*УДК 546.265+620.3*

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

**В.М. Богатырев[1], М.В. Галабурда[1], Е.И. Оранская[1], Н.В. Борисенко[1], Б. Хармас[2], Я. Скубишевская-Зиеба[2], М.А. Комар[3], И.И. Войтко[3]**

*[1]Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины*
*ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: vbogat@ukr.net*
*[2]Университет Марии Кюри-Склодовской, химический факультет*
*пл. Марии Кюри-Склодовской 3, Люблин 20-031, Польша*
*[3]Национальный 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 нанокомпозит с развитой микропористостью. В использованных условиях синтеза формируется пористый углерод с кобальтом в кубической и гексагональной структурной модификациях, при этом часть кобальта образовывает 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 м$^2$/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 одеревеневшую растительную ткань и на 79 – 90 % состоит из целлюлозы (клетчатки), лигнина и гемицеллюлозы (преимущественно глюкуроноксилана). 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 $H_2SO_4$ [10], пиролитическую активацию при 450 °С в среде с ограниченным содержанием $O_2$ [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 °C [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 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ «чда» (ГОСТ 4525-77), изопропиловый спирт $C_3H_8O$ «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 °C и пиролизовали в инертной атмосфере при 800 °C.

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 °C и сухой материал прогревали на воздухе при 250 °C 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 °C и прокаливали при 250 °C в течение 2 ч (образец 5Co/C). Обе серии образцов и контрольный образец (C) без обработки лузги солью кобальта карбонизовали в вертикальном реакторе из нержавеющей стали в потоке аргона при 800 °C. 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 K) изотермам адсорбции-десорбции азота, записанным на адсорбционном анализаторе Micromeritics ASAP 2420 V2.09. Удельная поверхность ($S_{БЭТ}$) 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 (ІРПР, $\Sigma\Phi(R_i) \sim V_p$). Функции дифферен-циального РПР также использовались для расчета вкладов микропор ($V_{micro}$ и $S_{micro}$ при R <1 нм), мезопор ($V_{meso}$ и $S_{meso}$ при 1 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 C» (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 $CoK_{\alpha}$ 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±0,05 мл водного раствора МС «чда» с концентрацией 0,12–1,08 мг/см$^3$. Пробирки встряхивали в течение 7 ч на аппарате Orbital Shaker OS20 при комнатной температуре 18–19 °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 лузга/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 Co/C.

| Образец | Масса лузги, г | Масса $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, г | Растворитель | Кол-во растворителя, г | Остаток после пиролиза, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1Co/C | 3,0 | 1,61 | $H_2O$ | 13,6 | 40,3 |
| 2Co/C | 3,0 | 1,61 | $H_2O+NH_4OH$ | 13,22+1,06 | 41,1 |
| 3Co/C | 3,0 | 1,60 | $C_3H_8O$ | 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

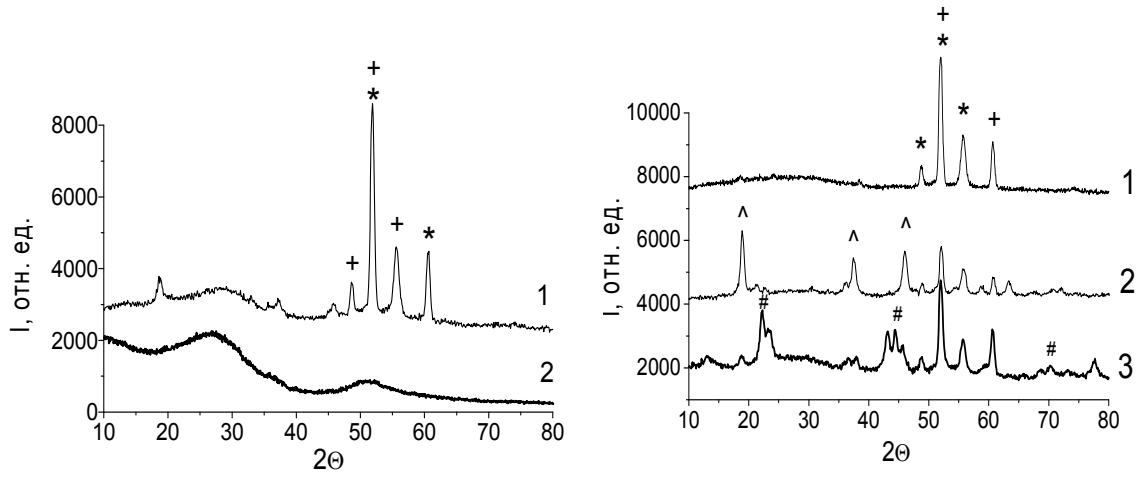
серии образцов до 50,2 % во второй серии повысило выход остатка после пиролиза. Выход карбонизованного продукта из лузги в контрольном образце без импрегнирования хлоридом кобальта составил 25,8 %.

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

| Образец | Масса лузги, г | Масса $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, % | Растворитель | Остаток после пиролиза, % |
|---|---|---|---|---|
| 4Co/C | 20,1 | 20,3 | $H_2O$ | 56,6 |
| 5Co/C | | | $H_2O$; $NH_4OH$ | 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 нанокомпозитам.

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.




*а* *б*

**Рис. 1.** Дифрактограммы металл-углеродных нанокомпозитов: *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: $Co_{куб}$ (*), $Co_{гекс}$ (+), $Co_2(OH)_3Cl$ (^) и $Co(OH)_2$ (#).

Новые рефлексы были отнесены к фазе $Co_2(OH)_3Cl$ (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 $Co_2(OH)_3Cl$. Однако выявлены другие рефлексы, одна часть которых была отнесена к фазе гидроксида кобальта $Co(OH)_2$ (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.

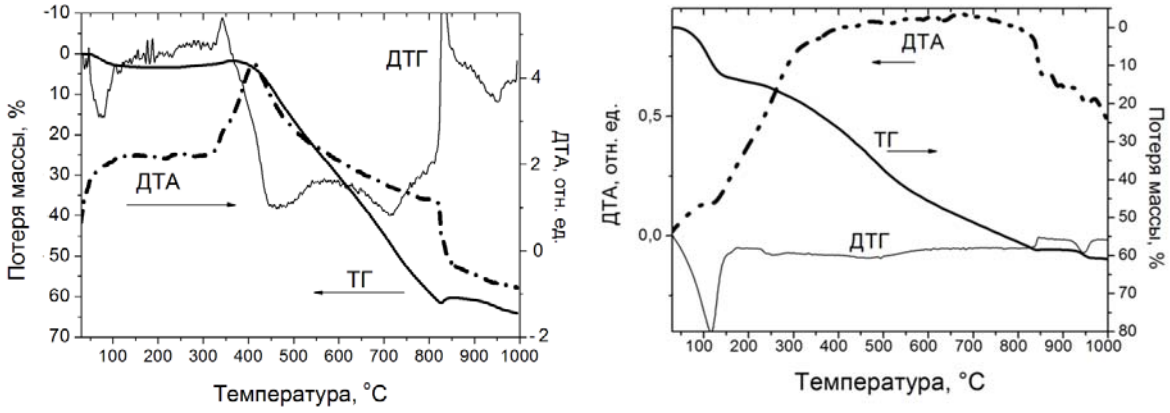
**Таблица 3.** Влияние обработки металл-углеродных композитов Co/C на фазовый состав

| Карбонизат | Условия обработки | Фазовый состав, | Соотношение модификаций Co, масс. % | Фазовый состав после нагрева до 1000 °С | Соотношение оксидов Co, масс. % |
|---|---|---|---|---|---|
| 4Co/C | Исходный | $Co_{куб}$<br>$Co_{гекса}$ | 72<br>28 | $Co_3O_4$<br>CoO | 50<br>50 |
| | 2 недели на воздухе | $Co_{куб}$<br>$Co_{гекса}$<br>$Co_2(OH)_3Cl$ | 65<br>35 | - | |
| | Отмытый (4Co/C-w) | $Co_{куб}$<br>$Co_{гекса}$<br>$Co(OH)_2$,<br>Неизв. фаза | 70<br>30 | $Co_3O_4$<br>CoO | 97<br>3 |
| 5Co/C | Исходный | $Co_{куб}$<br>$Co_{гекса}$ | 65<br>35 | $Co_3O_4$<br>CoO | 62<br>38 |
| | 2 недели на воздухе | $Co_{куб}$<br>$Co_{гекса}$<br>$Co_2(OH)_3Cl$ | 58<br>42 | - | |
| | Отмытый (5Co/C-w) | $Co_{куб}$<br>$Co_{гекса}$<br>$Co(OH)_2$<br>Неизв. фаза | 70<br>30 | $Co_3O_4$<br>CoO | 98<br>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].




*а* *б*

**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 поводили по формуле [25]

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

где $m$ – содержание металла в нанокомпозите, %; $N$ – 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 °C (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 нанокомпозите после отмывки связаны только с изменением соотношения металл-углерод.

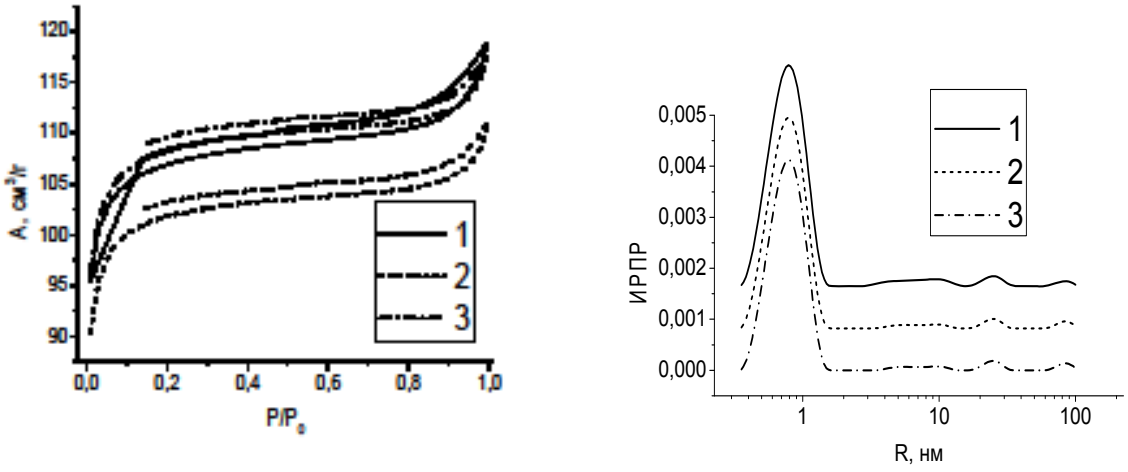
Адсорбционно-структурные характеристики кобальт-углеродных композитов определяли по низкотемпературным изотермам адсорбции-десорбции азота (рис. 3,***а***). Полученные изотермы можно приближенно отнести к I типу в соответствии с классификацией ИЮПАК, с характерным резким подъёмом в области низких давлений (< 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 $H_2O$, % | 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.




*а* *б*

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

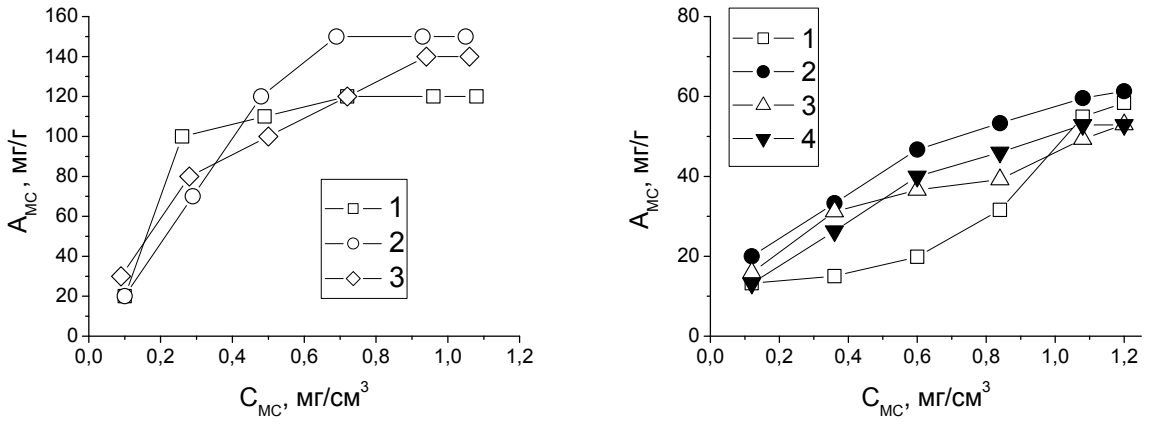
Приведенные в табл. 5 результаты расчета распределения пор по размерам показывают также, что полученные нанокомпозиты обладают преимущественно развитой микропористостью.

**Таблица 5.**Текстурные 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 характеризации адсорбентов и является стандартным методом оценки активированных древесных 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 нанокомпозитов.




*а* *б*

**Рис.4.** Изотермы адсорбции метиленового синего нанокомпозитами: *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 нанокомпозитов второй серии. Магнит расположен между двумя бюксами с водными суспензиями образцов.

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

**Выводы**

Импрегнирование лузги семян подсолнечника хлоридом кобальта перед пиролизом позволяет получить кобальт-углеродный магниточувствительный нанокомпозит 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 $Co_2(OH)_3Cl$. Промытый водой карбонизат содержит кобальт в кубической и гексагональной структурной модификациях, гидроксид кобальта $Co(OH)_2$ и незначительное количество неидентифицированной кристаллической фазы. Промывка карбонизата водой способствует увеличению удельной поверхности порошка в ~ 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., Клюс С.В., Довженко Д.С. Использование растительных отходов для производства энергии // Альтернативная энергетика и экология. 2011. - № 8. - С. 100-106.
2. Клюс 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 «ХПІ». 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.Н., 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 нанокомпозитов на основе системыC/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 нанокомпозитов 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. Bogatyrov[1], M.V. Galaburda[1], O. I. Oranska[1], M. V. Borysenko[1], B. Charmas[2], J. Skubiszewska-Zięba[2], M. A. Komar[3], I. I. Voitko[3]**

*[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 $m^2/g$.*

# СИНТЕЗ І АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОБАЛЬТ-ВУГЛЕЦЕВОГО НАНОКОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ ЛУШПИННЯ СОНЯШНИКУ

**В. М. Богатирьов[1], М. В. Галабурда[1], О. І. Оранська[1], М. В. Борисенко[1], Б. Хармас[2], Я. Скубішевська – Зієба[2], М. А. Комар[3], І. І. Войтко[3].**

*[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-Склодовської, пл. Марії Кюрі-Склодовської 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 нанокомпозит з розвиненою 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 $м^2/г$.*