

ПРИГОТОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСШИРЕННЫХ ГРАФИТОВ И РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н.В. Чесноков, Н.М. Микова, Б.Н. Кузнецов*

Разработан способ приготовления целлюлозографитовой композиции (ЦГК), основанный на пропитке расширенных графитов растворами целлюлозы, модифицированной соединениями переходных металлов. Изучены текстурные свойства пористых углеродных композитных материалов, полученных при термообработке ЦГК.

Пористые углеродные материалы (ПУМ) находят применение в качестве углеродных носителей и катализаторов, а также адсорбентов широкого спектра действия и назначения [1]. Актуальная задача - разработка эффективных способов получения ПУМ из доступного природного сырья, обладающих комплексом новых свойств, имеющих относительно низкую себестоимость [2, 3].

Возможным направлением конструирования ПУМ служит создание углеродных материалов на основе природных графитов и целлюлозных полимеров, предварительно подвергнутых обработке различными химическими реагентами. Одним из наиболее интересных свойств некоторых соединений интеркалирования графита является их способность многократно увеличиваться в объеме при нагревании с образованием терморасширенного графита [4]. Использование в качестве исходного материала для приготовления ПУМ расширенных графитов дает преимущества при формировании пористых композитных изделий. Импрегнирование терморасширенных графитов с подходящим углеродным предшественником, используемым в жидкой форме, способно давать при карбонизации пористый углеродный материал, свойства которого могут отличаться от свойств индивидуальных компонентов.

В настоящей работе изучены текстурные характеристики ПУМ, приготовленных из смеси терморасширенных графитов и растворов целлюлозы.

* © Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов, Красноярский государственный университет; Н.М. Микова, Институт химии и химической технологии СО РАН, 2006.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны расширенные формы графитов, полученные скоростным нагревом интеркалированных азотной кислотой либо смесью кислот HNO_3 и CH_3COOH образцов исходного чешуйчатого графита марки ГСМ-1 Завальевского (Украина) месторождения (НГА и НГВ, соответственно) и концентрированной HNO_3 природного графита Ногинского месторождения (ОГ-4).

Терморасширение интеркалированных графитов проводили в стационарном реакторе при температуре 900°C , время термообработки составляло 30 секунд. Образующийся при этом углеродный материал имеет насыпную плотность $0,01\text{-}0,005\text{ г/см}^3$.

Исходным сырьем для приготовления целлюлозных растворов служили образцы микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), полученной методом органосольвентной варки из древесины осины [5], и порошкообразной хлопковой целлюлозы (Avicel). Характеристика исходных целлюлозных и графитовых образцов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика используемых компонентов целлюлозо-графитовой композиции

Образец	Обработка	C*	H*	N*
Графит** промышленный интеркалированный ОГ-4	HNO_3 (конц.)	94,51 – 94,90	0,17-0,19	0,78-1,01
Расширенный графит ОГ-4	900°C , 30 с	96,96 -97,20	0,06-0,09	0,03
Графит ГСМ-1 интеркалированный (Завальевск); НГВ	$\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$	94,98 – 95,20	0,36 – 0,42	0,58
Расширенный графит НГВ	900°C , 30 с	97,94 – 98,58	0,09 –0,15	0
Графит ГСМ-1 интеркалированный; НГА	HNO_3 (конц.)	94,85 – 95,57	0,18-0,15	0,97-1,10
Расширенный графит НГА	900°C , 30 с	96,54 –98,02	0,12-0,18	0,03
Микрокристаллическая целлюлоза (осина)	Измельчение $0,5 \times 1,0 \times 1,5$ мм	45,69	6,31	0
Хлопковая целлюлоза (Avicel)	Измельчение порошок	45,56	6,28	0

* Содержание элементов, масс.%. ** Использовались обеззолненные природные графиты, содержание примесей не превышало 0,05 масс.%.

Карбонизацию приготовленных целлюлозографитовых образцов осуществляли в проточном горизонтальном реакторе в потоке инертного газа (Ar), подаваемого со скоростью 2,5 л/ч, с программируемой скоростью нагрева $4^\circ/\text{мин}$ до температуры 600°C . Время выдержки при конечной температуре составляло 1 час. Выход твердого углеродного продукта после карбонизации был в среднем 60 вес. %.

Удельную поверхность карбонизованных образцов измеряли методом тепловой десорбции аргона (методом БЭТ) на анализаторе «Газометр-1».

Текстурные характеристики исследуемых образцов получали из расчета изотерм адсорбции азота, измерения которой проводились при 77 К на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020M “Micromeritics”. Перед проведением адсорбционных измерений образцы тренировали в вакууме при 623 К в течение 18-20 часов. Общее время измерения изотермы адсорбции-десорбции составляло 40-50 часов.

Полноту растворения целлюлозного материала контролировали с применением оптического поляризационного микроскопа “Люминам ИУФ-1”.

Результаты и обсуждение

Получение целлюлозных растворов

Известные способы получения растворов целлюлозы, используемых для приготовления регенерированной целлюлозы, пленок, волокон и др., включают растворение целлюлозного материала в водно-щелочных или органических системах [6]. При химической обработке активирующие агенты способны проникать во внутрифибрилярные пространства макромолекул целлюлозы, вклиниваясь между полимерными цепочками. Трудность растворения образцов волокнистой целлюлозы в щелочных растворах вызвана наличием участков с высокой степенью структурной упорядоченности.

С целью достижения доступности и повышения эффективности получения целлюлозных растворов был использован способ замораживания суспензии целлюлозного материала в водном щелочном растворе при температуре жидкого азота. В типичном эксперименте 1 г целлюлозного вещества (осина) перемешивали в 8,5 вес.% водном растворе гидроксида натрия, замораживали полученную суспензию при температуре жидкого азота в течение 1-2 минут, затем оттаивали при комнатной температуре и разбавляли водой до получения целевого раствора.

Использование процедуры быстрого замораживания целлюлозной суспензии при температуре жидкого азота, в отличие от описанного в [7] способа растворения целлюлозы, способствует лучшему растворению

разрыхленной волокнистой целлюлозы в водно-щелочных системах. Кратковременное замораживание целлюлозного материала с реагентом оказывается достаточным для проникновения молекул субстрата в межмолекулярное пространство целлюлозы и эффективного растворения целлюлозного полимера. Варьирование соотношения целлюлозы и концентрации аммонийного основания позволяет приготавливать системы различной вязкости: от студней до гелей и растворов.

Приготовление композитных смесей из растворов целлюлоз и расширенных графитов

Имеются примеры получения ПУМ из расширенных графитов с применением связующих на основе термoplastических полимерных веществ (фенолальдегидные полимеры, полифурфуроловый спирт и т.д.) [8]. Однако стадии подготовки связующего, импрегнирования компонентов, активации и т.д., длительны и дорогостоящи по затратам энергии. Существенное место в предъявляемых требованиях к связующим отводится экологическому и экономическому аспектам их переработки.

Одним из возможных способов получения композиционных ПУМ служит использование целлюлозного раствора для приготовления целлюлозографитовой композиции, при карбонизации которой образуется материал с пористой углеродной структурой. Применение целлюлозного материала в форме щелочного раствора позволяет в ходе карбонизации не только одновременно иметь предшественника активного углерода и активирующий агент (щелочь), но и значительно повысить эффективность контакта компонентов композиции без дополнительного использования связующего. Тем самым достигается однородность распределения активного углерода в матрице расширенного графита, что, в конечном счете, способствует равномерному развитию пористой структуры в композиционном материале.

Жидко-вязкий раствор целлюлозы при интенсивном перемешивании добавляли к образцу расширенного графита в равном весовом соотношении графит: целлюлоза (1:1). Полученную смесь тщательно смешивали для достижения полной однородности в течение 30-40 минут, после чего суспензию перемешивали при пониженном давлении для удаления пустот в порах графита. После фильтрования композиционная смесь может быть сформована в виде гранул или таблеток либо оставлена в форме порошка.

Приготовление металлосодержащего углеродного композиционного материала

Существует несколько способов направленного введения металла в углеродную матрицу ПУМ: пропитка растворами соединения металла углеродных материалов, высокотемпературное напыление, интеркалирование соединениями металла [9,10] и т.д. Ограничением применимости этих методов может служить либо сложность их аппаратного осуществления, либо неоднородность распределения металла во внутриплоскостном пространстве больших графитовых кристаллов. В этом случае структура материала неоднородна, а свойства металлосодержащих углеродных материалов не достаточно хороши.

Одним из перспективных направлений в конструировании и применении ПУМ является введение в их структуру атомов и ионов металлов путем модифицирования целлюлозных полимеров соединениями металлов с последующей их карбонизацией. Один из возможных путей для внедрения переходного металла в структуру композиции может состоять в химическом связывании гидроксильными группами растворенного целлюлозного полимера функциональных групп соединений металла [11]. Природа вводимого металла определяет в значительной степени интенсивность межмолекулярного взаимодействия. Так, при взаимодействии растворов целлюлозы и ацетата меди наиболее вероятно предположение о взаимодействии комплекса меди с вторичными гидроксильными группами целлюлозы, образующими гликолевую группировку.

Обработка раствором медьзамещенной целлюлозы расширенного графита ведет к однородному распределению волокон целлюлозы и удерживаемых ею ионов Cu в матрице графита. В процессе пиролиза целлюлозный предшественник трансформируется в карбонизованный пористый материал с относительно однородно распределенными частицами активного металла, по-видимому, частично локализованными во внутриплоскостном пространстве графита за счет дополнительного электростатического взаимодействия с электронодонорными центрами углеродной поверхности.

Условия карбонизации целлюлозографитовой смеси, в частности скорость нагревания и конечная температура, сильно влияют на свойства конечного продукта. Оптимальный режим карбонизации композиционной смеси включает: скорость подъема температуры 4 °С/мин, конечная температура 600 °С и время выдержки при ней 1 час. Выход твердого углеродного продукта после карбонизации составлял в среднем 60 вес. %. Так как при карбонизации в тех же условиях исходного терморасширенного графита изменения в весе образца не наблюдалось, можно утверждать, что потеря массы целлюлозографитовых образцов вызвана термодеструкцией целлюлозной составляющей образцов, а полимерная матрица расширенного графита служит, по-видимому, структурообразующим элементом образующегося углеродного каркаса.

Мягкие условия пиролиза (600 °С, 1 час) обусловлены, вероятно, совокупным действием различных факторов: свойством хорошей теплопроводности расширенного графита и влиянием вводимых активирующих добавок, однородностью распределения компонентов композиции по всему объему образца.

Исследование пористой структуры углеродных материалов

Характеристики микротекстуры образцов композиционных материалов, полученных карбонизацией композиций расширенного графита и целлюлозы, были рассчитаны по данным адсорбции азота (77 К). Хотя значения объема микропор, определенные по азоту, очень малы, тем не менее, можно говорить о разнице в микротекстуре исследованных образцов. Проведенные исследования продемонстрировали, что полученный в ходе карбонизации композитный материал в значительной мере сохраняет микропористость, присущую исходному расширенному графиту и получающемуся из целлюлозного предшественника активному углероду внутри композита (табл. 2, 3).

Таблица 2

Текстурные характеристики образцов по данным адсорбции азота (77.4 К)

Образец	$S_{БЭГ}$, м ² /г	* S_{t_0} , м ² /г	V_{ads} , см ³ /г	$D_{пор}$, нм	* $V_{микро}$, см ³ /г
Терморасширенный графит (ТРГ)	38±1	20±1	0.124	13.1	0.0068
Целлюлоза + ТРГ	21±1	22±1	0.044	8.6	0.0013

* - Сравнительный t-метод.

Таблица 3

Рассчитанные из изотерм адсорбции-десорбции азота характеристики мезопор исследуемых образцов (метод ВЖН)

Образец	Адсорбционная ветвь			Десорбционная ветвь		
	$V_{адс.}$, см ³ /г	$S_{адс.}$, м ² /г	$D_{адс.}$, нм	$V_{дес.}$, см ³ /г	$S_{дес.}$, м ² /г	$D_{дес.}$, нм
Терморасширенный графит	0.1096	18.8	23.4	0.1126	24.2	18.6
Целлюлоза + ТРГ	0.0368	8.93	16.5	0.0378	10.3	14.7

Методом электронной микроскопии высокого разрешения установлена хорошо ориентированная текстура из гексагональных углеродных слоев, присущая индивидуальным образцам терморасширенного графита. Электронно-микроскопические исследования структуры композитных образцов показали, что матрица углеродного носителя, определяющая текстурные характеристики полученных ПУМ в готовом композите, представлена двумерными хорошо окристаллизованными слоями графита и графитизированной слоистой структурой, образованной из целлюлозного предшественника, упаковка которой имеет большое число поверхностных дефектов. Очевидно, что микропористая структура расширенного графита определенным образом ответственна за текстурные свойства материалов, изготовленных на его основе. Дисперсная фаза кристаллитов меди представлена в электронной дифракционной картине наночастицами металла размером 2-5 нм, а в некоторых случаях – еще большими (20 нм). Возрастание размеров происходит за счет слияния частиц в ходе пиролиза.

* * *

Показана возможность использования растворов целлюлозы и терморасширенного графита для конструирования новых типов пористых углеродных материалов. Применение растворов целлюлозы обеспечивает получение однородной смеси из расширенного графита, растворенных волокон целлюлозы и активирующего агента. Использование металлозамещенных целлюлоз в составе композиции позволяет получать при их термообработке пористые углеродные носители и катализаторы, содержащие наноразмерные частицы металла.

Доступность углеродных матриц из расширенного графита и связующих на основе растворов целлюлозы открывает перспективы их широкого использования для получения новых углерод-углеродных композитных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang Sh., Hu H., Chen G. Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area// Carbon. - 2002. - N. 40. - P. 277-284
2. Олонцев В.Ф. Национальная стратегия в области науки и технологий углеродных сорбентов / В.Ф. Олонцев // Матер. III межд. конф. "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", 13-15 октября 2004 г. - М.: Изд-во МГУ, 2004. - С.182.
3. Хохлова Г.П. Возможности получения углеродных сорбентов на основе композиции древесных отходов и смолообразных продуктов углепереработки/ Г.П. Хохлова, Н.Ю. Шишлянникова, Ю.Ф. Патраков // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005. - № 13. - С. 103-110.

4. Семенцов Ю.И. Структурные превращения в процессе получения дисперсных форм расширенного графита/ Ю.И. Семенцов, М.Л. Пятковский, И.Г. Черныш // Порошковая металлургия.-1998.-№ 9/10.- С. 98-106.
5. Данилов В.Г., Яценкова О.В., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. Патент РФ №2203995, 2003. Получение МКЦ.
6. Tonaka F., Fukui N. The behavior of cellulose in aqueous environments// Cellulose, 2004. - № 11. - P. 33-38
7. Isogai A., Atalla R.H. Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions/ Cellulose, 1998. – N.5. - P.309-319
8. Mareche J.F., Begin D., Furdin G., Puricelli S., Pajak J., Albinak A., Jasienko-Halat M., Siemieniowska T. Monolithic activated carbons from resin impregnated expanded graphite // Carbon. – 39. – 2001. – P. 771-785
9. Волощук А.М. Влияние добавок переходного металла и природы активирующего агента на пористую структуру углеродных волокон на основе гидратцеллюлозы / А.М. Волощук, Г.П. Хохлова, Ю.Г. Кряжев // ХТТ. - 2005. - № 2.- С. 46-53.
10. Chuan X., Chen D. Zhou X. Intercalation of CuCl_2 into expanded graphite// Carbon. - 1997. - V.35. - P. 311-313
11. Оболенская А.В. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, А.Г. Аким и др. – М.: Экология, 1991. - С. 319.

THE PREPARATION OF THE METAL-CONTAINING CARBON COMPOSITION MATERIALS STARTING FROM EXTENDED GRAPHITE AND CELLULOSE SOLUTION

N.V. Chesnokov, N.M. Mikova, B.N. Kuznetsov

The cellulose-graphite composition (CGK) producing method founded on impregnation of extended graphite with the cellulose solution modified by transition metal compounds has been developed. The textural properties of porous carbon composition materials obtained during thermal treatment of CGK were investigated.