

УДК 661.183.2, 620.181.4

DOI: 10.15372/ChUR20160607

## Получение микропористых углеродных адсорбентов из бересты коры березы

Н. М. МИКОВА<sup>1</sup>, Н. В. ЧЕСНОКОВ<sup>1,2</sup>, В. А. ДРОЗДОВ<sup>3</sup>, Б. Н. КУЗНЕЦОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Красноярск, РоссияE-mail: [cnv@icct.ru](mailto:cnv@icct.ru)<sup>2</sup>Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН, Академгородок, Красноярск, Россия<sup>3</sup>Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения РАН, Омск, Россия

(Поступила 10.11.15; после доработки 24.02.16)

### Аннотация

Предложен способ получения микропористых углеродных материалов из исходной и предварительно модифицированной в условиях пиролиза бересты коры березы методом щелочного активирования гидроксидом калия. Показано, что наибольшее влияние на формирование пористой структуры получаемых образцов оказывает предварительная термообработка бересты березы в интервале 280–400 °С, способствующая в ходе последующей активации щелочью образованию углеродных материалов с развитой удельной поверхностью  $S_{\text{БЭТ}} = 1300\text{--}2100 \text{ м}^2/\text{г}$  и объемом микропор до  $0.87 \text{ см}^3/\text{г}$ .

**Ключевые слова:** береста коры березы, щелочная активация, термообработка, углеродный материал, удельная поверхность, микропористость

### ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование способов получения дешевых углеродных адсорбентов из отходов сырья предприятий химико-лесного комплекса путем повышения эффективности комплексной переработки всей биомассы дерева имеет актуальное значение [1–5]. Развитие производства углеродных материалов продиктовано отчетливой тенденцией в расширении сферы применения и нацелено на их удешевление, например, за счет увеличения степени использования коры березы.

По своей значимости кора березы – второй после древесины компонент биомассы дерева. Это побочный продукт, который образуется в больших количествах в процессах лесо- и деревопереработки, и в отсутствие условий для

утилизации становится крупнотоннажным отходом, накапливаясь в отвалах и загрязняя воздух и почву продуктами разложения.

Березовая кора имеет ограниченное применение, преимущественно для ветеринарных и фармакологических целей (дегтярные продукты), сельскохозяйственного назначения (структурирование почвы, кормовые добавки) и декоративного творчества. Традиционно березовая кора рассматривается как сырье с низким коэффициентом использования, основные способы утилизации которого – прямое сжигание и термическая переработка в дешевые сорбционные материалы и деготь.

В то же время кора березы представляет собой ценный вторичный биоресурс для получения востребованных продуктов на основе главных компонентов коры – луба и бере-

сты [6, 7]. Береста березы (ББ) служит основным источником для выделения ценных органических веществ фармацевтического и медицинского назначения на основе экстрагируемых веществ, главным образом суберина и бетулина, суммарное содержание которых в бересте достигает 50–60 мас. % [8, 9]. Однако твердый остаток, остающийся после экстракции, как правило, не используется.

Важнейшее направление обоснованного подхода к вопросу комплексной утилизации отходов коры и бересты березы может быть реализовано путем оптимальной организации безотходной химической переработки с большими возможностями получения расширенного спектра различных продуктов с новыми свойствами. Береста березы как биополимер углеродсодержащей природы непосредственно может рассматриваться в качестве привлекательного многокомпонентного материала для расширения ассортимента получаемых химической переработкой практически важных продуктов различного функционального применения, в том числе сорбционных и углеродных материалов [10, 11].

Интерес к использованию бересты березы для получения углеродных материалов (УМ) обусловлен ее слоистой полимероподобной структурой, высоким содержанием углерода и химическими свойствами, а именно, способностью к образованию дегтя – смеси углеводородов преимущественно ароматического ряда при термообработке. Получение и применение УМ из бересты перспективно при создании ресурсосберегающих технологических процессов.

Известно, что природные углеродсодержащие предшественники – подходящее сырье для получения высокопористых углеродных материалов в присутствии химических соединений [12, 13]. Направленное формирование пористой структуры УМ, улучшение текстурных и адсорбционных свойств могут обеспечить методы термохимической активации, в том числе использование соединений щелочных металлов в качестве активирующих реагентов [5, 14, 15].

Так, активация гидроксидом калия разнообразных углеродсодержащих предшественников – эффективный метод получения УМ с оптимизируемым размером микропор и улучшенными адсорбционными свойствами по

отношению к низкомолекулярным веществам разной природы. КОН-активированные продукты имеют широкие сферы применения в качестве адсорбентов, эффективных для применения в области очистки и разделения газов, катализаторов и их носителей [16–18].

Переработка бересты березовой коры может быть направлена на получение ряда новых УМ, отличающихся развитой пористой текстурой с большой площадью активной поверхности (1000–2000 м<sup>2</sup>/г), высокой сорбционной способностью и перспективных по доступности и стоимости.

Термохимическая конверсия бересты до пористого УМ ранее не исследовалась. Береста березы выбрана в качестве исходного материала ввиду доступности и потенциальной пригодности как углеродистого предшественника. В настоящей статье осуществлена попытка синтезировать микропористые УМ с высокой удельной поверхностью из ББ путем предварительной пиролитической (термической) конверсии исходного материала и дополнительной химической активации частично карбонизованного продукта за счет нагревания от комнатной температуры до 800 °С в присутствии КОН.

В настоящей работе изучен процесс формирования пористой структуры и свойства пористых УМ, получаемых из ББ в условиях термохимической активации КОН.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали воздушно-сухую бересту коры березы, измельченную до частиц размером 1.0 × (8–10) мм; остаточная влажность примерно 3 %, зольность 2.1 %; элементный состав, мас. %: С 67.1, Н 9.6, N 0.6.

Предварительную термообработку образца ББ проводили в закрытом крышкой фарфоровом тигле, помещенном в муфельную печь. Нагрев осуществляли со скоростью 10 °С/мин до конечной температуры 280–400 °С, с выдержкой при конечной температуре в течение 60 мин.

Стадию термохимической активации КОН, смешанным с исходными или пиролизированными образцами бересты в массовом отношении

1 : 3, осуществляли в атмосфере аргона при скорости подъема температуры 10 °С/мин до конечной температуры нагрева 800 °С, с изотермической выдержкой при ней 1 ч. Выделение продукта проводили в соответствии с процедурой, описанной в [5]. Углеродный материал высушивали в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С до постоянной массы.

Сорбционную способность полученных углеродных адсорбентов к поглощению паров бензола и воды оценивали в стационарных условиях равновесного заполнения пор при комнатной температуре.

Измерения удельной поверхности углеродных материалов проводили на установке ASAP-2020 (Micromeritics) по адсорбции N<sub>2</sub> при –196 °С после предварительной подготовки образцов путем их выдерживания в вакууме в течение 24 ч при 300 °С и остаточном давлении 0.001 мм рт. ст. до прекращения газовыделения. Стандартную обработку изотерм адсорбции азота с расчетом суммарной поверхности методом БЭТ, общего объема пор и объема микропор (с размером менее 2 нм) проводили в диапазоне относительных давлений паров  $P/P_0 = 0.001–0.995$ .

Морфологические исследования текстуры полученных образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе HitachiTM-3000.

Измерения адсорбции диоксида углерода проводили на объемной вакуумной статической автоматизированной установке Sorptomatic-1900, CarloErba при 0 °С. Предварительную подготовку углеродных образцов проводили в вакууме при 350 °С в течение 24 ч. Изотермы адсорбции CO<sub>2</sub> сняты в области относительных давлений адсорбтива ( $4 \cdot 10^{-5}$ )–0.030. Пористую текстуру УМ изучали по изотермам адсорбции CO<sub>2</sub> с применением уравнения Дубинина – Радускевича для расчета микропор размером до 0.7–0.9 нм, при относительном давлении адсорбтива <0.015 мм рт. ст.

Регистрацию ИК-спектров полученных из бересты УМ осуществляли на спектрометре ИК-Фурье Vector-22 (Bruker) в области длин волн 400–4000 см<sup>-1</sup>. Обработку спектральной информации проводили по программе OPUS/YR (версия 2.2). Твердые образцы для съемки готовились в виде таблеток в матрице KBr массой 1 мг.

Термогравиметрическое изучение образцов исходной и термически модифицированной бересты выполнено с использованием анализатора STA 449<sup>F1</sup> (Netzsch). Навеску образца нагревали в атмосфере аргона в алюминиевом тигле от 30 до 800 °С при скорости нагрева 10 °С/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты исследования, в условиях карбонизации при температуре 800 °С можно получить УМ с развитой пористой структурой. Значения удельной поверхности, пористого объема и сорбционной активности по бензолу и воде углеродных образцов, полученных из ББ при различных соотношениях КОН, представлены в табл. 1.

Как видно, при увеличении содержания твердого гидроксида в исходной смеси с ББ заметно (с 887 до 1310 м<sup>2</sup>/г) возрастает удельная поверхность  $S_{БЭТ}$  полученных в условиях пиролиза углеродных продуктов. По-видимому, усиление активирующего воздействия КОН при повышении его массового содержания в смеси КОН/ББ от 1 до 3, способствует разрыхлению плотной структуры бересты, более полному вовлечению компонентов в активационный процесс и, в конечном итоге, улучшению пористости и адсорбционной способности.

Повышение концентрации щелочи, способствующей увеличению удельной поверхности и пористого объема, а следовательно, улучшению адсорбционных свойств, согласуется с ранее полученными нами результатами по развитию пористости в углеродных продуктах, полученными методом химической активации природных органических предшественников [4, 5, 11].

Морфология поверхности углеродных образцов, полученных активацией бересты гид-

ТАБЛИЦА 1

Влияние количества КОН на свойства углеродных материалов, получаемых при 800 °С из исходной бересты березы

| Исходные смеси | $S_{БЭТ}$ ,<br>м <sup>2</sup> /г | $V_{пор}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г | Сорбция, г/г |                  |
|----------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------|------------------|
|                |                                  |                                   | Бензол       | H <sub>2</sub> O |
| ББ/КОН, 1 : 1  | 887                              | 0.52                              | 0.54         | 0.31             |
| ББ/КОН, 1 : 3  | 1310                             | 0.54                              | 0.71         | 0.63             |

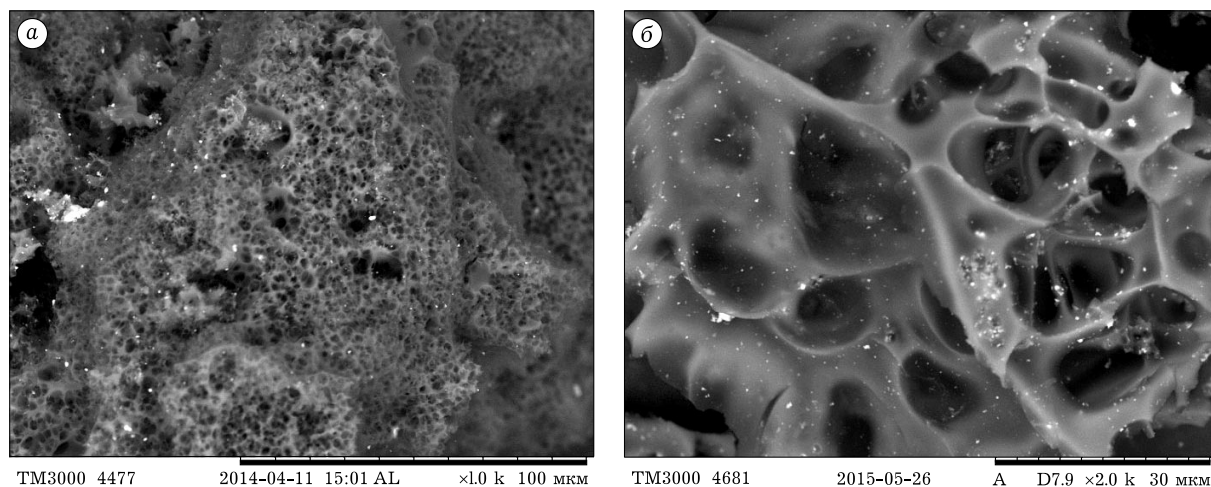


Рис. 1. Микрофотографии углеродных образцов из исходной бересты березы (ББ), активированных КОН в различном соотношении: а – 1 : 1 (ув. 1000, б – 1 : 3 (ув. 2000).

роксидом калия в соотношении 1 : 1 и 1 : 3, изучена с помощью СЭМ. Приведенные на рис. 1 микрофотографии образцов, полученных при различных соотношениях КОН, демонстрируют вспененную ажурно-пористую структуру. Пористая сеть материала представлена упорядоченными и относительно однородными по форме порами с размером примерно 1 мкм. Регистрируемое методом СЭМ на поверхности образца наличие пор большего размера (до 5–10 мкм) свидетельствует о развитии более широкого диапазона пор по размерам с увеличением количества КОН.

Проведенные исследования по изучению процесса формирования пористости углеродных образцов выявили связь между реакционной способностью исходного предшественника, его составом и склонностью к развитию пористости при 800 °С под действием КОН. Обнаружено, что КОН в массовом от-

ношении 3 : 1 оказывает более существенное влияние на развитие пористой структуры в случае, если ББ предварительно термообработываются при температурах 280–400 °С. По-видимому, предобработка в определенном температурном интервале промотирует химическую трансформацию вещества бересты в углеродистый предшественник, состав и структура которого играют направляющую роль в формировании той или иной степени пористости углеродного материала, получаемого в результате последующей активации КОН.

Из данных табл. 2 следует, что на величину удельной поверхности получаемых продуктов сильнее всего влияет термообработка ББ при 280 °С. При этой температуре происходит частичный пиролиз бересты с образованием берестового дегтя, образец приобретает высокую реакционную способность к последующему щелочному воздействию. Появление большого количества реакционноспособных связей и групп у входящих в состав дегтя веществ (фенолы, бетулин, насыщенные и ненасыщенные, в том числе ароматические, кислоты, спирты и др.), по-видимому, и обуславливает их уникальный спектр действия по отношению к КОН. Комплекс реакций газификации и интеркалирования в процессе последующей активации КОН способствует развитию пористой структуры [19, 20].

Снижение  $S_{\text{БЭТ}}$  и  $N_2$  адсорбционной способности с повышением температуры предоб-

ТАБЛИЦА 2

Влияние температуры предобработки бересты на свойства активированных КОН (800 °С) углеродных образцов

| Образцы           | $S_{\text{уд}}^*$ (БЭТ),<br>м <sup>2</sup> /г | Сорбция, г/г |                  |
|-------------------|---|--------------|------------------|
|                   |   | Бензол       | H <sub>2</sub> O |
| ББ-280/КОН, 1 : 3 | 2107  | 0.94         | 0.89             |
| ББ-350/КОН, 1 : 3 | 1767  | 0.75         | 0.73             |
| ББ-400/КОН, 1 : 3 | 1136  | 0.43         | 0.33             |

\* Интервал применимости уравнения БЭТ:  $P/P_0 = 0.05-0.2$ .

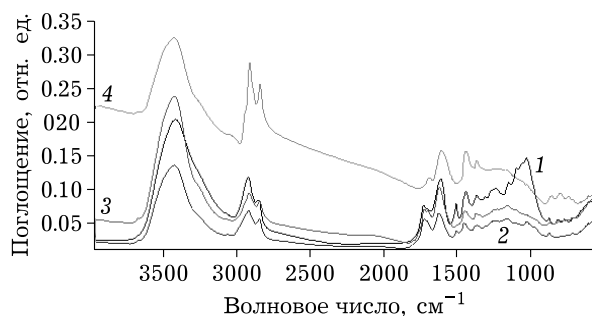


Рис. 2. ИК-спектры образцов бересты березы: 1 – исходная, 2–4 – обработанная при 280 (2), 350 (3) и 400 °С (4).

работки бересты с 280 до 400 °С согласуется с образованием углеродных полиароматических структур, которые в меньшей степени влияют на развитие общей пористости в ходе последующей щелочной активации [4, 19].

Для сравнения, образцы из неактивированной КОН бересты, полученные термообработкой при 280–400 °С, являются непористыми, величина их удельной поверхности варьирует в пределах  $S_{\text{БЭТ}} = 4\text{--}12 \text{ м}^2/\text{г}$ . Хотя столь низкие значения нельзя измерить точно по адсорбции  $\text{N}_2$ , но они определенно отражают влияние КОН на развитие пористой структуры при активации.

Изучение методом ИК-спектроскопии исходной бересты и продуктов ее термического разложения в интервале температур 280–400 °С выявило схожесть и некоторые различия в их функциональном составе. Сложная картина спектра исходной ББ представлена (рис. 2, кривая 1) набором полос поглощения (п. п.) с высокой концентрацией ОН-групп, главным образом, спиртов и фенолов (с максимумом при  $3426 \text{ см}^{-1}$ ), участвующих в сильных межмолекулярных взаимодействиях, алифатических фрагментов ( $\nu_{\text{C-H}}$  при  $2926$  и  $2854 \text{ см}^{-1}$ ) и наличием интенсивного поглощения в области от  $1317$  до  $1035 \text{ см}^{-1}$  с участием валентных колебаний связей С–С, С–О и С–О–С спиртовых и эфирных групп, характеризующих многокомпонентный состав природного биополимера с разнообразными функциональными группами, принадлежащими углеводородам различных классов в составе тритерпеноидов, дубильных веществ, алкалоидов, эфирных масел и др. [8, 21, 22].

ИК-спектр продукта термообработки бересты при 280 °С (ББ-280) вследствие дегидратации и частичного отщепления функциональных групп характеризуется снижением интенсивности деформационных колебаний связей С–О и С–Н алифатических и спиртовых ОН-групп, а также эфирных связей, на что указывает уменьшение интенсивности поглощения в области  $1245\text{--}1035 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2, кривая 2). По сравнению со спектром исходной бересты отмечается относительное возрастание интенсивности п. п. в областях спектра при  $1735 \text{ см}^{-1}$ , обусловленное валентными колебаниями карбонильных/карбоксильных С=О-групп, и полосы при  $1630 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям ненасыщенных связей С=C в олефиновых фрагментах [22].

При повышении температуры обработки ББ до 350 °С спектр образца в целом изменяется незначительно: наблюдается последовательное перераспределение и снижение интенсивности простых С–О эфирных и спиртовых ОН-функциональных групп в области  $1167\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2, кривая 3) при повышении преимущественного содержания фенольных соединений ( $3430, 1380, 1225 \text{ см}^{-1}$ ). Усиление интенсивности поглощения в области валентных колебаний связи С–С кольца при  $1620$  и  $1450 \text{ см}^{-1}$ , а также наличие характерного триплета п. п. в интервале  $870\text{--}750 \text{ см}^{-1}$ , обусловленного неплоскими деформационными колебаниями связи С–Н бензольного кольца с различным типом и характером замещения, указывает на возросшее количество ароматических соединений в образце ББ-350.

Дальнейшее увеличение температуры обработки бересты до 400 °С (см. рис. 2, кривая 4) приводит к сдвигу поглощения карбонильных групп С=О для образца ББ-400 в сторону меньших частот с максимумом при  $1695 \text{ см}^{-1}$  против  $1735 \text{ см}^{-1}$  у образца ББ-280. По-видимому, это вызвано сопряжением карбонильной группы с кратными связями С=C кольца ( $1616 \text{ см}^{-1}$ ) и указывает на присутствие в образце ББ-400 полисопряженных конденсированных алкилароматических структур [21, 22]. Усиление поглощения в области связей С–Н при  $2920$  и  $2850 \text{ см}^{-1}$ , а также  $1450$  и  $1374 \text{ см}^{-1}$  с повышением температуры может указывать на вклад  $\text{CH}_3$ -группировок,

принадлежащих, например, метиловым эфирам фенолов в составе образующейся смолы.

Учитывая сложную структуру смеси соединений, образующихся в результате термообработки бересты, и данные их ИК-спектров, можно сделать вывод о том, что продукты частичного пиролиза бересты содержат много компонентов с ненасыщенными связями, полярных группировок различной природы и кратных связей и поэтому легче, по сравнению с исходной берестой, вступают в химическое взаимодействие с КОН, изменяя свой состав и структуру.

Процесс термической деструкции исходной ББ и образцов ББ, пиролизованных при 280–400 °С, изучен методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа [23]. Результаты термогравиметрического исследования позволяют выделить на профиле кривых ТГ/ДТГ (рис. 3) два основных этапа потери массы вещества в процессе терморазложения исходной бересты.

Плавная потеря массы исходной ББ отмечается на кривой ТГ вплоть до температуры 213.6 °С и характеризует в основном процесс удаления влаги и слабо адсорбированных молекул, в том числе таких как  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  и др., образующихся в результате окислительно-гидролитической деструкции связей в бересте [24, 25]. Регистрируемой в этом интервале по-

тере массы 3.12 % на профиле ДСК соответствует интенсивный широкий эндотермический пик (–0.363 мВт/мг) с максимумом при 93.1 °С.

Процесс медленного преобразования бересты в интервале 220–274 °С протекает с невысокой скоростью (1.37 %/мин) и, вероятно, преимущественно связан с плавлением и разложением бетулина [26]. В этом диапазоне регистрируется потеря массы вещества, равная 10.5 %.

В интервале температур 320–380 °С наблюдается интенсивная убыль массы образца ББ, с пиком при 358.5 °С, о чем свидетельствует профиль кривой ДТГ; потеря массы органических фрагментов вещества со скоростью 3.7 %/мин в этом температурном интервале составила 22 %. На данном этапе происходит в основном деполимеризация макромолекул компонентов ББ. Сложная система компонентов с большой молекулярной массой (размером) макромолекул в ходе первичных реакций расщепления частично превращается в смесь более простых продуктов, в том числе смолистых и дегтярных.

Интервал температур 400–460 °С характеризуется выраженным максимумом термораспада при 418.5 °С и скоростью разложения 2.13 %/мин. Помимо первичных реакций расщепления здесь протекает целый ряд вторичных процессов, в том числе полимеризации, циклизации и кон-

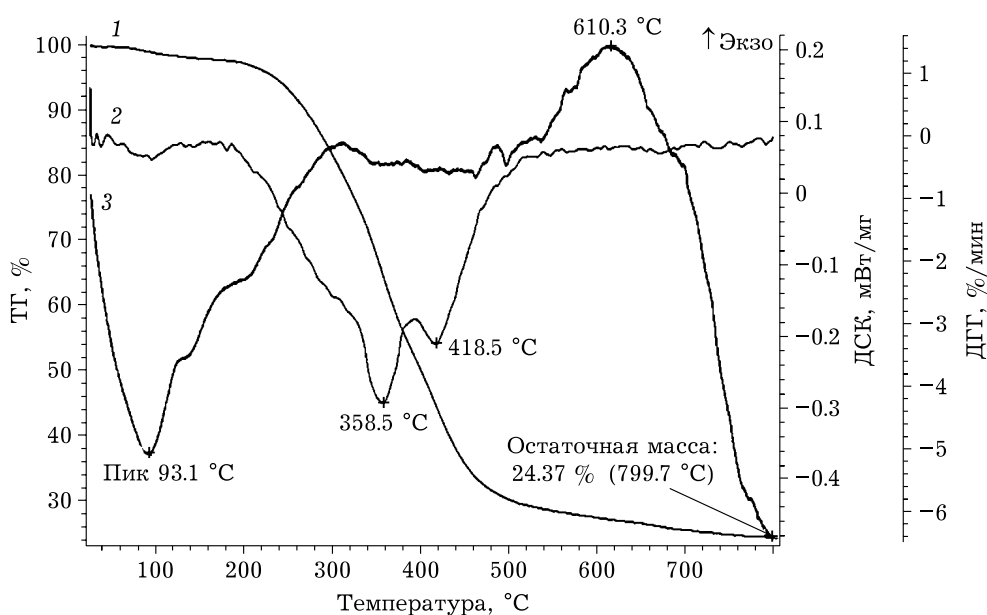


Рис. 3. Дериватограмма образца исходной бересты березы: ТГ (1), ДТГ (2), ДСК (3).

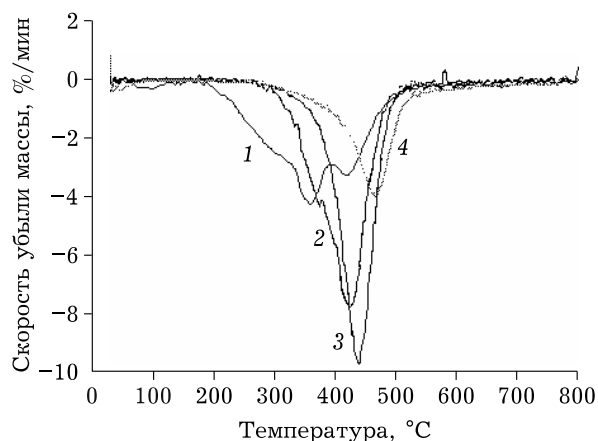


Рис. 4. ДТГ-анализ скорости изменения массы вещества бересты березы в зависимости от температуры обработки: 1 – исходная, 2–4 – обработанная при 280 (2), 350 (3) и 400 °С (4).

денсации исходных молекул, образующихся из них фрагментов и продуктов превращения [27]. При этом убыль массы составила 16 %.

Из сравнения данных ДТГ-анализа изменения массы вещества образцами исходной и термообработанной ББ (рис. 4) следует, что в этом же диапазоне температур происходит также максимальная убыль массы образцов ББ-280, ББ-350 и ББ-400 (37.17, 42.45 и 15.5 % соответственно) с соответствующими скоростями 6.24, 7.08 и 7.2 %/мин. Суммарная потеря массы вещества к 460 °С для ББ-280 достигает 70.4 %, а для ББ-350 – 61.85 %. Образец ББ-400 сохраняет 75 % своей массы.

Анализ результатов изменения массы в предварительно пиролизированных образцах свидетельствует о практически одностадийном процессе их дальнейшего терморазложения. При этом с повышением температуры предобработки происходит последовательный сдвиг основного температурного максимума разложения в сторону повышения от 418.5 °С для исходной бересты до 423 и 437.6 °С для ББ-280 и ББ-350 соответственно. Для ББ-400 максимум наблюдается при 460 °С.

Происходящие на этом этапе процессы терморазложения, связанные, по-видимому, с газообразованием, сопровождаются выраженными эндотермическими эффектами:  $-0.078$  мВт/мг – для ББ-280 с пиком при 420.7 °С,  $-0.226$  мВт/мг – для ББ-350 (при 431.1 °С) и  $-0.145$  мВт/мг с пиком при 460 °С – для ББ-400.

Процесс терморазложения на заключительной стадии, вплоть до 800 °С, характеризуется плавным изменением профиля кривой ДТГ для всех образцов и соотносится с превращением продуктов термораспада в более стабильные высокомолекулярные полиароматические фракции типа мазута или битума и их преобразованием в твердое углеродистое вещество [28]. Завершается процесс образованием угольных остатков: 24.37 мас. % – из исходной бересты, из ББ-280 – 21 мас. %, из ББ-350 – 24.38 мас. %. Близкие значения остаточных масс позволяют предположить одинаковое направление терморазложения исходной бересты и ее частично пиролизированных производных до твердого остатка.

В случае образца ББ-400 угольный остаток массой 56 % обусловлен протеканием более глубоких преобразований связей С–С уже на стадии предварительной термообработки бересты, способствующей превращению фрагментов деструкции в твердые и более термостабильные продукты [28].

Интерпретация термического поведения ББ предложена на основании химического состава бересты и результатов ИК-спектроскопического изучения поверхностных функциональных групп на различных стадиях терморазложения ББ. Поясняя процессы, происходящие при термической обработке ББ в интервале температур 270–400 °С, авторы учитывали обоснованные сведения, полученные ранее другими исследователями при изучении механизмов термической деструкции целлюлозы как модельного вещества [27], так и трансформации смеси основных компонентов лигноцеллюлозных материалов – гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина [25].

Процесс термического превращения ББ как объекта природного происхождения, имеющего ряд особенностей состава и структуры, к сожалению, невозможно однозначно описать в виде схемы химических превращений из-за многообразия реакций, происходящих в ходе термодеструкции.

На основании данных термоанализа можно заключить, что в интервале 270–360 °С происходит формирование основных фрагментов деструкции в составе частично пиролизованной ББ, которые сохраняющих реакционную способность максимально влияют на

развитие пористой структуры в ходе дальнейшей щелочной активации. Образец ББ-400 оказывается уже в значительной степени “превращенным” в пиролизованый материал, термоустойчивая угольная матрица которого менее подвержена щелочному активированию. Возможно, снижение активирующего действия КОН можно объяснить образованием на поверхности образца продуктов уплотнения – тяжелых фракций высокомолекулярных органических соединений (типа мазута), препятствующих диффузии КОН в объем.

Щелочная активация продуктов термопревращения бересты при 800 °С заключается в формировании в активированных углеродных образцах развитой пористой структуры (табл. 2 и 3). Согласно их форме и профилю, углеродным образцам отвечают изотермы преимущественно I типа, принадлежащие микропористым материалам [29]. О характере адсорбции в микропористых системах, описываемых изотермами I типа, можно судить из сравнения изотерм адсорбции газов N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, а также количественной оценки, основанной на теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) на углеродных адсорбентах. Для расчета суммарного объема пор, объема микропор V<sub>микро</sub> с размером пор около 2 нм, поверхности микропор и характеристической энергии адсорбции использованы t-метод, основанный на получении изотермы адсорбции азота к толщине адсорбционного слоя непористого эталонного образца, а также метод Дубинина – Радускевича (ДР) [30], с коэффициентами корреляции не менее 0.99 [31, 32].

В табл. 3 приведены полученные по адсорбции азота (–196 °С) данные текстуры уг-

леродных образцов из активированной КОН бересты коры березы, рассчитанные разными методами, включая и метод ТОЗМ.

Видно, что в интервале равновесных относительных давлений паров азота  $P/P_0 = 0.01-0.10$  в соответствии с рекомендованным для применения интервалом для расчета  $S_{БЭТ}$  по изотерме адсорбции для микропористых веществ [33], когда завершается образование адсорбированного монослоя азота в микропорах, значение  $S_{БЭТ}$  близко к величине  $S_{уд}$ , рассчитанной из сравнительных графиков.

Полученные адсорбционные данные свидетельствуют о значительной микропористости УМ, хотя совокупность пор представлена и микро-, и мезопорами. Как следует из полученных результатов, образец ББ-280/КОН характеризуется максимальной удельной поверхностью (2029 м<sup>2</sup>/г) и суммарным адсорбционным объемом пор (1.11 см<sup>3</sup>/г). Он имеет наиболее широкое распределение пор по размерам и значительный средний размер пор, рассчитанный по уравнению  $D_{пор} = 4V_{адс} / S_{БЭТ}$  (2.11 нм). На рис. 5 представлены кривые распределения пор по размерам (КРПР), рассчитанные по методу ВЖ [34], для активированных КОН образцов ББ, предварительно подвергнутых пиролизу при 280, 350 и 400 °С.

Количественная оценка, основанная на сравнении результатов изучения адсорбции N<sub>2</sub> t-методом и ТОЗМ, показала, что образец ББ-400/КОН в действительности микропористый, с пренебрежительно малой поверхностью пор более крупных размеров. Согласно результатам расчетов по упомянутым методам, мезопор в образце практически нет.

ТАБЛИЦА 3

Основные характеристики пористой структуры углеродных материалов, полученных активированием КОН образцов предварительно пиролизованной при 280–400 °С бересты березы (по адсорбции N<sub>2</sub> при –196.2 °С)

| Образцы           | S <sub>уд</sub> (БЭТ), м <sup>2</sup> /г | V <sub>адс</sub> , **см <sup>3</sup> /г, | S <sub>БЭТ</sub> | V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г, |           | V <sub>мезо</sub> , см <sup>3</sup> /г | D <sub>ср/пор</sub> , нм |
|-------------------|--|--|------------------|--|-----------|--|--------------------------|
|                   |  |  |                  | t-метод                                  | ТОЗМ (ДР) |  |                          |
| ББ-280/КОН, 1 : 3 | 2029                                     | 1.112                                    | 297              | 0.87                                     | 0.835     | 0.260                                  | 2.11                     |
| ББ-350/КОН, 1 : 3 | 1808                                     | 0.935                                    | 353              | 0.74                                     | 0.745     | 0.193                                  | 2.10                     |
| ББ-400/КОН, 1 : 3 | 1128                                     | 0.513                                    | 216              | 0.44                                     | 0.458     | 0.065                                  | 1.82                     |

\* Интервал применимости уравнения БЭТ выбран в области  $P/P_0 = 0.01-0.1$ .

\*\* V<sub>адс</sub> – суммарный адсорбционный объем пор, соответствующий количеству адсорбированного N<sub>2</sub> при относительном давлении  $P/P_0 = 0.995$ .



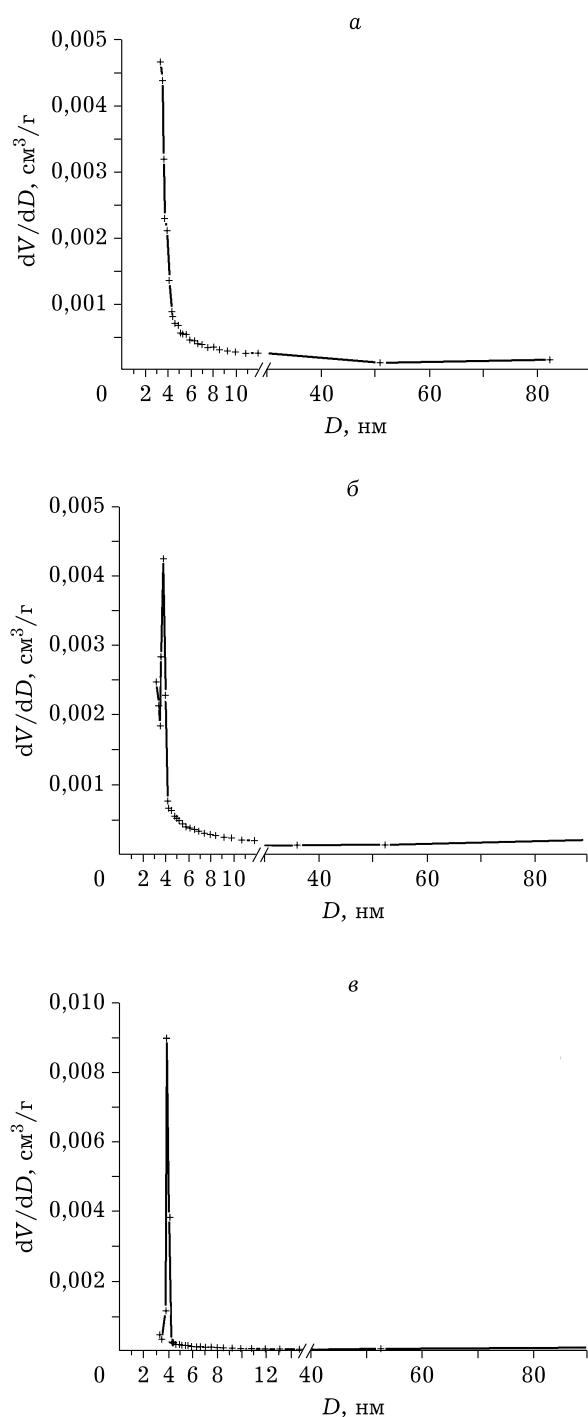


Рис. 5. Кривые распределения пор по размерам (КРПР), рассчитанные по методу ВЈН [34], для активированных КОН образцов бересты березы, предварительно подвергнутых пиролизу при 280 (а), 350 (б) и 400 °С (в).

Дополнительно для исследования характера самых “тонких” микропор с размерами не более 0.7–0.9 нм, которые практически недоступны для адсорбции азота при –196 °С по диффузионным ограничениям, выполне-

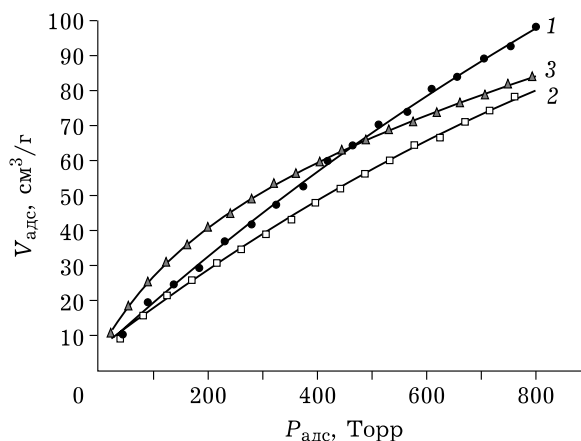


Рис. 6. Изотермы адсорбции CO<sub>2</sub> (273 К) на активированных КОН образцах бересты березы, предварительно подвергнутых пиролизу при 280 (1), 350 (2) и 400 °С (3).

на адсорбция CO<sub>2</sub> при 0 °С (рис. 6) [35]. Применение ТОЗМ для описания адсорбционных равновесий позволяет по изотерме адсорбции CO<sub>2</sub> определить стандартные характеристики углеродного адсорбента: удельный объем микропор  $W_{\text{микро}}$ , эффективную ширину пор  $H$  и характеристическую энергию адсорбции  $E_0$  [36]. В табл. 4 приведены результаты дополнительного изучения микропористой структуры углеродных образцов из активированной КОН бересты, оцененные из анализа изотерм адсорбции CO<sub>2</sub>, с применением уравнения Дубинина – Радужкевича к методу ТОЗМ. Видно, что для образца ББ-280/КОН характерен максимальный объем микропор, имеющих относительно широкое распределение по размерам. Напротив, общую микропористую структуру образца ББ-400/КОН в основном составляют ультрамикропоры с узким диапазоном распределения по размерам (примерно 0.75 нм). Характер адсорб-

ТАБЛИЦА 4

Характеристики микропористой структуры углеродных образцов по данным адсорбции диоксида углерода (0 °С) по методу ТОЗМ (ДР)

| Образцы           | $W_{\text{микро}}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г | $S_{\text{микро}}$ ,<br>м <sup>2</sup> /г | $E_0$ ,<br>кДж/моль | $H$ ,<br>нм |
|-------------------|--|---|---------------------|-------------|
| ББ-280/КОН, 1 : 3 | 0.563                                      | 1472                                      | 21.33               | 0.94        |
| ББ-350/КОН, 1 : 3 | 0.441                                      | 1155                                      | 21.85               | 0.92        |
| ББ-400/КОН, 1 : 3 | 0.322                                      | 843                                       | 26.71               | 0.75        |

ции  $N_2$  свидетельствует о большей неоднородности формы и размеров пор в образце ББ-280, нежели ББ-400.

Высокая энергия адсорбции  $CO_2$  в микропорах образца ББ-400/КОН по сравнению с образцом ББ-280/КОН (26.7 против 21.3 кДж/моль соответственно) может свидетельствовать об усилении энергии взаимодействия адсорбата со стенками пор. Наряду с уменьшением среднего размера ширины пор  $H$  от 0.94 до 0.75 нм, это указывает на различия в адсорбции  $CO_2$  на образце ББ-400/КОН и на образцах ББ-280/КОН и ББ-350/КОН, имеющих более крупные поры с большей неоднородностью формы и размеров.

По-видимому, низкие показатели сорбции паров бензола и воды на образце ББ-400/КОН (см. табл. 2) характеризуют особенность данного адсорбента, имеющего поры молекулярных размеров. Возможно, в условиях квазиравновесного заполнения для него не достигается требуемая глубина (степень) взаимодействия “микропористый адсорбент – адсорбат” вследствие диффузных ограничений [36].

Особенности микропористой системы УМ демонстрируют изотермы равновесной адсорбции  $CO_2$  (см. рис. 6) на образцах активированной КОН в соотношении 3 : 1 ББ (800 °С, 1 ч), подвергнутой предварительной термообработке при различных температурах. Анализ изотерм адсорбции  $CO_2$  в области давлений ниже атмосферного при комнатных температурах

(0–25 °С) выявил вклад ультрамикропор (“тонких” микропор) с размерами до 1.0 нм в общую микропористость образцов.

Следует отметить, что приведенные на рис. 6 изотермы образцов ББ-280/КОН и ББ-350/КОН не достигают насыщения и имеют практически линейный вид. Следовательно, адсорбция в этих интервалах равновесных давлений, по-видимому, протекает в области Генри. Форма изотермы образца ББ-400/КОН отличается по изменению кривизны в сторону меньшей адсорбции, что свидетельствует о более полном заполнении ультрамикропор адсорбтивом.

Как следует из данных табл. 4 и характера изотерм адсорбции  $CO_2$  (рис. 6), наличие микропор, оцененное из анализа изотерм адсорбции  $CO_2$  с применением уравнения Дубинина – Радускевича, свидетельствует о максимальной микропористой поверхности у образца ББ-280/КОН. Хотя поверхность микропор  $S_{\text{микро}} = 1472 \text{ м}^2/\text{г}$ , т. е. примерно 72 % от всей  $S_{\text{БЭТ}}$ , для этого образца характерны более широкие микропоры и достаточное количество мезопор (почти 23 %).

Образец ББ-400/КОН, имеющий в целом ниже показатели по микропористой структуре, напротив, почти полностью ультрамикропористый, доля микропор со средним минимальным размером 0.75–0.94 нм достигает 74 % от общего количества микропор (89 %). Углеродный материал с такими параметрами

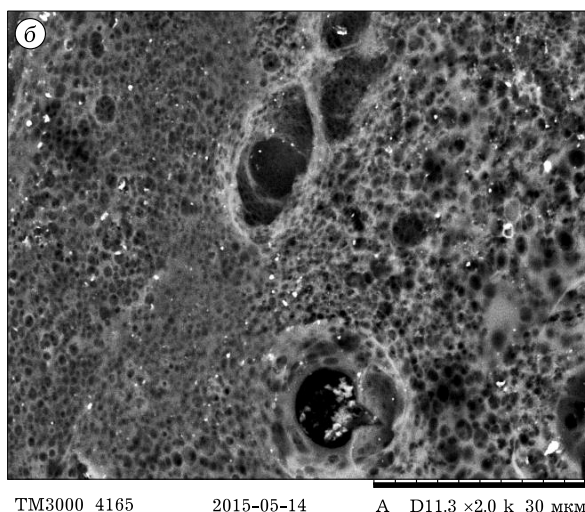
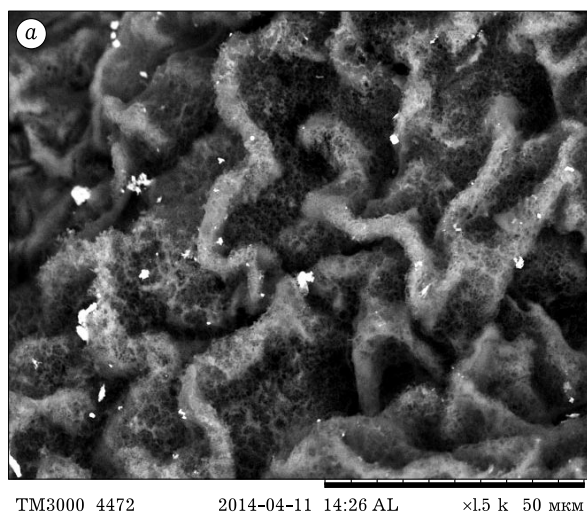


Рис. 7. Микрофотографии образцов активированной КОН бересты березы, предварительно термообработанной при 280 (а) и 400 °С (б).

пористости может найти потенциальное применение, например, при сепарации молекул газов с разными размерами.

На СЭМ-изображении микроструктуры активированных КОН образцов ББ, предварительно термообработанных при 280 и 400 °С (рис. 7) отчетливо видна “распушенная” пористая структура с преимущественно сферическими пораами у образца ББ-280 (см. рис. 7, а).

Поверхность образца ББ-400, напротив, гладкая, твердая и относительно однородная (см. рис. 7, б). Однако появление в приповерхностном слое исследуемых образцов пор со средним размером 0.4–0.6 мкм и пор даже большего размера может быть обусловлено разъедающим эффектом (травлением) образца в ходе химической активации КОН [37, 38]. Наружная коррозия поверхности образцов в процессе их получения способствует тому, что с наружной части образца формируются транспортные макропоры. Возникающая неоднородность пор в приповерхностных слоях фиксируется в качественной картине пористости (см. рис. 6).

Таким образом, УМ, полученные методом термохимической активации КОН предварительно обработанных при 280–400 °С образцов ББ, по удельной поверхности и сорбционной активности существенно (в 1.5–2 раза) превосходят УМ из термически не модифицированной бересты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность термохимической переработки биомассы бересты коры березы с получением микропористых углеродных материалов, найдены условия модифицирования углеродистого предшественника и способа введения щелочного активатора с целью совершенствования процесса формирования пористой структуры.

На основании данных, полученных методами ИК-спектроскопии и термического анализа, выяснено, что в интервале 270–360 °С формируются основные фрагменты деструкции в составе частично пиролизованной бересты березы, оказывающие наибольшее влияние на развитие пористой структуры углеродного материала в ходе дальнейшей щелочной активации.

Исследования методами адсорбции стандартных газов N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> и СЭМ демонстрируют возможность совершенствования микропористой текстуры в активированных КОН углеродных образцах путем подбора условий предварительной термообработки бересты березы.

Установлено, что варьирование температуры предварительной термообработки бересты березы, изменение в условиях пиролиза состава и реакционной способности углеродистого предшественника, при последующей активации КОН, позволяет получать углеродные материалы с высокоразвитой удельной поверхностью (примерно 1350–2100 м<sup>2</sup>/г) и высокой степенью микропористости (70–89 %).

Определены оптимальные условия, позволяющие в зависимости от требуемых назначений направленно получать из исходной или предварительно модифицированной бересты углеродные материалы с преимущественно развитой мезо- или микропористостью.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования бересты березы в качестве многокомпонентного биоресурса для расширения ассортимента востребованных продуктов различного функционального назначения, в том числе сорбентов и углеродных материалов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект RFMEF-160714X0031).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кузнецов Б. Н., Чесноков Н. В., Михлин Ю. Л., Цыганова С. И., Микова Н. М., Гарынцева Н. В., Иванченко Н. М. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 5. С. 515–521.
- 2 Kijima M., Hirukawa T., Hanawa F., Hata T. // *Biores. Technol.* 2011. Vol. 102. P. 6279–6285.
- 3 Gonzalez J. F., Roman S., Encinar J. M., Martánez G. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2009. Vol. 85. P. 134–141.
- 4 Микова Н. М., Иванов И. П., Чесноков Н. В., Жижаев А. М. // *ЖПХ.* 2013. Т. 86, № 10. С. 1571–1582.
- 5 Чесноков Н. В., Микова Н. М., Иванов И. П., Кузнецов Б. Н. // *Журн. СФУ. Химия.* 2014. Т. 7, № 1. С. 42–53.
- 6 Кислицын А. Н. // *Химия древесины.* 1994. № 3. С. 3–28.
- 7 Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А., Левданский В. А., Судакова И. Г., Веселова О. Ф. // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 3. С. 391–400.
- 8 Толстикова А. Г., Флехтер О. Б., Шульц Э. Э., Балтина Л. А. // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 1. С. 1–30.
- 9 Khezami L., Chetouani A., Taouk B., Capart R. // *Powder Technol.* 2005. Vol. 157. P. 48–56.

- 10 Веприкова Е. В., Терещенко Е. А., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н. // Журн. СФУ. Химия. 2012. Т. 5, № 2. С. 178–188.
- 11 Чесноков Н. В., Микова Н. М., Иванов И. П. // Химия природ. соед. 2014. № 3. С. 505–506.
- 12 Dizhbite T., Zakis G., Kizima A., Lazareva E., Rossinskaya G., Jurkijane V., Telysheva G., Viesturs U. // *Bioresour. Technol.* 1999. Vol. 67. P. 221–228.
- 13 Angin D. // *Fuel*. 2014. Vol. 115. P. 804–811.
- 14 Labus K., Gryglewicz S., Machnikowski J. // *Fuel*. 2014. Vol. 118. P. 9–15.
- 15 Lillo-Rodenas M. A., Juan-Juan J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. // *Carbon*. 2004. Vol. 42. P. 1371–1375.
- 16 Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. Vol. 196. P. 8–17.
- 17 Linares-Solano A., Lozano-Castello D., Lillo-Rodenas M. A., Cazorla-Amoros D. // *Chemistry and Physics of Carbon* / L. R. Radovic. NY: CRC Press, 2008. Vol. 30. P. 1–62.
- 18 Rui-Qin Sun, Lin-Bing Sun, Yuan Chun, Qin-Hua Xu // *Carbon*. 2008. Vol. 46. P. 1757–1764.
- 19 Lillo-Rodenas M. A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. // *Carbon*. 2003. Vol. 41, No. 2. P. 267–275.
- 20 Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. *Activated Carbon*. London: Elsevier Ltd., 2006. 537 P.
- 21 Pandey K. K. // *J. Appl. Polymer Sci.* 1999. Vol. 71, No. 12. P. 1969–1975.
- 22 Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 590 с.
- 23 Павлова С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю. И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1983. 120 с.
- 24 Wang S., Guo X., Wang K., Luo Z. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2011. Vol. 91. P. 183–189.
- 25 Stefanidis S. D., Kalogiannis K. G., Pliopoulou E. F., Michailof Ch., Pilavachi P. A., Lappas A. A. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. Vol. 105. P. 143–150.
- 26 Полежаева Н. И., Нефедов А. А. // *Химия раст. сырья*. 2008. № 4. С. 137–140.
- 27 Фенелонов В. Б. Пористый углерод. Новосибирск: Изд-во ИК СО РАН, 1995. 612 с.
- 28 Таланин Ф. А. Производство березового дегтя. М.: Лесн. пром-сть, 1981. 72 с.
- 29 Gregg S. J., Sing K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. NY: Acad. Press., 1991. 303 p.
- 30 Lippens B. C., Boer J. H. // *J. Catal.* 1965. Vol. 4, No. 3. P. 319–323.
- 31 Dubinin M. M. // *Carbon*. 1989. Vol. 27, No. 3. P. 457–467.
- 32 Scherdel C., Reichenauer G., Wiener M. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. Vol. 132. P. 572–575.
- 33 Kaneko K., Ishii C. // *Colloids Surf.* 1992. Vol. 67. P. 203–212.
- 34 Barrett E. P., Joiner L. G., Halenda P. H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73. P. 373–380.
- 35 Cazorla-Amoros D., Alcaniz-Monge J., de la Casa-Lillo M. A., Linares-Solano A. // *Langmuir*. 1998. Vol. 14. P. 4589–4596.
- 36 Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах: Сб. монографий / Под ред. А. Ю. Цивадзе. М.: Граница, 2011. 496 с.
- 37 Lozano-Castello D., Suarez-Garsia F., Cazorla-Amoroz D., Linares-Solano A. // *CRC Press - Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York*, 2002, P. 115–162.
- 38 Брандтон Д., Канлан У.-М. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля: учеб. пособие: пер. с англ. М.: Техносфера, 2004. 377 с.