

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛУБА КОРЫ БЕРЕЗЫ, СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© Н. М. Микова, И. П. Иванов, О. Ю. Фетисова, Б. Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН,
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,
660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50/24
E-mail: nm@icct.ru

Поступила в Редакцию 17 марта 2020 г.

После доработки 5 апреля 2020 г.

Принята к публикации 21 апреля 2020 г.

Изучена пористая структура и сорбционные свойства углеродных материалов, получаемых термохимической активацией луба коры березы гидроксидом калия при 800°C. Установлено влияние количества вводимого КОН на величину удельной поверхности получаемых из луба углеродных материалов. Осуществлен подбор оптимальных условий предварительной карбонизации луба, обеспечивающих после термоактивации КОН формирование пористых углеродных материалов с удельной поверхностью до 2469 м²·г⁻¹, общим объемом пор до 1.085 см³·г⁻¹, объемом микропор до 0.84 см³·г⁻¹ и средним размером пор менее 2.0 нм. Показано, что предварительная карбонизация луба при 500–580°C и последующая активация КОН при 800°C сдвигает распределение пор в полученных углеродных материалах в сторону меньших размеров (0.5–1.0 нм). Установлено, что углеродные материалы, полученные из термообработанного луба березы, обладают сорбционной активностью по бензолу, превышающей показатели зарубежных промышленных углеродных сорбентов в 2.4 раза и отечественных активных углей марки СКТ-3 и СКТ-10 в 3.4 раза. Предварительная карбонизация луба березы способствует повышению в 3–4 раза выхода пористых углеродных материалов по сравнению с их выходом при использовании необработанного луба.

Ключевые слова: луб коры березы; карбонизация; активация КОН; пористый углеродный материал; микропористость

DOI: 10.31857/S0044461820090066

Береза относится к одному из наиболее распространенных видов деревьев лесов Европейской части России и Сибири. Кора березы состоит из внешнего (береста) и внутреннего (луб) слоев. На долю коры приходится 12–14% от веса древесины, причем относительное содержание луба в коре составляет около 60–80 мас%. Березовая кора служит привлекательным источником для получения ряда ценных органических продуктов, прежде всего на основе

экстрагируемых компонентов. Известны примеры использования бересты для получения биологически активных и других ценных продуктов (бетулина, суберина и др.) [1, 2]. Переработка березового луба методом экстракции позволяет извлекать из него полимерные фенольные соединения и дубильные вещества. Найдены решения по получению на основе луба эффективных энтеросорбентов и удобрений. Луб березы характеризуется высоким содержанием

лигнина (до 35–40 мас%) и других веществ фенольной природы, таких как танины, флавоноиды (до 10–12 мас%), поэтому может использоваться в качестве исходного материала для получения пористых углеродных материалов [3].

Известно, что умеренная температурная обработка древесины является одним из способов трансформации ее химического состава и структуры. Активация гидроксидом калия лигноцеллюлозного сырья является эффективным способом получения углеродных материалов с регулируемым размером микропор и высокими адсорбционными свойствами [4–8].

Цель работы — установление влияния условий термической и щелочной обработки луба коры березы на структурные характеристики получаемых пористых углеродных материалов.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали луб коры березы повислой *Betula pendula Roth.*, произрастающей в окрестностях г. Красноярска (далее ЛБ). Луб, отделенный от бересты, высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, измельчали на дезинтеграторе и отсеивали фракцию с размером частиц 1–2 мм. Образец высушивали при температуре 105°C до относительной влажности 5–6%. Луб имел следующий усредненный состав (% от массы абсолютно сухого вещества): трудно- и легкогидролизуемые полисахариды — 47,8, в том числе целлюлоза — 21,5; лигнин — 32,4; водорастворимые вещества — 15,8; зола — около 2,5%. Содержание дубильных веществ в лубе составляло 10,5%.

Карбонизацию луба коры березы проводили с использованием трубчатой электрической печи в помещении в рабочую зону реакторе из нержавеющей стали объемом 0,9 л. Нагрев образца проводили со скоростью 5 град·мин⁻¹ от комнатной до конечной температуры ($300 \leq T \leq 580^\circ\text{C}$) в токе инертного газа (аргон), подаваемого со скоростью 100 мл·мин⁻¹. Образцы выдерживали при заданной температуре в течение 30 мин, затем охлаждали в атмосфере аргона до комнатной температуры.

Химическую активацию гидроксидом калия образцов исходного и карбонизованного луба проводили путем их механического смешивания в весовых соотношениях КОН:ЛБ = 1:1–4:1. Последующее нагревание смеси осуществляли в инертной атмосфере со скоростью 10 град·мин⁻¹ до температуры 800°C, выдержка при конечной температуре составляла 1 ч. После охлаждения полученный продукт отмывали последовательно от неорганических примесей горя-

чей (50°C) водой, 10%-ным раствором HCl, затем снова горячей дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод. Высушивали углеродные материалы до постоянной массы при 105–110°C в сушильном шкафу.

Сорбционную способность полученных углеродных адсорбентов к поглощению паров бензола оценивали в стационарных условиях равновесного заполнения пор при температуре 25°C в эксикаторе.

Параметры пористой текстуры углеродных материалов определяли из изотерм сорбции N₂, полученных при –196°C на автоматической установке ASAP 2020, MicroMetrics после дегазации образцов в вакууме в течение 12 ч при 300°C и остаточном давлении 0,001 мм рт. ст. Стандартную обработку данных с расчетом суммарной поверхности проводили методом Брунауэра–Эммета–Тейлера (БЭТ). Общий объем пор и объем микропор определяли из изотерм адсорбции азота в интервале относительных давлений паров $p/p_0 = 10^{-6}$ –0,995. Для расчета объема микропор (размер пор менее <2 нм) углеродных материалов использовали *t*-метод [9].

Распределения пор по размеру рассчитывали в соответствии с DFT-моделью нелокальной теории функционала плотности (НЛТФП) применительно к щелевидной форме пор с использованием программного обеспечения Micromeritics [10].

Морфологические исследования текстуры полученных образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе высокого разрешения S5500 и микроскопе Hitachi TM-3000 (Япония).

Термогравиметрическое изучение образцов исходного луба выполняли с использованием анализатора Netzsch STA 449F1. Навеску образца нагревали в атмосфере аргона в алюминиевом тигле от 400 до 800°C при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹.

ИК-спектры образцов регистрировали в области 400–4000 см⁻¹ с использованием ИК-Фурье-спектрометра Bruker Tensor-27. Обработку спектральной информации проводили с использованием программы OPUS/YR (версия 2.2). Твердые образцы для съемки готовили в виде таблеток в матрице KBr весом 3 мг.

Обсуждение результатов

Исходный луб коры березы, который представляет собой неоднородный по составу и структуре природный биополимер, можно перевести в более «организованный» материал путем его карбонизации [11, 12]. Термохимическое превращение исходного луба было

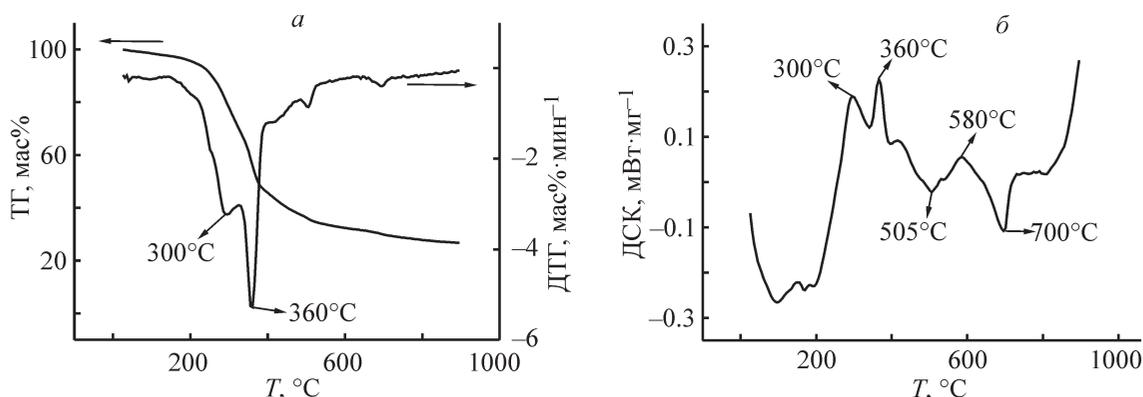


Рис. 1. Термограммы образца луба березы (аргон): ТГ-кривые потери массы, ДТГ-кривые скорости убыли массы (а), кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (б).

изучено методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в атмосфере аргона (рис. 1). Поскольку химический состав луба представлен главным образом гемицеллюлозами, целлюлозой, лигнином и экстрактивными веществами, профили кривых ТГ/ДТГ образцов луба во многом подобны профилям кривых термодеструкции древесной биомассы [13].

Процесс потери массы образцом луба условно можно разделить на три основные стадии. Начальная потеря массы (~6.0 мас%) в интервале температур 100–200°C обусловлена главным образом удалением влаги и адсорбированных газов (рис. 1, а). На кривых ДСК (рис. 1, б) термические превращения луба березы в этом температурном интервале сопровождаются эндотермическими тепловыми эффектами.

Основная потеря массы происходит в температурном интервале 200–480°C. На кривой ДТГ процессу термопревращения основных компонентов луба отвечают два участка интенсивной потери массы с максимумами при 278 и 438°C (рис. 1, а). Эти процессы протекают в экзотермической области, и на кривой ДСК им соответствуют экзотермические пики при температурах 300 и 360°C (рис. 1, б).

Вероятно, что на кривой ДСК пик при 300°C соответствует наименее термостойким компонентам луба березы, в частности гемицеллюлозам [14, 15]. Некоторое уширение и размытость этого пика могут быть обусловлены наложением экзотермических эффектов процессов разложения других компонентов луба, в частности целлюлозы [13, 16].

Интенсивная термодеструкция компонентов луба в экзотермической области (со скоростью $-3.54 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$) в основном завершается к 385°C, а суммарная потеря массы образца достигает 52.5%. Достаточно симметричная и узкая форма пика на кривой ДТГ может отражать однородный характер

термораспада целлюлозы. В рассматриваемом диапазоне, вероятно, происходит интенсивное разложение полисахаридов, разупорядочение полимерной структуры лигнина и частичная деструкция полифенольных соединений в составе дубильных веществ (танинов, флаваноидов и др.) [16, 17].

Чтобы лучше понять участие полифенолов в термохимическом разложении луба, было дополнительно проведено методом ТГ/ДТГ изучение термической устойчивости конденсированных танинов, которые были извлечены из луба березы экстракцией этанолом (рис. 2).

На кривой ДТГ присутствуют три широких температурных интервала убыли массы полифенолов с максимумами скорости разложения при температурах 96, 278 и 438°C. Основная потеря массы вещества (21.42 мас%) происходит в интервале температур 190–380°C, а наиболее быстро процесс разложения протекает между 270–306°C (скорость потери массы около $-2 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$). Между 380 и 500°C скорость разложения замедляется до $-0.6 \text{ \%} \cdot \text{мин}^{-1}$ с 10%-ной потерей массы, а к температуре 480°C убыль вещества

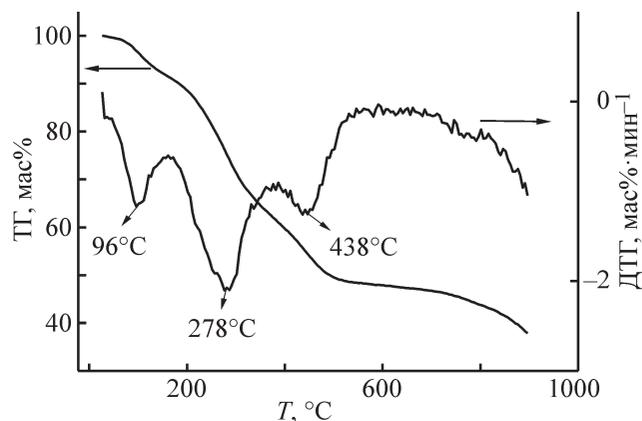


Рис. 2. Термограмма танинов луба березы (аргон).

достигает 50%. Полученные данные подтверждают, что полифенолы вносят определенный вклад в термическое разложение луба березы, и, в частности, они ответственны за появление «плеча» на кривой ДТГ (рис. 1, а).

Процесс карбонизации луба березы в интервале температур 480–700°C сопровождается термопревращением ароматических компонентов луба (лигнина, полифенолов) [15] и образованием коксового остатка (около 30 мас%). В изученном температурном интервале реакции ароматизации и формирования основных фрагментов углеродной матрицы происходят при температуре около 500°C [3, 14–16]. На кривой ДТГ имеются два слабых пика при 500 и 700°C, которым на кривой ДСК соответствуют два эндотермических пика высокой интенсивности при 505 и 700°C, разделенных экзотермой с пиком при 580°C (рис. 1, а). Эти тепловые эффекты, вероятно, соответствуют процессам элиминирования газов и образования полиароматических систем [9, 16].

Следует отметить, что разделение процесса термопревращения луба на отдельные стадии является достаточно условным, поскольку термическое поведение биополимера сложного состава не может в полной мере соответствовать поведению присутствующих в нем индивидуальных веществ — гемицеллюлоз, целлюлозы, лигнина, дубильных и других экстрактивных веществ [15, 17].

Процессы деполимеризации и деструкции целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз наиболее активно протекают при ~300–500°C [15, 18]. Методами ТГ/ДТГ и ДСК была изучена карбонизация луба березы в атмосфере аргона в интервале температур 300–580°C (рис. 1), которая позволила определить этапы, соответствующие наиболее важным стадиям его термического превращения. Были приготовлены образцы луба, карбонизованного при температурах, определенных на основании данных ДТГ (300, 360, 500 и 580°C). Характеристики этих образцов, обо-

значенных как ЛБ-300, ЛБ-360, ЛБ-500 и ЛБ-580, приведены в табл. 1.

Установлено, что подъем температуры от 300 до 580°C сопровождается повышением содержания углерода в образцах с 58.7 до 74.2 мас% и одновременным снижением содержания водорода с 6.1 до 2.7 мас% и атомного отношения Н/С от 1.2 до 0.43 за счет удаления функциональных групп и лабильных сшивающих звеньев в биополимере [3, 18].

Согласно данным ДТА, основные реакции термопревращения макромолекулярной структуры луба начинаются при температуре выше 300°C. С повышением температуры карбонизации по мере углубления термических превращений луба и удаления летучих продуктов выход коксового остатка снижается и для образца, полученного при 580°C, составляет 35.3 мас%.

Сведения о важных изменениях функционального состава луба в процессе его термической трансформации были получены с использованием метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения образцов представлены на рис. 3.

В спектре образца исходного луба присутствуют полосы поглощения (п. п.), характерные для гидроксильных ОН-групп различной природы с максимумом при 3426 см⁻¹, алифатических СН₂- и СН₃- (при 2925 и 2855, 1370 см⁻¹), карбонильных С=О (1737 см⁻¹), эфирных и спиртовых групп (1207–1050 см⁻¹). О наличии ароматических фрагментов свидетельствуют п. п. при 1620, 1512 и 1440 см⁻¹, соответствующие скелетным С–С-колебаниям бензольного кольца, и полосы в области 780–875 см⁻¹, обусловленные внеплоскостными колебаниями ароматических С–Н-групп [19].

Сравнение ИК-спектров образцов исходного и термически обработанного луба показывает, что в спектре ЛБ-300 интенсивность п. п. алифатических СН₂- и СН₃-групп остается почти неизменной, однако в спектре образца ЛБ-360 наблюдается ее снижение.

Таблица 1

Характеристики образцов луба, карбонизованного при различных температурах

Образец	Температура нагрева, °C	Содержание углерода С, мас%	Содержание водорода Н, мас%	Атомное отношение Н/С	Удельная поверхность S _{БЭТ} , м ² ·г ⁻¹	Объем пор V _{пор} , см ³ ·г ⁻¹	Выход угля, мас%
ЛБ	нет	58.7	6.1	1.2	0.8	0.001	—
ЛБ-300	300	59.8	4.5	0.9	5.3	0.006	63.2
ЛБ-360	360	64.1	4.3	0.80	18.0	0.012	43.6
ЛБ-500	500	71.7	3.1	0.51	31.2	0.018	35.8
ЛБ-580	580	74.2	2.7	0.43	92.7	0.054	35.3

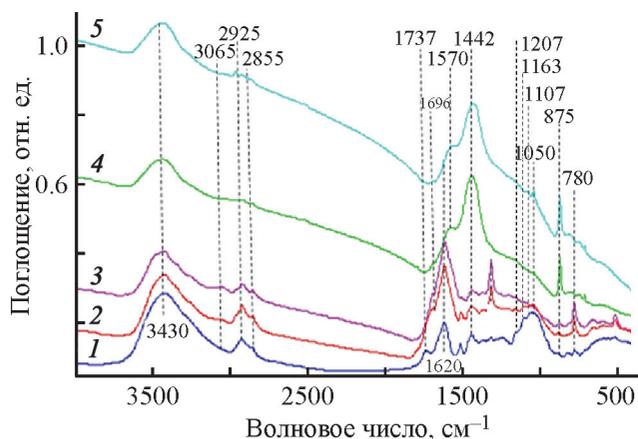


Рис. 3. ИК-спектры исходного и карбонизованных при различных температурах образцов луба: ЛБ (1), ЛБ-300 (2), ЛБ-360 (3), ЛБ-500 (4) и ЛБ-580 (5).

Менее устойчивыми к действию температур оказываются связи С–ОН, С–О, С–О–С в функциональных группах различной природы (спиртовых, лактонных, эфирных и др.), которым соответствуют полосы поглощения в области 1230–1000 см⁻¹. Наиболее значительное снижение интенсивности этих полос происходит после обработки луба при температуре 360°C [20, 21].

Усиление интенсивности п. п. при 1620 см⁻¹ в образцах ЛБ-300 и ЛБ-360 (рис. 3, кривые 2, 3) может свидетельствовать об увеличении количества ненасыщенных двойных связей, вероятно образующихся вследствие разрыва сшивающих мостиков между гваяцильными и сирингильными фрагментами лигнина [22, 23].

В спектрах образцов луба, термообработанных при 500 и 580°C, большинство полос исчезают (рис. 3, кривые 4, 5), что свидетельствует о практически полном превращении органического вещества луба в углеродный материал. Усиление вклада ароматических структур, вероятно, происходит вследствие расщепления алифатических боковых цепей в лигнине и образования поперечных связей в результате реакций конденсации [22, 24, 25]. Наблюдается интенсивная уширенная п. п. с максимумом при 1442 см⁻¹ и полоса меньшей интенсивности в виде плеча к основной при 1570 см⁻¹, которые можно отнести к колебаниям С=C-связей в конденсированных ароматических системах [21, 25].

Таким образом, исходя из данных ИК-спектроскопии и термогравиметрии, можно предположить, что при невысокой температуре обработки (300°C) луб березы в значительной мере сохраняет исходную структуру, морфологию и состав. Повышение температуры обработки луба до 580°C способствует протеканию процессов карбонизации с образованием углеродного материала.

При щелочной обработке луба коры березы гидроксидом калия процессы его карбонизации и активации протекают одновременно [3, 9, 26, 27]. Влияние массового отношения КОН/ЛБ (*R*) на основные характеристики пористости получаемых активированных углеродных материалов отражено в данных табл. 2: увеличение *R* от 1 до 4 способствует возрастанию удельной поверхности образцов в 1.6 раза (с 928 до 1488 м²·г⁻¹) и общего объема пор с 0.41 до 0.87 см³·г⁻¹.

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с литературными данными по активации КОН лигноцеллюлозного сырья различной природы [3–6, 28], свидетельствующими о высокой эффективности действия гидроксида как агента, формирующего микропористую структуру в активированном углеродном материале. В выбранном диапазоне отношений *R* повышение количества КОН благоприятствует развитию микропористой структуры углеродных материалов [29]. В аналогичных условиях

Таблица 2

Текстурные характеристики и сорбционные свойства пористых углеродных материалов, полученных активацией луба КОН (800°C, 1 ч)

Отношение КОН/ЛБ <i>R</i>	Удельная поверхность СБЭБ, м ² ·г ⁻¹	Поверхность микропор <i>S</i> _{микро} , м ² ·г ⁻¹	Общий объем пор <i>V</i> _{пор} , см ³ ·г ⁻¹	Объем микропор <i>V</i> _{микро} , см ³ ·г ⁻¹	Доля микропор, отн%	Средний размер пор <i>D</i> _{ср} , нм	Выход продукта, мас%	Сорбция бензола, мг·г ⁻¹
1	928	910	0.41	0.37	90.2	0.83	6.8	390
2	944	908	0.48	0.42	87.5	0.97	5.7	495
3	1070	1029	0.55	0.43	78.2	0.89	4.3	526
4	1488	1219	0.87	0.71	81.6	1.14	3.2	725
Зарубежные промышленные углеродные сорбенты								350
Отечественные промышленные углеродные сорбенты								240

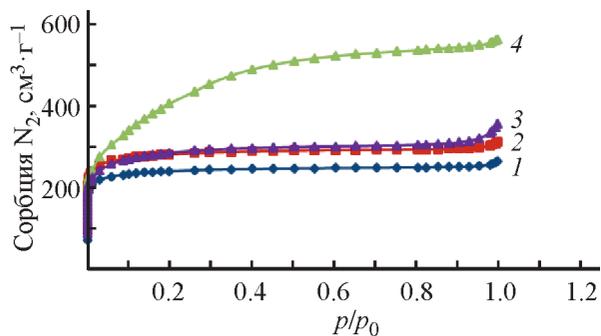


Рис. 4. Изотермы сорбции N_2 на углеродных образцах луба при значениях R от 1 до 4.

термообработки при 800°C , но без добавления КОН не происходит столь существенного развития пористости, и значение удельной поверхности образца карбонизованного луба не превышает $110\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$.

Изотермы 1–3 сорбции азота при -196°C на образцах, полученных активацией луба КОН при $R = 1$ –3 (рис. 4), свидетельствуют о микропористом строении этих материалов.

Продолжительный и пологий выход на плато изотермы образца с $R = 4$ свидетельствует о более широком распределении пор по размерам, чем в случае образцов с $R = 1$ –3 [30, 31]. При этом увеличение объема пор до $0.87\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ для образца, полученного при $R = 4$, сопровождается возрастанием величины среднего размера пор в образце до 1.14 нм .

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выявлены морфологические различия образцов, полученных при разных значениях R . Образец, полученный при значении $R = 1$ (рис. 5, а), имеет достаточно однородную пористую структуру. Однако для образца, полученного при $R = 3$ (рис. 5, б), характерна разупорядоченная вспененная структура. На поверхности обоих углеродных образцов наблюдается набор пор микрометрового размера, в первом

случае преимущественно однородной сферической формы с размерами 1.5 – 3.8 мкм , а во втором — с частично искаженными порами размером от 1.1 до 1.9 мкм .

Исследование показало, что сорбционная емкость бензола на образцах активированного луба возрастает пропорционально развитию пористой структуры и достигает максимального значения ($725\text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$) для образца, полученного при $R = 4$. Образцы, полученные щелочной активацией луба березы, проявляют высокую сорбционную активность по бензолу, которая существенно превышает емкость зарубежных промышленных углеродных сорбентов ($350\text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$) и отечественных активных углей марок СКТ-3 и СКТ-10 ($240\text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$).

Предварительная карбонизация луба при повышенных температурах может использоваться для его трансформации в углеродный материал, который более пригоден для последующей термощелочной активации, чем исходный луб. Этот подход был использован для получения высокопористых сорбентов из луба березы. Предложенный способ их получения включал термическую предобработку луба и последующую активацию карбонизованных образцов КОН при 800°C и отношении $R = 3$.

Все представленные на рис. 6 изотермы адсорбции N_2 на активированных образцах, согласно классификации IUPAC, относятся к I типу и свидетельствуют о микропористой структуре материала [7, 32, 33]. Этим изотермам свойствен крутой выход на плато практически без петли гистерезиса, что присуще образцам с узким распределением микропор.

Зависимость пористой структуры и сорбционных свойств активированных КОН углеродных материалов от температуры предварительной карбонизации луба демонстрируют данные табл. 3. Максимальным объемом пор ($1.08\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) и удельной поверхно-

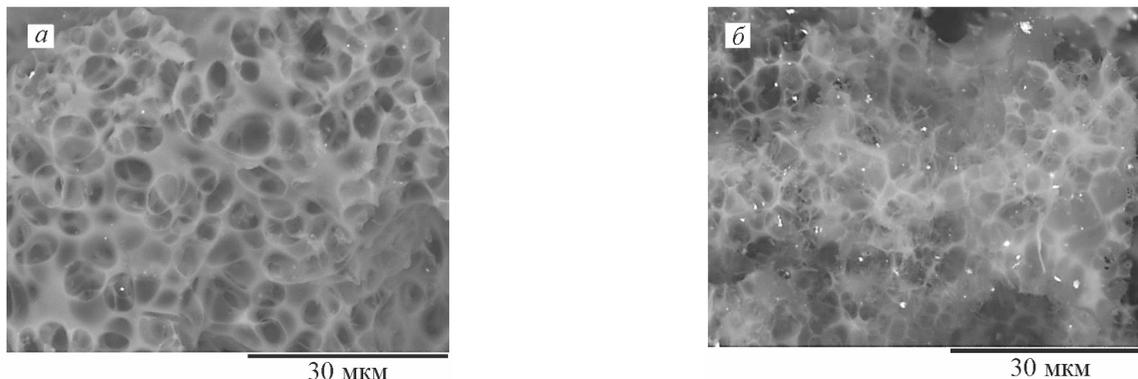


Рис. 5. Микрофотографии углеродных образцов, полученных активацией луба КОН. КОН/ЛБ: а — 1, б — 3.

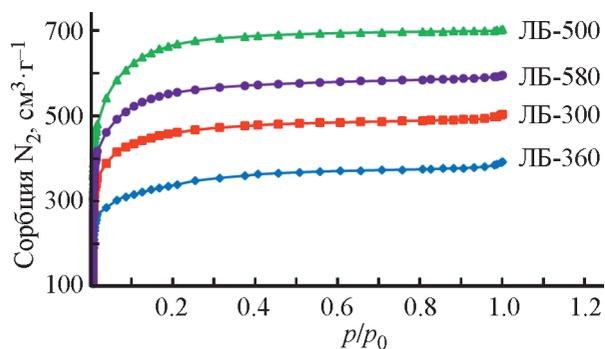


Рис. 6. Изотермы сорбции азота при -196°C на активированных КОН образцах карбонизованного луба.

стью ($2469 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) обладает пористый материал, полученный щелочной активацией луба, карбонизованного при температуре 500°C . Данный образец характеризуется самой высокой микропористостью (доля микропор 95.4 отн%) со средним размером пор 0.87 нм и обладает максимальной сорбцией бензола ($855 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$).

Сопоставление значений удельной поверхности и объема пор образцов, приведенных в табл. 2 и 3, показывает, что предварительная карбонизация позволяет получать на основе луба березы материалы со значительно более высокими характеристиками пористости и сорбции по сравнению с необработанным лубом.

Сравнение образцов пористых материалов, полученных щелочной активацией из исходного и карбонизованного луба при одинаковом отношении $R = 3$, показывает, что по величине удельной поверхности и объему пор образец из карбонизованного при 500°C луба превосходит образец, полученный из исходного

луба, практически в 2 раза и по сорбции бензола — в 1.6 раза.

С повышением температуры обработки от 500 до 580°C структура карбонизованного луба становится более плотной из-за усадки, что делает его менее доступным для активации КОН [16, 34]. Следствием этого является некоторое снижение удельной поверхности и пористого объема получаемого образца до соответствующих значений $2059 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и $0.91 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Следует отметить, что при использовании в качестве исходного сырья термически обработанной древесины березы удельная поверхность активированных углеродных материалов была ниже ($\leq 2000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), чем у полученных аналогичным способом из луба березы [6].

Эволюцию размера пор при изменении температуры карбонизации исходного луба можно проследить с помощью DFT-модели [10] применительно к низкотемпературной адсорбции азота на активированных образцах луба (рис. 7).

Из характера кривых зависимости объема пор от их размера следует, что распределение пор в образцах характеризуется тремя основными диапазонами. Первый соответствует микропорам шириной менее 1 нм, второй — более широким микропорам от 1 до 2.5 нм и третий — мезопорам от 10 до 30 нм. В образце ЛБ-300/КОН присутствуют микропоры размером до 2.0 нм и мезопоры, размер которых находится в интервале 12–30 нм. В образце ЛБ-360/КОН преобладают микропоры размером 0.75–1.25 нм, а также присутствуют более крупные микропоры шириной 1.5–2.0 нм и мезопоры размером от 10 до 25 нм. Повышение температуры карбонизации лу-

Таблица 3

Характеристика пористой структуры и сорбционные свойства образцов, полученных активацией гидроксидом калия карбонизованного при различных температурах луба

Образец	Удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Поверхность микропор $S_{\text{микро}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Общий объем пор $V_{\text{пор}}, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем микропор $V_{\text{микро}}, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Доля микропор, отн%	Средний размер пор $D_{\text{ср}}, \text{ нм}$	Выход продукта, мас%	Сорбция бензола, $\text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$
ЛБ-300/КОН	1243	1191	0.59	0.53	89.8	0.95	12.8	484
ЛБ-360/КОН	1832	1786	0.79	0.74	93.7	0.89	15.7	620
ЛБ-500/КОН	2469	2423	1.08	1.03	95.4	0.87	16.5	855
ЛБ-580/КОН	2059	1987	0.91	0.84	92.3	0.84	18.1	690
Зарубежные промышленные углеродные сорбенты								350
Отечественные промышленные углеродные сорбенты								240

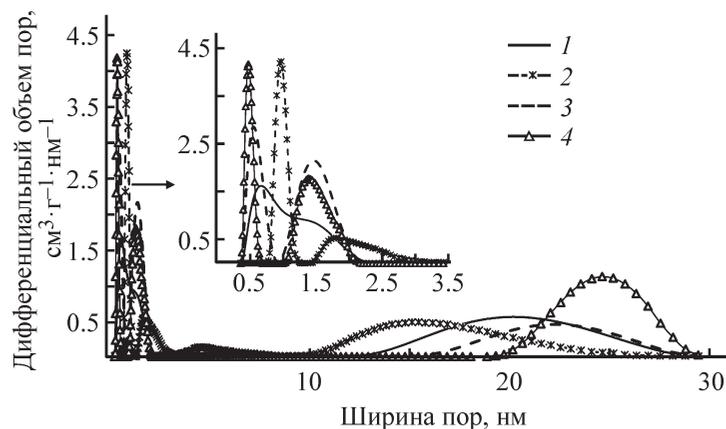


Рис. 7. Распределение пор по размерам в образцах, полученных щелочной активацией луба березы, карбонизованного при 300 (1), 360 (2), 500 (3) и 580°C (4).

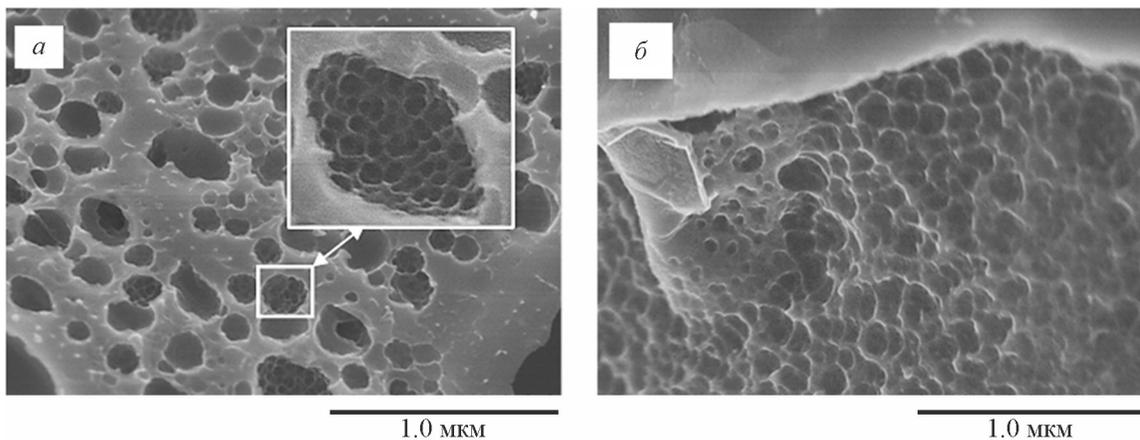


Рис. 8. СЭМ-изображения образцов, полученных щелочной активацией луба, предварительно карбонизованного при 300 (а) и 500°C (б), увеличение 50 000.

ба до 500°C способствует появлению в активированном образце ультрамикропор размером 0.5–0.8 и микропор 1.0–2.0 нм. В этом образце также имеется небольшое количество мезопор размером от 17 до 28 нм.

Количество ультрамикропор (<1 нм) в активированных образцах возрастает при повышении температуры карбонизации луба до 580°C. В образце ЛБ-580/КОН преобладают ультрамикропоры размером 0.5–0.75 нм, а также имеются микропоры размером 1.0–2.0 нм. Мезопоры присутствуют в достаточно узком интервале 20–30 нм.

Морфология образцов активированного КОН луба была изучена методом СЭМ. Рис. 8, а демонстрирует наличие крупных полостей диаметром от 0.1 до 0.5 мкм на внешней поверхности образца ЛБ-300/КОН. Возможной причиной их появления являлось интенсивное удаление газообразных ве-

ществ из частично карбонизованного луба в ходе его термохимической активации [6]. При цифровой обработке фрагмента поверхности можно наблюдать более мелкие поры на стенках макропор образца.

Из сравнения электронно-микроскопических снимков углеродных образцов ЛБ-300/КОН и ЛБ-500/КОН (рис. 8) видно, что морфология поверхности значительно изменяется с увеличением предварительной температуры карбонизации луба до 500°C: характер распределения пор размером около 0.1 мкм становится более однородным.

Выводы

Установлена возможность получения высокопористых углеродных материалов с удельной поверхностью до $1430 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ путем прямой активации гидроксидом калия луба коры березы при температуре 800°C.

Методами ДТА-ДСК, БЭТ и сканирующей электронной микроскопии показано, что предварительная термическая обработка луба березы способствует увеличению пористости образцов, получаемых щелочной активацией карбонизованного луба, и позволяет получать углеродные материалы с удельной поверхностью до $2469 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и суммарным объемом пор до $1.08 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Активированные углеродные материалы обладают высокой сорбционной активностью по бензолу, превышающей показатели зарубежных промышленных углеродных сорбентов в 2.4 раза и отечественных активных углей марки СКТ-3 и СКТ-10 в 3.4 раза.

Предварительная карбонизация луба способствует повышению в 3–4 раза выхода пористых углеродных материалов по сравнению с их выходом из необработанного луба.

Таким образом, путем вариации температуры предварительной карбонизации луба березы можно регулировать характер пористой структуры получаемых углеродных материалов.

Благодарности

В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310218-7) (V.46.4.3).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Микова Надежда Михайловна, к.х.н., с.н.с. ИХХТ СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3360-9093>

Иванов Иван Петрович, к.т.н., с.н.с. ИХХТ СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6241-3474>

Фетисова Ольга Юрьевна, к.х.н., н.с. ИХХТ СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8883-7248>

Кузнецов Борис Николаевич, д.х.н., зам. директора ИХХТ СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6309-6482>

Список литературы

- [1] Кузнецов Б. Н., Левданский В. А., Кузнецова С. А. Химические продукты из древесной коры. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. С. 120–191.
- [2] Carmo F., Miranda I., Quilhó T., Sousa V. B., Cardoso S., Carvalho A. M., Carmo F. H. D. J., Latorraca J. V. F., Pereira H. Copaifera langsdorffii bark as a source of chemicals: Structural and chemical characterization // J. Wood Chem. Technol. 2016. V. 36. N 5. P. 305–317. <https://doi.org/10.1080/02773813.2016>
- [3] Kuznetsov B. N., Chesnokov N. V., Ivanov I. P., Kuznetsova S. A., Ivanchenko N. M. Production of porous carbon materials from bark // Solid Fuel Chem. 2015. V. 49. N 5. P. 278–288. <https://doi.org/10.3103/S0361521915050067>
- [4] Burne C. E., Nagle D. C. Carbonization of wood for advanced materials applications // Carbon. 1997. N 35. P. 259–266.
- [5] Activated carbon surfaces in environmental remediation / Ed. T. J. Badosz. Elsevier Ltd, 2006. P. 1–48.
- [6] Микова Н. М., Чесноков Н. В., Иванов И. П., Жижаев А. М. Влияние способов термической и щелочной модификации древесины березы на свойства получаемых пористых углеродных материалов // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 10. С. 1571–1582 [Mikova N. M., Chesnokov N. V., Ivanov I. P., Zhizhaev A. M. Effect of methods for thermal and alkaline modification of birch wood on properties of porous carbon materials obtained // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 10. P. 1526–1536. <https://doi.org/10.1134/S1070427213100108>].
- [7] Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A. Methodical study of chemical activation of kraft lignin with KOH and NaOH // Micropor. Mesopor. Mater. 2007. V. 101. P. 419–431. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.12.004>
- [8] Yong Xiao, Hanwu Dong, Chao Long, Mingtao Zheng, Bingfu Lei, Haoran Zhang, Yingliang Liu. Melaleuca bark based porous carbons for hydrogen storage // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. N 22. P. 11661–11667. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.134>
- [9] Dubinin M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. // Carbon. 1989. V. 27. N 3. P. 457–467.
- [10] Tarazona P. Solid-fluid transition and interfaces with density functional approaches // Surf. Sci. 1995. V. 331–333. P. 989–994.
- [11] Strezov V., Evans T. J., Nelson R. E. Carbonization of biomass fuels // Biomass and bioenergy: new research / Ed. M. D. Brenes. Chapter 4. Nova Sc., 2006. P. 91–124.
- [12] Chunlan L., Shaoping X., Yixiong G., Shuqin L., Changhou. Effect of pre-carbonization of petroleum

- cokes on chemical activation process with KOH // Carbon. 2005. V. 43. N 11. P. 2295–2301. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.04.009>
- [13] Maryandyshev P., Chernov A., Lyubov V., Trouvé G., Brillard A., Brilhac J.-F. Investigation of thermal degradation of different wood-based biofuels of the northwest region of the Russian Federation // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 122. N 2. P. 963–967. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4798-3>
- [14] Kocaefe D., Poncsak S., Boluk Y. Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen // BioResources. 2008. V. 3. N 2. P. 517–537.
- [15] Stefanidis S. D., Kalogiannis K. G., Iliopoulou E. F., Michailof Ch. M., Pilavachi P. A., Lappas A. A. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin // J. Anal. Appl. Pyrol. 2014. V. 105. P. 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.013>
- [16] Kijima M., Hirukawa T., Hanawa F., Hata T. Thermal conversion of alkaline lignin and structured derivatives to porous carbonized material // J. Bioresource Technol. 2011. V. 102. P. 6279–6285. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.023>
- [17] Lee Y., Park J., Ryu C., Gang K. S., Yang W., Park Y.-K., Jung J., Hyun S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C // Bioresource Technol. 2013. V. 148. P. 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.135>
- [18] Wang Sh., Guo X., Wang K., Luo Zh. Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass // J. Anal. Appl. Pyrol. 2011. V. 91. P. 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.006>
- [19] Yu H., Zeshen Zh., Chen D. Characteristics of tar formation during cellulose, hemi-cellulose and lignin gasification // Fuel. 2014. V. 118. P. 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.080>
- [20] Карклин В. Б. Инфракрасная спектроскопия древесины и ее основных компонентов. Количественное сравнение инфракрасных спектров в исследовании древесины и лигнина // Химия древесины. 1971. № 7. С. 83–93.
- [21] Pandey K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. N 12. P. 1969–1975.
- [22] Abdel-Nasser A. El-Hendawy. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions // J. Anal. Appl. Pyrol. 2006. N 75. P.159–166. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.05.004>
- [23] Asmadi M., Kawamoto H., Saka S. Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei // J. Anal. Appl. Pyrol. 2011. V. 92. P. 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.04.011>
- [24] Diaz-Teran J., Nevskaia D. M., Fierro J. L. G., Lopez-Peinado A. J., Jerez A. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 60. P. 173–181. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00338-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00338-X)
- [25] Cooke N. E., Fuller O. M., Gaikwad R. P. FT-i.r. spectroscopic analysis of coals and coal extracts // Fuel. 1986. V. 65. N 9. P.1254–1260. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90238-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90238-3)
- [26] Guo Y., Yu K., Wang Z., Hu H. Effect of activation condition on preparation of porous carbon from rice husk // Carbon. 2000. V. 41. P. 1645–1648. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00084-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00084-8)
- [27] Kim J. S., Lee Y. Y., Kim T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass: A review // Bioresource Technol. 2016. V. 199. P. 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>
- [28] Basta A.N., Fierro V., El-Saied H., Celzard A. 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons // Bioresource Technol. 2009. V. 100. P. 3941–3947. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.028>
- [29] Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. Elsevier, London, UK, 2006. P. 350–363.
- [30] Scherdel C., Reichenauer G., Wiener M. Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N₂-sorption data by DR-, BET- and t-plot // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. V. 132. N 3. P. 572–575. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.03.034>
- [31] Stoeckli F., Centeno T. A. Dubinin's theory and the characterization of carbons used in supercapacitors // Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. Сб. монографий / Под ред. А. Ю. Цивадзе. М.: Граница, 2011. Гл. 1. С. 19–35.
- [32] Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2nd Ed. Acad. Press, London, UK, 1982. P. 98–120.
- [33] Carrot P. J. M., Ribeiro Carrot M. M. L., Mourao P. A. M. Pore size control in activated carbons obtained by pyrolysis under different conditions of chemically impregnated cork // J. Anal. Appl. Pyrol. 2006. V. 75. P. 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.04.013>
- [34] Krol M., Gryglewicz G., Machnikowski J. KOH activation of pitch-derived carbonaceous materials — Effect of carbonization degree // Fuel Proc. Tech. 2011. V. 32. P. 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.019>