

УДК 541.183:546.26

## Сорбционные свойства композитов на основе терморасширенных графитов

Н. В. Чесноков, Б. Н. Кузнецов, Н. М. Микова, В. А. Дроздов

*НИКОЛАЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ЧЕСНОКОВ — кандидат химических наук, заведующий лабораторией процессов синтеза и превращения углеводородов Института химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН). Область научных интересов: химия углерода, пористые углеродные материалы, каталитический синтез и превращения углеводородов.*

*БОРИС НИКОЛАЕВИЧ КУЗНЕЦОВ — доктор химических наук, первый заместитель директора ИХХТ СО РАН. Область научных интересов: катализ, химия углерода, ископаемых углей, растительной биомассы.*

*НАДЕЖДА МИХАЙЛОВНА МИКОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории процессов синтеза и превращения углеводородов ИХХТ СО РАН. Область научных интересов: синтез пористых углеродных материалов и нанесенных катализаторов.*

*ВЛАДИМИР АНИСИМОВИЧ ДРОЗДОВ — кандидат химических наук, заведующий лабораторией аналитических и физико-химических методов исследования Института проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН). Область научных интересов: исследование текстуры и свойств адсорбентов и катализаторов.*

660049 Красноярск, ул. К.Маркса, д. 42, ИХХТ СО РАН, тел. (3912)49-48-94, факс (3912)43-93-42  
E-mail [cnv@icct.ru](mailto:cnv@icct.ru)

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54, ИППУ СО РАН, тел. (3812)67-22-16, факс (3812)64-61-56,  
E-mail [drozдов@incat.okno.ru](mailto:drozдов@incat.okno.ru)

Наиболее масштабные перспективы использования водорода в энергетике связаны с двумя областями — водородными топливными элементами и двигателями внутреннего сгорания. Использование водорода в качестве альтернативы жидкому топливу требует решения задачи его компактного хранения, а для эффективной работы электродов топливных элементов нужны новые материалы с заданным комплексом свойств.

В последние годы активно ведутся исследования по разработке систем хранения водорода, использующих нанопористые углеродные материалы, такие как углеродные нановолокна и нанотрубки, фуллерены [1, 2]. Имеющиеся литературные данные о способности пористых углеродных материалов (ПУМ) аккумулировать водород достаточно противоречивы. Тем не менее, очевидно, что для достижения хороших показателей по водородной емкости ПУМ должны обладать развитой микропористостью [3]. Поскольку масштабы использования ПУМ во многом ограничиваются их достаточно высокой стоимостью, весьма актуальны исследования, направленные на разработку новых принципов и методов получения ПУМ с заданной структурой и пористостью из дешевого природного сырья, например из природных графитов.

Уникальным свойством некоторых соединений интеркалирования графита (СИГ) является их способность в десятки и сотни раз увеличиваться в объеме при нагревании с образованием терморасширенного графита (ТРГ). Благодаря своей химической инертности, термостойкости, упругопластическим свойствам ТРГ используются в производстве различных углеродных изделий. Однако до сих пор недостаточно исследованы их пористая структура и адсорбционные свойства.

Ранее было показано, что ТРГ имеют развитую микропористую структуру, представленную порами с размерами меньше 1,0 нм [4]. При условии формирования в ТРГ нанопор их можно рассматривать в качестве перспективных материалов для водородо-адсорбционных систем.

В работе представлены данные по исследованию текстурных характеристик и адсорбционных свойств в отношении водорода терморасширенных природных графитов и нанокompозитов палладий/терморасширенный графит.

### Получение и исследование терморасширенного графита

В качестве объектов исследования использовались два типа ТРГ, полученных термообработкой (терморасширение) интеркалированных графитов в стационарном реакторе при температуре 1173 К, время термообработки составляло 30 с. Образцы ТРГ-1 получены термообработкой природного графита Завальевского месторождения (Украина), интеркалированного азотной и ледяной уксусной кислотами, а образцы ТРГ-2 термообработкой того же графита, интеркалированного азотной кислотой.

Палладий содержащие образцы готовили пропиткой ТРГ водно-спиртовым раствором  $H_2PdCl_4$ . Содержание палладия во всех катализаторах составляло около 1% (масс.).

Данные о текстурных характеристиках образцов ТРГ получены из анализа изотерм адсорбции  $N_2$  (77 К) и  $CO_2$  (273 К). Адсорбционные измерения проводили на объемной вакуумной статической автоматизированной установке «Sorptomatic-1900». Изотермы адсорбции азота измеряли в интервале относительных давлений паров  $10^{-3}$ —0,999 при 77 К. Изотермы ад-

сорбции диоксида углерода сняты при 273 К в области относительных давлений адсорбтива  $4 \cdot 10^{-5} - 0,03$ .

Таким образом, изотерма адсорбции азота измерена для всех областей  $P/P_0$ , где может протекать адсорбция в микропорах, мезопорах и на внешней поверхности, включая область полимолекулярной адсорбции и капиллярно-конденсационного гистерезиса в мезопорах. Изотерма адсорбции  $CO_2$  в области  $P/P_0$   $10^{-5} - 10^{-2}$  соответствует адсорбции лишь в микропорах [5, 6].

Измерения адсорбции водорода проводили на объемной вакуумной статической установке «Sorptomatic-1900». Измерения проводили в интервале абсолютных давлений водорода 1—1000 торр при температуре 77, 303 и 373 К. На одной навеске адсорбента в одной и той же измерительной бюретке проводили всю серию измерений, начиная с температуры адсорбции 77 К, затем 303 К и 373 К, после чего возвращались к первоначальной температуре.

Все образцы перед адсорбционными измерениями (азот, диоксид углерода, водород) проходили стандартную тренировку в вакууме при 573 К до остаточного давления ниже 1 Па в течение 24 часов перед каждым измерением адсорбции.

Изотермы адсорбции  $N_2$  при 77 К имеют обратимый характер и их форма соответствует монослойной-многослойной адсорбции на непористых или макропористых твердых телах (II-тип изотерм физической адсорбции по классификации BDDT). Изотермы не имеют насыщения в области относительно высоких давлений ( $P/P_0 \rightarrow 1$ ), что затрудняет определение суммарного адсорбционного объема пор. Поэтому измерения проводились при  $P/P_0 = 0,996$ . Полученные результаты представлены в таблице 1.

Исследованные образцы (табл. 1) различаются по удельной поверхности ( $S_{БЭТ}$ ) и пористости. Известно [7], что некоторые микропоры недоступны для адсорбции молекул  $N_2$  при 77 К из-за диффузионных ограничений. Однако молекулы  $CO_2$  могут проникать в такие поры при определенных условиях проведения адсорбционного процесса (температура 273—298 К,  $P/P_0 < 0,03$ ).

Детальное исследование микропористости образцов терморасширенного графита было проведено по адсорбции  $CO_2$  при 273 К (табл. 1). Наиболее развитая микропористая структура наблюдается для образца ТРГ-1, который также имеет наибольшее значение суммарного адсорбционного объема пор ( $V_{ads}$ ).

Высокие значения поверхности микропор ( $S_{micro}$ ), рассчитанные по данным адсорбции  $CO_2$  при 273 К, существенно более низких значениях поверхности по БЭТ, рассчитанной из адсорбции азота, указывают на наличие в исследуемых образцах большого количества ультрамикропор (менее 0,6—0,7 нм), недоступных молекуле азота при 77 К из-за диффузионных ограничений. Этот факт описан в [7] и принимается во внимание при сопоставлении результатов адсорбции двух адсорбтивов.

На рис. 1, 2 приведены изотермы адсорбции водорода при 303 и 373 К на исходных образцах терморасширенного графита ТРГ-1 и ТРГ-2 и после нанесения на них палладия. Все изотермы имеют линейный характер, следовательно, в данной области давлений и температур адсорбция водорода протекает в области Генри. Отметим, что изотермы адсорбции

Таблица 1

Текстуальные характеристики образцов терморасширенного графита

Характеристика	ТРГ-1	ТРГ-2
Адсорбция азота, 77 К		
$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г ( $P/P_0 = 0,005 - 0,2$ )	33,3	12,3
$V_{ads}$ , см <sup>3</sup> /г ( $P/P_0 = 0,996$ )	0,138	0,083
$d$ пор, нм ( $4V_{ads}/S_{БЭТ}$ )	16,6	27,0
$V_{micro}$ , см <sup>3</sup> /г	0,013	0,006
Адсорбция диоксида углерода, 273 К		
$S_{micro}$ , м <sup>2</sup> /г	521	300
$E_0$ , кДж/моль	23,2	23,7
$W_{micro}$ , нм	0,92	0,88
$V_{micro}$ , см <sup>3</sup> /г	0,199	0,114

водорода на образцах ТРГ-1 и ТРГ-2 полностью обратимы во всем исследованном интервале давлений (50—900 торр). С увеличением температуры адсорбции от 303 К до 373 К величина адсорбции водорода на образце ТРГ-1 снижается, что также указывает на равновесный характер адсорбции газа (рис. 1, кривые 1 и 2). Для образцов Pd/ТРГ температура адсорбции 303 К или 373 К мало влияет на количество адсорбированного водорода (рис. 1, 2), что скорее всего связано с более сложным характером адсорбции водорода в этих системах: физическая адсорбция водорода на графите и хемосорбция на палладию. К сожалению, разделить эти формы адсорбции (обратимая—необратимая, слабосвязанная—прочносвязанная) не удалось.

Известно, что адсорбция газов на микро-мезопористых образцах при температурах, существенно

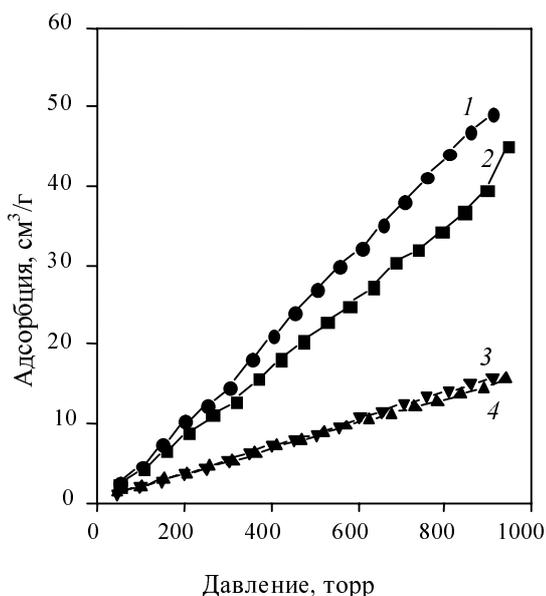


Рис. 1. Изотермы адсорбции водорода на образцах ТРГ-1 и Pd/ТРГ-1:

1 — ТРГ-1, 303 К; 2 — ТРГ-1, 373 К; 3 — Pd/ТРГ-1, 303 К; 4 — Pd/ТРГ-1, 373 К

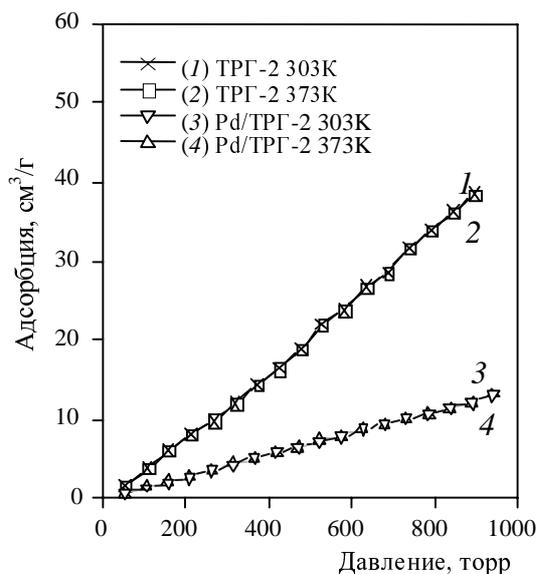


Рис. 2. Изотермы адсорбции водорода на образцах ТРГ-2 и Pd/ТРГ-2

превышающих критическую (для водорода это 33 К), в первую очередь определяется увеличением плотности адсорбированных слоев во всем доступном для адсорбата объеме [8]. Наличие в образце большего числа микропор и, прежде всего, ультрамикропор должно увеличивать адсорбцию водорода за счет увеличения адсорбционного потенциала, который сильно зависит не только от природы адсорбата и адсорбента, но и от размера и формы пор. Таким образом, для адсорбентов с большим адсорбционным взаимодействием должна быть выше крутизна изотерм. Предельные величины равновесной адсорбции при высоких давлениях (до 20–30 тыс. атм) будут определяться объемом микро- и даже мезопор.

Для образцов ТРГ видно (рис. 1, 2), что линейные изотермы в исследуемом интервале давлений практи-

чески совпадают, следовательно, константа Генри одинаковая (адсорбционное взаимодействие близкое). Отметим, что хотя эти образцы отличаются по удельной поверхности, суммарному объему пор и объему микропор ( $V_{\text{micro}}$ ), доля тонких микропор в них обоих высока, и по оценке средние размеры микропор ( $W_{\text{micro}}$ ) близки (0,88 и 0,92 нм). Природа и структура микропор, по-видимому одинакова, что определяет сходство образцов в адсорбционном взаимодействии с водородом.

Палладийсодержащие образцы адсорбируют существенно меньше водорода, чем чистые терморасширенные графиты (рис. 1, 2). Адсорбция водорода между ними также отличается, но в гораздо меньшей степени, хотя образец Pd/ТРГ-1 обладает несколько большей адсорбционной способностью, чем образец Pd/ТРГ-2 (рис. 1, 2). По данным метода БЭТ образцы имеют близкую поверхность, существенно меньшую, чем у исходных ТРГ, которая составляет примерно  $14 \text{ м}^2/\text{г}$ . Можно полагать, что в ходе нанесения палладия произошли изменения текстурных характеристик терморасширенного графита, которые привели к уменьшению доли наиболее активных адсорбционных центров (ультрамикропор, дефектов и др.) и к снижению предельных величин адсорбции водорода.

В табл. 2 представлены данные по адсорбции водорода при 77 К на исследуемых образцах, приведенные к нормальным условиям. Там же для сопоставления приведены литературные данные [9] об адсорбции водорода на разных активных углях.

Видно, что адсорбция водорода при соответствующих давлениях ниже для исследуемых образцов, чем для активных углей, обладающих развитой пористой структурой (прежде всего, за счет наличия микропор) и удельной поверхностью. Если оценить величину адсорбции водорода на единицу поверхности или на единицу объема микропор (пор), то в первом случае величина адсорбции ( $\text{см}^3/\text{м}^2$ ) будет больше для исследуемых образцов, чем для некоторых угольных образцов, но на единицу объема микропор ( $\text{см}^3/\text{см}^3_{\text{микропор}}$ ) все-таки наблюдается существенный проигрыш. Не

Таблица 2

Адсорбция водорода (77 К) при равновесных давлениях образцами различного состава и структуры

Образец	Адсорбция водорода, $\text{см}^3/\text{г}$								
	Равновесное давление, торр								
	50	100	200	300	400	500	600	700	800
ТРГ-1	2,2	3,4	6,0	11,0	15,0	21,0	24,0	26,0	28,0
ТРГ-2	1,7	1,9	2,4	3,8	5,6	7,5	10,0	11,3	12,3
1%Pd/ТРГ-1	0,6	0,8	2,4	2,6	3,3	3,9	4,8	5,9	6,7
1%Pd/ТРГ-2	0,4	0,5	1,0	1,2	2,0	2,2	3,0	3,1	3,4
Активированный уголь СКН [9] ( $V_{\text{mi}} = 0,34 \text{ см}^3/\text{г}$ , $V_{\text{me}} = 0,57 \text{ см}^3/\text{г}$ , $S = 606 \text{ м}^2/\text{г}$ )	75	100	130	150	165	170	180	190	200
Активированный уголь Shell [9] ( $V_{\text{mi}} = 0,37 \text{ см}^3/\text{г}$ , $V_{\text{me}} = 0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ , $S = 153 \text{ м}^2/\text{г}$ )	100	125	148	165	172	175	180	190	190
Активированный уголь Norit PK 1-3 [9] ( $V_{\text{mi}} = 0,18 \text{ см}^3/\text{г}$ , $V_{\text{me}} = 0,29 \text{ см}^3/\text{г}$ , $S = 257 \text{ м}^2/\text{г}$ )	70	90	106	120	123	132	138	145	148

Текстульные параметры различных ПУМ и величины адсорбции водорода при 77 К и 1 атм

Образец	$S_{\text{БЭГ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{micro}}(\text{N}_2), \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{micro}}^*(\text{CO}_2), \text{ см}^3/\text{г}$	$H_{\text{micro}}, \text{ нм}$	$V_{\text{H}_2}, \text{ см}^3/\text{г}$	$\text{H}_2/\text{г}, \text{ \% (масс.)}$
ТРГ-1	33	0,013	0,199	0,95	28,0	0,25
ТРГ-2	12	0,006	0,114	0,88	12,3	0,11
ТРГ-3	39	0,014	нет	0,92	7,9	0,07
ТРГ-4	41	< 0,005	нет	1,51	4,1	0,04
Углеродное волокно	1000	0,417	0,245	0,75–0,90	175,0	1,56

\* Объем микропор с размером меньше 1 нм

исключено, что при низкотемпературной адсорбции на исследованных образцах, содержащих очень узкие микропоры с объемом примерно 0,11–0,19 см<sup>3</sup>/г, сказывается эффект диффузии молекул водорода (и азота для микропор с размерами ниже 0,7 нм), несмотря на то, что температура адсорбции 77 К превышает критическую температуру.

Проведено сопоставление данных по адсорбции водорода при 77 К с текстурными характеристиками исследованных ПУМ (табл. 3). Для сравнения приведены данные для образцов терморасширенных графитов, в которых по результатам адсорбции СО<sub>2</sub> микропоры с размерами менее 1 нм не обнаружены (ТРГ-3, ТРГ-4) и пористом углеродном волокне, имеющим больший объем микропор по сравнению с образцами ТРГ-1 и ТРГ-2.

В результате проведенных исследований показано, что величина адсорбции водорода зависит от количества микропор. При этом наибольшее значение имеет количество ультрамикропор (< 1 нм), характеристики которых можно определить по адсорбции СО<sub>2</sub> при 273 К.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Успехи химии, 2001, т. 70, с. 149–166.
2. Dillon A.C., Heben M.J. Appl. Phys. A., 2001, v. 72, p. 133–142.
3. Texier-Mandoki N., Dentzer J., Piquero T. e. a. Carbon, 2001, v. 42, p. 2744–2747.
4. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M. e. a. React. Kinet. Catal. Lett., 2003, v. 80, p. 345–350.
5. Pittman C.U., Jiang W., Yue Z.R., Leon y Leon C.A. Carbon, 1999, v. 37, p. 85–96, в печати.
6. Ravikovitch P.I., Vishnyakov A., Russo R., Neimark A. Langmuir, 2000, v. 16, p. 2311–2320.
7. Cazorla-Amoros D., Alcaniz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A., Linares-Solano A. Ibid., 1998, v. 14, p. 4589–4593.
8. Кадлец О., Дубинин М.М. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Под ред. М.М. Дубинина, Т.Г. Плаченова. Л.: Наука, 1985.
9. Гаврилов В.Ю. Кинетика и катализ, 1995, т. 36, № 5, с. 787–789.