Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2011 4) 356-368
~ ~ ~

УДК 504.06 + 547.9

Влияние условий термической и химической модификации на свойства углеродных материалов, получаемых из древесины берёзы

Н.М. Микова[б], И.П. Иванов[б], В.А. Парфёнов[б], О.Ю. Фетисова[б], Н.В. Чесноков[а,б]*

[а] Сибирский федеральный университет, Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

[б] Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42 [1]

Received 2.12.2011, received in revised form 9.12.2011, accepted 16.12.2011

С помощью FTIR- спектроскопии, элементного и термогравиметрического анализов получены сведения о влиянии температуры предварительной карбонизации на состав пористых углеродных материалов (ПУМ), получаемых из древесины берёзы (ДБ) путём последующей химической активации КОН или NaOH при 800 °С в аргоне. Было установлено, что обработка раствором H_2O_2 карбонизованного при 400 °С образца ДБ приводит при активации КОН к образованию микропористого углеродного материала с удельной поверхностью около 2050 см³/г.

Ключевые слова: карбонизация, щелочная активация, пористая структура, адсорбция.

Введение

В последние годы интерес многих исследователей сосредоточен на химической активации углеродистых предшественников для получения «суперактивированных» углеродных сорбентов с высокой удельной поверхностью и значительным микропористым объемом. В качестве исходного сырья широко используются природные растительные полимеры, а активацию проводят термообработкой в присутствии гидроксидов калия и натрия [1, 2].

Текстурные и адсорбционные свойства пористых углеродных материалов (ПУМ) зависят как от природы исходного сырья, так и от способов карбонизации и активации. Используя различные методы предварительной модификации применительно к одному виду сырья, изменяя

* Corresponding author E-mail address: cnv@icct.ru
1 © Siberian Federal University. All rights reserved

содержание поверхностных функциональных групп на матрице, можно получать пористые углеродные материалы с различающимися характеристиками [3-5].

Наши исследования были посвящены изучению влияния условий предварительной температурной и химической обработки на формирование пористой структуры и сорбционных свойств углеродных материалов, получаемых из древесины берёзы (ДБ) способом щелочной активации.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья были использованы образцы воздушно-сухой древесины берёзы, размер частиц 1-3 мм. Предварительную термообработку образцов ДБ проводили в интервале температур 300-700 °С и атмосфере аргона со скоростью подъема температуры 20 °С/мин и выдержкой при конечной температуре 0,5 ч.

Окислительную обработку предварительно карбонизованных образцов проводили, используя раствор перекиси водорода (в объёмном отношении H_2O_2/H_2O = 3:1), при температуре 50 °С в течение 2 ч. После охлаждения смеси до комнатной температуры реакционный раствор отфильтровывали, углеродный продукт промывали дистиллированной водой до исчезновения окрашенности фильтрата и нейтральной pH промывных вод.

Химическую активацию исходных и модифицированных образцов осуществляли гидроксидами калия и натрия согласно методике, описанной в [5].

Данные о текстурных и структурных характеристиках приготовленных углеродных материалов получены с применением анализатора удельной поверхности «Сорбтометр-М», а также из расчета изотерм адсорбции азота, снятых при 77 К в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0,005 до 0,995 на приборе ASAP 2420 «Micrometrics».

Сорбционную способность полученных образцов ПУМ по поглощению паров воды, бензола и гексана в стационарных условиях равновесного заполнения пор при комнатной температуре оценивали эксикаторным методом.

Регистрацию ИК-спектров (FTIR) образцов исходной и модифицированной древесины берёзы осуществляли на ИК-Фурье-спектрометре Vector 22 фирмы Bruker. Съемку спектров стандартизованных навесок образцов производили в таблетках KBr (2 мг в 1000 мг KBr).

Термогравиметрический анализ был выполнен с использованием Netzsch STA 449F1, аналитические условия включали: скорость нагрева образца 5 °С/мин в атмосфере аргона, температурный интервал от 30 до 800 °С.

Элементный анализ основных элементов (C, H, N, S и O) твердых образцов УМ был выполнен на приборе Flasch-1000.

Результаты и обсуждение

Известно, что процесс щелочной активации углеродистых предшественников заключается в совокупности реакций, главным направлением которых является окисление углерода активными продуктами термопревращения, и его интенсивность в первую очередь зависит от реакционной способности исходного материала, природы и концентрации вводимого щелочного агента и температуры процесса [5, 6].

Нами было установлено, что при активировании КОН исходной древесины берёзы (ДБ) и вариации соотношения ДБ / КОН = 1:1 – 1:4 наблюдается увеличение пористости в образующихся ПУМ, проявляющееся в росте удельной поверхности и общего объема пор. Обнаруженная корреляция между текстурными характеристиками и концентрацией вводимого щелочного компонента подтверждается результатами, представленными в табл.1.

Полученные данные подтверждают имеющиеся в литературе сведения [3, 5, 7] о том, что эффективность щелочной активации в основном зависит от химической природы исходного сырья и концентрации активирующего агента. Увеличение количества щелочи в смеси способствует усиленному расходованию углерода предшественника, в том числе за счет окислительных реакций, и более полному вовлечению водорода в активационный процесс [8]. Полученные результаты показывают, что концентрация КОН является решающим фактором развития пористости, максимально достигнутая в данных условиях величина $S_{БЭТ}$ составляет 2050 м^2/г при отношениях ДБ /КОН = 1:4. При этом выходы конечных УМ невелики и снижаются с ростом отношения КОН /ДБ от 1:1 до 4:1 с 18 до 7 % вес. в расчете на исходную древесину.

Изучено влияние предварительной термообработки образцов ДБ в интервале температур 300 – 700 °С на свойства ПУМ, получаемых при последующей термохимической активации в присутствии КОН. Данные о составе образцов карбонизованной в интервале 300-700 °С древесины берёзы (КДБ) и ПУМ, полученных при их последующей активации КОН (АДБ) в соотношении 1:3, представлены в табл. 2.

Было выяснено, что карбонизация ДБ без добавления активирующего агента приводит к получению карбонизатов (КДБ) с удельной поверхностью 18 – 300 м^2/г. При этом содер-

Таблица 1. Характеристики пористых УМ, полученных из древесины березы при активации КОН (800 °С)

№	Состав исходной смеси, г/г	Удельная поверхность УМ Sуд, м^2/г	Общий объем пор Vпор, см^3/г	Выход ПУМ, % вес.	Сорбция бензола, г/г
1	ДБ /КОН, 1:1	880	0,39	18,1	0,37
2	ДБ /КОН, 1:2	963	0,48	14,6	0,41
3	ДБ /КОН, 1:3	1338	0,69	10,3	0,52
4	ДБ /КОН, 1:4	2050	1,05	7,2	0,68

Таблица 2. Элементный состав древесины берёзы, карбонизованной при температурах 300-700 °С (КДБ) и затем активированной КОН при 800 °С (АДБ)

№ пп	Образец	C^{daf}, % масс.	H^{daf}, % масс.	O^{dif}, % масс.	Атомное соотношение, С/Н
1	КДБ-300/ АДБ-300	69,78/ 74,40	3,10/ 2,93	27,22/ 22,07	1,87/ 2,14
2	КДБ- 400/ АДБ-400	82,60/ 81,85	2,33/ 2,76	15,17/ *15,39*	2,95/ 2,46
3	КДБ- 500/ АДБ-500	90,32/ 83,23	2,09/ 2,40	7,59/ *14,37*	3,59/ 2,89
4	КДБ- 600/ АДБ-600	92,49/ 85,7	1,71/ 2,09	5,80/ *11,40*	4,50/ 3,41
5	КДБ- 700/АДБ-700	94,80/ 89,11	1,05/ 1,78	3,15/ *9,11*	7,52/ 4,17

жание углерода в карбонизованных образцах по мере повышения температуры с 300 до 700°С возрастает с 69,78 до 94,8, а количество кислорода и водорода, напротив, снижается с 27 до 3,2 и с 3,1 до 1 % вес. соответственно. Это согласуется с образованием достаточно конденсированного материала с высокой степенью полиароматичности, что находит своё подтверждение в росте атомного отношения С/Н. Вероятно, на стадии карбонизации, без активирующего агента, развитие пористости в углеродном материале происходит преимущественно при сочетании реакций дегидратации, прогрессирующей ароматизации и конденсации, сопровождающихся значительной потерей органической составляющей вещества [9].

Как видно из табл. 2, последующая активация КОН карбонизованных образцов в соотношении 1:3 при 800 °С сопровождается изменением количества углерода в составе ПУМ с 74,4 до 89,1 (при активации NaOH – от 72,2 до 85,0 % масс.) по мере роста температуры предобработки от 300 до 700°С. Чем выше Н/С-отношение в углеродистом предшественнике, тем более полно происходит активация за счет реакции гидрогенизации, так как ароматические Н-, α-Н-атомы являются наиболее вероятными центрами для атаки химического агента [8]. Активация карбонизованных при 300-400 °С углей благодаря высокой температуре и дополнительному высвобождению летучих органических компонент за счет комплекса термохимических реакций улучшает образование пор и развивает новые поры, что находит своё отражение в увеличении удельной поверхности. Наибольшее возрастание значений удельной поверхности (в 60-70 раз) зафиксировано при активации КОН образцов ДБ, предварительно карбонизованных при 300 и 400, а NaOH – при 500 °С.

Протекающие в присутствии активирующего агента с большой интенсивностью окислительные реакции, усиленные вкладом от катализируемых образующимися соединениями щелочных металлов (K_2CO_3, K_2O) газофазовых превращений, также оказывают порообразующее действие [10]. Наблюдаемое по сравнению с просто карбонизованными образцами увеличение содержания О-атомов в активированных продуктах происходит , вероятно, из-за реакций углерода с кислородсодержащими фрагментами – продуктами термохимического превращения (CO, CO_2) [6, 10].

Влияние температуры предварительной карбонизации на развитие удельной поверхности ПУМ ($S_{БЭТ}$), полученных активированием КОН и NaOH образцов ДБ в соотношении 1:3, показано на рис.1. Как видно из рисунка, наиболее развитую поверхность $S_{БЭТ}$ =1950 м^2/г имеют образцы ДБ-400/ КОН и ДБ-500/ NaOH (1860 м^2/г).

С ростом температуры предварительной карбонизации образцов ДБ: > 400 °С для активированных КОН и > 500 °С – для NaOH в наших условиях приготовления ПУМ наблюдается уменьшение удельной поверхности, что согласуется с понижением количества О- и Н-содержащих функциональных частиц в составе предшественника [11]. Активация менее эффективна в направлении развития пор по отношению к более уплотнённой углеродной матрице образцов КДБ-600 и КДБ-700, на что указывают меньшие значения величин удельной поверхности и пористого объёма.

Как упоминалось, в случае «прямого» активирования исходной ДБ выходы конечных углеродных продуктов, имеющих развитую $S_{БЭТ}$ (≥ 1000 м^2/г), не превышают 10 % вес. Для образцов ДБ, предварительно карбонизованных в интервале температур 500-700 °С, а затем

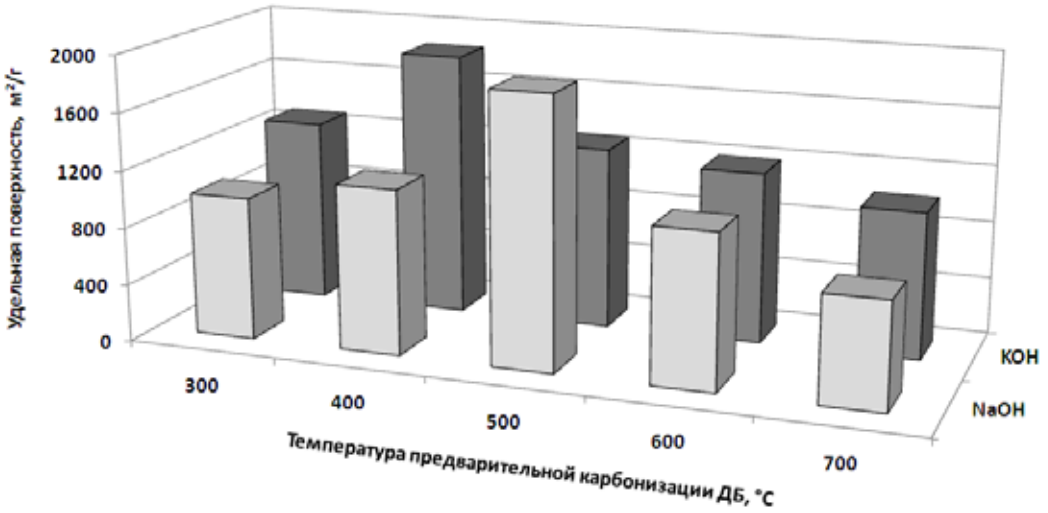

Рис. 1. Зависимость удельной поверхности активированных КОН и NaOH образцов ДБ от температуры предварительной карбонизации

Таблица 3. Характеристика текстурных свойств ПУМ, полученных активированием КОН и NaOH ДБ, предварительно карбонизованной при температурах 300 – 700 °С

№	Образец	$S_{БЭТ}$, м²/г	Объем пор, см³/г		Доля микропор, %
			суммарный	микропор	
1	АДБ -300 / КОН	1290	0,635	0,426	67,1
2	АДБ-400 / КОН	1950	0,827	0,605	73,2
3	АДБ-500 / КОН	1274	0,587	0,457	71,9
4	АДБ-600 / КОН	1164	0,555	0,418	74,6
5	АДБ-700 / КОН	1100	0,487	0,340	70,2
6	АДБ-400 /NaOH,	1154	0,551	0,363	65,3
7	АДБ-500 / NaOH	1878	0,937	0,418	44,6
8	АДБ-600 / NaOH	1053	0,524	0,314	59,9
9	АДБ-700 / NaOH	735	0,39	0,20	51,3

активированных КОН в соотношении 1:3, значения выходов увеличиваются с 53,3 до 62,3 % вес., а при активации NaOH – от 30 до 48,5 % вес. соответственно. Характеристики углеродных адсорбентов, полученных из древесины березы ДБ, предварительно карбонизованной в интервале температур 300 – 700 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин (выдержка 0,5 ч), последующей активацией КОН в соотношении 1:3 при 800 °С (скорость нагрева 10 °С/ мин, выдержка 1 ч), представлены в табл. 3. Как следует из данных этой таблицы, с повышением температуры карбонизации выше 400 °С происходит снижение удельной поверхности и общего пористого объема ПУМ, но соотношение $V_{микро}$ / $V_{общ}$ возрастает, а доля микропор в активированном КОН образце, ДБ-700 достигает 70 %.

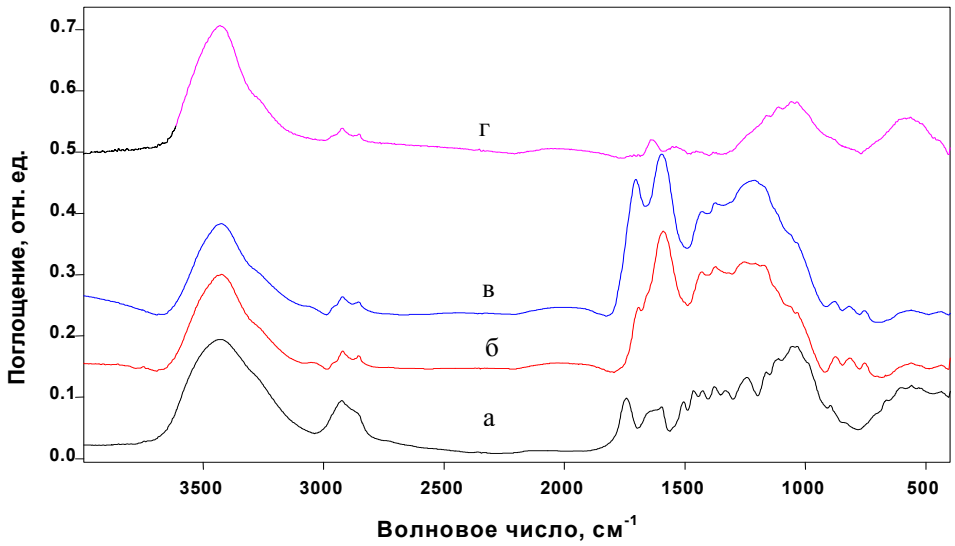

Рис. 2. ИК-спектры исходной ДБ (а), карбонизованной при 400 °С (КДБ-400) (б), карбонизованной и затем окисленной H_2O_2 КДБ-400 (в), активированной КОН АДБ-400 (г)

Убрать фразу. Повтор. окончания на стр 360. Выявлено, что с повышением температуры предобработки ДБ от 400 до 700 °С развитие общей пористости и способность к сорбции малых молекул (бензол и др.) в активированных КОН углеродных материалах снижаются.

Изменение функционального состава поверхностных групп древесины березы под влиянием предварительной термообработки и активации КОН было изучено методом FTIR-спектроскопии (рис.2). Из варьируемых в интервале 300-700 °С температур в качестве тестовой была выбрана температура 400 °С, так как при этой температуре в основном завершается карбонизация исходной древесины [11].

Из представленных на рис. 2 ИК-спектров исходной и термообработанной при 400°С ДБ видно, что широкий набор полос поглощения (п.п.), относящихся к колебаниям меж- и внутримолекулярных связей О-Н и С-О в гидроксильных группах (спиртовых и фенольных) в области 3440 см$^{-1}$, а также С-О-С связей в эфирных группировках (1000-1250 см$^{-1}$), в значительной мере сохраняет свою интенсивность после термообработки при 400 °С.

В то же время наблюдается снижение поглощения С-Н-связей в метильных и метиленовых фрагментах алифатических структур в области 2920-2850 см$^{-1}$, а также п.п. колебаний связей С=О карбонильных и карбоксильных групп. В спектре КДБ-400 отчетливо проявляется усиление интенсивности п.п., относящихся к плоскостным С=С-С=С колебаниям в ядрах конденсированных структур (1590 см$^{-1}$), а также внеплоскостным С-Н-колебаниям ароматических фрагментов (690-875 см$^{-1}$) [12]. Из анализа сравниваемых спектров следует, что в карбонизованной при 400 °С древесине остаётся еще достаточно органических фрагментов, сохраняющих способность к влиянию на развитие пористой структуры в ходе дальнейшей термической конденсации и последующей химической активации. Это свидетельствует о том, что не полностью карбонизованный материал присутствует в обуглероженной матрице.

Для выявления значения органических функциональных групп в активационном процессе была проведена обработка продукта карбонизации древесины берёзы при 400 °С 20 %-м раствором H_2O_2 (ДБ-400/H_2O_2) для относительно «мягкого» введения дополнительного кислорода на поверхность КДБ [13]. Такая пост-окислительная обработка не влечет за собой заметных изменений в поверхностной морфологии образца, значение величины удельной поверхности (30 м^2/г) остаётся сопоставимым с $S_{БЭТ}$ немодифицированного продукта ДБ-400 (21 м^2/г). Однако было обнаружено, что окислительная модификация углеродной поверхности образца ДБ-400 изменяет реакционную способность образца, а количество О-содержащих групп оказывает влияние на эволюцию пористой структуры в ходе последующей активации КОН. Значение удельной поверхности возрастает до величины 2050 м^2/г, по сравнению с активированным, но не окисленным образцом КДБ-400 (≤1950 м^2/г).

По данным ИК-спектроскопии (рис. 2, кривая в), окислительная обработка приводит к изменению соотношения кислородных функциональных групп. Заметно общее увеличение интенсивности полос, которые обычно относят к поглощению кислородных групп, а также простых связей типа С-О в гидроксильных и эфирных группировках. Эти наблюдения могут быть связаны с образованием мостиковых С=О-связей на углеродной поверхности в результате окисления. В частности, существует значительное возрастание интенсивности п.п. в обл. ~1710 см$^{-1}$, содержащих С=О- и О-С-О- связь в группировках типа хиноидных, карбонильных и карбоксильных. Суперпозиция ряда перекрывающихся полос возросшей интенсивности в широкой области 1150-1300 см$^{-1}$ может свидетельствовать в пользу существования фенольных и эфирных структур на углеродной поверхности в различном химическом окружении. Более точное отнесение п.п. в области 1000-1300 см$^{-1}$ затруднено ввиду сложной природы проявляющихся здесь специфических функциональных групп и химических связей. Поглощение в области вблизи 1600 см$^{-1}$ характеризует ароматические С=С- связи в олефиновых или ароматических структурах [11-13].

Анализ результатов позволяет сделать заключение, что обработка H_2O_2 промотирует образование О-содержащих комплексов на поверхности образца КДБ-400, которые оказывают влияние на протекание активационного процесса. Это согласуется с мнением авторов, изложенным в [6,13,14], что окислительная предобработка вносит вклад в химическую активацию вследствие того, что поверхностные О-группы облегчают контакт с КОН за счет дополнительных реакций и облегчают его диффузию к активным местам взаимодействия.

В незначительных количествах кислород сохраняется в ПУМ после стадии щелочной активации при 800 °С в составе термически более стабильных оксигрупп, о чем свидетельствует присутствие в ИК-спектре образца КДБ-400/КОН (рис. 2, кривая г) интенсивной широкой полосы валентных колебаний функциональных ОН-групп различной природы с max 3390 см$^{-1}$ и наличие поглощения в области 950 -1200 см$^{-1}$ колебаний О-содержащих связей, преимущественно фенольного типа.

Процесс термической деструкции образцов исходной и карбонизованной при 400 °С ДБ был изучен методом дериватографии. Профили терморазложения изученных материалов, приведённые на рис. 3, являются определяющими при выборе оптимальной температуры для проведения процессов карбонизации и активации ДБ. На кривых TG и DTG исследованных образцов можно выделить четыре температурные области, характеризующие основные стадии

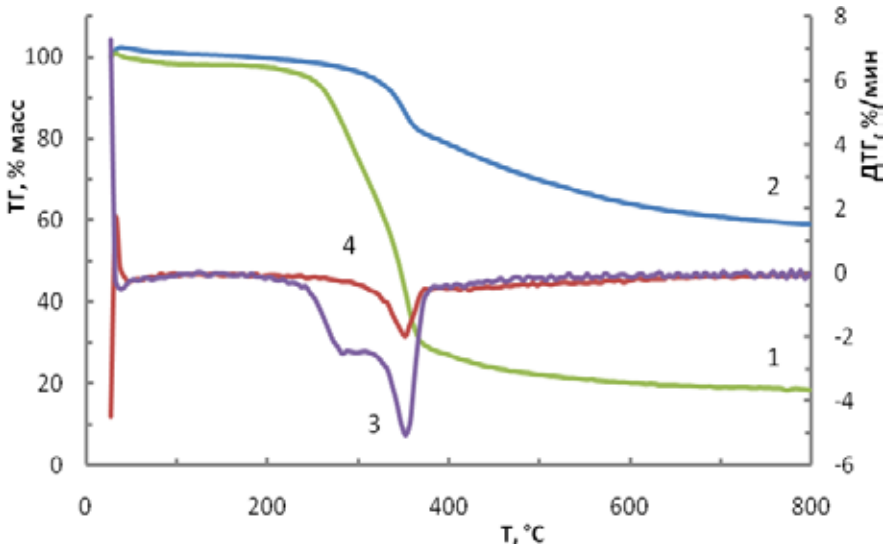

Рис. 3. Дериватограмма образцов исходной (1 – ТГ, 2 – ДТГ) и карбонизованной при 400 °С (2 – ТГ, 4 – ДТГ) древесины березы

термодеструкции, сопровождающиеся поэтапной потерей массы вещества: I – 50-250 (для исх. ДБ), 50-300 (ДБ-400), II – 250 (300) -375, III – 375-600, IV – 600-800 °С. Для первой стадии, характеризующейся, в основном, потерей физически связанной и адсорбированной воды, регистрируется потеря массы 5,8 % для исходной ДБ (1) и 1,5 % масс. – для карбонизованной ДБ (2).

Оба предшественника показывают основное снижение своей массы на второй стадии, причём для образца 1 интервал значительной потери массы (299-352 °С) несколько шире, чем у частично карбонизованного образца 2 (326-365 °С), и связан с интенсивно протекающими процессами термораспада макромолекул целлюлозы и полисахаридов и преобразования С-С связей. В случае образца 1 они проявляются наиболее выраженно, поскольку наряду с процессом дегидратации в этой температурной области происходит удаление большинства органических функциональных групп, в том числе содержащих O, N, S-гетероатомы. Общая потеря массы для образца 1 на этой стадии составила 70 %, в то время как снижение массы для образца 2 не превысило 18 %. Наличие второго температурного интервала для образца 2, с одной стороны, указывает на сохранение части исходных компонентов в составе карбонизованного материала, а с другой – на значительную степень завершенности карбонизационного процесса с пиком разложения при 352 °С. Эти наблюдения нашли подтверждение в ходе ИК-исследований.

Максимальная скорость потери массы образцами 1 и 2 (кривые 3 и 4) соответствует 352,2 и 352, 4 °С и достигает для исходной древесины 5,04 % /мин, а для карбонизованной древесины – 1,98 % /мин. При повышении температуры до 377,7 °С интенсивность процессов термораспада снижается до 0,5 %/мин и в дальнейшем монотонно стремится к минимуму (800 °С).

Несмотря на более высокую скорость потери массы образцом 1 на второй стадии с пиком терморазложения при 352 °С, для обоих образцов характерна трансформация в более термически стабильную углеродную структуру. Как результат, на третьей стадии убыль веса для

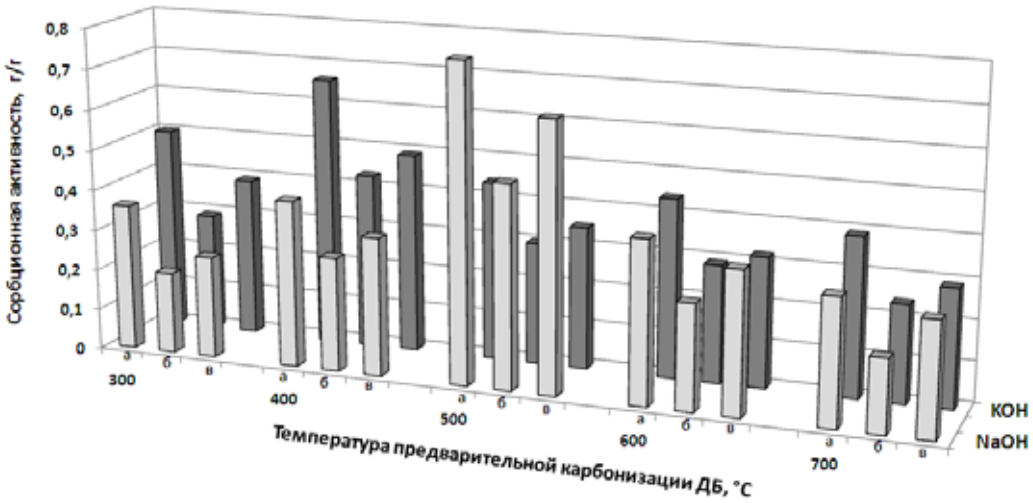

Рис. 4. Влияние температуры карбонизации ДБ на адсорбционные свойства ПУМ активированных КОН и NaOH: а) сорбция паров бензола, б) гексана, в) воды

образца 1 составила 10, для образца 2 – 17 %. Завершение интенсивного термораспада сопровождается формированием углеродной структуры, превращением частично карбонизованных продуктов деструкции целлюлозы древесины в конденсированные полиароматические системы [11]. Заключительная IV стадия связана с плавным изменением профиля кривых термораспада и характеризует, по-видимому, дальнейшие структурные перестройки в матрице углеродного вещества.

Наиболее важным свойством активированных углей является их адсорбционная способность, которая связана с развитием поверхности и пористым объемом. Показано, что температура карбонизации имеет выраженное влияние на адсорбционные параметры ПУМ. Изменение адсорбционных свойств пористых УМ, полученных активацией КОН или NaOH образцов предварительно карбонизованной ДБ при 300-700°С, иллюстрируется данными, представленными на диаграмме рис. 4. Анализ результатов показывает, что активирующее действие КОН в направлении развития пористости и адсорбционных свойств УМ наиболее проявляется в отношении образцов ДБ, карбонизованных предварительно при 400, а для NaOH – при 500 °С.

Для этих ПУМ наблюдается наибольшее значение сорбционной ёмкости; так, образец АДБ-400/ КОН способен аккумулировать 0,66 г бензола на 1 г адсорбента, а образец АДБ-500/ NaOH – 0,78 г /г (10,1 ммоль/г). Видимо, полученная в данных экспериментальных условиях пористая текстура из ДБ наиболее адекватна к сорбции этих молекул, чем другие.

Способность ПУМ, полученных двухстадийным путём – предварительной карбонизации ДБ и последующей активации щелочами, к более эффективной сорбции малых молекул, по сравнению с углеродными материалами, приготовленными способом «прямого» щелочного активирования образцов исходной ДБ, свидетельствует в пользу образования в первом случае более однородно пористой углеродной структуры с размером и формой пор, близкими к размеру адсорбируемых молекул. Хорошо известно, что щелеподобный вид пор наиболее распространен в активных углеродных материалах [6,15]. Видимо, они являются наиболее под-

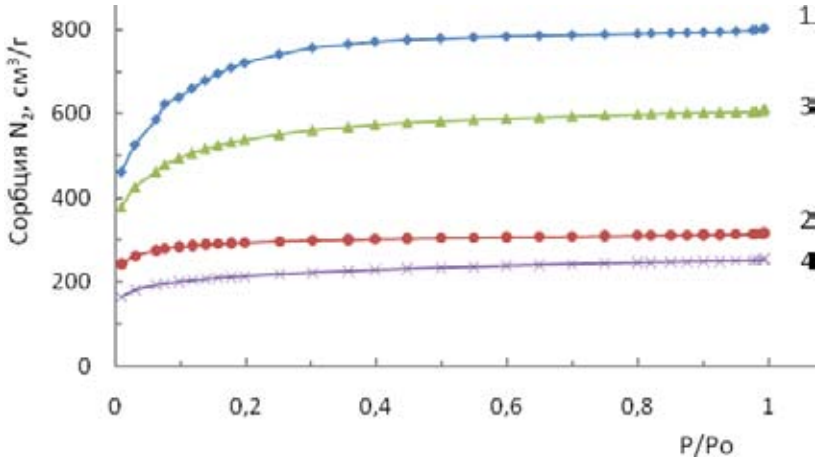

Рис. 5 Сорбция азота на образцах карбонизованной ДБ, активированных КОН и NaOH при соотношении 1:3 (800 °С, аргон, 1 ч). Активация КОН, где температура карбонизации ДБ, °С: 1 – 400; 2 – 700; активация NaOH, где температура карбонизации ДБ, °С: 3 – 500; 4 – 700

ходящими для проникновения плоских молекул бензола (размер 0,37 нм), поэтому значение величины сорбированного бензола выше, чем паров гексана и H_2O.

Сорбционная активность ПУМ, в основном, связана с их текстурными и химическими свойствами, которые могут влиять на характер адсорбции определенных молекул. Как показали проведенные исследования, высокие значения удельной поверхности $S_{БЭТ}$ и общего объема пор обеспечиваются, главным образом, за счет микропор. Пористая структура УМ, полученных активированием КОН и NaOH образцов исходной и карбонизованной ДБ, была изучена по изотермам адсорбции N_2 при 77 К в стандартизованных условиях, изотермы приведены на рис. 5 и 6.

Изотермы адсорбции азота были использованы для расчета общего объема микропор ($V_{микро}$), имеющих размер пор ≤ 2 нм. Как следует из рис. 5, представленные изотермы адсорбции азота на образцах карбонизованной и активированной КОН и NaOH древесины берёзы, имеют вид, характерный для изотерм типа I, и являются типичными для микропористых систем [16]. Крутой подъём изотермы 1 образца АДБ-400/КОН в области относительных давлений $P/P_0 \leq 0{,}1$ указывает на значительное поглощение N_2, высокую долю микропор (71%) и на большую пористость образцов в целом по сравнению с другими ПУМ. Средний размер пор составляет 1,8-1,9 нм.

Результаты адсорбции N_2 позволяют заключить, что более высокая температура предварительной карбонизации, вызывая удаление большей части реакционноспособных поверхностных групп перед активацией, «подрывает» способность к дальнейшему развитию пористости.

Для образцов ПУМ, приготовленных «прямой» активацией КОН исходной ДБ, наблюдаются также изотермы типа I (рис.6), присущие преимущественно микропористым системам. Изотерма 4 с выраженным крутым наклоном «шеи» свидетельствует как о большой пористости образца, так и о возросшей неоднородности формы и размеров пор при увеличении соотношения исходных компонентов ДБ/КОН от 1:1 к 1:4. При таком увеличении содержания КОН

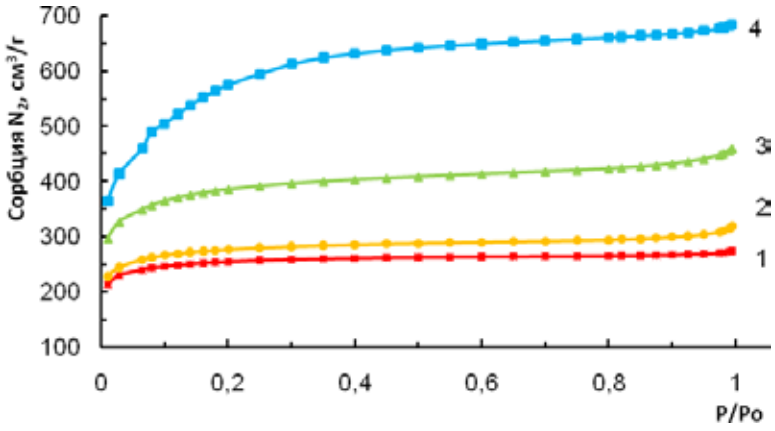

Рис. 6. Изотермы адсорбции N_2 на образцах ПУМ, полученных активацией КОН (800 °С) исходной ДБ в различном массовом соотношении ДБ/КОН: 1 – 1:1; 2 – 1:2; 3 – 1:3; 4 – 1:4

в смеси происходит возрастание общего объёма пор с 0,48 до 1 см^3/г, а ширина пор при этом достигает 2,2-2,5 нм.

Сопоставление изотерм адсорбции образцов, приготовленных способом «прямого» щелочного активирования и двухстадийным путем карбонизации и активации, показало, что развитие пористой структуры в обоих случаях происходит эффективно, с образованием микропористой текстуры углеродных материалов. Для приготовленного способом «прямого» щелочного активирования КОН образца ДБ в соотношении 1:4 характерным для изотермы является более постепенный выход на плато, указывающий на более широкое распределение пор по размерам, что позволяет принять во внимание возможный вклад как супер-, так и мезопор [15, 16]. Для исходной ДБ характерны различные типы функциональных групп, обладающих различающейся термической и химической стабильностью, которые вносят различный вклад в активационный процесс. Преимущество же предварительной карбонизации состоит в том, что она позволяет регулировать реакционноспособность углеродистого материала, помогая формированию более однородных активных мест для последующей щелочной активации.

Использование предварительно карбонизованного материала как углеродистого предшественника с выраженной морфологией первичной углеродной структуры, вероятно, ответственно за развитие регулярной пористости в ходе последующей активации КОН и NaOH. Таким образом, подходящая морфологическая структура природного углеродистого предшественника в сочетании с условиями термохимической обработки позволяет в значительной мере влиять на текстурные и адсорбционные свойства пористого углеродного материала и формирование пористой структуры, селективной для адсорбции молекул определенных размеров.

Заключение

Таким образом, сочетание условий и параметров процессов предварительной модификации и щелочной активации обеспечивает возможность получения углеродных сорбентов с высокой удельной поверхностью (1880-2050 м^2/г) и объемом пор (0,827-0,937 см^3/г на основе воз-

обновляемых, доступных и дешевых растительных ресурсов, к которым относится древесина березы.

Полученные результаты продемонстрировали, что сочетание классических приёмов термического и химического воздействия позволяет модифицировать углеродного предшественника и регулировать текстурные и структурные параметры ПУМ.

Разрабатываемые технические решения по получению ПУМ на основе метода термохимической модификации возобновляемого растительного сырья гидроксидами щелочных металлов могут рассматриваться в качестве перспективного направления производства новых доступных адсорбентов для решения экологических и технологических задач очистки и разделения газовых и жидких сред.

Список литературы

1. Muller-Hagedorn M., Bockhorn H. Pyrolytic behaviour of different biomasses (angiosperms) (maize plants, straws, and wood) in low temperature pyrolysis // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. V.79. P. 136–146.

2. Diaz-Teran J., Nevskaia D.N., 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 // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V. 60. P. 173–181.

3. Evans M.J., Halliop E., MacDonald J.A.F. The production of chemically-activated carbon. // Carbon. 1999. V. 37. № 2. P. 269–274.

4. Moreno-Castilla et al., in an article entitled “Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments” // Langmuir. 1995. V. 11. P. 4386–4392.

5. Mikova N.M., Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V. Study of high porous carbon prepared by the alkaline activation of anthracites. Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2009, N1, p. 3-10.

6. Aik Chong Lua, Ting Yang, Jia Guo. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbon prepared from pistachio-nut shells // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2004. V.72. P. 279–287.

7. Losano-Gastello D., Lillo-Rodenas M.A., Casorla-Amoros D., Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. I. Activation by KOH // Carbon. 2001. V.39. N. 5. P. 341–349.

8. Lozano-Castello D., Calo, J.M. Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen // Carbon. 2007. V.45. №13. P. 2529–2536.

9. Luik H., Johannes I., Palu V., Luik L., Krwusement K. Transformation of biomass internal oxygen at varied pyrolysis conditions // J. Anal. Appl. Pyrolysis 2004. V. 79. P. 121–127.

10. Rui-Qin Sun, Lin-Bing Sun, Yuan Chun, Qin-Hua Xu. Catalytic performance of porous carbons obtained by chemical activation // Carbon. 2008. V.46. № 13. P. 1757–1764.

11. Ming Sun, Liang Hong. Impacts of the pendal functional groups of cellulose precursor on the generation of pore structures of activated carbons // Carbon. 2011. V. 49. № 7. P. 2173–2180.

12. Abdel-Nasser A., El-Hendawy Variation in the FTIR spectra of biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2006. V. 75 P. 159–166.

13. Chunlan Lu, Shaoping Xu, Mei Wong, Ligang Wei, Shuqin Liu, Changhou Liu Effect of pre-oxdation on the development of porosity in activated carbons from petroleum coke // Carbon. 2007. V. 45. №2. P. 206–209.

14. Babel K., Jurewicz K. KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption // Carbon. 2008. V.46. №14. P. 1948–1956.

15. Almazan-Almazan M.C., Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., Fernandez-Morales I., del Rey-Buengo F., Carcia-Rodriguez A., Lopez-Garzon F.J. The role of the porosity and oxygen groups on the adsorption of n-alkanes, benzene, trichloroethylene and 1,2-dichloroethane on active carbons at zero surface coverage // Carbon. 2007.V.45. №9. P. 1777–1785.

16. Грегг С., Синг К.С.В. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 326 с.

Effect of Thermal and Chemical Modification Conditions on Properties Carbon Materials Obtained from Birch Wood

Nadezhda M. Mikova [b],
Ivan P. Ivanov [b], Olga Yu. Fetisova [b],
Vladimir A. Parphenov[b] and Nikolai V. Chesnokov [a,b],
[a] Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia
[b] Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
42 K. Marksa, Krasnoyarsk, 660049 Russia

The information about effects of pre-carbonization temperature on composition of porous active carbons (PACs) produced from birch wood by KOH or NaOH activation at 800 °C under argon were obtained using FTIR-spectroscopy, elemental and thermogravimetric analysis. The H_2O_2 solution treatment of carbonized at 400 °C birch wood sample was found promote the formation of KOH activated microporous carbon with BET surface of 2050 m^2/g.

Keywords: carbonization, alkaline activation, porous structure, gas adsorption.