

УДК 661.183.122

Углеродные и композиционные материалы из природных графитов

Н.В. Чесноков^{а,в,*}, Б.Н. Кузнецов^{а,б}, Н.М. Микова^а

^а Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

^б Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^в Красноярский научный центр СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50

Received 04.03.2013, received in revised form 11.03.2013, accepted 18.03.2013

Установлено влияние различных методов интеркаляции (химической и электрохимической) и термической обработки природных графитов на текстурные и структурные характеристики получаемых пористых углеродных материалов. Показано, что образцы, полученные через стадию химического интеркалирования, имеют развитую микропористую структуру, представленную преимущественно щелевидными порами шириной 0,77-0,92 нм. Использование электрохимического интеркалирования позволяет получать мезопористые углеродные материалы.

Показана возможность использования композиций на основе растворов целлюлозы и терморасширенного графита для конструирования новых типов пористых углеродных материалов. Методами ТЕМ, БЭТ установлена микропористая структура целлюлозо-графитовых ПУМ, образованная двумя различающимися типами углерода.

Изучено влияние условий синтеза углеродных подложек из терморасширенного природного графита на состояние нанесенных частиц палладия и их каталитические свойства в реакциях гидрирования гексена-1 и циклогексена.

Ключевые слова: природные графиты, целлюлоза, интеркаляция, композиционные материалы, получение, свойства, палладиевые катализаторы.

В настоящее время интенсивно развиваются исследования, направленные на создание новых способов получения композиционных и пористых углеродных материалов (ПУМ) различного спектра действия и назначения [1]. Актуальна разработка эффективных способов получения

углеродных материалов из доступного природного сырья, например из природных графитов, обладающих комплексом новых свойств и имеющих относительно низкую себестоимость [2].

Низкая реакционная способность природных графитов по отношению к традиционным активирующим реагентам (водяному пару, диоксиду углерода) затрудняет синтез пористых углеродных материалов на их основе. Однако графиты обладают свойством взаимодействовать с различными химическими соединениями с образованием соединений внедрения, которые увеличивают в десятки и сотни раз свой объем при нагревании [3, 4]. В результате такой обработки образуется терморасширенный графит (ТРГ), или пенографит, – пористый углеродный материал с насыпной плотностью до 3 кг/м³. Благодаря таким свойствам, как химическая инертность, термостойкость, хорошая способность к прессованию без связующего и совместимость со многими конструкционными материалами, терморасширенные графиты активно применяются в технике.

Наиболее широко ТРГ используются при производстве термо- и коррозионно-стойких уплотнителей, теплоизоляционных изделий и огнезащитных покрытий [5, 6]. Прессование ТРГ с упрочняющим каркасом позволяет получать уплотняющие прокладки, выдерживающие высокие давления [5, 6]. Добавки ТРГ к антифрикционным смазкам повышают температурные пределы их эксплуатации [4]. Имеются сведения об использовании пластин из прессованного ТРГ при создании систем для гашения вибраций зданий и сооружений, возникающих при землетрясениях и других опасных природных явлениях [7]. Исследуются возможности создания на основе ТРГ фильтрующих и адсорбционных материалов [8, 9], а также их использования в качестве пористых углеродных подложек для приготовления нанесенных катализаторов [2, 10, 11].

В то же время структурные и текстурные характеристики ТРГ и влияние на них природы исходного сырья, способа его интеркалирования и условий термической обработки, важные для практического применения этих материалов, изучены недостаточно [12].

Перспективным направлением конструирования углеродных материалов может быть создание композитных углеродных материалов, полученных из различных углеродсодержащих источников, например природных графитов и целлюлозных полимеров, предварительно подвергнутых обработке различными химическими реагентами.

Терморасширенные графиты представляют интерес и в качестве углеродных подложек для получения нанокompозитов палладий/углерод, которые могут найти применение в качестве катализаторов и при разработке систем хранения водорода [11, 13].

В настоящей статье приведены данные о влиянии различных методов интеркаляции и термической обработки природных графитов на структурные и текстурные характеристики нанопористых углеродных материалов, а также результаты исследований по приготовлению и изучению свойств композиционных материалов, приготовленных на основе ТРГ и целлюлозы и нанокompозитов палладий/терморасширенный графит.

Пористые углеродные материалы из природных графитов

Получение терморасширенных графитов

В качестве объектов исследования были использованы терморасширенные графиты, полученные термической обработкой интеркалированных природных графитов Завальевского и

Кыштымского графитовых комбинатов. Удельная поверхность (БЭТ) исходных образцов графита составляет около $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Интеркалирование предварительно деминерализованных образцов графитов проводили химическим и электрохимическим способами.

В первом случае интеркалирование осуществляли обработкой образцов исходного графита окислителями и кислотами. Были приготовлены три типа соединений интеркалирования графита: Г-ХА – получен окислением ангидридом хрома (VI) в среде концентрированной серной кислоты; Г-АК – обработкой концентрированной азотной кислотой; Г-АУК – обработкой концентрированной азотной кислотой и ледяной уксусной кислотой.

Электрохимическое интеркалирование проводили в гальваностатическом режиме в стеклянном цилиндрическом электролизере (внутренний диаметр 30 мм) с термостатируемой рубашкой и вертикальным расположением электродов. Образцы ГАК-АК и ГТ-АК получены электрохимическим интеркалированием азотной кислотой, а образцы ГАК-СК и ГТ-СК – серной кислотой [14].

Также были изучены текстурные характеристики ТРГ, приготовленного из промышленного образца графита, интеркалированного азотной кислотой марки ГО-4/4.5.

Для получения ТРГ интеркалированный графит нагревали при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 с.

Данные о текстурных характеристиках образцов графита – результаты анализа изотерм адсорбции N_2 (77 К) и CO_2 (273 К). Измерения адсорбции азота и диоксида углерода проводили на объёмных вакуумных статических установках ASAP-2020M «Micromeritics» и Sorptomatic-1900».

Текстурные характеристики терморасширенных графитов

Изотермы адсорбции N_2 (77 К) на образцах ТРГ, полученных с использованием химического интеркалирования (рис. 1А), имеют обратимый характер, и их форма соответствует монослойной-многослойной адсорбции на непористых или макропористых твердых телах (II тип изотерм физической адсорбции по классификации BDDT) [15]. Способ приготовления оказывает существенное влияние на текстурные характеристики терморасширенного графита. Исследованные образцы различаются по удельной поверхности и пористости (табл. 1). В зависимости от способа интеркалирования, используемого при получении образцов ТРГ, их поверхность БЭТ, измеренная по адсорбции азота при 77 К, варьируется от 53 до $12 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем пор – от 0,241 до $0,083 \text{ см}^3/\text{г}$. Хотя значения объема микропор, определенные по азоту, очень малы, тем не менее можно говорить о разнице в микротекстуре исследованных образцов.

На рис. 1Б представлены изотермы адсорбции N_2 при 77 К на образцах ТРГ, полученных с использованием метода электрохимического интеркалирования. В целом вид изотерм адсорбции азота аналогичен наблюдаемому на образцах, полученных с использованием химического интеркалирования.

Из полученных данных следует (табл. 1), что изученные образцы терморасширенного графита заметно отличаются по текстурным характеристикам, при этом наиболее существенное влияние оказывает природа интеркалирующего агента. Образцы, полученные интеркалированием азотной кислотой, имеют большую удельную поверхность и суммарный объем пор по сравнению с образцами, интеркалированными серной кислотой. Видно, что это выраженные

мического интеркалирования.

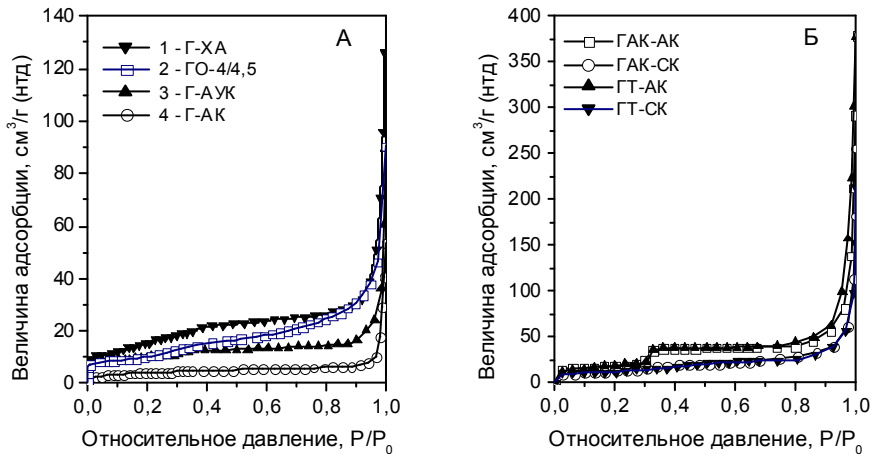


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 К на образцах терморасширенного графита: А – полученного химическим интеркалированием; Б – полученного электрохимическим интеркалированием

Таблица 1. Текстуальные характеристики образцов терморасширенного графита, рассчитанные из данных адсорбции N₂ при 77 К

Образец	Удельная поверхность БЭТ, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Объем микропор, см ³ /г
<i>Химическое интеркалирование</i>				
Г-ХА	53,0	0,241	18,2	0,028
Г-АК	12,3	0,083	27,0	0,006
Г-АУК	33,3	0,138	16,6	0,013
ГО-4/4,5	41,1	0,140	13,7	0,006
<i>Электрохимическое интеркалирование</i>				
ГAK-AK	70,0	0,407	23,1	0,020
ГAK-CK	45,7	0,244	21,3	0,013
ГТ-AK	68,5	0,554	32,3	0,007
ГТ-CK	40,6	0,216	21,3	0,012

мезопористые образцы, существенно отличающиеся по своим текстурным характеристикам от ТРГ, полученного из промышленного нитрата графита ГО-4/4.5.

Известно, что адсорбция молекул N₂ при 77 К в микропорах затруднена из-за диффузионных ограничений. Однако молекулы CO₂ могут проникать в такие поры при определенных условиях проведения адсорбционного процесса (температура 273-298 К, P/P₀<0,03) [16]. Данные о микропористости образцов ТРГ в области размера микропор 0,3-1,3 нм было изучено по адсорбции CO₂ при 273 К.

Установлено, что образцы ТРГ, полученные с использованием химического интеркалирования, имеют развитую микропористую структуру, представленную преимущественно щелевид-

Таблица 2. Данные о влиянии удельного давления прессования на текстурные характеристики терморасширенного графита

Удельное давление, атм/см ²	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Объем микропор, см ³ /г
0,0	41±1	0,140	13,7	0,0061
0,5	14,7 ±0,4	0,106	28,8	0,0027
1,0	13,7±0,3	0,087	25,6	0,0025
2,0	14,0±0,5	-----	-----	-----
2,5	12,8±0,3	0,085	26,7	0,0019

ными порами шириной 0,77-0,92 нм. Общий объем микропор определяется методом приготовления терморасширенного графита и варьируется в пределах 0,114-0,330 см³/г. Наиболее развитая микропористая структура наблюдается для образца Г-ХА, который также имеет наибольшее значение суммарного адсорбционного объема пор.

На образце ГО-4/4,5 и образцах, полученных с использованием электрохимического интеркалирования, адсорбция СО₂ не наблюдалась. Это позволяет утверждать, что преобладающий размер микропор в данных образцах превышает 1,0 нм. В таких микропорах диоксид углерода при давлениях до 1 атм и при комнатных температурах не сорбируется [12].

Терморасширенные графиты обладают развитой нанопористой структурой, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для различных адсорбционных процессов. Одним из недостатков терморасширенного графита является его низкая механическая прочность, что ограничивает его использование. В то же время терморасширенные графиты способны легко прессоваться без добавления связующих материалов. Получаемые при этом изделия обладают высокой прочностью. Это свойство терморасширенных графитов широко используется в технике для изготовления различных углеродных изделий и может быть применено для получения на их основе формованных сорбентов. Однако влияние условий прессования на текстурные характеристики изучено мало.

Исследовано влияние условий прессования на изменение текстурных характеристик терморасширенного графита. В качестве объекта исследования был использован терморасширенный графит, полученный термообработкой при температуре 900 °С промышленного нитрата графита ГО-4/4.5. Прессование проводили в пресс-форме с диаметром поршня 1,6 см при удельном давлении от 0,5 до 2,5 атм/см². Данные о текстурных характеристиках образцов графита получены методом из анализа изотерм адсорбции N₂ при 77 К (табл. 2).

Видно, что прессование существенно уменьшает удельную поверхность (примерно в 2,7 раза) и снижает пористость исходного образца, включая значительное падение (примерно в 3,0 раза) объема как микропор, доступных для азота, так и мезо-макропор, но не столь ярко выраженное (примерно в 1,6 раза).

Наиболее заметное изменение текстурных характеристик происходит при удельном давлении 0,5 атм/см². Дальнейшее повышение давления прессования от 0,5 до 2,5 атм/см², хотя и влияет на текстуру ТРГ (наблюдается тенденция уменьшения поверхности и пористости), но уже не столь явно.

Композиционные материалы из природных графитов

Получение и свойства композиционных материалов из природных графитов и целлюлозы

В настоящей работе для получения полифункциональных углеродсодержащих материалов предложено использовать композиты на основе микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и терморасширенного графита (ТРГ): МКЦ обладает выраженными гидрофильными свойствами, а ТРГ – гидрофобными. Кроме того, использование в качестве исходного материала ТРГ дает преимущества при формировании пористых композитных изделий [17], а применение вязких растворов МКЦ или металл-замещенных целлюлоз в качестве связующих веществ для композиций на основе ТРГ может применяться для приготовления углеродных материалов, перспективных для использования в адсорбции и катализе.

В качестве исходных материалов для получения ПУМ использовали терморасширенный графит, полученный скоростным нагревом соединений интеркалирования природного графита Завальевского месторождения (Украина) и растворы МКЦ, полученной методом уксуснокислотной варки из древесины осины [18].

Для создания оптимальных условий для синтеза образцов полифункциональных материалов из ТРГ и МКЦ использован разработанный авторами [19] способ получения жидко-вязких растворов МКЦ, основанный на кратковременном (2-3 мин) замораживании суспензии МКЦ в 8,5 % водном щелочном растворе при температуре жидкого азота. Последующее оттаивание и разбавление водой позволяет получать растворы МКЦ различной вязкости: от студней до гелей и растворов. Использование процедуры быстрого замораживания и варьирования соотношения целлюлозы и концентрации щелочного раствора способствует лучшему растворению МКЦ в водно-щелочных системах.

Жидко-вязкий раствор целлюлозы использовали для приготовления целлюлозо-графитовой композиции в весовом соотношении МКЦ : ТРГ (1-2 : 2-1). Композиционная масса может быть сформована в виде гранул или таблеток либо оставлена в форме порошка.

Карбонизацию целлюлозо-графитовых образцов проводили при температуре 600 °С в токе аргона. Нагрев осуществляли со скоростью 2 °С/мин, время выдержки при конечной температуре – 1 ч. Выход твердого углеродного продукта после карбонизации составлял в среднем 60 вес. %.

Текстурные характеристики исследуемых образцов получали из расчета изотерм адсорбции азота, измерения которой проводились при 77 К на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020М «Micromeritics». Перед проведением адсорбционных измерений образцы тренировали в вакууме при 623 К в течение 18-20 ч. Электронно-микроскопические исследования проводили на приборе JEM-2010.

Текстурные характеристики образцов композиционных материалов, полученных карбонизацией композиций расширенного графита и целлюлозы, были рассчитаны по данным адсорбции азота (77 К) с применением различных методов. Показано, что полученный при карбонизации композитный материал в значительной мере сохраняет микропористость, присущую исходному расширенному графиту и получающемуся из целлюлозного предшественника активному углероду внутри композита (табл. 3, 4).

Таблица 3. Текстульные характеристики образцов по данным адсорбции азота (77,4 К)

Образец	$S_{\text{БЭГ}}$ м ² /г	* S_t м ² /г	V_{ads} см ³ /г	$D_{\text{пор}}$ нм	* V_{micro} см ³ /г
Терморасширенный графит (Г-АУК)	38±1	20,0±1	0,124	13,1	0,0068
Терморасширенный графит (ГО-4)	41±1	21,5±1	0,140	13,7	0,0061
Целлюлоза + ТРГ	21±1	22,0±1	0,044	8,6	0,0013

Примечание: V – объем пор, D – диаметр пор; S – удельная поверхность образца
* – сравнительный t-метод.

Таблица 4. Рассчитанные из изотерм адсорбции-десорбции азота характеристики мезопор исследуемых образцов (метод ВЖН)

Образец	Адсорбционная ветвь			Десорбционная ветвь		
	$V_{\text{адс}}$ см ³ /г	$S_{\text{адс}}$ м ² /г	$D_{\text{адс}}$ нм	$V_{\text{дес}}$ см ³ /г	$S_{\text{дес}}$ м ² /г	$D_{\text{дес}}$ 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

Хотя значения объема микропор, определенные по азоту, очень малы, однако можно говорить о разнице в микротекстуре исследованных образцов. Исходя из общего факта ограниченного заполнения микропор на примере сравнения текстульных характеристик, рассчитанных для образцов исходного расширенного графита и композиционного материала на основе ТРГ с добавкой МКЦ, видно, что исследованные образцы различаются по удельной поверхности и пористости. Величина удельной поверхности целлюлозо-графитовых ПУМ составляет 20-22 м²/г. Так как величина удельной поверхности чистого терморасширенного графита составляет 39 м²/г, а образца, полученного карбонизацией при 600 °С, высушенного целлюлозного геля – 4 м²/г, можно заключить, что расширенный графит является матрицей, определяющей текстульные характеристики композитных ПУМ.

Хотя вопрос об истинном размере микропор остается открытым, можно со всей очевидностью заключить, что в композиционных образцах существует достаточно развитая микропористость, включая частично ультра- и супермикропоры. Наиболее развитая и микропористая микротекстура наблюдается для композиционных материалов на основе расширенного графита марки ГО-4, который и в целом является наиболее пористым из серии изученных образцов.

Электронно-микроскопические исследования структуры композитных образцов показали, что матрица углеродного носителя, определяющая текстульные характеристики полученных ПУМ в готовом композите, представлена двумерными хорошо окристаллизованными слоями графита и графитизированной слоистой структурой, образованной из целлюлозного предшественника, упаковка которой состоит из разупорядоченных и искривленных графитовых слоев с очень малой длиной (не более 2 нм).

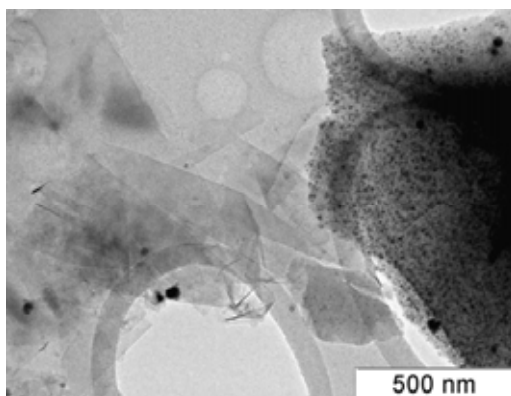


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок композиционного материала из медьсодержащей целлюлозы и терморасширенного графита

На рисунке 2 представлена микрофотография образца ПУМ, полученного карбонизацией композиции, приготовленной на основе медьсодержащей целлюлозы и расширенного графита. Общая текстура образца сформирована из разных типов углерода. На снимке различаются два вида углерода: полученного из расширенного графита – с практически бездефектной решеткой и активного углерода из целлюлозного предшественника – в виде разупорядоченных фрагментов углеродной поверхности. При этом эти типы углерода выполняют разные функции: первый – структурообразующий компонент, формирующий текстуру, а второй – носитель дисперсного металла.

Дисперсная фаза кристаллитов меди представлена на электронной микрофотографии наночастицами металла размером 2-5 нм, закрепленными преимущественно на углероде из целлюлозы. На атомарно-гладкой поверхности графита медь плохо закрепляется, поэтому встречается редко, в виде укрупненных частиц (20 нм). Тем не менее на хорошо окристаллизованной графитовой поверхности имеются узкие щели между слоями графита, в которых медь образует иногда «островки» достаточно больших размеров. Локализованная частично во внутрислоевом пространстве графита медь стабилизируется, по-видимому, за счет дополнительного электростатического взаимодействия с электронодонорными центрами этой углеродной компоненты.

Композиционные материалы палладий/графит

Системы, содержащие наноразмерные частицы металлического Pd на нанопористых углеродных подложках, широко используются в качестве катализаторов различных химических процессов гидрирования и окисления, а также могут представлять интерес в качестве материалов для разработки электродов топливных элементов и систем хранения водорода [11, 13].

В качестве пористых углеродных подложек использовали три вида терморасширенных при 900 °С завальевских графитов: Г-ХА – получен окислением графита ангидридом хрома в концентрированной серной кислоте, Г-АК – получен обработкой графита азотной кислотой, Г-АУК – получен обработкой графита сначала азотной, а затем уксусной кислотой.

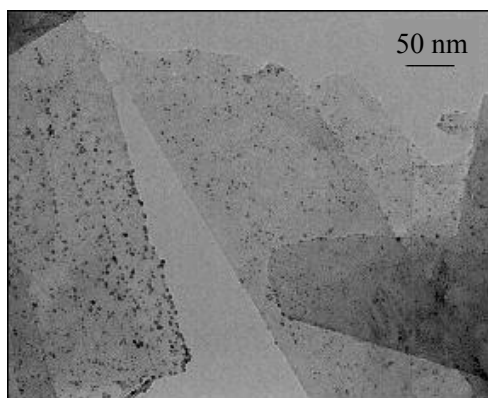


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок образца 1 % Pd/G-AK

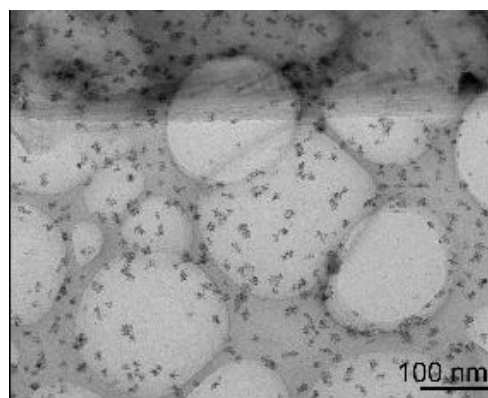


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок образца 1 % Pd/G-AУК

Композиты палладий/графит получали пропиткой углеродной подложки водно-этанольным раствором H_2PdCl_4 . Содержание палладия во всех образцах составляло около 1 % вес. Восстановление образцов осуществляли в токе водорода при 150 °С в течение 1 часа непосредственно перед измерением каталитической активности.

Информация о состоянии нанесенного палладия получена с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-100С (разрешение 0,45 нм) и микроскопа высокого разрешения JEM-2010 (разрешение 0,14 нм).

Установлено, что способ приготовления терморасширенных графитов оказывает существенное влияние на размер частиц нанесенного палладия, их морфологию и характер распределения на углеродной подложке [2, 11]. Наиболее равномерное распределение наноразмерных частиц палладия (2-4 нм) наблюдается на носителе из терморасширенного графита, полученного через стадию интеркалирования азотной кислотой. Электронно-микроскопический снимок этого образца приведен на рис. 3. Данный образец наиболее устойчив к спеканию при восстановлении водородом. На терморасширенном графите, приготовление которого включало последовательную обработку графита HNO_3 и уксусной кислотой, частицы палладия размером от 1 до 4 нм преимущественно сгруппированы в кластеры, достаточно равномерно распределенные на углеродной поверхности (рис. 4). Восстановление этого образца водородом при 150 °С сопровождается заметным спеканием нанесенного палладия с образованием агрегатов металла дендритного строения.

Проведено сопоставление активности палладиевых катализаторов, приготовленных нанесением H_2PdCl_4 на углеродные подложки из терморасширенных графитов [2, 11, 20], в реакциях жидкофазного гидрирования гексена-1 и циклогексена. Обнаружено существенное влияние способа приготовления углеродной подложки на каталитические свойства палладиевых катализаторов (табл. 5).

Заключение

Изучены текстурные характеристики терморасширенных графитов, полученных с использованием химического и электрохимического интеркалирования. Показано, что образцы,

Таблица 5. Каталитическая активность образцов 1 % Pd/графит в реакциях жидкофазного гидрирования гексена-1 и циклогексена при 50 °С

Подложка	Обработка**	Каталитическая активность, моль Н ₂ /моль Pd·мин	
		Гексен-1	Циклогексен
Г-ХА	Отсутствует	< 0,1	< 0,1
	Восстановлен Н ₂ , при 150 °С	0,53	0,30
Г-УАК	Отсутствует	11,12	10,70
	Восстановлен Н ₂ , при 150 °С	36,25	21,80
Г-АК	Отсутствует	6,18	< 0,1
	Восстановлен Н ₂ , при 150 °С	26,10	7,10

полученные через стадию химического интеркалирования, имеют развитую микропористую структуру, представленную преимущественно щелевидными порами шириной 0,77-0,92 нм. Использование электрохимического интеркалирования позволяет получать мезопористые углеродные материалы.

Установлено, что наиболее заметные изменения текстурных характеристик при прессовании терморасширенного графита происходят при давлении до 0,5 атм/см². Наиболее существенные изменения наблюдаются в области микропор, объем которых в этих условиях уменьшается примерно 2-3 раза. Изменения в области мезопор менее заметны во всем интервале исследованных давлений.

Показана возможность использования композиций на основе растворов целлюлозы и терморасширенного графита для конструирования новых типов пористых углеродных материалов. Применение металлсодержащего целлюлозного материала в виде раствора обеспечивает получение однородной смеси из расширенного графита, растворенных волокон целлюлозы и модифицирующего металла. Методом ТЕМ установлена микропористая структура целлюлозо-графитовых ПУМ, образованная двумя различающимися типами углерода.

Изучено влияние условий синтеза углеродных подложек из терморасширенного природного графита на состояние нанесенных частиц палладия и их каталитические свойства в реакциях гидрирования гексена-1 и циклогексена.

Список литературы

1. Carbon Materials for Advanced Technologies. Ed. T.D. Burchell. Elsevier, 1999. 540 p.
2. Кузнецов Б.Н. Углеродные подложки из природного органического сырья и палладиевые катализаторы на их основе // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 4. С. 612-620.
3. Furdin G. Exfoliation process and elaboration of new carbonaceous materials // Fuel. 1998. V. 77. P. 479-485.
4. Фиалков, А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997. 718 с.
5. Chang D.D.L. Review. Exfoliation of graphite // Journal of Materials Science. 1987. V. 22. P. 4190-4198.

6. Калабеков И.Г., Божко Г.В., Продан В.Д. Герметичное фланцевое соединение с параллельным включением уплотнительного элемента // Химическое и нефтяное машиностроение. 1991. № 6. С. 22-26.
7. Luo X., Chang D.D.L. Vibration damping using flexible graphite // Carbon. 2000. V. 38. P. 1510-1512.
8. Tryba B., Przepiorski J., Morawski A.W. Application of a high magnetic field in the carbonization process to increase the strength of carbon fibers // Carbon. 2002. V. 40. P. 2013-2016.
9. Tayoda M., Inagaki M. Heavy oil sorption using exfoliated graphite. New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution // Carbon. 2000. V. 38. P. 199-210.
10. Budarin V.L., Diyuk V., Matzui L., Vovchenko L., Tsvetkova T., Zakharenko M. New prospective Ni-catalytic materials // J. Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – V. 62. P. 345-3488.
11. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M., Zaikovskii V.I., Drozdov V.A., Savos'kin M.V., Yaroshenko A.M., Lyubchik S.B. Texture and catalytic properties of palladium supported on thermally expanded natural graphite // React. Kinet. Catal. Lett. 2003. V. 80. P. 345-350.
12. Шоноя Н.К., Власенко Е.В., Филатова Г.Н., Авдеев В.В., Никольская И.В. Получение терморасширенного графита и исследование адсорбционных свойств его поверхности // Журнал физ. хим. 1999. Т. 73. С. 2223-2227.
13. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Дроздов В.А. Сорбционные свойства композитов на основе терморасширенных графитов // Рос. хим. журнал. 2006. Т. L. № 1. С. 75-78.
14. Колягин Г.А., Корниенко В.Л., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Электрическая проводимость гидрофобинизированных электродов из терморасширенного графита и их активность при электровосстановлении кислорода // Журнал прикладной химии. 2005. Т.78. Вып. 10. С. 1653-1658.
15. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
16. Ravikovitch P.I., Vishnyakov A., Russo R., Neimark A. Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar, and CO₂ Adsorption Isotherms // Langmuir. 2000. V. 16. P. 2311-2320
17. Mareche J.F., Begin D., Furdin G., Puricelli S., Pajak J., Albinia A., Jasienko-Halat M., Siemieniowska T. Monolithic activated carbons from resin impregnated expanded graphite // Carbon. 2001. V. 39. P. 771-773.
18. Кузнецов Б.Н., Тарабанько В.Е., Кузнецова С.А. Новые каталитические методы в получении целлюлозы и других химических продуктов из растительной биомассы // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 4. С. 541-551.
19. Микова Н.М., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Способ получения растворов целлюлозы Патент РФ, № 2281290. 2006.
20. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M. Shendrik T.G. Palladium Catalysts on Carbon Supports prepared from a Natural Graphite and Anthracite // Journal of Siberian Federal University, Chemistry. 2008. № 1. P. 3-14.

Synthesis and Properties of Carbonaceous and Composite Materials from Natural Graphite

Nikolai V. Chesnokov^{a,c},

Boris N. Kuznetsov^{a,b} and Nadezhda M. Mikova^a

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology, SB RAS,
Russia 660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok 50-24*

*^bSiberian Federal University,
Russia 660041, Krasnoyarsk, Svobodny, 79,*

*^cKrasnoyarsk Scientific Center SB RAS,
Russia 660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok 50*

The influence of the different methods of intercalation (chemical and electrochemical) and heat treatment of the natural graphite on the texture and structure derived porous carbon materials was established. It is shown that the samples obtained by chemical intercalation have developed microporous structure represented by pores with width 0,77-0,92 nm. The use of electrochemical intercalation leads to mesoporous carbon materials.

The possibility of using compositions based on cellulose solutions and expanded graphite for the construction of new types of porous carbon materials was shown. The structure of cellulose-graphite porous carbon materials was studied by TEM, BET methods/

The influence of the conditions of the carbon supports preparation from an expanded natural graphite on the state of supported palladium particle and their catalytic activity in liquid phase reactions of hexene-1 and cyclohexene hydrogenation has been studied.

Keywords: natural graphite, cellulose, intercalation, composite materials, production, properties, palladium catalysts
