizing the properties of coal pitch for electrode production; *Coke and Coal Chemistry* 50, 2007, 310.
2. Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F.: *Sciences of Carbon Materials*. Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2000.
3. Concheso, A., Santamaría, R., Granda, M., Menéndez, R.: Influence of oxidative stabilization on the electrochemical behaviour of coal tar pitch derived carbons in lithium batteries; *Electrochimica Acta* 50, 2005, 1225.
4. Sarkar, A., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Sarkar, D., Bhattacharyay, D., Morais, B., Chabot, J.: Coke-pitch interactions during anode preparation; *Fuel*, 117, 2014, 598.
5. Lin, Q. et al.: Thermal behavior of coal-tar pitch modified with BMI resin; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 87, 2010, 29.
6. Shui, H., Feng, Y., Shen, B., Gao, J.: Kinetics of mesophase transformation of coal tar pitch; *Fuel Processing Technology* 55, 1998, 153.

7. Slovák, V., Šušák, P.: Pitch pyrolysis kinetics from single TG curve; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72, 2007, 249.
8. Hodkiewicz, J.: *Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy*; Thermo Fisher Scientific, Application Note 51901, 2010.
9. Montes-Moran, M., A. et al.: Mesophase from a coal tar pitch. Raman spectroscopy study; *Fuel Processing Technology* 77-78, 2002, 207.
10. Urban, O., Jehlička, J., Pokorný, J., Rouzand, J.: Influence of laminar flow on preorientation of coal tar pitch structural units: Raman microspectroscopic study; *Spectrochimica Acta* 59, 2003, 2331.
11. Hirose, H. et al.: Raman study of the effect of intense laser irradiation on graphitized mesophase spherules; *Solid State Communications* 101, 2011, 225.

Summary

Plevová Eva^a, Valovičová Věra^a, Vaculíková Lenka^a, Ritz Michal^b, Kaloč Miroslav^b

^aInstitute of geonics AS CR, v.v.i., Ostrava

^bFaculty of Metallurgy and Material Engineering, Technical University of Ostrava

The preparation and characterization of mesophase from coal tar pitch

This work was aimed at preparation of mesophase from coal tar pitch at different final temperatures. Mesophase was characterized by optical microscopic analysis, thermal analysis and Raman spectroscopy. From the results is evident, that the occurrence of predominantly isotropic homogeneous mass corresponds to lower values of temperatures of maximum oxidation velocity, the occurrence of anisotropic texture corresponds to higher temperatures obtained from the DTG curves. Thermal analysis along with microscopic analysis confirms the trend of evolution of anisotropic texture depending on the rising temperature. More structured anisotropic texture was found in samples S and V. Both samples were also characterized by a higher distillation temperature for 70 vol.% of the pitch, and a higher viscosity at 100 °C.