

## ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ ПРИ АКТИВАЦИИ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

© О. Ю. Деркачева<sup>1,\*</sup>, Д. А. Пономарев<sup>2,\*\*</sup>, А. А. Спицын<sup>2</sup>, Чу Конг Нгъи<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Высшая школа технологий и энергетики,  
Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет,  
194021, г. Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5  
E-mail: \*derkachevaou@ Rambler.ru; \*\*dponomarev1@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 октября 2020 г.

После доработки 9 июля 2021 г.

Принята к публикации 9 июля 2021 г.

*Для выявления слабых систематических изменений функционального состава поверхности активированного угля использован метод математической обработки ИК-спектров пропускания, заключающийся в оценке изменения доли поглощения тех или иных групп в процессе активации. Применение указанного метода анализа спектров образцов активированного угля, полученного из стеблей бамбука и древесины березы, показало, что активация сопровождается конденсацией ароматических ядер, которая приводит к образованию полиароматических структур. Для оценки размера ароматических фрагментов было рассчитано отношение интегральной интенсивности полосы валентных колебаний ароматических кластеров при  $1560\text{ см}^{-1}$  к интегральной интенсивности полосы колебаний C—H-связей при  $870\text{ см}^{-1}$ . Показано, что увеличение степени обгара угля-сырца при активации сопровождается увеличением размеров полициклических ароматических структур.*

Ключевые слова: активированный уголь; ИК-спектроскопия; ароматические структуры

DOI: 10.31857/S0044461821070173

Активированные угли находят широкое применение в промышленности и в быту, прежде всего как сорбенты. Последнее время активированный уголь рассматривается также как основная часть энергозапасующих устройств в водородной энергетике и для создания электродов для суперконденсаторов [1].

Получение активированных углей включает два основных этапа, заключающиеся в карбонизации растительного материала, обычно древесины, с образованием угля-сырца и затем его последующей активации. В процессе активации происходит увеличение размера пор в массе угля и удаление из них смолистых веществ, в результате чего удельная поверхность полученного сорбента значительно возрастает. Карбонизация исходного растительного материала и превращение его в углеродный материал сопровождается изменением его химического состава и практически полным исчезновением всех функци-

ональных групп, первоначально присутствующих в основных компонентах древесины — целлюлозе и лигнине. Наглядная схема, иллюстрирующая последовательные химические превращения, происходящие с биомассой при термической обработке, представлена в работе [2]. Для выявления изменений химического строения исходной древесины при термическом разложении используют различные методы, в том числе и метод ИК-спектроскопии, который дает вполне удовлетворительные результаты [3]. При карбонизации образцов древесины или какого-либо другого растительного материала наблюдаются значительные изменения интенсивности поглощения в ИК-спектрах, связанные с исчезновением одних и образованием других функциональных групп. Интерпретация полос поглощения как в исходном, так и карбонизированном растительном сырье представлена в ряде публикаций [3–5]. При температурах

карбонизации растительного материала выше 600°C полосы поглощения уширяются и ИК-спектры становятся более размытыми [6].

При активации угля-сырца происходит формирование определенных функциональных групп в зависимости от типа активации. Так, например, при активации угля кислородом, пероксидом водорода и озоном наблюдалось увеличение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний С—О-связей простых эфиров при 1130 см<sup>-1</sup>. Уменьшение интенсивностей полос поглощения при 1270 и 1050 см<sup>-1</sup>, связанных с колебанием С—О-связей сложных эфиров, выявлено при обработке кислородом и пероксидом водорода, в то время как активация озоном приводила к увеличению содержания сложных эфиров. В работе также отмечен рост интенсивности полосы 1600 см<sup>-1</sup> при обработке образца кислородом [7].

Таким образом, активация угля сопровождается изменением функционального состава материала, вызывая изменение ИК-спектров поглощения. Отметим, что ИК-спектры активированного угля остаются совокупностью широких полос поглощения. Анализ подобных спектров представляет достаточно сложную задачу в силу их диффузности.

Цель работы — изучение изменения химического строения поверхности древесного угля в процессе его активации методом ИК-спектроскопии.

### Экспериментальная часть

Уголь-сырец получали карбонизацией стеблей бамбука и древесины березы, нагревая растительное сырье до 700°C со скоростью 2 град·мин<sup>-1</sup> в атмосфере образующихся при пиролизе газов. Для активации уголь-сырец помещали во вращающийся трубчатый реактор, в который подавались пары воды. Время активации при температуре 970°C составляло 15, 20 и 30 мин для березы и 5, 15, 20 и 25 мин для бамбука. После полного охлаждения реактора определяли потерю массы активированного угля при активации (степень обгара, %).

ИК-спектры пропускания были записаны на инфракрасном Фурье-спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu) в ИК-диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup> и количеством накоплений сигнала 64. Образцы готовили в виде таблеток, содержащих 200–300 мг порошка КВг и 1–2 мг образца. В качестве спектра сравнения использовали спектр чистого порошка КВг. Для каждого образца спектры были зарегистрированы для 2–3 проб, рассчитанные данные усреднялись.

Для получения информации об изменении химического строения поверхности угля до и после активации были использованы ИК-спектры поглощения образцов после предварительной обработки — учета базовой линии и нормирования. При обработке спектров и расчете интегральных интенсивностей была использована программа OPUS 7.0. (Bruker Optik GmbH 2011). Для учета рассеяния света была построена базовая линия в виде полинома, проходящая через пять точек минимального поглощения в области волновых чисел около 4000, 3700, 1660, 660 и 400 см<sup>-1</sup>.

Все спектры были нормированы на интегральное поглощение в области 1660–660 см<sup>-1</sup>, оцениваемое как площадь под спектральной кривой после проведения базовой линии. В этом интервале частот расположены наиболее интенсивные полосы поглощения исследованных образцов из-за образования при карбонизации и активации поглощающих на данных частотах групп и фрагментов. Полосы поглощения в области валентных колебаний СН- и ОН-групп (3800–2800 см<sup>-1</sup>) являются слабыми. После нормировки значение интегрального поглощения в области 1660–660 см<sup>-1</sup> составляло 100 см<sup>-1</sup>.

В работе были использованы два типа интегрирования. Интегрирование А-типа заключалось в оценке площади под спектральной кривой между указанными для этого параметра частотами и общей базовой линией, проведенной через точки спектра около 1660 и 660 см<sup>-1</sup>. При оценке данных  $I_{950}$ ,  $I_{1030}$ ,  $I_{1115}$ ,  $I_{1230}$ ,  $I_{1380}$  и  $I_{1560}$  использовали данный тип интегрирования. При их вычислении были использованы следующие интервалы волновых чисел (см<sup>-1</sup>): 988–908.7 (параметр  $I_{950}$ ), 1072–988 см<sup>-1</sup> (параметр  $I_{1030}$ ), 1190–1072 (параметр  $I_{1115}$ ), 1304–1190 (параметр  $I_{1230}$ ), 1485–1323 (параметр  $I_{1380}$ ), 1664–1495 (параметр  $I_{1560}$ ).

Интегрирование В-типа включало оценку площади между спектральной кривой и прямой линией, проведенной через точки спектра в указанных для этого параметра частотах. Характеристики  $I_{870}$ ,  $I_{ch}$  и  $I_{oh}$  были рассчитаны с помощью интегрирования В-типа. Интегральные интенсивности вычислялись в следующих интервалах (см<sup>-1</sup>): 907.6–845.8 см<sup>-1</sup> (параметр  $I_{870}$ ), 3045–3670 см<sup>-1</sup> (параметр  $I_{oh}$ ), 2831–2956 (параметр  $I_{ch}$ ).

### Обсуждение результатов

ИК-спектры были зарегистрированы для семи образцов угля, полученных из бамбука, и четырех образцов угля, полученных из древесины березы. На фоне общего падения пропускания с увеличением

частоты, связанного, по-видимому, с рассеянием на микропорах угля, наблюдается в определенных интервалах волновых чисел уменьшение пропускания в связи с поглощением ИК-излучения материалом (рис. 1). Можно видеть очень слабые полосы поглощения валентных колебаний ОН- и СН-групп в области 3670–3040 и 2950–2830  $\text{см}^{-1}$  соответственно и поглощение в диапазоне 1700–600  $\text{см}^{-1}$ .

Для получения информации о структуре угля до и после активации ИК-спектры образцов были пересчитаны в спектры поглощения, так как интенсивность поглощения пропорциональна концентрации определенных структурных групп.

Внимание уделялось областям поглощения полученных углей в диапазонах 3700–2800 и 1700–600  $\text{см}^{-1}$ . При активации в диапазоне 1700–600  $\text{см}^{-1}$  происходит перераспределение интенсивностей — наблюдается уменьшение поглощения в области 1600–1400  $\text{см}^{-1}$  и увеличение поглощения в более низкой области волновых чисел 1200–1000  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2). Для получения количественной информации о происходящих структурных изменениях были рассчитаны интенсивности поглощения в определенных частотных диапазонах. Интегральные интенсивности вычислялись в следующих интервалах ( $\text{см}^{-1}$ ): 907.6–845.8 (параметр  $I_{870}$ ), 988–908.7 (параметр  $I_{950}$ ), 1072–988 (параметр  $I_{1030}$ ), 1190–1072 (параметр  $I_{1115}$ ), 1304–1190 (параметр  $I_{1230}$ ), 1485–1323 (параметр  $I_{1380}$ ), 1664–1495 (параметр  $I_{1560}$ ), 3670–3045 (параметр  $I_{\text{oh}}$ ), 2956–2831 (параметр  $I_{\text{ch}}$ ) (рис. 2).

Заметное изменение интегральных интенсивностей поглощения во всех рассмотренных интервалах волновых чисел наблюдается для образцов со степе-

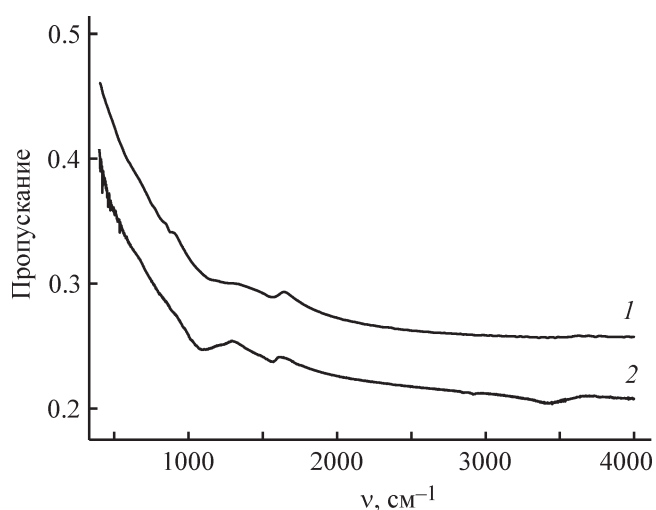


Рис. 1. ИК-спектры пропускания образцов активированного угля, полученного из бамбука, степени обгара 12.12 (1) и 37.43% (2).

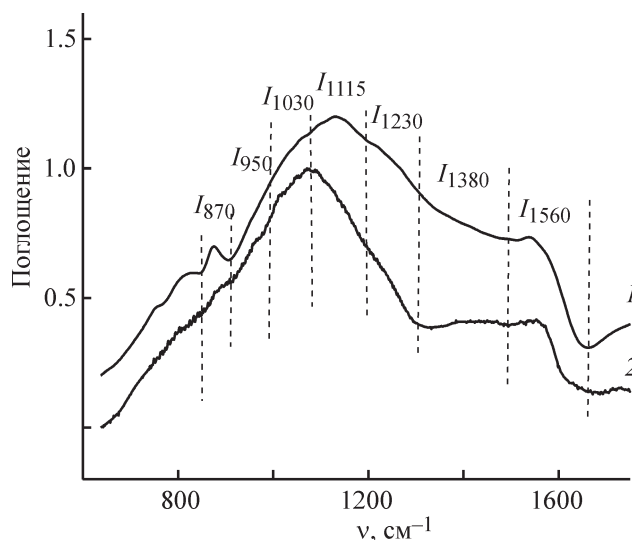


Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов активированного угля, полученного из бамбука, степени обгара 12.12 (1) и 37.43% (2) в области 1760–640  $\text{см}^{-1}$  после проведения базовой линии и нормирования.

ню обгара до 20% (см. таблицу). Дальнейшая активация угля-сырца не приводит к сильным изменениям интенсивностей (см. таблицу, рис. 3).

С увеличением времени активации заметно падает интенсивность полосы поглощения при 870  $\text{см}^{-1}$ . Данная полоса практически полностью исчезает в спектрах образцов со степенью обгара выше 20%. Поглощение при 870  $\text{см}^{-1}$  связано с деформационными внеплоскостными колебаниями ароматических СН-групп [8, 9]. Увеличение времени активации вызывает незначительное увеличение интенсивности поглощения около 1115  $\text{см}^{-1}$  (параметр  $I_{1115}$ ). Поглощение при 1115  $\text{см}^{-1}$  связано с валентным колебанием связей С—ОН и О—Н фенольных групп. По данным работы [7], изменение длины связи С—О простых эфиров происходит с частотой около 1130  $\text{см}^{-1}$ . Следует отметить, что интенсивность полосы около 1230  $\text{см}^{-1}$ , связанная с колебаниями ароматических простых эфиров и эпоксидной группы [10], уменьшается. Данные наблюдения говорят о том, что в процессе активации водяным паром происходит образование конденсированных ароматических структур в результате исчезновения связей Аг—Н и Аг—О—Аг. Наблюдается уменьшение поглощения в области 1600–1400  $\text{см}^{-1}$ .

В отличие от активации бамбука активация угля-сырца из березы не приводит к столь сильным изменениям интенсивностей полос поглощения (см. таблицу). Изменения поглощения наблюдаются в спектральных диапазонах 907.6–845.8 (параметр  $I_{870}$ ) и 1304–1190  $\text{см}^{-1}$  (параметр  $I_{1230}$ ) (см. табли-

Спектральные характеристики угля-сырца, полученного из бамбука и древесины березы, после активации водяным паром

Время активации водяным паром, мин	$I_{oh}$	$I_{ch}$	$I_{1560}$	$I_{870}$	$I_{950}$	$I_{1030}$	$I_{1115}$	$I_{1230}$	$I_{1380}$	$I_{1560}/I_{870}$	Степень обгара
Уголь-сырец из бамбука											
0	15	0.8	15.0	1.26	3.4	12.2	23.8	19.5	20.0	12	0.00
5	5	0.1	13.4	0.70	5.7	12.8	22.9	18.2	17.5	19	12.12
15	12	0.5	11.5	0.35	8.3	16.5	25.4	14.9	14.0	33	16.91
20	24	0.5	9.6	0.07	11.4	17.9	25.0	12.2	12.2	138	19.77
25	29	0.6	9.4	0.03	11.3	19.5	25.8	11.1	11.1	313	37.43
30	31	0.6	9.9	0.06	10.2	18.9	25.1	11.0	12.3	165	39.82
Уголь-сырец из древесины березы											
0	26	0.7	12.6	0.86	7.6	18.2	26.8	14.4	14.5	15	0.00
15	4	0.3	12.2	0.74	8.4	16.4	24.2	15.0	15.3	17	11.25
20	25	0.7	12.6	0.53	9.0	18.3	26.6	14.0	14.3	24	15.25
30	28	0.5	12.0	0.35	8.9	16.5	24.1	13.9	14.1	34	19.62

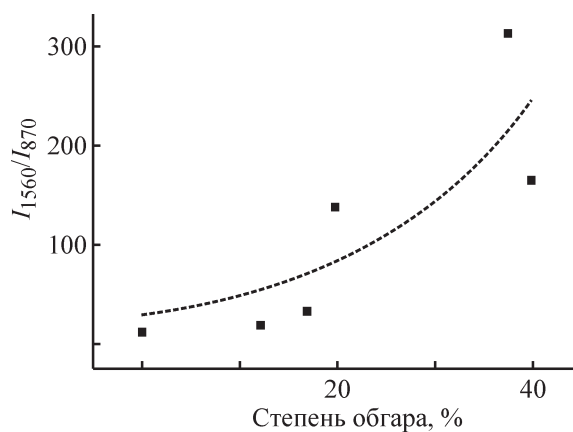
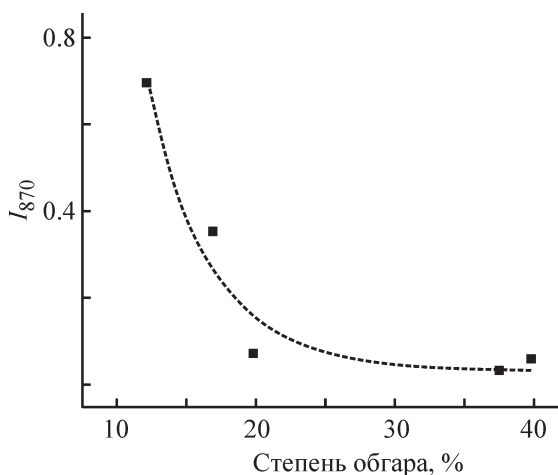
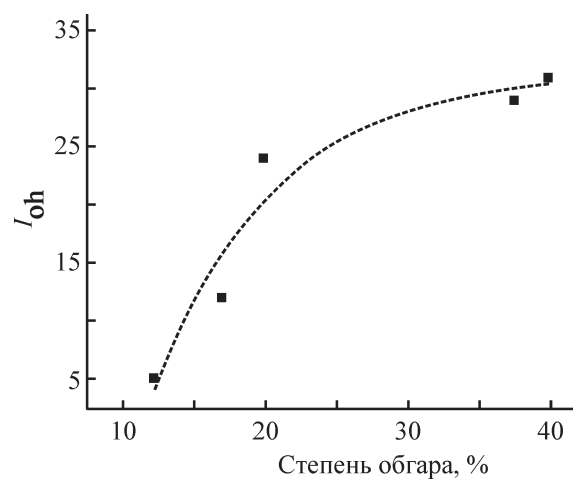
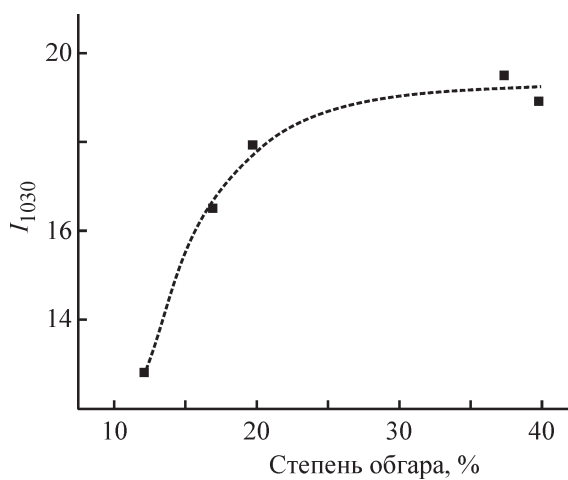


Рис. 3. Изменение интенсивностей поглощения в диапазонах 907.6–845.8 ( $I_{870}$ ), 1072–988 ( $I_{1030}$ ), 3670–3045 ( $I_{oh}$ ), 1664–1495  $\text{cm}^{-1}$  ( $I_{1560}$ ) в зависимости от степени обгара образцов активированного угля, полученного из бамбука.

цу). Эти изменения интенсивностей мы связываем со следующими изменениями в строении поверхности активированного угля. Уменьшение поглощения около  $870\text{ см}^{-1}$  вызвано уменьшением числа связей  $\text{C}_{\text{Ar}}\text{—H}$ , так как полоса при  $870\text{ см}^{-1}$  связана с деформационными внеплоскостными колебаниями ароматических  $\text{CH}$ -групп. Изменение параметра  $I_{1230}$  отражает изменение количества простых эфирных связей  $\text{Ar—O—C}$  [ $\nu(\text{C—O—C})$   $1230\text{ см}^{-1}$ ]. Отметим также, что значения интенсивностей поглощения исходных (неактивированных) углей сильно различаются. Значения спектральных параметров угля-сырца из древесины березы близки к параметрам активированных образцов из бамбука со степенью обгара 12.12–16.91%.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии показывают, что процесс активации угля-сырца, полученного из березы, так же как и в случае активации угля-сырца из бамбука, приводит к реакциям конденсации ароматических ядер структуры угля с образованием конденсированных многоядерных структур, что отражается в уменьшении количества связей  $\text{C—H}$  и  $\text{Ar—O—C}$ . Необходимо отметить незначительное увеличение количества гидроксильных групп при активации, что проявляется в возрастании величины  $I_{\text{oh}}$  по мере увеличения степени обгара (см. таблицу).

Следует отметить, что соотношение интенсивностей полосы валентных колебаний углеродной плоскости при  $1560\text{ см}^{-1}$  и полосы внеплоскостных колебаний  $\text{C—H}$ -связей при  $870\text{ см}^{-1}$  может быть использовано для оценки размера полиароматических фрагментов [11]. При увеличении линейных размеров ароматических кластеров их площадь и соответственно интенсивность полосы валентных колебаний связей между атомами углерода (полоса при  $1560\text{ см}^{-1}$ ) будет увеличиваться и находится в квадратичной зависимости от размера фрагмента. В то же время интенсивность полосы внеплоскостных колебаний  $\text{C—H}$ -связей (при  $870\text{ см}^{-1}$ ) зависит только линейно от размера фрагмента. Для оценки размера ароматических фрагментов по методике, приведенной в статье [11], было рассчитано отношение интегральной интенсивности полосы валентных колебаний ароматических кластеров при  $1560\text{ см}^{-1}$  к интегральной интенсивности полосы внеплоскостных колебаний  $\text{C—H}$ -связей ароматических кластеров при  $870\text{ см}^{-1}$  (параметр  $I_{1560}/I_{870}$  в таблице). Можно отметить заметное увеличение этого параметра при увеличении степени обгара, что говорит об увеличении размеров ароматических кластеров при активации (рис. 3).

## Выводы

На основе метода количественной обработки интенсивностей заданных областей волновых чисел ИК-спектров выявлены изменения в функциональном составе образцов активированного угля, полученного из бамбука и березы, которые состоят в уменьшении количества связей  $\text{C—H}$  и  $\text{Ar—O—C}$  и образовании полиароматических структур. Обнаружено, что активация угля-сырца водяным паром сопровождается увеличением размеров ароматических кластеров.

Выполненное исследование демонстрирует возможность применения используемого метода математической обработки ИК-спектров для анализа материалов, обладающих очень слабым пропусканием в среднем инфракрасном диапазоне. В случае углеродных материалов из растительного сырья становится возможным качественно характеризовать изменения их химической структуры, происходящие при термической и (или) химической обработке.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация о вкладе авторов

О. Ю. Деркачева осуществляла регистрацию и математическую обработку ИК-спектров; Д. А. Пономарев готовил рукопись к публикации; А. А. Спицын выполнял карбонизацию исходного бамбука; Чу К. Н. проводил подготовку образцов исходного растительного материала и активацию угля-сырца.

## Информация об авторах

*Деркачева Ольга Юрьевна*, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2148-0464>

*Пономарев Дмитрий Андреевич*, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1327-3687>

*Спицын Андрей Александрович*, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1654-1584>

*Чу Конг Нгыи*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3237-2496>

## Список литературы

- [1] Ruiz V., Blanco C., Santamaria R., Ramos-Fernandez J. M., Martinez-Escandell M., Sepulveda-Escrabano A., Rodriguez-Reinoso F. An activated carbon monolith as an electrode material for

- supercapacitors // *Carbon*. 2009. V. 47. N 1. P. 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.048>
- [2] *Yang H., Huan B., Chen Y., Gao Y., Li J., Chen H.* Biomass-based pyrolytic polygeneration system for bamboo industry waste: Evolution of the char structure and the pyrolysis mechanism // *Energ. Fuel*. 2016. V. 30. N 8. P. 6430–6439. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00732>
- [3] *Song-lin Z., Shang-yu G., Xi-gen Y., Bo-sen X.* Carbonization mechanism of bamboo (*phyllostachys*) by means of Fourier Transform Infrared and elemental analysis // *J. Forestry Res.* 2003. V. 14. N 1. P. 75–79. <https://doi.org/10.1007/BF02856768>
- [4] *Sanford J. R., Larson R. A., Runge T.* Nitrate sorption to biochar following chemical oxidation // *Sci. Total. Environ.* 2019. V 669. P. 938–947. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.061>
- [5] *Yahya M. A., Al-Qodah Z., Ngah C. W. Z.* Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 46. P. 218–235. <https://doi.org/10.1007/BF02856768>
- [6] *Zhang Y., Ma Z., Zhang Q., Wang J., Ma Q., Yang Y., Luo X., Zhang W.* Comparison of the physicochemical characteristics of bio-char pyrolyzed from moso bamboo and rice husk with different pyrolysis temperatures // *BioResources*. 2017. V. 12. N 3. P. 4652–4669. <https://doi.org/10.15376/biores.12.3.4652-4669>
- [7] *Беляева О. В., Краснова Т. А., Семенова С. А., Гладкова О. С.* Взаимодействие O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с активированным углем // *Химия тв. топлива*. 2011. № 6. С. 61–64 [*Belyaeva O. V., Krasnova T. A., Semenova S. A., Gladkova O. S.* Interaction of O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with an activated carbon // *Solid Fuel Chem.* 2011. V. 45. N 6. P. 418–421. <https://doi.org/10.3103/S0361521911060024>].
- [8] *El Marouani M., El Hrech N., El Jastimi J., El Hajji A., Rghioui L., Sebbahi S., El Hajjaji S., Kifani-Sahban F.* Lignin and derivative charcoals: Functional groups involved in the adsorption phenomenon // *J. Mater. Environ. Sci.* 2017. V. 8. N 12. P. 4313–4322. <https://doi.org/10.26872/jmes.2017.8.12.454>
- [9] *Sharma R. K., Wooten J. B., Baliga V. L., Lin X., Chan W. G., Hajaligol M. R.* Characterization of chars from pyrolysis of lignin // *Fuel*. 2004. V. 83. N 11/12. P. 1469–1482. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.015>
- [10] *Acik G., Lee C., Mattevi C., Chhowalla M., Cho K., Chabal Y. J.* Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide // *Nature Mater.* 2010. V. 9. N 9. P. 840–845. <https://doi.org/10.1038/nmat2858>
- [11] *Степаньян С. Г., Иванов А. Ю., Адамович Л., Карачевцев В. А.* Влияние кислородсодержащих групп на колебательные спектры оксида графена // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2016. Т. 14. № 4. С. 513–526. <https://doi.org/10.15407/nnn>
-