

PREPARATION FROM NATURAL GRAPHITE AND ANTHRACITE THE CARBON NANOSTRUCTURED SORBENTS AND SUPPORTS

Kuznetsov B.N.*, Chesnokov N.V., Mikova N.M., Shendrik T.G.⁽¹⁾, Lyubchik S.B.⁽¹⁾, Savos'kin M.V.⁽¹⁾

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
K. Marx str., 42, Krasnoyarsk, 660049, Russia

⁽¹⁾ Institute of Physical Organic and Coal Chemistry NAN Ukraine,
Luxemburg str., 70, Donetsk, 340114, Ukraine

Introduction

The scale of application of nanoporous carbon materials limits a low accessibility and rather high cost of initial raw materials. However the sufficient resources of natural graphite and anthracite deposits can be used as a cheap precursors for nanoporous carbons. But the low reactivity of graphites and anthracites restricts their use for microporous materials production.

The steps of natural graphite and anthracite chemical modification are successfully used for the development of nanoporous texture of resulted carbons. Chemically intercalated graphites are able to increase by tens and hundred time their volume after thermal treatment. There are some data about the application of thermally expanded graphite as a sorption material.

For producing the nanoporous sorbents from anthracite the two-stage method was suggested which includes its chemical modification with following activation treatment by CO₂ or steam.

This paper describes the influence of chemical modification of natural graphites and anthracites of different deposits on the formation of nanoporous structure during their thermal treatment at selected conditions.

Experimental

Carbon porous materials (CPM) from Donetsk anthracite (Progress mine) were prepared by consecutive steps of demineralization, chemical modification by HClO₄ and final activation by CO₂ or water-steam at temperature 1123°C. The other CPM were prepared by a high rate heating of intercalated natural graphites. Palladium doped samples were prepared by impregnation of CPM with water-alcohol solution of H₂PdCl₄ and reduction by hydrogen. Palladium concentration in all samples was near 1% wt.

Data about structural and textural characteristics of CPM were obtained by SEM method and from isotherms of N₂ adsorption at

77K and CO₂ adsorption at 273K. Size, structure and distribution of supported palladium particles were defined with HREM method.

Results and discussion

The thermal treatment of intercalated graphite samples at high heating rate conditions increases significantly the expansion volume of carbon products obtained (up to 300-400 cm³/g).

Intercalated siberian graphites (Noginsky and Kureisky deposits) increases their volume in a lesser degree after thermal treatment in comparison with Kyshtymsky (Ural region) and Zavalevsky (Ukraine) graphites. The microscopic analysis has shown that only some part of Kureisky and Noginsky graphite particles were thermally expanded (near 10-12% from the total number of particles).

According to the data of electron microscopy study the initial graphite particles consist of thin laminas with thickness of few tens of nm. These laminas have a high degree of crystallinity. All samples of intercalated graphites have the same morphology as an initial graphite. But the more intensive periodical background probably connected with the splitting of graphite laminas on more thin layers was observed in TEM images for intercalated samples. The more pronounced effects of laminas splitting were observed in the case of thermally expanded graphite samples. Obviously they have more structural defects connected with erroneous superposition of graphite layers than samples of intercalated graphite.

In samples of demineralized anthracite the carbon particles with rough surface were observed. They have irregular microstructure formed by distorted fragments of graphite plane (002). Microstructure of modified by HClO₄ and activated by CO₂ (at 1123 K, 24 h) samples are the same as that of an initial anthracite. But they have the more developed mesoporosity.

The applied method of intercalation makes the

* Fax: +7(3912)439342 E-mail: bnk@icct.ru

significant influence on nano-textural characteristics of thermally expanded (exfoliated) graphites.

The detailed study of microporosity development in the range of slit-like micropores 0.3-1.3 nm in samples of exfoliated graphite was carried out using CO₂ adsorption at 273K (Fig. 1). The most developed microporosity was observed for G-CA sample, which has also the highest value of total adsorption pore volume.

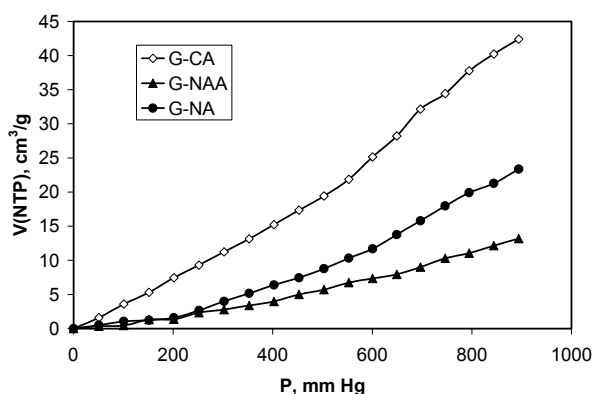


Fig. 1. Isotherms of CO₂ adsorption at 273K on samples of exfoliated Zavalevsky graphite.

G-CA – obtained by graphite treatment with CrO₃/H₂SO₄ mixture;

G-NA – with HNO₃;

G-NAA – by consecutive treatment with HNO₃ and CH₃COOH.

Table 1. Textural characteristics of exfoliated graphite samples calculated from isotherms of CO₂ adsorption at 273K

Sample	V _{micro} cc/g	S _{micro} m ² /g	E _o kJ/mol	W _{micro} nm
G-CA	0.330	850	25.4	0.77
G-NA	0.114	300	23.7	0.88
G-NAA	0.199	521	23.2	0.92

Microporosity is present mainly by slit-like pores 0.77-0.9 nm. The porosity of carbon products from Donetsk anthracite ranges from microporous to mesoporous types and their specific BET surface area from 400 to 1000 m²/g, depending on the conditions of anthracite modification and activation.

According to HREM data the size and distribution of Pd particles on thermally expanded graphite surface are varied in wide limits depending on the method of carbon support preparation which is responsible for its textural characteristics.

Reduced at 423K sample 1% Pd/G-NA contains small palladium particles with a predominant size 2 nm which are homogeneously distributed on carbon support surface.

The formation of flat metal particles with size near 5 nm and needle-like particles with a length of few tens of nm and a width near 5 nm was detected for reduced sample 1%Pd/G-NAA. These facts indicate about the strong interaction of palladium with graphite support of G-NAA type.

Palladium doped anthracite with BET surface area 425 m²/g contains metallic Pd particles with sizes near 2 nm. The treatment of sample in hydrogen flow at 423 K increases the average particles size of palladium to 3 nm. Some part of supported metal in reduced sample has needle-like shape or forms clusters from 2-4 palladium particles.

Conclusion

Thermally expanded samples of intercalated natural graphite have a developed microporous structure presented mainly slit-like pores with width 0.77-0.92 nm. Total volume of micropores is determined by the method of exfoliated graphite preparation and it varies between 0.114-0.330 cm³/g.

Nanoporous materials produced from intercalated natural graphite and modified anthracite were used as supports for palladium nano-particles. The size of supported palladium particles and their distribution on carbon surface can be varied with the nature of carbon support. Homogeneous distribution of palladium particles with sizes near 1 nm can be obtained on carbon surface at selected conditions of preparation.

Produced carbon materials containing palladium nanoparticles inside micropores have prospects in the use for hydrogen storage.

Acknowledgement

Authors are grateful to INTAS program (project INTAS 00-750) for the financial support of this research.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА И АНТРАЦИТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОРБЕНТОВ И НОСИТЕЛЕЙ

Кузнецов Б.Н.*, Чесноков Н.В., Микова Н.М., Шендрик Т.Г.⁽¹⁾, Любчик С.Б.⁽¹⁾, Савоськин М.В.⁽¹⁾

Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049, Россия

⁽¹⁾Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 340114, Украина

Введение

Масштабы применения нанопористых углеродных материалов ограничены малой доступностью и достаточно высокой стоимостью исходного сырья. В качестве дешевых исходных материалов для получения нанопористых углей могут использоваться огромные ресурсы природных графитов и антрацитов. Однако низкая реакционная способность графитов и антрацитов затрудняет их применение в производстве микропористых углеродных материалов.

Для развития их нанопористой структуры успешно используются методы химической модификации. Интеркалированные соединения графита способны в десятки и сотни раз увеличивать свой объем после термической обработки. Имеются сведения о применении термически расширенных графитов в качестве сорбционного материала. Для производства нанопористых сорбентов из антрацитов предложен двухстадийный метод их обработки, включающий их химическую модификацию и последующую активацию CO_2 или водяным паром.

В данном сообщении приведены данные о влиянии химической модификации природных графитов и антрацитов различных месторождений на формирование нанопористой структуры при их термической обработке в специально выбранных условиях.

Экспериментальные методики

Пористые углеродные материалы (ПУМ) из Донецкого антрацита (шахта Прогресс) получали последовательными стадиями деминерализации, химической модификации HClO_4 и заключительной активации CO_2 при 1123°C . Другие образцы ПУМ были приготовлены высокоскоростным нагревом интеркалированных соединений природных графитов.

Допированные палладием образцы готовили пропиткой ПУМ водно-спиртовыми растворами H_2PdCl_4 с последующим восстановлением

водородом. Концентрация палладия во всех образцах составляла около 1% вес.

Данные о структурных и текстурных характеристиках ПУМ были получены методом СЭМ и из анализа изотерм адсорбции N_2 при 77К и CO_2 при 273К. Для получения сведений о размере, структуре и распределении нанесенных частиц палладия использовался метод ЭМВР.

Результаты и обсуждение

Термическая обработка образцов интеркалированного графита при высокой скорости нагрева приводит к значительному увеличению объема получаемых углеродных продуктов (до $300\text{--}400 \text{ см}^3/\text{г}$).

Интеркалированные сибирские графиты (Ногинского и Курейского месторождений) увеличивают свой объем в меньшей степени при термической обработке, чем Кыштымский (Урал) и Завальевский (Украина) графиты. Микроскопический анализ показал, что терморасширению подвергается только некоторая часть частиц Курейского и Ногинского графитов (примерно 10-12% от общего числа частиц).

Согласно данным электронно-микроскопического исследования, исходные частицы графита состоят из тонких пластин толщиной в несколько десятков нм. Эти пластины имеют высокую степень кристалличности. Все образцы интеркалированных графитов имеют ту же морфологию, что и исходный графит. Однако на ЭМ снимках интеркалированных образцов наблюдается усиление периодического фона, вероятно связанное с расщеплением графитовых пластин на более тонкие слои. Наиболее значительные эффекты расщепления пластин наблюдались в случае термически расширенных образцов графита. Очевидно, они содержат больше структурных дефектов, связанных с ошибками кристаллографического наложения графитовых слоев, чем интеркалированные образцы графита.

* Факс: +7(3912)439342 E-mail: bnk@icct.ru

В образцах деминерализованного антрацита наблюдаются частицы с шероховатой поверхностью. Их микроструктура разупорядочена и образована искривленными фрагментами (002) плоскостей графита. Микроструктура сначала модифицированных HClO_4 , а затем активированных CO_2 (при 1123К, 24 часа) образцов аналогична исходному образцу антрацита. Однако первые отличаются более развитой мезопористостью.

Используемый метод интеркаляции оказывает значительное влияние на нанотекстурные характеристики терморасширенных (вспененных) графитов. Детальное исследование развития микропористости в образцах вспененного графита в области размера щелевидных микропор 0,3-1,3 нм было изучено по адсорбции CO_2 (рис. 1). Наиболее развитая микропористость наблюдалась для образца G-CA, который также отличается максимальным суммарным объемом пор. Микропористая структура представлена, в основном, щелевидными порами 0,77-0,92 нм.

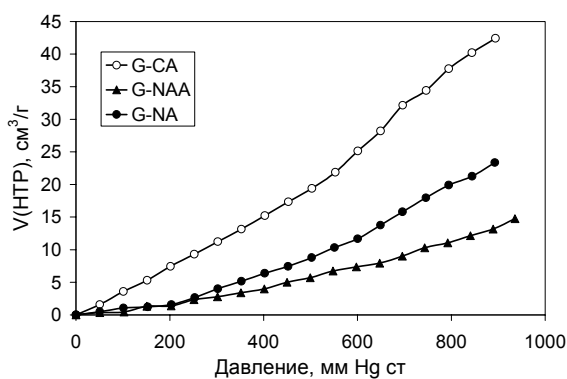


Рис. 1. Изотермы адсорбции CO_2 при 273К на образцах вспененного Завальевского графита. G-CA – получен обработкой графита смесью $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; G-NA – HNO_3 ; G-NAA – последовательной обработкой HNO_3 и CH_3COOH .

Таблица 1. Текстуальные характеристики образцов вспененного графита, рассчитанные из изотерм адсорбции CO_2 при 273К

Образец	V_{micro} $\text{cm}^3/\text{г}$	S_{micro} $\text{m}^2/\text{г}$	E_0 $\text{kJ}/\text{моль}$	W_{micro} нм
G-CA	0.330	850	25.4	0.77
G-NA	0.114	300	23.7	0.88
G-NAA	0.199	521	23.2	0.92

Пористость углеродных продуктов из донецкого антрацита может варьироваться от преимущественно микропористой до мезо-

пористой и их удельная поверхность БЭТ от 400 до 1000 $\text{m}^2/\text{г}$, в зависимости от условий модификации и активации антрацита.

Согласно данным ЭМВР размер частиц Pd и их распределение на поверхности образцов терморасширенного графита изменяются в широких пределах в зависимости от используемого метода получения углеродного носителя, определяющего структурные характеристики последнего. Восстановленный при 423К образец 1% Pd/G-NA содержит мелкие частицы Pd с преобладающим размером 2 нм, которые равномерно распределены по поверхности углеродной подложки. Для восстановленного образца 1% Pd/G-NAA зарегистрировано образование плоских металлических частиц с размером около 5 нм и иглообразных частиц длиной несколько десятков нм и шириной около 5 нм. Наиболее мелкие частицы Pd локализованы внутри микропор. Эти факты указывают на наличие сильного взаимодействия между Pd и графитовой подложкой типа G-NAA.

Палладий-содержащий антрацит с поверхностью БЭТ 425 $\text{m}^2/\text{г}$ содержит частицы металлического Pd размером около 2 нм. Обработка этого образца водородом при 423К увеличивает средний размер частиц Pd до 3 нм. Некоторая часть нанесенного металла в восстановленном образце имеет иглообразную форму или образует кластеры из 2-4 частиц палладия.

Заключение

Образцы термически расширенного природного графита имеют развитую микропористую структуру, представленную преимущественно щелевидными порами шириной 0,77-0,92 нм. Общий объем микропор определяется методом приготовления вспененного графита и варьируется между 0,114-0,330 $\text{cm}^3/\text{г}$. Нанопористые материалы, полученные из интеркалированных природных графитов и модифицированного антрацита, были использованы в качестве подложек для наночастичек палладия. Размер частиц нанесенного Pd и их распределение по поверхности могут варьироваться путем изменения природы углеродной подложки. В выбранных условиях на углеродной поверхности удается получить однородное распределение частиц Pd с размером 1 нм и менее.

Полученные углеродные материалы, содержащие наночастицы Pd внутри микропор, имеют перспективу использования при решении проблем хранения водорода.

Авторы выражают благодарность программе ИНТАС (проект INTAS 00-750) за финансовую поддержку данного исследования.