

УДК 661.183.2, 620.181.4

DOI: 10.15372/KhUR20150502

Изучение строения пористых углеродных материалов, полученных пиролизом микрокристаллической целлюлозы из древесины березы

Б. Н. КУЗНЕЦОВ^{1,2}, Н. В. ЧЕСНОКОВ^{1,2}, Ю. Л. МИХЛИН¹, С. И. ЦЫГАНОВА¹, Н. М. МИКОВА¹, Н. В. ГАРЫНЦЕВА¹, Н. М. ИВАНЧЕНКО¹¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Академгородок, 50-24, Красноярск 660036 (Россия)E-mail: bnk@icct.ru; inm@icct.ru²Сибирский федеральный университет, проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

(Поступила 09.04.15; после доработки 05.06.15)

Аннотация

Проведен подбор оптимальных условий получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) делигнификацией древесины березы пероксидом водорода в присутствии сернокислотного катализатора для получения МКЦ с низким содержанием лигнина и гемицеллюлоз. Методами ИКС, РФА, ДТА–ДСК, РФЭС, СЭМ и элементного анализа изучена эволюция МКЦ в пористые углеродные материалы (ПУМ) в процессе пиролиза в интервале температур 200–800 °С. Установлено, что в зависимости от конечной температуры пиролиза и скорости нагрева выход и удельная поверхность твердых продуктов пиролиза варьируют в пределах 97.3–18.3 мас. % и 1–473 м²/г соответственно. Наиболее значительные потери массы МКЦ наблюдаются в интервале температур пиролиза 300–400 °С. Увеличение скорости нагрева при пиролизе МКЦ снижает выход ПУМ и способствует развитию их пористой структуры. В интервале температур пиролиза 400–500 °С МКЦ подвергается только частичной карбонизации, а твердые продукты находятся в виде углеродных волокон и клубков целлюлозы.

Ключевые слова: древесина березы, делигнификация, микрокристаллическая целлюлоза, пиролиз, пористый углеродный материал, выход, строение

ВВЕДЕНИЕ

Растительные полимеры широко используются для получения пористых углеродных материалов, востребованных в различных технологических процессах [1].

Известно, что целлюлоза является важнейшим компонентом растительного сырья [2] для получения пористых углеродных материалов (ПУМ) и углеродных волокон [3–8]. В последние годы растет интерес к использованию ПУМ, полученных пиролизом целлюлозы, в качестве подложек и катализаторов. Промышленные целлюлозы, получаемые сульфитной или сульфатной варкой древеси-

ны, имеют неоднородный состав и содержат, наряду с хорошо окристаллизованной целлюлозой, значительное количество гемицеллюлоз и аморфной целлюлозы, что затрудняет установление закономерностей формирования ПУМ при пиролизе целлюлозы. По этой причине в качестве объекта исследований целесообразно использовать микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), которая имеет упорядоченную кристаллическую структуру и содержит лишь небольшое количество гемицеллюлоз.

В литературе сведений о получении ПУМ из МКЦ мало [9, 10]. Традиционно МКЦ получают из хлопковой целлюлозы и технической древесной целлюлозы. При использовании

в качестве сырья древесины применяется многостадийная технология, включающая экологически опасные процессы варки и отбеливания целлюлозы и ее кислотную обработку [11]. Один из перспективных “зеленых” методов получения МКЦ – окислительная каталитическая делигнификация древесины, которая сочетает процессы делигнификации древесины, отбеливания целлюлозы и гидролиза аморфной части целлюлозы [12, 13].

Нами исследована МКЦ, полученная этим методом из древесины березы. Цель работы – изучение закономерностей формирования пористой структуры углеродных материалов, образующихся в процессе термических превращений МКЦ при пиролизе в интервале температур 200–800 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения МКЦ использовали воздушно-сухие опилки древесины березы (*Betula pendula* Roth.) средней стволовой части (фракция 2–5 мм). Определенный по общепринятым методикам [14] химический состав древесины березы следующий, мас. % (от абсолютно сухой древесины, а. с. д.: целлюлоза 46,8, гемицеллюлоза 27,3, лигнин 21,7, экстрактивные вещества 3,5; зольность 0,34.

Микрокристаллическую целлюлозу получали из древесины березы делигнификацией опилок смесью H_2O_2 – CH_3COOH – H_2O – H_2SO_4 по методике, описанной в [13] для древесины осины.

Пиролиз образцов МКЦ осуществляли в установке с горизонтальным проточным реактором в токе аргона, подаваемого со скоростью 130 см³/мин. Скорость нагрева варьировали от 4 до 20 °С/мин, конечные температуры нагрева – от 200 до 800 °С; выдержка при конечной температуре составляла 30 мин.

Данные о пористой структуре образцов рассчитаны из изотерм адсорбции азота при 77 К. Адсорбционные измерения проводили с использованием объемной вакуумной статической установки ASAP 2420 Micromeritics в диапазоне относительных давлений $P/P_0 = 0.005$ – 0.995 . Перед измерениями образцы предварительно тренировали при 300 °С и остаточном давлении 0,001 мм рт. ст. в течение 12 ч.

Исследование строения образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа JSM 7001F фирмы JEOL.

Регистрацию ИК-спектров (FTIR) образцов осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Vector 22 фирмы Bruker. Образцы для съемки готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 2 мг образца в матрице KBr.

Термогравиметрический анализ выполняли с использованием прибора Netzsch STA 449F1" в температурном интервале от 30 до 800 °С со скоростью нагрева образца 5 °С/мин в атмосфере аргона.

Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием дифрактометра ДРОН-4 (CuK_{α} -монохромного излучения).

Элементный анализ проводили с помощью автоматического HCNO-анализатора FlashEA 1112.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры снимали на спектрометре SPECS (SPECS GmbH, Германия). Для проведения экспериментов порошок образца наносили на углеродную ленту, приклеенную к молибденовой подложке. Источником рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка с магниевым анодом (MgK_{α} , 1253,6 эВ). Обзорные спектры получали с шагом 0,5 эВ и энергией пропускания 20 эВ, затем отдельные линии для каждого элемента O, C, S, а также Na, Si и Ca с параметрами: энергия пропускания 8 эВ, шаг 0,05 эВ. Обработку спектров проводили в программе CasaXPS 3.0, разложение выполняли гауссовско-лоренцевскими компонентами.

Относительное содержание элементов в зоне анализа (глубина анализа 2–3 нм) определяли по интегральным интенсивностям РФЭС-линий в обзорном спектре, откорректированным на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение МКЦ из древесины березы

С целью подбора оптимальных условий получения МКЦ из древесины березы, обеспечивающих приемлемый выход МКЦ с низким содержанием лигнина и гемицеллюлозы, изучено влияние температуры и продолжи-

ТАБЛИЦА 1

Содержание остаточного лигнина и гемицеллюлоз (ГЦ) в образцах МКЦ, полученных окислительной каталитической делигнификацией древесины березы

Номер образца	Температура, °С	Выход продукта, мас. %	Содержание в целлюлозном продукте, мас. %	Продолжительность, ч			
				1	2	3	4
1	70	80.4	Лигнин	19.2	14.9	14.5	12.7
			Гемицеллюлозы	9.4	8.4	8.2	8.3
2	80	77.4	Лигнин	16.6	12.5	10.5	5.4
			Гемицеллюлозы	9.2	9.0	7.6	7.4
3	90	65.1	Лигнин	7.3	3.8	1.7	1.1
			Гемицеллюлозы	9.1	8.6	8.0	5.8
4	100	58.2	Лигнин	9.5	6.5	0.7	0.5
			Гемицеллюлозы	9.4	7.9	6.6	5.5

Примечание. Условия процесса: H_2O_2 – 5 мас. %, CH_3COOH – 35 мас. %, гидромодуль 10, катализатор H_2SO_4 – 2% от массы древесины.

тельности процесса делигнификации древесины пероксидом водорода (табл. 1).

Установлено, что содержание лигнина и гемицеллюлоз в древесине снижается с ростом температуры и времени процесса делигнификации. При температуре 100 °С содержание остаточного лигнина в целлюлозе составляет менее 1 мас. % после делигнификации в течение 3 ч. Содержание в целлюлозе остаточных гемицеллюлоз резко снижается в течение первого часа делигнификации в интервале температур 70–100 °С, но полностью удалить гемицеллюлозы не удается даже при повышенной температуре (100 °С) и продолжительной (4 ч) обработке. Полученный в этих условиях образец целлюлозы содержит

5.5 мас. % гемицеллюлоз, сокристаллизованных с целлюлозой. Эксперименты по получению ПУМ проводили с использованием этого образца. Его строение изучено методами ИКС и РФА. В ИК-спектрах образцов (рис. 1) присутствуют полосы поглощения в области 3000–3600, 2700–3000, 1500–1300, 1000–1200 cm^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям групп $-OH$ и $-CH-CH_2$ и деформационным и валентным колебаниям CO и $C-O-C$ целлюлозного кольца соответственно [15].

В спектре не обнаружены полосы, принадлежащие скелетным колебаниям бензольного кольца при 1595 и около 1500 cm^{-1} , а также характеристическая полоса при 1460 cm^{-1} , что указывает на отсутствие примесей остаточного

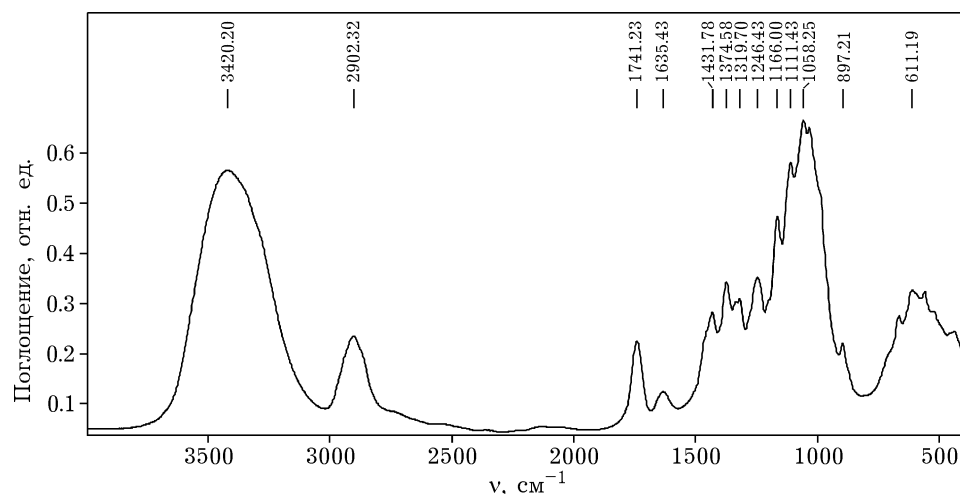


Рис. 1. ИК-спектр целлюлозы, полученной окислительным фракционированием древесины березы.

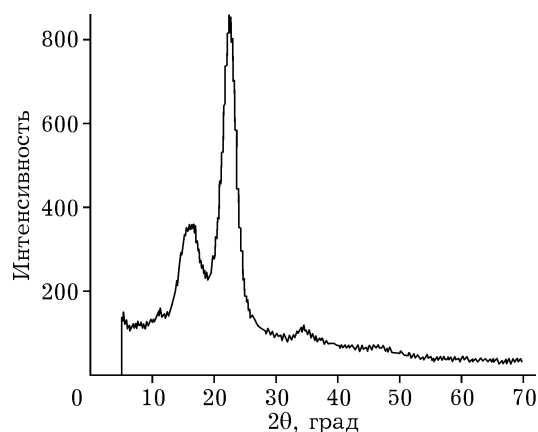


Рис. 2. Дифрактограмма целлюлозы из древесины березы.

лигнина в анализируемом образце целлюлозы. Полоса при 1635 см^{-1} соответствует поглощению адсорбированной воды в целлюлозе. Наличие в образцах остатков гемицеллюлоз проявляется полосой поглощения при 1720 см^{-1} .

На дифрактограмме образца целлюлозы из древесины березы (рис. 2) наблюдаются максимумы в области углов $2\theta = 14\text{--}16, 22.6$ и $34\text{--}35^\circ$, относящиеся к отражению от плоскостей 101, 101^- , 002 и 040 соответственно целлюлозной ячейки, характерной для кристаллической структуры I [16, 17].

Индекс кристалличности, рассчитанный по отношению интенсивности рассеивания от кристаллической области к общей интенсивности рассеивания рентгеновских лучей, для целлюлозы березы равен 0.81, средний размер кристаллитов – 3.2 нм.

ТАБЛИЦА 2

Влияние температуры пиролиза МКЦ на выход и величину удельной поверхности получаемых ПУМ (скорость нагрева $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$)

Номер образца	Температура, $^\circ\text{C}$	Выход, мас. %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
1	200	97.3	1
2	300	41.5	1
3	400	25.0	3
4	500	21.3	18
5	600	19.0	389
6	700	18.6	473
7	800	18.3	213

Получение ПУМ пиролизом МКЦ

Изучено влияние температуры пиролиза МКЦ из древесины березы на выход и удельную поверхность получаемых ПУМ. Как следует из данных табл. 2, с повышением температуры карбонизации до $800\text{ }^\circ\text{C}$ выход углеродного продукта снижается до 18 мас. %. При этом наиболее значительные потери массы фиксируются в интервале температур пиролиза $250\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$. Удельная поверхность полученных ПУМ слабо изменяется при данных температурах и составляет $1\text{--}3\text{ м}^2/\text{г}$. Дальнейшее повышение температуры пиролиза в меньшей степени влияет на выход углеродного продукта, который снижается с 25 мас. % при $400\text{ }^\circ\text{C}$ до 18 мас. % при $800\text{ }^\circ\text{C}$. В то же время существенно изменяется удельная поверхность полученных ПУМ (см. табл. 2). Максимальное ее значение ($517\text{ м}^2/\text{г}$) достигнуто при температуре пиролиза МКЦ $750\text{ }^\circ\text{C}$. При повышении температуры карбонизации МКЦ до $800\text{ }^\circ\text{C}$ она уменьшается до $213\text{ м}^2/\text{г}$.

Влияние скорости подъема температуры при пиролизе на выход и величину удельной поверхности углеродного продукта изучено при температуре пиролиза МКЦ $800\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 3). Обнаружено, что при повышении скорости нагрева от 4 до $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ выход ПУМ снижается с 18 до 14 мас. %, а удельная поверхность возрастает с 213 до $378\text{ м}^2/\text{г}$.

Согласно данным элементного анализа, с ростом температуры пиролиза МКЦ с 200 до $800\text{ }^\circ\text{C}$ значительно повышается содержание углерода и снижается содержание кислорода в твердых продуктах пиролиза (рис. 3). Наиболее существенные изменения в химическом составе МКЦ наблюдаются при температурах пиролиза выше $200\text{ }^\circ\text{C}$.

ТАБЛИЦА 3

Влияние скорости нагрева МКЦ до конечной температуры пиролиза $800\text{ }^\circ\text{C}$ на выход и величину удельной поверхности получаемых ПУМ

Номер образца	Скорость, нагрева, $^\circ\text{C}/\text{мин}$	Выход, мас. %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
1	4	18.3	213
2	10	16.5	203
3	15	15.1	252
4	20	14.1	378

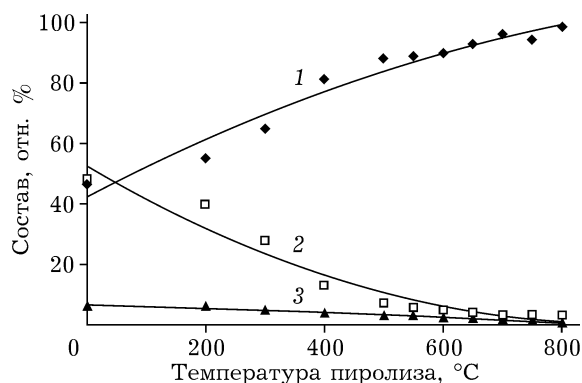


Рис. 3. Изменение элементного состава МКЦ при пиролизе до температуры 800 °С (скорость нагрева 4 °С/мин): 1 – углерод, 2 – кислород, 3 – водород.

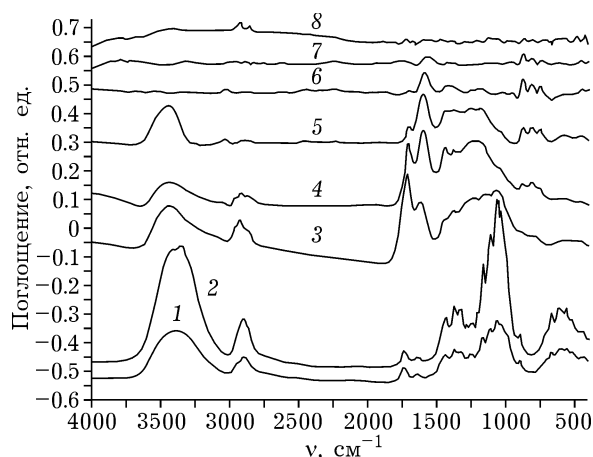


Рис. 5. ИК-спектры образцов исходной МКЦ (1) и твердых продуктов ее пиролиза при температурах, °С: 200 (2), 300 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6), 700 (7) и 800 (8).

Результаты термогравиметрического исследования показали, что основная потеря массы МКЦ происходит в температурном интервале 250–350 °С (рис. 4). При этом регистрируются как экзотермические, так и эндотермические эффекты, что может свидетельствовать об одновременном протекании реакций термодеструкции макромолекул целлюлозы и поликонденсации низкомолекулярных продуктов.

Анализ эволюции ИК-спектров МКЦ (рис. 5) с ростом температуры пиролиза свидетельствует о ее постепенной термодеструкции, которая становится заметной уже при 300 °С.

Данные об изменении структурных характеристик МКЦ в процессе пиролиза получе-

ны методом РФА (рис. 6). Пиролиз МКЦ при температуре 200 °С приводит только к уменьшению доли кристаллической составляющей при сохранении исходного вида дифракционной картины МКЦ. Дальнейшее увеличение температуры пиролиза сопровождается уменьшением количества кристаллической фазы в образце. Рентгенограммы образцов МКЦ, пиролизированных при температурах выше 400 °С, свидетельствуют о разрушении их кристаллической структуры.

Дальнейшее повышение температуры до 400–700 °С сопровождается конденсацией фрагментов термодеструкции макромолекул целлюлозы в турбостратные слои углерода, формирующие пористую структуру ПУМ,

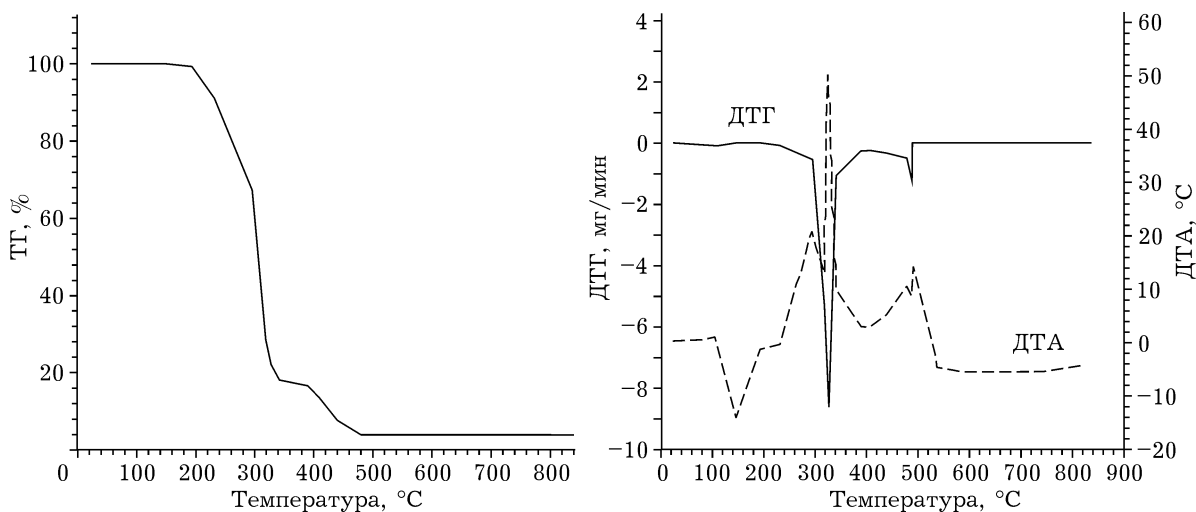


Рис. 4. Термограммы микрокристаллической целлюлозы, полученные при скорости нагрева 5 °С/мин в среде аргона.

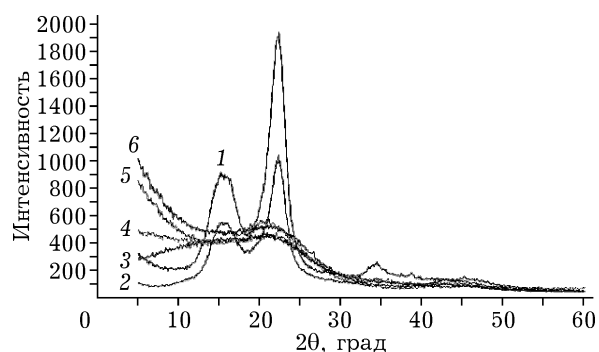


Рис. 6. Рентгенограммы образцов исходной МКЦ (1) и твердых продуктов ее пиролиза при температурах, °С: 200 (2), 300 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6).

что проявляется в наблюдаемом увеличении удельной поверхности. При высоких температурах может происходить уплотнение графеновых фрагментов, поэтому удельная поверхность ПУМ при повышении температуры карбонизации МКЦ от 750 до 800 °С незначительно уменьшается.

С учетом совокупности полученных данных можно предположить, что образцы, полученные пиролизом МКЦ в интервале температур 400–500 °С, подвергаются только частичной карбонизации.

Методом сканирующей электронной микроскопии зарегистрировано два типа частиц в твердом продукте, полученном пиролизом МКЦ при 450 °С: углеродные волокна длиной 100–500 мкм и клубки волокон целлюлозы размером примерно 30 × 20 мкм (рис. 7).

Состав поверхности образца, полученного пиролизом МКЦ при 450 °С, изучен с помощью

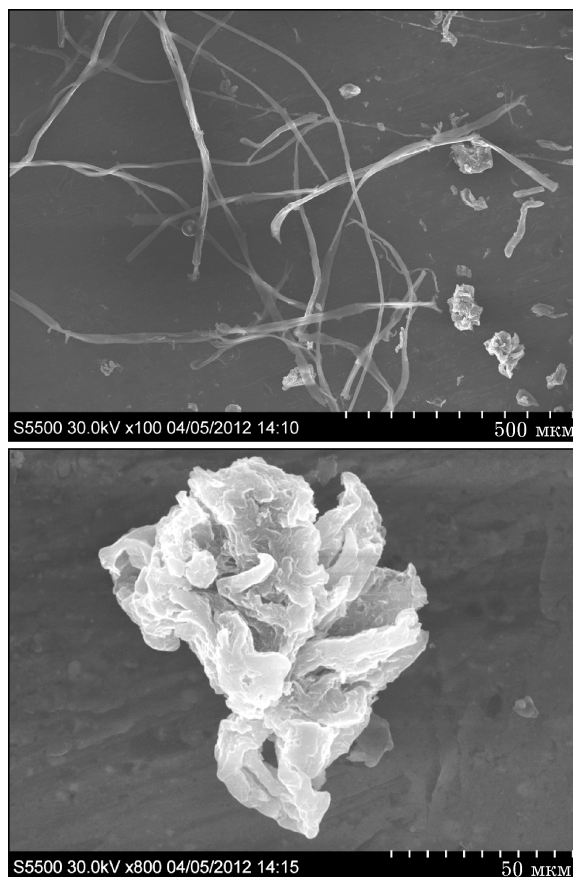


Рис. 7. Электронно-микроскопические снимки продуктов пиролиза МКЦ при 450 °С в течение 5 ч.

метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии. В спектре этого образца доминируют сигналы от атомов углерода и кислорода (рис. 8).

Путем разложения на отдельные компоненты спектра O1s МКЦ, пиролизованной при

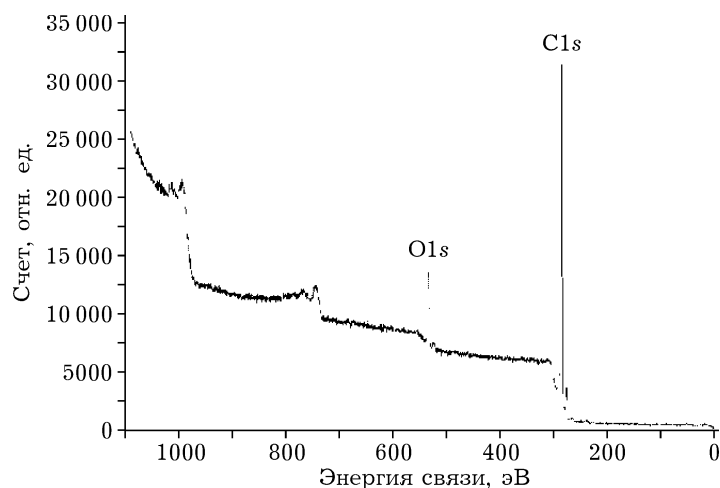


Рис. 8. РФЭС-спектр МКЦ, пиролизованной при 450 °С в течение 5 ч.

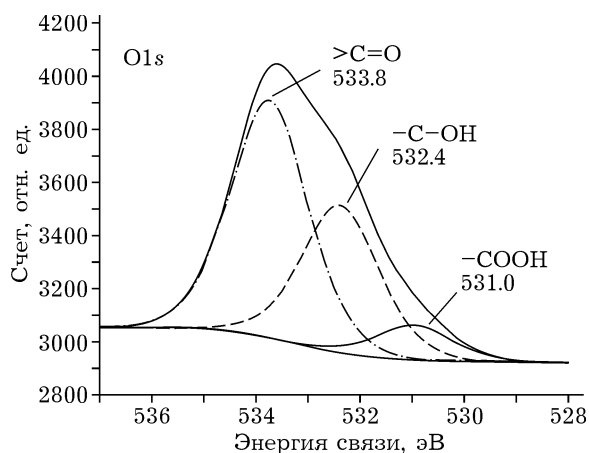


Рис. 9. РФЭС-спектр O1s линии в образце, полученном пиролизом МКЦ при 450 °С в течение 5 ч.

450 °С, идентифицированы индивидуальные кислородсодержащие поверхностные группы (рис. 9).

Их относительное содержание уменьшается в ряду: >C=O (533.8 эВ) $>$ ≡C-OH (531.4 эВ) $>$ ≡C-OOH (531.0 эВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности формирования пористой структуры углеродных материалов, полученных пиролизом микрокристаллической целлюлозы, которая была выделена из древесины березы методом окислительной делигнификации пероксидом водорода.

Установлено, что выход и удельная поверхность получаемых ПУМ определяются конечной температурой пиролиза и скоростью нагрева.

Наиболее значительная потеря массы, приводящая к снижению выхода ПУМ, наблюдается в интервале температур пиролиза 300–400 °С. При дальнейшем повышении температуры выход ПУМ снижается в меньшей степени: с 25 мас. % при 400 °С до 18 мас. % при 800 °С.

Возрастание скорости нагрева при пиролизе МКЦ снижает выход ПУМ при одновременном увеличении их удельной поверхности: при скорости подъема температуры до 700 °С, равной 4 °С/мин, она достигает 473 м²/г.

Установлено, что МКЦ подвергается только частичной карбонизации в интервале температур пиролиза 400–500 °С, а получаемые твердые продукты пиролиза характеризуются высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп.

Выявлены два типа частиц в твердом продукте пиролиза МКЦ при 450 °С: углеродные волокна длиной 100–500 мкм и клубки волокон целлюлозы размером примерно 30 × 20 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект RFMEFI60714X0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. London: Elsevier, 2006. 537 с.
- 2 Kamide K. Cellulose and Cellulose Derivatives: Molecular Characterization and Its Applications. London: Elsevier, 2005. 630 p.
- 3 Isik M., Sardon H., Mecerreyes D. // Int. J. Mol. Sci. 2014. Vol. 15. P. 11922–11940.
- 4 Ma X., Yuan C. and Liu X. // Materials. 2014. Vol. 7. P. 75–84.
- 5 Chen Y., Song H., Zhang Z. J., Xiang Y. Y. H. // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 117. P. 55–61.
- 6 Кряжев Ю. Г., Калашник А. Т., Хохлова Г. П., Петров И. Ю. // Химия тв. топлива. 1998. № 3. С. 28–32.
- 7 Alvim Ferraz M. C. M., Cabral Monteiro J. L. // Fuel. 2000. Vol. 79, No. 6. P. 645–650.
- 8 Чесноков Н. В., Микова Н. М., Наймушина Л. В., Кузнецов Б. Н. // Химия раст. сырья. 2001. № 4. С. 59–64.
- 9 Tsyganova S. I., Korol'kova I. V., Chesnokov N. V., Kuznetsov B. N. // Rus. J. Bioorgan. Chem. 2011 Vol. 37, Issue 7. P. 809–813.
- 10 Микова Н. М., Иванов И. П., Чесноков Н. В., Каргин В. Ф. // Химия раст. сырья. 2014. № 2. С. 51–59.
- 11 Adel A. M., Abd El-Wahab Z. H., Ibrahim A. A., Al-Shemy M. T. // Carbohydrate Polym. 2011. Vol. 83, Issue 2. P. 676–687.
- 12 Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Djakovitch L., Pinel C. // React. Kinet. Mech. Cat. 2013. Vol. 110, Issue 2. P. 271–280.
- 13 Судакова И. Г., Гарынцева Н. В., Яценкова О. В., Кузнецов Б. Н. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2013. Т. 6, № 1. С. 76–84.
- 14 Химия древесины: учеб. пособие / сост. Н. Г. Костюквич. СПб: СПбГЛТА, 2010. 90 с.
- 15 Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмонсе Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 471 с.
- 16 Ivanov M. A., Kosaya A. L. // J. Appl. Polym. Ser. 1975. Vol. 19. P. 2353–2357.
- 17 Terinte N., Ibbett R., Schuster K. C. // Lenzinger Berichte. 2011. Vol. 89. P. 118–131.

