

СИНТЕЗ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТ-УГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

В.М. Богатырев¹, М.В. Галабурда¹, Е.И. Оранская¹, Н.В. Борисенко¹, Б. Хармас²,
Я. Скубишевская-Зиеба², М.А. Комар³, И.И. Войтко³

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: ybogat@ukr.net

²Университет Марии Кюри-Склодовской, химический факультет
пл. Марии Кюри-Склодовской 3, Люблин 20-031, Польша

³Национальный авиационный университет, просп. Комарова 1, Киев 03058, Украина

Импрегнирование лузги семян подсолнечника хлоридом кобальта с последующим пиролизом при 800 °С в атмосфере аргона позволяет получить кобальт-углеродный магниточувствительный наноккомпозит с развитой микропористостью. В использованных условиях синтеза формируется пористый углерод с кобальтом в кубической и гексагональной структурной модификациях, при этом часть кобальта образует растворимые в воде соединения. Размер кристаллитов кобальта кубической модификации составил 20 – 21 нм, а гексагональной – 12 – 13 нм. Удельная поверхность образцов, в зависимости от условий синтеза, составила от 74 до 583 м²/г.

Введение

Биоресурсы являются важнейшим источником возобновляемого сырья для энергетики и промышленности [1, 2]. Одной из основных сельскохозяйственных культур в Украине является подсолнечник. В 2016 г было собрано 13626,9 тыс. тонн семян подсолнечника [3]. Семена являются сырьем для производства пищевого и технического масла.

Технология переработки семян состоит из отделения оболочки от ядра и выделения масла из ядра отжимом или экстракцией [4]. Отходами являются лузга и шрот. Сотни тысяч тонн образовавшейся лузги используются непосредственно как взвешенное топливо и перерабатываются в топливные паллеты.

Содержание оболочки в семенах (лузжистость) составляет в среднем 23 – 26 % и зависит от сорта подсолнечника. Лузга представляет собой одревесневшую растительную ткань и на 79 – 90 % состоит из целлюлозы (клетчатки), лигнина и гемицеллюлозы (преимущественно глюкуронооксиана). Остальной состав представлен липидами, восками, минералами и протеином [5]. В основном составе лузги находится 31,9 % целлюлозы, 29,3 % лигнина и 27,2 % пентозана [6]. Авторы работы [7] приводят физико-технические характеристики и элементный состав лузги подсолнечника, где указано, что её влажность составляет 8,4 %, а зольность – 2,7 %. Элементный состав лузги, пересчитанный на влажную беззольную массу, составляет (в %): углерод – 50,1; сера – 0,14; водород – 6,3; азот – 1,7; кислород – 41,4.

Лузга подсолнечника в ряде случаев является ценным сырьем для химической и микробиологической промышленности [8]. Интересными с экологической точки зрения представляются исследования применения лузги и продуктов ее карбонизации для очистки сточных вод от красителей и ионов тяжелых металлов [9 – 14]. В этих работах использовали химическую активацию углерода в H₂SO₄ [10], пиролитическую активацию при 450 °С в среде с ограниченным содержанием O₂ [12] и комбинированную активацию, которая состояла из пропитки лузги водным раствором КОН, пиролиза в среде азота при 500 °С и последующей обработки диоксидом углерода при

500 °С [13]. Для получения активированных углей из растительных отходов, в том числе и из лузги семян подсолнечника, используют обработку сырья раствором хлорида цинка с последующим пиролизом. После пиролиза продукт промывают водой до нейтральной реакции [14].

Цель нашей работы состояла в получении магниточувствительного углеродного адсорбента с использованием в качестве углеродного сырья лузги подсолнечника. Данная работа является продолжением общего направления исследований по синтезу металл-углеродных нанокомпозитов совместным пиролизом органического сырья и солей металлов [15–20].

Материалы и методы

Для синтеза металл-углеродных композитов использовали хлорид кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «чда» (ГОСТ 4525-77), изопропиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ «хч» (МЕРК), водный раствор аммиака 25 %-ный (ГОСТ 3760-79). Лузгу получали из семян подсолнечника, приобретенных на местном торговом рынке (первая серия образцов) и из бункера в котельной, где лузга использовалась в качестве топлива (вторая серия образцов). Лузгу механически измельчали и фракционировали. В работе использовали фракцию 0,5–2 мм.

Синтезировали две серии образцов. Общая схема синтеза состояла в импрегнировании лузги семян подсолнечника растворами хлорида кобальта, сушки и пиролиза импрегнированной лузги в атмосфере аргона. В первой серии использовали различные растворители для хлорида кобальта – дистиллированную воду, водный раствор аммиака и изопропиловый спирт. Соотношение компонентов приведено в табл.1. При синтезе образцов первой серии лузгу пропитывали растворами хлорида кобальта, высушивали при 120 °С и пиролизовали в инертной атмосфере при 800 °С.

Синтез второй серии образцов проводили с предварительной термообработкой лузги на воздухе по следующей схеме. В стеклянную емкость с крышкой с 20,1 г лузги добавляли 20,3 г хлорида кобальта и вливали 100 мл дистиллированной воды. Смесь выдерживали 7 дней при комнатной температуре, затем сушили при 150 °С и сухой материал прогревали на воздухе при 250 °С 3 ч (образец 4Co/C). Затем его разделяли на две части и к одной части (20 г) прибавляли 30 г водного 25 %-ного раствора аммиака, сушили при 120 °С и прокаливали при 250 °С в течение 2 ч (образец 5Co/C). Обе серии образцов и контрольный образец (С) без обработки лузги солью кобальта карбонизовали в вертикальном реакторе из нержавеющей стали в потоке аргона при 800 °С. Конструкция реактора описана в [18]. Влияние обработки второй серии образцов хлоридом кобальта на выход материала после пиролиза приведен в табл. 2.

Текстурные характеристики композитов оценивались по низкотемпературным (77,4 К) изотермам адсорбции-десорбции азота, записанным на адсорбционном анализаторе Micromeritics ASAP 2420 V2.09. Удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) первой серии образцов рассчитывалась в соответствии со стандартным методом БЭТ [21]. Общий объем пор V_p оценивался по адсорбции азота при $p/p_0 = 0,98 - 0,99$ [22]. Данные по десорбции азота использовались для расчета распределения пор по размерам (РПР, дифференциал dV_p/dR и dS/dR_p , где R – радиус пор, S – поверхность) методом, модифицированным для комплексной модели пор с щелевидными и цилиндрическими порами в атомах углерода и пустотами между углеродными наночастицами [23]. Дифференциальные РПР по отношению к объему пор $f(R)$ ($\int f(R)dR \sim V_p$) пересчитывались в инкрементальное РПР (ИРПР, $\Sigma\Phi(R_i) \sim V_p$). Функции дифференциального РПР также использовались для расчета вкладов микропор (V_{micro} и S_{micro} при $R < 1$ нм), мезопор (V_{meso} и S_{meso} при $1 \text{ нм} < R < 25$ нм) и макропор (V_{macro} и S_{macro} при $R > 25$ нм) в общий объем пор и удельную площадь поверхности. Удельную поверхность образцов второй

серии определяли стандартным хроматографическим методом по низкотемпературной десорбции аргона (ГОСТ 28794-90) в сравнении со стандартным образцом силохрома С-80.

Термоокислительную деструкцию образцов первой серии после пиролиза определяли на приборе «Derivatograph С» (навески образцов 20 ± 1 мг). Для второй серии использовали дериватограф “Q-1500 D”, оснащенный компьютерной системой регистрации измерений (навеска образцов 200 ± 5 мг). В обоих случаях измерений углеродные композиты нагревали в керамических тиглях со скоростью 10 град/мин в статической атмосфере воздуха.

Рентгенофазовый анализ композитов проводили с использованием дифрактометра ДРОН-УМ1 в монохроматизованном CoK_α излучении (графитовый монохроматор в отраженном пучке), геометрией съемки по Брэггу – Брентано. Средний размер кристаллитов определяли по уравнению Шеррера [24].

Адсорбцию метиленового синего (МС) порошками углеродных композитов определяли для всей серии образцов одновременно. Навеску образца массой 15 ± 5 мг помещали в пробирку и мерной пипеткой приливали $10 \pm 0,05$ мл водного раствора МС «чда» с концентрацией $0,12\text{--}1,08$ мг/см³. Пробирки встряхивали в течение 7 ч на аппарате Orbital Shaker OS20 при комнатной температуре $18\text{--}19$ °С и затем выдерживали еще 12 ч до установления адсорбционного равновесия. Оптическую плотность определяли при 490 нм на фотоколориметре КФК-2-УХЛ в кювете толщиной 1,08 мм. Равновесную концентрацию МС вычисляли по калибровочному графику зависимости оптической плотности раствора от концентрации МС в растворе. Адсорбцию МС рассчитывали по формуле

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} V,$$

где A – адсорбция МС, мг/г; C_0 – начальная концентрация МС, мг/мл; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация МС, мг/мл; m – навеска порошка углеродного композита, г; V – объем раствора МС, прилитый к навеске композита, мл.

Результаты и обсуждение

В первой серии образцов определялось влияние растворителя на текстурные и адсорбционные характеристики полученных кобальт-углеродных композитов. При равном соотношении компонентов лужга/хлорид кобальта в исходном материале выход карбонизованного продукта после пиролиза в ряду использованных растворителей отличается не более чем на 1,9 % (табл. 1). При этом отличие в выходе карбонизата при использовании воды и водного аммиака составило всего 0,8 %.

Таблица 1. Условия синтеза первой серии образцов Со/С.

Образец	Масса лужги, г	Масса $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	Растворитель	Кол-во растворителя, г	Остаток после пиролиза, %
1Со/С	3,0	1,61	H_2O	13,6	40,3
2Со/С	3,0	1,61	$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH}$	$13,22 + 1,06$	41,1
3Со/С	3,0	1,60	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	10,01	42,2

Предварительная термообработка смеси исходных компонентов при 250 °С в атмосфере воздуха перед пиролизом существенно повлияла на выход карбонизата (табл. 2). Разница в выходе конечного продукта составила уже 8,6 %. Увеличение содержания хлорида кобальта в смеси исходных компонентов с 34,9 % для первой

серии образцов до 50,2 % во второй серии повысило выход остатка после пиролиза. Выход карбонизованного продукта из лужги в контрольном образце без импрегнирования хлоридом кобальта составил 25,8 %.

Таблица 2. Влияние условий синтеза второй серии образцов Co/C на выход карбонизата.

Образец	Масса лужги, г	Масса $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %	Растворитель	Остаток после пиролиза, %
4Co/C	20,1	20,3	H_2O	56,6
5Co/C			$\text{H}_2\text{O}; \text{NH}_4\text{OH}$	48,0
C (контроль)	20,0	–	–	25,8

Рентгенофазовый анализ карбонизатов обеих серий образцов показал присутствие в них кобальта кубической (JCPDS № 15-806) и гексагональной (JCPDS № 5-727) модификаций с близким для всех образцов весовым соотношением: 70/30, определенным на основе полуколичественного фазового анализа. Дифрактограмма одного из них приведена на рис. 1,а. Во всех образцах обеих серий размер кристаллитов кобальта кубической модификации составил 20 – 21 нм, а гексагональной – 12 – 13 нм. Это позволяет отнести синтезированные порошки к кобальт-углеродным наноккомпозитам.

При контакте с окружающей атмосферой на дифрактограммах карбонизатов появляются дополнительные рефлексы. На рис. 1 б представлена дифрактограмма одного из образцов, выдержанного в кювете дифрактометра в течение двух недель в условиях атмосферы лабораторного помещения.

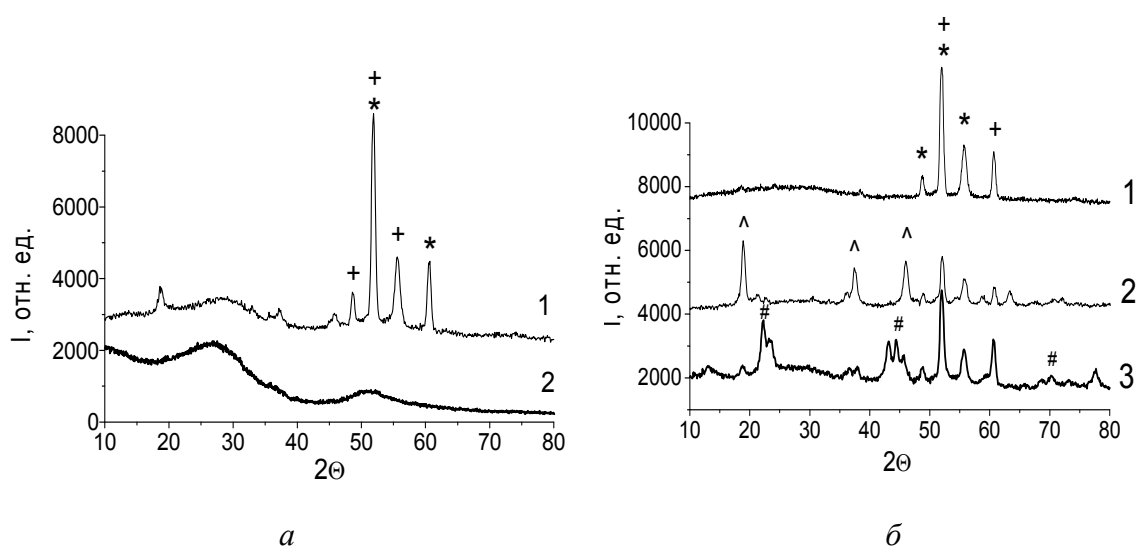


Рис. 1. Дифрактограммы металл-углеродных наноккомпозитов: а – 3Co/C (1) и контроль C (2); б – 5Co/C (1), 5Co/C после 2 недель на воздухе (2) и 5Co/C-w (3). Отнесение рефлексов: $\text{Co}_{\text{куб}}$ (*), $\text{Co}_{\text{гекс}}$ (+), $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (^) и $\text{Co}(\text{OH})_2$ (#).

Новые рефлексы были отнесены к фазе $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (JCPDS № 73-2134). Наблюдается также изменение соотношения интенсивности пиков кубической и гексагональной модификаций элементного кобальта в сторону уменьшения интенсивности пиков кубической модификации. По-видимому, гидроксихлорид кобальта образуется при контакте влаги воздуха с остатками соединений, содержащих группы Co-Cl в кобальт-углеродном материале. Для удаления этих соединений после пиролиза проводили отмывку образцов второй серии от растворимых продуктов реакции по следующей

схеме. Порошок углеродного композита в количестве 2,2 г заливали 28–30 мл дистиллированной воды. Через сутки раствор, который приобрел слабый розовый оттенок, декантировали. После такой трехкратной процедуры черный осадок сушили 2 ч при 160 °С на воздухе. Промытые образцы 4Co/C и 5Co/C обозначили как 4Co/C-w и 5Co/C-w, соответственно.

Вид дифрактограмм обоих образцов второй серии после промывки, в общем, имеет одинаковый характер. На рис. 1 б представлены дифракционные данные для образца 5Co/C. На дифрактограммах отмытых образцов отсутствуют рефлексы кристаллического $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Однако выявлены другие рефлексы, одна часть которых была отнесена к фазе гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ (JCPDS № 74-1057), а другая – не идентифицирована. Видно также, что соотношение кристаллических модификаций элементного кобальта осталось неизменным. Фазовый состав, соотношение модификаций кобальта в образцах карбонизатов второй серии приведены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние обработки металл-углеродных композитов Co/C на фазовый состав

Карбонизат	Условия обработки	Фазовый состав,	Соотношение модификаций Co, масс. %	Фазовый состав после нагрева до 1000 °С	Соотношение оксидов Co, масс. %
4Co/C	Исходный	$\text{Co}_{\text{куб}}$ $\text{Co}_{\text{гекса}}$	72 28	Co_3O_4 CoO	50 50
	2 недели на воздухе	$\text{Co}_{\text{куб}}$ $\text{Co}_{\text{гекса}}$ $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	65 35	-	
	Отмытый (4Co/C-w)	$\text{Co}_{\text{куб}}$ $\text{Co}_{\text{гекса}}$ $\text{Co}(\text{OH})_2$, Неизв. фаза	70 30	Co_3O_4 CoO	97 3
5Co/C	Исходный	$\text{Co}_{\text{куб}}$ $\text{Co}_{\text{гекса}}$	65 35	Co_3O_4 CoO	62 38
	2 недели на воздухе	$\text{Co}_{\text{куб}}$ $\text{Co}_{\text{гекса}}$ $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	58 42	-	
	Отмытый (5Co/C-w)	$\text{Co}_{\text{куб}}$ $\text{Co}_{\text{гекса}}$ $\text{Co}(\text{OH})_2$ Неизв. фаза	70 30	Co_3O_4 CoO	98 2

Результаты дериватографических измерений приведены на рис. 2. Следует отметить, что характер термограмм для всех углеродных композитов первой серии очень близок: потери массы при нагревании до 1000 °С для 1Co/C, 2Co/C и 3Co/C составили 63,5; 64,9 и 64,0 %, соответственно. Для образцов второй серии результаты также подобны. Потери массы для углеродных композитов 4Co/C, 4Co/C-w, 5Co/C и 5Co/C-w составили 61,4; 60,9; 63,2 и 63,9 %, соответственно.

В процессе нагревания кобальт-углеродных композитов до 1000 °С в атмосфере воздуха происходит полное окисление углерода до CO_2 и уменьшение массы образца в связи с удалением летучего продукта реакции. При этом металл окисляется до оксида металла, что способствует увеличению массы в связи с присоединением кислорода. Изменения, наблюдаемые на кривой ТГ в процессе повышения температуры, отражают общий баланс этих двух противоположных тенденций. Зная состав оксида кобальта из

данных рентгенофазового анализа, состав порошка после дериватографических измерений и потери массы по данным ТГ, можно определить содержание кобальта в кобальт-углеродном композите [25].

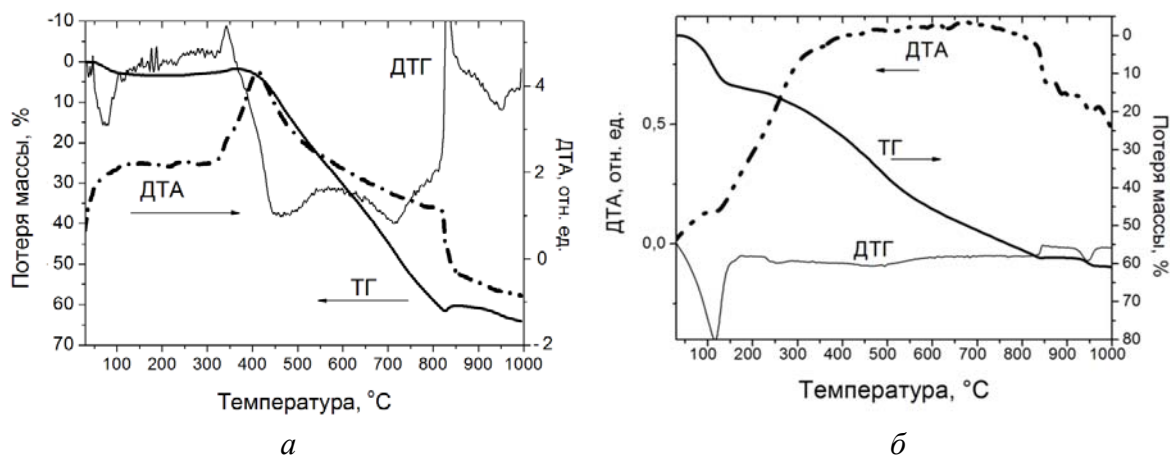


Рис. 2. Дериватограммы образцов 1Co/C (а) и 5Co/C-w (б)

Рентгенофазовый анализ порошков после дериватографических измерений показал присутствие кристаллических Co_3O_4 (JCPDS № 74-1656) и CoO (JCPDS № 72-1474) в различном соотношении. Результаты оценки соотношения содержания оксидов кобальта (% масс.) для образцов второй серии приведены в табл. 3. Следует отметить образование значительного количества CoO при полном окислении исходных карбонизатов (50 и 38 % масс.) и очень малое его количество (несколько процентов) в отмытых образцах.

Содержание кобальта в образцах определяли для каждого оксида отдельно с учетом соотношения оксидов в продукте. Расчет проводили по формуле [25]

$$m = \frac{N \cdot A \cdot n}{MO},$$

где m – содержание металла в нанокompозите, %; N – изменение веса образца по данным ТГ в %; A – атомный вес металла; n – число атомов металла в формуле оксида; MO – молекулярный вес оксида. При этом учитывали содержание адсорбированной воды по потере массы на кривых ТГ до 160 °С (табл. 4).

Содержание углерода в композите определяли по разнице массы навески композита (за вычетом содержания адсорбированной воды) и расчетного количества кобальта. В табл. 4 представлены результаты по составу кобальт-углеродных композитов второй серии. Наибольшее отклонение в сумме компонентов от 100 % по образцам составило – 3,1 % и + 3,3 %. Источником ошибок является присутствие золы в лузге семян подсолнечника, присутствие кобальта в других соединениях, кроме металла, и суммарная погрешность методов рентгеноструктурного анализа и термогравиметрии. Повышенные значения содержания кобальта в нанокompозите после отмывки связаны только с изменением соотношения металл-углерод.

Адсорбционно-структурные характеристики кобальт-углеродных композитов определяли по низкотемпературным изотермам адсорбции-десорбции азота (рис. 3,а). Полученные изотермы можно приближенно отнести к I типу в соответствии с классификацией ИЮПАК, с характерным резким подъёмом в области низких давлений (< 0,1). Адсорбционно-структурные характеристики кобальт-углеродных композитов определяли по низкотемпературным изотермам адсорбции-десорбции азота (рис. 3,а). Полученные изотермы можно приближенно отнести к I типу в соответствии с класс-

сификацией ИЮПАК, с характерным резким подъёмом в области низких давлений ($< 0,1$).

Таблица 4. Влияние промывки водой образцов Co/C второй серии на величину удельной поверхности и содержание кобальта

Образцы	$S_{уд}$, м ² /г	Содержание металла, %	Содержание углерода, %	Содержание H ₂ O, %	Σ , %
4Co/C	78	40,1	47,2	9,9	97,2
4Co/C-w	174	44,9	45,5	12,9	103,3
5Co/C	385	36,3	49,5	11,1	96,9
5Co/C -w	523	42,1	48,2	12,7	103,0

При дальнейшем увеличении давления изотермы становятся, практически, параллельными оси абсцисс, т.е. адсорбция прекращается, что обусловлено объёмным заполнением пор в геометрически ограниченном пространстве. Форма петли гистерезиса полученных изотерм адсорбции относится к типу H4, которая характерна для микропористых адсорбентов.

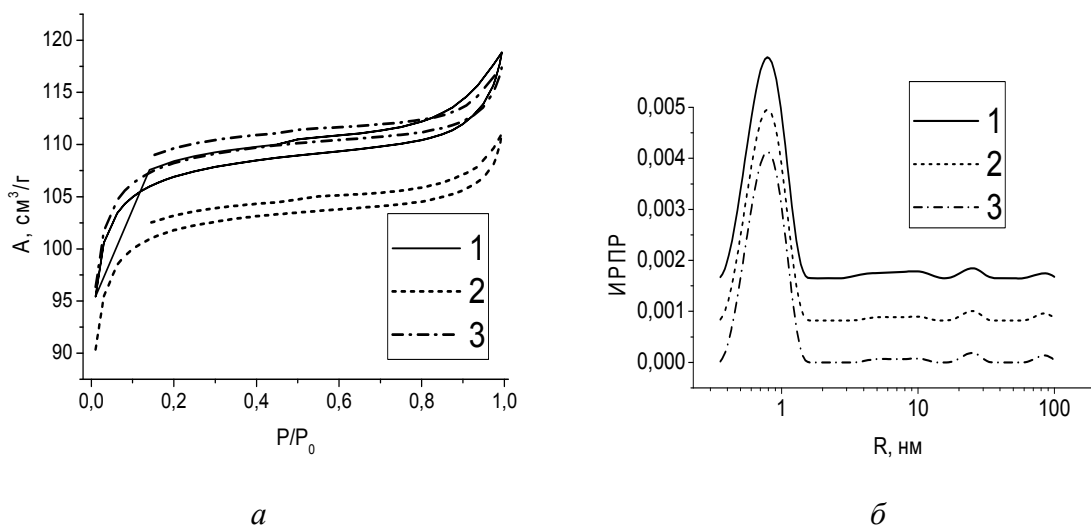


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) образцов 1Co/C (1), 2Co/C (2) и 3Co/C (3).

Приведенные в табл. 5 результаты расчета распределения пор по размерам показывают также, что полученные наноконпозиты обладают преимущественно развитой микропористостью.

Таблица 5. Текстуальные характеристики образцов Co/C первой серии

Образец	$S_{БЭТ}$ (м ² /г)	$S_{микро}$ (м ² /г)	$S_{мезо}$ (м ² /г)	$S_{макро}$ (м ² /г)	$V_{пор}$ (см ³ /г)	$V_{микро}$ (см ³ /г)	$V_{мезо}$ (см ³ /г)	$V_{макро}$ (см ³ /г)
1Co/C	383	350	33	0	0.184	0.149	0.032	0.003
2Co/C	371	341	30	0	0.171	0.142	0.026	0.003
3Co/C	387	355	32	0	0.181	0.151	0.028	0.002

Адсорбция красителя метиленового синего часто используется для характеристики адсорбентов и является стандартным методом оценки активированных древес-

ных углей [26]. На рис. 4 показаны изотермы адсорбции метиленового синего для всех образцов обеих серий. Как видно, адсорбция красителя больше у образцов первой серии, что объясняется большим содержанием пористого углерода (меньше кобальта) в составе нанокompозитов.

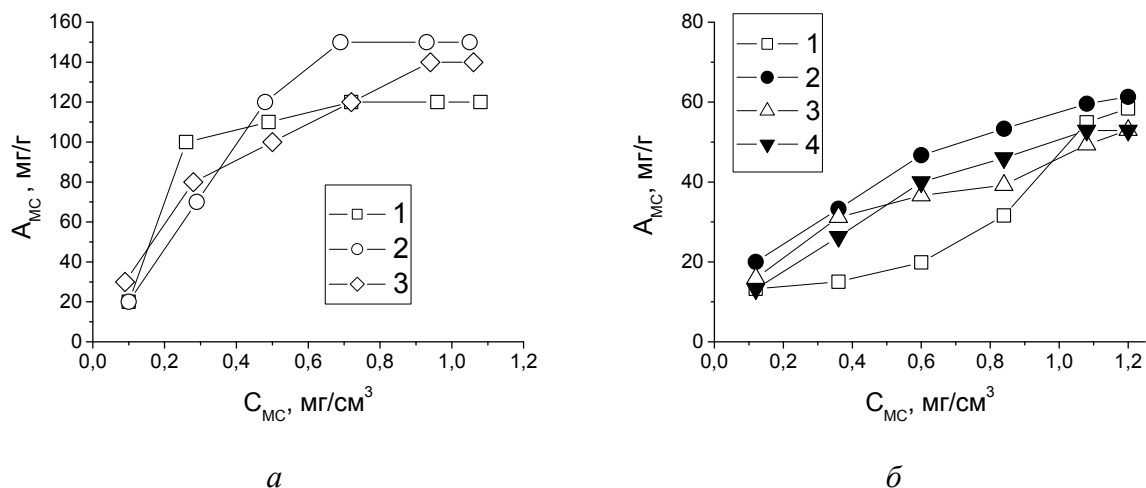


Рис.4. Изотермы адсорбции метиленового синего нанокompозитами: *а* – 1Co/C (1), 2Co/C (2) и 3Co/C (3); *б* – 4Co/C (1), 4Co/C-w (2), 5Co/C (3) и 5Co/C-w (4).

Величина адсорбции красителя зависит не только от величины поверхности (табл. 4), но и от ее химического состава, природы и содержания поверхностных функциональных групп. Присутствие различного количества кобальта в смеси может влиять на формирование текстуры композита, изменяя характер пористости вследствие каталитического действия на углеродную часть сырьевой смеси в процессе высокотемпературного пиролиза. Вклад в текстурные характеристики могут вносить и образовавшиеся водорастворимые продукты реакции. Из рис. 5 видно, что суспензия образца 5Co/C-w более темная, так как содержит некоторую часть тонкодисперсного немагнитного компонента (по-видимому, углерода), который в течение суток полностью оседает на дно. На фотографии (рис. 5) показано проявление магнитных свойства отмытых образцов нанокompозитов второй серии. Магнит расположен между двумя бюксами с водными суспензиями образцов.



Рис. 5. Фотопроявления магнитной чувствительности образцов кобальт-углеродных нанокompозитов в воде. Названия образцов указаны на бюксах.

Выводы

Импregnирование лузги семян подсолнечника хлоридом кобальта перед пиролизом позволяет получить кобальт-углеродный магниточувствительный нанокomпозит с развитой микропористостью. В использованных условиях синтеза образуется пористый углерод с кобальтом в кубической и гексагональной структурных модификациях, при этом некоторая часть кобальта, по-видимому, сохраняет хлор. После адсорбции влаги воздуха карбонизатом наблюдается образование водорастворимого кристаллического гидроксихлорида кобальта $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Промытый водой карбонизат содержит кобальт в кубической и гексагональной структурной модификациях, гидроксид кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ и незначительное количество неидентифицированной кристаллической фазы. Промывка карбонизата водой способствует увеличению удельной поверхности порошка в $\sim 1,3 - 2,2$ раза.

Работа выполнена при частичном финансировании от FP7 Marie Curie Actions People Project "Hybrid nanocomposites and their applications - Compositum" Grant Agreement Number PIRSES-GA-2008-230790

Литература

1. Забарный Г.Н., Ключ С.В., Довженко Д.С. Использование растительных отходов для производства энергии // Альтернативная энергетика и экология. 2011. - № 8. - С. 100-106.
2. Ключ С.В. Визначення енергетичного потенціалу соломи і рослинних відходів за період незалежності України // Відновлювальна енергетика. 2012. - № 3 (30). - С. 71-79.
3. Державна служба статистики України (<http://www.ukrstat.gov.ua/>)
4. Акаева Т.К., Петрова С.Н. Основы химии и технологии получения и переработки жиров. Часть 1. Технология получения растительных масел. Учебное пособие. – Иваново: ИГХТУ. 2007. - 124 с.
5. Евтушенко С.Л. Влияние качественных показателей сырья и технологического процесса на содержание протеина в семенах подсолнечника и продуктах его переработки // Вісник НТУ «ХП». 2008. - № 3. - С.89-97.
6. Efanov M. V., Klepikov A. G. Preparation of N-containing lignocarbohydrates // Chemistry of Natural Compounds. 2001. - V. 37, No. 1. - P. 80-82.
7. Осьмак А.А., Серёгин А.А. Растительная биомасса как органическое топливо // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2014. - Т. 2, № 8 (68). - С. 57-61.
8. Вторичные материальные ресурсы пищевой промышленности (образование и использование). Справочник. Под ред. А.Е. Юрченко. — М.: "Экономика", 1984. — 327 с.
9. Ong, S., Keng, P., Lee, S., Leong, M. and Hung, Y. Equilibrium studies for the removal of basic dye by sunflower seed husk (*Helianthus annuus*) // International Journal of the Physical Sciences. 2010. - V. 5, Iss. 8. - P. 1270-1276.
10. Jain M., Garg V.K., Garg U.K., Kadirvelu K., Sillanpää M. Cadmium Removal from Wastewater using Carbonaceous Adsorbents Prepared from Sunflower Waste // Int. J. Environ. Res. 2015. - V. 9, Iss. 3. - P. 1079-1088.
11. Jain M., Garg V.K., Kadirvelu K., Sillanpää M. Adsorption of heavy metals from multi-metal aqueous solution by sunflower plant biomass-based carbons // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2016. - V. 13. - P. 493–500.

12. Saleh M. E., EL-Refaey A.A., Mahmoud A.H. Effectiveness of Sunflower Seed Husk Biochar for Removing Copper Ions from Wastewater: a Comparative Study // *Soil & Water Res.* 2016. - V. 11, Iss. 1. - P. 53–63.
13. Salman J. M., Almutairi F. D. Bath Adsorption Study of Methylene Blue Dye Onto Sunflower Seeds Husks Activated Carbon // *Advances in Natural Science.* 2013. - V.6, No. 3. - P. 44-47.
14. Srisorrachatr S. Modified sunflower seed husks for metal ions removal from wastewater // *Chemical Engineering Transactions.* 2017. - V. 57. - P. 247-252. DOI: 10.3303/CET1757042
15. Махно С.И., Богатырев В.М., Оранская Е.И., Гуня Г.М., Чернявская Т.В., Борисенко Н.В., Горбик П.П. Синтез и электрофизические свойства композитов на основе пористого углерода и наночастиц никеля // *Наноструктурное материаловедение.* 2013. - № 2. - С. 79-85.
16. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Oranska O.I., Skubiszewska-Zieba J., Gun'ko V.M., Sternik D. Magneto-Sensitive Ni/C Adsorbents: Synthesis, Properties and Applications // *Adsorption Science & Technology.* – 2015. – V. 33, Iss 6-8. – P. 523–530.
17. Galaburda M., Bogatyrov V., Oranska O., Gun'ko V., Skubiszewska-Zięba J., Urubkov I. Synthesis and characterization of carbon composites containing Fe, Co, Ni nanoparticles // *J. Therm. Analysis and Calorimetry.* – 2015. – V. 122, Iss. 2. – P. 553-561.
18. Богатырев В.М., Галабурда М.В., Оранская Е.И., Борисенко Н.В., Васильева Е.А., Войтко И.И. Синтез и адсорбционные свойства магниточувствительных нанокompозитов на основе системы C/Ni // *Поверхность.* 2015. - Вып. 7(22). - С.196-204.
19. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Skubiszewska-Zięba J., Oranska O.I., Sternic D., Gunko V.M. Synthesis and structural features of resorcinol-formaldehyde resin chars containing nickel nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. V. 360. – P. 722-730.
20. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Tomaszewski W., Oranska O.I., Borysenko M.V., Skubiszewska-Zięba J., Gun'ko V.M. Adsorption/desorption of explosives on Ni-, Co-, and NiCo-carbon composites: Application in solid phase extraction // *Colloids and Surfaces A.* 2017. - V. 529. - P. 950–958.
21. Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., pp. 41-105, Academic Press, London.
22. Adamson, A.W., Gast, A.P., 1997. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed., pp. 599- 676, Wiley, New York.
23. Gun'ko, V.M., 2014. Composite materials: Textural characteristics. *Applied Surface Science* 307, 444–454.
24. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учебное пособие для вузов, 4-е издание. – М.: Изд-во Национального исследовательского технологического университета „МИСиС“, 2002. – 359 с.
25. Богатырев В.М., Борисенко Н.В., Оранская Е.И., Галабурда М.В., Махно С.И., Горбик П.П. Синтез и свойства металл-углеродных нанокompозитов Ni/C, Co/C и Cu/C с повышенным содержанием металла // В этом сборнике.
26. ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия»

SYNTHESIS AND ADSORPTION PROPERTIES OF COBALT-CARBON NANOCOMPOSITES ON THE BASIS OF SUNFLOWER SEED HUSKS

V. M. Bogatyrov¹, M.V. Galaburda¹, O. I. Oranska¹, M. V. Borysenko¹,
B. Charnas², J. Skubiszewska-Zięba², M. A. Komar³, I. I. Voitko³

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: vbogat@ukr.net*

²*Maria Curie Skłodowska University M.C. Skłodowska Square 3, Lublin 20-031, Poland*

³*National Aviation University, prospect Komarova 1, Kyiv, 03058, Ukraine*

Impregnation of sunflower seed husks with cobalt chloride with subsequent pyrolysis at 800 °C in an argon atmosphere allows obtaining metal-carbon magnetosensitive nanocomposites with developed microporosity. This method leads to formation of porous carbon and metal cobalt in cubic and hexagonal structural modifications, while a portion of cobalt forms a soluble compound in water. The size of cobalt crystallites of cubic modification was 20-21 nm, and hexagonal - 12-13 nm. The specific surface of the samples, depending on the synthesis conditions, ranged from 74 to 583 m²/g.

СИНТЕЗ І АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОБАЛЬТ-ВУГЛЕЦЕВОГО НАНОКОМПЗИТУ НА ОСНОВІ ЛУШПИННЯ СОНЯШНИКУ

В. М. Богатирьов¹, М. В. Галабурда¹, О. І. Оранська¹, М. В. Борисенко¹,
Б. Хармас², Я. Скубішевська – Зієба², М. А. Комар³, І. І. Войтко³.

¹*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: vbogat@ukr.net*

²*Університет Марії Кюрі-Скłodовської, пл. Марії Кюрі-Скłodовської 3, Люблін, 20031, Польща*

³*Національний авіаційний університет, просп. Комарова 1, Київ, 03058, Україна*

Просочення лушпиння насіння соняшнику хлоридом кобальту з подальшим піролізом при 800 °C в атмосфері аргону дозволяє отримати метал-вуглецевий магніточутливий наноконкомпозит з розвинуеною мікропористістю. Використання даних умов синтезу приводить до утворення пористого вуглецю та кобальту в кубічній та гексагональній структурних модифікаціях, при цьому, частина кобальту утворює розчинні у воді сполуки. Розмір кристалітів кобальту кубічної модифікації становить 20 - 21 нм, а гексагональної 12 - 13 нм. Питома поверхня зразків в залежності від умов синтезу становила 74 - 583 м²/г.