Изучение строения и свойств углеродных гелей из лигнина и таннинов пихты Микова Н.М^а., Жижаев А.М^а., Иванов И.П.^a, Лутошкин М.А.^a, Кузнецов Б.Н^{a,6}

^aИнститут химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50–24

^бСибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

E-mail: <u>nm@icct.ru</u>

Впервые получены углеродные таннин-лигнин-формальдегидные (ТЛФ) гели карбонизацией органических ксерогелей, синтезированных золь-гель конденсацией формальдегида полифенольными веществами, выделенными из древесины и коры пихты - этаноллигнина и Изучено влияние массового конденсированных таннинов. соотношения таннин/лигнин (Т/Л) в интервале 1:0 – 1:2 на удельную поверхность, пористый объем, кажущуюся плотность и микроструктуру углеродных таннин-лигнин-формальдегидных гелей. Установлено, что плотность ТЛФ углеродных гелей возрастает от 0,52 до 0,60 г/см³ с ростом в исходном геле отношения T/Л от 1:0 до 1:0,2 и 1:0,5 и затем снижается до значений 0,20 и 0,13 г/см³с увеличением содержания лигнина до отношений Т/Л, равных 1:1 и 1:2, соответственно. Изучение пористой структуры углеродных гелей методом БЭТ показало, что наиболее высокой удельной поверхностью отличается углеродный ТЛФ гель, полученный при отношении Т/Л, равном 1:2 (538 M^2/Γ). Методом сканирующей электронной микроскопии изучено строение ТФ и ТЛФ углеродных гелей. Установлено, что размер глобулярных частиц оказывает определяющее влияние на структуру гелей. Размер частиц-глобул возрастает с повышением содержания лигнина в составе таннин-лигнин-формальдегидного геля, что приводит к формированию менее упорядоченной структуры углеродного геля. Пористую структуру углеродных ТЛФ гелей, полученных из полифенольных веществ пихты, можно регулировать путем вариации соотношения таннины : лигнин. Полученные углеродные гели могут найти применение в качестве сорбентов и подложек катализаторов.

Ключевые слова: углеродные гели, синтез, таннины, этаноллигнин, плотность, поверхность, пористость, микроструктура

Синтез углеродных гелей с использованием предшественников — органических гелей, получаемых на основе биополимеров (лигнинов, таннинов и др.), является активной областью исследований. Углеродные гели востребованы во многих областях, благодаря таким свойствам, как низкая плотность, высокая пористость и развитая удельная поверхность [1-4].

Углеродные гели (УГ) обычно получают путем пиролиза органических аэрогелей, синтезированных золь-гелевой поликонденсацией альдегидов, чаще формальдегида, с синтетическими фенольными соединениями, такими как резорцинол или фенол [5-8]. Однако более дешевые и экологичные углеродные гели могут быть приготовлены из органических гелей, синтезированных с использованием природных полифенольных

веществ – конденсированных таннинов и лигнина, альтернативных дорогому резорцинолу и токсичному фенолу [9,10].

Известно, что использование дубильных веществ, выделяемых из коры и древесины тропических растений (таннины квербахо), позволяет получать органические и углеродные ксерогели с контролируемой пористостью [11,12]. Лигнин также является распространенным, дешевым, возобновляемым и нетоксичным природным полимером фенольного типа. Из-за структурного сходства с фенолом, лигнин, также как и таннины, может стать альтернативой резорцинолу и фенолу при синтезе органических и углеродных гелей [10,13-16].

Использование лигнина древесины и полифенолов древесной коры позволяет снизить себестоимость получаемых гелей и повысить экологическую безопасность их производства.

Биомасса хвойных деревьев имеет хорошие перспективы для использования в качестве дешевого и возобновляемого сырья для получения полифенольных веществ, представленных конденсированными пирокатехиновыми таннинами и лигнином [17,18].

Карбонизация органических аэрогелей в инертной среде при температурах 600-1000°С является традиционным путем получения углеродных гелей, отличающихся от своих органических предшественников большей термической и химической устойчивостью и более развитой удельной поверхностью [19,20]. В процессе контролируемой термообработки за счет эволюции лабильных функциональных групп и фрагментов формируется более стабильная и совершенная структура углеродного геля.

В настоящей работе в качестве предшественников углеродных гелей, использовали таннин-лигнин-формальдегидные органические ксерогели, приготовленные на основе нового источника полифенольных соединений — конденсированных таннинов и этаноллигнина, выделяемых, соответственно, из коры и древесины пихты.

Целью работы являлось изучение влияния содержания лигнина в составе органических таннин-лигнин-формальдегидных ксерогелей, синтезированных на основе конденсированных таннинов и этаноллигнина пихты, на строение и свойства углеродных гелей, полученных карбонизацией органических ксерогелей при температуре 800°C.

Экспериментальная часть

Для получения исходных органических гелей использовали полифенольные соединения – конденсированные таннины и этаноллигнин. Таннины были извлечены из коры пихты этанолом после её предварительного обессмоливания диэтиловым эфиром по

методике [21]. Этаноллигнин получали из опилок древесины пихты путем их обработки 60% водным раствором этанола в автоклаве при температуре 180°C [22].

Синтез органических таннин-формальдегидных ($T\Phi$) и таннин-лигнин-формальдегидных ($TЛ\Phi$) гелей проводили по методике, описанной в [23]. Органические ксерогели были приготовлены методом конденсации с формальдегидом смеси таннинов коры пихты и этаноллигнина древесины пихты (далее, просто лигнин), взятых в интервале массовых соотношений (T/Л) от 1:0 – 1:2. В качестве катализатора использовали 35% HCl.

Получение углеродных ксерогелей из органических предшественников осуществляли в продуваемой аргоном трубчатой электрической печи. Температура карбонизации составляла 800 °C, изотермическая выдержка 2 ч. Скорость нагрева печи была 5 °C/мин, скорость газа аргона составляла 500 мл/ч.

Выход карбонизатов (%) определяли на сухую массу исходного образца, ошибки определения выхода находились в пределах \pm 1–3%.

Текстурные характеристики полученных углеродных гелей измеряли методом равновесной адсорбции—десорбции азота при -196° С в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0.005 до 0.995 на автоматическом анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Образцы дегазировали в течение 2 часов в вакууме при 250° С перед измерениями адсорбции. Для характеристики пористой структуры образцов использовали следующие параметры: удельную площадь поверхности, $S_{\text{БЕТ}}$, определённую методом Брунауэра-Эммет-Теллера, и Vtot - суммарный объем пор, рассчитанный по объему сорбированного азота при относительном давлении $P/Po \ge 0.995$.

Распределение мезопор по размерам определяли методом Barrett-Joyner-Halenda (ВЈН) с использованием программного обеспечения, поставляемого с адсорбционным аппаратом ASAP 2020. Расчет объема микропор произведен с помощью t- метода теории функционала плотности (DFT-метод).

Исследование морфологии поверхности органических и углеродных ксерогелей проводили методом сканирующей электронной микроскопии во вторичных электронах на приборе \$5500 (Hitachi, Япония). Перед исследованием образцы закрепляли на столике для образцов двухсторонним проводящим углеродным скотчем. Поверхность образцов напыляли платиной на магнетроне K575X (Emitech, Англия).

Кажущуюся (насыпную) плотность углеродных гелей (ρ , г/см³) рассчитывали по трем параллельным измерениям на основе отношения массы измельченного в порошок образца к занимаемому им объему.

Способность углеродных гелей к сорбции паров модельного вещества – бензола определяли в стационарных условиях равновесного заполнения пор в эксикаторе.

Результаты и их обсуждение

Получение углеродных гелей (УГ) осуществляли в несколько этапов: синтез органических гелей, замена растворителя в порах, сушка и карбонизация органических ксерогелей в инертной атмосфере. Каждая из стадий оказывает влияние на конечные свойства получаемого продукта. Общая схема приготовления углеродных гелей представлена в виде таблицы 1, в верхней части которой приведены условия и параметры основных стадий синтеза, а в нижней — исходные компоненты, промежуточные и конечные продукты.

Таблица 1. Общая схема получения углеродного геля

Исходные	Массовое	Сшиваю	Реакция	Замена	Сушка	Карбони-	
компоненты	отноше-	щий	поликон-	раствори-	воздух/ва	зация,	
геля	ние Т/Л	агент	денсации	теля	куум, -	800°С, 2ч,	
			(85°C, 5	(40°C, 3	18–40°C,	аргон	
			суток)	суток)	7 суток		
Таннин/	1:0 - 1:2	Формаль	Переход	Органичес	Ксерогель	Углерод-	
Лигнин, Т/Л		дегид	золь/ гель	кий гель		ный гель	

Выходы углеродных гелей, полученных из органических предшественников, и определенные как отношение массы карбонизованных остатков к массе исходной высушенной навески органического образца, составили от 41,8 до 47,5%.

Карбонизация органических ксерогелей (800 С, 2 ч) приводит к значительному развитию пористости. Удельная площадь поверхности углеродных гелей варьируется от 290 м2/г до 536 м2/г, в зависимости от соотношения Т/Л (таблица 2). Для их органических предшественников значения удельной поверхности не превышают $1-9 \text{ м}^2/\text{г}$.

Пористая структура углеродных гелей была изучена методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Значения удельных поверхностей, пористого объема (S_{E3T} и Vпор), насыпной плотности (ρ , г/см³), выходов (%) для углеродных гелей, полученных при вариации соотношения таннин /лигнин, представлены в данных табл. 2.

Таблица 2. Выход и характеристики пористости углеродных гелей из лигнина и таннинов пихты

Углеродные гели, полученные при различном массовым соотношении таннин : лигнин							
Таннин: лигнин, Т/Л	1:0	1:0,2	1:0,5	1:1	1:2		
$S_{БЭТ}$, M^2/Γ	483	430,6	290	457	536		
Vпор, г/см ³	0,24	0,22	0,15	0,23	0,26		
Выход УГ, %	42,2	43,0	47,5	45,16	41,80		
ρ, г/cm ³	0,52	0,59	0,60	0,20	0,13		

На рис.1 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота при –196°C на углеродных образцах, полученных карбонизацией органических ксерогелей с различным содержанием лигнина. Анализ полученных изотерм свидетельствует о разнообразии пористой структуры изученных углеродных гелей – от широкопористых, обладающих широким распределением пор по размерам и значительной мезопористостью (кривые 2 и 3), до преимущественно микропористых (кривые 1, 4 и 5).

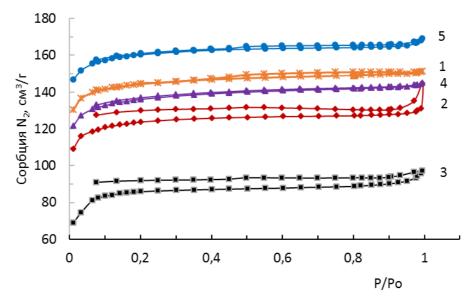


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 на образцах углеродных ксерогелей, полученных при вариации соотношения T/Π : 1) – 1:0; 2) – 1:0,2; 3) – 1:0,5; 4) – 1:1; 5) – 1:2.

Изотерма адсорбции N_2 на образце таннин-формальдегидном углеродном геле (рис. 1, кривая 1) по своей форме соответствует микропористому материалу с незначительным вкладом мезопор. Введение лигнина в состав исходного геля в соотношениях T/Л 1:0,2 и 1:0,5 изменяет вид изотерм соответствующих углеродных гелей: они представляют собой комбинации I и IV типа (рис.1, кривые 2 и 3), характерные для мезо-микропористых материалов [24].

Смешанный характер пор в этих образцах углеродных гелей проявляется широкой открытой десорбционной ветвью, уходящей в низкие значения P/P₀. Такое «отклонение» от традиционной формы изотерм, возможно, обусловлено неоднородным распределением пор по размерам и энергетической неоднородностью адсорбции азота в порах различной формы [25]. В случае углеродных сорбентов с преимущественными размерами пор между 2 и 3 нм может происходить мультислойная адсорбция и капиллярная конденсация при отношениях давлений P/P₀, близких к единице [26].

Вытекающие из одинакового вида изотерм (кривая 2 и 3) предположения подтверждаются результатами БЭТ-изучения пористой структуры углеродных гелей (табл. 3). Исходя из полученных данных, средний размер пор для УГ с отношением Т/Л

1:0,2 и 1:0,5 составил, соответственно, 2,15 и 2,07 нм. В отсутствие лигнина в исходном составе геля средний размер пор ТФ углеродного ксерогеля составляет 1,94 нм, а общий пористый объем в основном представлен микропорами, доля которых достигает 83%.

Таблица 3. Характеристика пористой структуры углеродных гелей, полученных из таннинов и лигнина пихты при вариации их соотношений в интервале 1:0 – 1:2

	Измерения методом ВЕТ			Расчет методом ВЈН,			DFT -метод,	
Образец				мезопоры			микропоры ≤2 нм,	
	S_{BET} ,	V_{tot} ,	Размер	S уд.,	V пор,	Размер	Объем,	Доля,
УГ, Т/Л	${ m m}^2/\Gamma$	cm^3/Γ	пор, нм	M^2/Γ	cm^3/Γ	пор, нм	cm^3/Γ	%
1:0	483	0,23	1,94	10,9	0,01	4,2	0,19	83
1:0,2	415	0,22	2,15	8,5	0,03	15,4	0,16	73
1:0,5	290	0,15	2,07	6,3	0,02	11,4	0,11	73
1:1	457	0,22	1,96	13,3	0,01	4,3	0,17	77
1:2	536	0,26	1,95	9,8	0,01	5,6	0,21	81

Результаты изучения пористой структуры углеродных гелей (табл. 3) показали, что прослеживается определенная зависимость изменения удельной площади поверхности, объема и размера микропор как функции от исходного соотношения таннинов и лигнина в органических гелях. Однако такая зависимость не носит линейный характер. Величина площади поверхности ТЛФ углеродных гелей, приготовленных при отношениях Т/Л, равных 1:0,2 и 1:0,5, последовательно снижается до 290 м²/г по сравнению с таннинформальдегидным УГ (483 м²/г). Относительный вклад объема мезопор для этих лигнинсодержащих образцов, рассчитанный по методу ВЈН, выше в 2-3 раза, чем в случае таннин-формальдегидных УГ. Средний размер мезопор также существенно больше – 15,4 и 11,4 нм. Изотермы отвечают смешанному типу мезо-микропористых объектов; доля микропор в обоих образцах составляет около 73%.

Очевидно, введение крупных макромолекул лигнина в исходный раствор органического геля способствует формированию глобулярных частиц большого размера и, следовательно, приводит к увеличению размера мезо- и макропор [27]. Данные БЭТ-изучения подтверждают, что поры углеродных ТЛФ гелей (2,07 и 2,15 нм) шире, чем поры ТФ (1,94 нм).

Различие в структуре углеродных образцов ТФ и ТЛФ (T/Л = 1:0,5) гелей подтверждается результатами их изучения методом СЭМ (рис. 2).

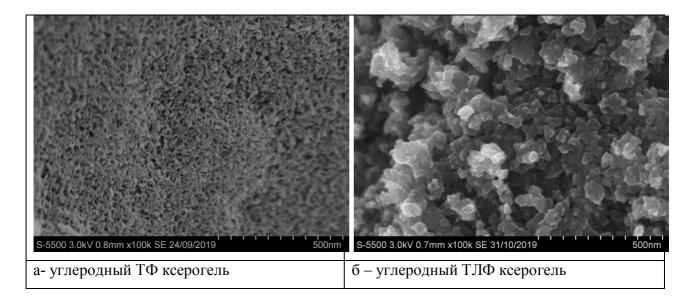


Рис.2. СЭМ-изображения образцов таннин-формальдегидного (a) и таннин-лигнин-формальдегидного ($T/\Pi = 1:0,5$) (б) углеродных гелей (увеличение 1×10^5 раз).

На СЭМ-снимке образца ТФ геля наблюдается тонкая микронодулярная структура с различимой пространственной упаковкой из полимерных цепочек. Пространственная сеть соткана из однородных глобулярных частиц размером менее 10 нм. На СЭМ-снимке ТЛФ углеродного геля, в исходном составе которого отношение Т/Л составляло 1:0,5, видно, что поверхностность образца состоит из объемных конгломератов слипшихся частиц, разделенных большими полостями размером 50-150 нм. Отдельные частицы плохо различимы, они имеют несимметричную форму и образуют сросшиеся друзы величиной до 100 нм и более.

Дальнейшее увеличение количества введенного лигнина в исходный органический гель в соотношениях ($T/\Pi = 1:1$ и 1:2) приводит к возрастанию значений удельной поверхности углеродных $T \Pi \Phi$ гелей до 483 и 536 м 2 /г. При этом объем микропор также возрастает; согласно DFT- расчетам доля микропор размером ≤ 2 нм увеличивается до 77 и 81%, соответственно, для $T/\Pi = 1:1$ и 1:2.

Следует отметить, что результаты изучения пористой структуры углеродных ТЛФ гелей с большим содержанием лигнина (Т/Л = 1:1 и 1:2), не вполне соответствуют литературным данным. Так, в ряде работ [10,28,29] сообщается о снижении площади поверхности органических лигнин-содержащие аэрогелей по мере увеличения количества лигнина, вводимого в исходный раствор.

Увеличение удельной поверхности и возрастание микропористости полученных нами углеродных ТЛФ гелей можно объяснить использованием вместо технических лигнинов более реакционного этанол лигнина, выделенного из хвойной древесины [22]. Этанол лигнин пихты отличается от используемых другими авторами лигнинов (Крафт-

лигнины, сода-лигнины) [30] более однородным составом, меньшей молекулярной массой и практическим отсутствием примесей. Он имеет молекулярную массу, близкую к массе таннинов пихты, и способен в условиях получения геля образовывать дополнительные внутримолекулярные сшивки не только с участием гидроксильных и С-О карбонильных групп лигнина, но и за счет реакций самоконденсации [31]. Повышение числа фенольных единиц в макромолекулярной структуре лигнин-содержащего геля может являться причиной увеличения удельной поверхности ТЛФ гелей в результате карбонизации [32].

Особенность пористой структуры ТЛФ углеродных гелей, приготовленных с высоким содержанием лигнина (T/Л = 1 и 2), состоит в их малой усадке в процессе карбонизации. Из-за большого размера образующихся полимерных глобулярных частиц такие гели более устойчивы к спеканию [28,29,33]. Однако крупные молекулы лигнина затрудняют формирование компактной структуры геля, хотя и способствуют сохранению формы образца после карбонизации.

СЭМ-изображения микроструктурированных углеродных гелей, полученных из органических ксерогелей с большим содержанием лигнина, приведены на рис. 3 и 4

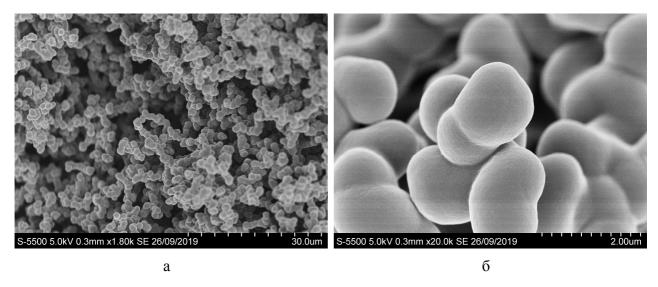


Рис.3. СЭМ-изображения поверхности углеродного ТЛФ геля (T/Л = 1:1), увеличение 1800 раз (а) и агломерата из частиц геля, увеличение 20000 раз (б).

На снимке углеродного ТЛФ геля с соотношением Т/Л, равным 1:1 (рис. 3а), наблюдается относительно равномерное распределение пор в углеродной матрице.. Углеродный ксерогель имеет частично открытые клеточные структуры с каркасом из непрерывных цепочек частиц, образующих кое-где пустоты размером 3–6 мкм. Глобулярные частицы, гладкие и однородные по размеру, с асимметричной формой и непористой поверхностью, тесно связаны между собой (рис. 3б).

SEM-изображение углеродного образца с самым большим исходным соотношением T/Л = 1:2 (рис. 4) показывает, что структура образца сохраняет свою пространственную сеть и извилистость, но поры становятся менее равномерными по размеру и менее регулярными. Полимерные цепочки, скручиваясь в плотные жгуты, образуют набор пустот большого размера (до 6-9 мкм).

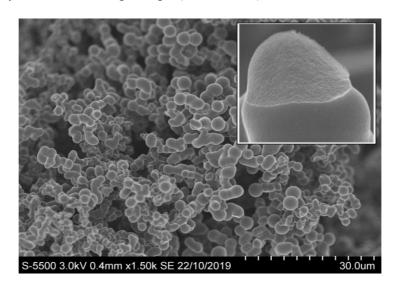


Рис. 4. СЭМ–изображение углеродного ТЛФ геля ($T/\Pi = 1:2$, увеличение 1500 раз) и фрагмента отдельной глобулярной частицы (увеличение 6×10^3 раз).

Наблюдается слияние двух или более глобулярных частиц с образованием макрочастиц с менее симметричными очертаниями. При этом поверхность частиц остается однородно гладкой, хотя на изломе частиц (см. фрагмент отдельной частицы в правом углу) под тонкой стенкой проявляется более пористая структура.

Термическая обработка не только изменяет химический состав исходного органического геля, но также преобразует его структуру и пористость. Удаление в процессе карбонизации летучих и лабильных веществ приводит к образованию микропористости в полимерных узелках. Наличие большого количества лигнина в исходном геле способствует образованию углеродных гелей с меньшей плотностью. Так, плотность углеродного геля с отношением T/Π , равным 1:1, составляет 0,2 г/см³, а для УГ с более высоким содержанием лигнина ($T/\Pi = 1:2$) плотность имеет самое низкое значение -0.13 г/см³, которое сравнимо с плотностью фенол- и резорцинол-формальдегидных гелей [8,28, 34].

Таким образом, исходя из изучения физико-химических свойств и сравнения микроструктурных различий таннин-фомальдегидных и таннин-лигнин-формальдегидных углеродных ксерогелей, можно сделать следующие выводы: ТФ углеродный гель имеет каркас из относительно однородных, гомогенно распределенных в различных

направлениях и более жестко связанных частиц, чем ТЛФ гели. Компактная структура ТФ углеродного геля содержит значительно меньше пустых пространств внутри структуры, чем в УГ, содержащих лигнин (T/Л = 1:0,2 и 1:0,5).

Структура углеродных гелей с высоким содержанием лигнина (T/J = 1:1 и 1:2) сформирована длинными полимерными цепочками, скрученными и изогнутыми в различных направлениях. Они образуют внутренние полости размером, значительно превышающим размер самих глобул. Это придает большую устойчивость гелей к деформациям, хотя они и являются механически менее прочными, чем таннинформальдегидный гель.

Таким образом, регулируя соотношение лигнина и таннина в исходном составе органического геля (при постоянстве остальных условий синтеза), можно получать углеродные гели с регулируемыми структурой, пористостью и плотностью.

Выводы

В настоящей работе впервые получены углеродные гели контролируемым пиролизом органических таннин-формальдегидных и таннин-лигнин-формальдегидных ксерогелей, синтезированных с различной степенью замещения таннинов пихты на лигнин.

Пористая структура углеродных гелей определяется количеством лигнина, введенного в исходный органический гель. При низком его содержании ($T/\Pi = 1:0,5$) образуется углеродный гель с повышенной плотностью ($0,60 \text{ г/см}^3$) и невысокой удельной поверхностью ($290 \text{ м}^2/\text{г}$). Повышение содержания лигнина до отношений $T/\Pi = 1:1 \text{ и } 1:2$ приводит к росту удельной поверхности до $457 \text{ и } 536 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно, а также к снижению плотности углеродного геля до $0,20 \text{ и } 0,13 \text{ г/см}^3$.

Методом СЭМ установлено, что размер частиц-глобул оказывает определяющее влияние на структуру гелей. Структура таннин-формальдегидного углеродного геля сформирована трехмерной сетью полимерных цепочек из однородных глобулярных частиц размером ≤10 нм. Менее упорядоченную структуру имеет углеродный гель с небольшим содержанием лигнина (Т/Л 1:0,5), в этом случае сросшиеся конгломераты частиц несимметричной формы образуют клубки размером в несколько десятков микрон. Микроструктура углеродных гелей с высоким содержанием лигнина (Т/Л = 1:1 и 1:2) сформирована скрученными полимерными цепочками из глобул частично измененной сферической формы с набором полостей размером 6-9 мкм.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что, чем меньше размер частиц-глобул в полимерной цепи, однороднее их форма и равномернее

распределение в сшитой матрице, тем меньше размер образующихся пор и выше микропористость геля. Путем вариации отношения таннины/лигнин можно регулировать плотность и пористую структуру углеродных таннин-лигнин-формальдегидных гелей.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10326). В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Авторы выражают признательность д.х.н. Левданскому В.А. и н.с. Скворцовой Г.П. за оказание помощи в синтезе органических ксерогелей.

Список литературы

- 1. Tao Y., Endo M., Kaneko K. A Review of Synthesis and Nanopore Structures of Organic Polymer Aerogels and Carbon Aerogels. *Recent Patents on Chemical Engineering*. 2008. Vol. 1. P. 192–200.
- 2. Saliger R, Fischer U, Herta C, Fricke J. High surface area carbon aerogels for supercapacitors. *J Non Cryst Solids*. 1998. Vol. 225. P. 81–85.
- 3. Zulamita Zapata-Benabithe, Giovanna Diossa, Chris.D. Castro, Germán Quintana. Activated Carbon Bio-Xerogels as Electrodes for Super Capacitors Applications. *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 148. P. 18–24.
- 4. Amaral-Labat G., Grishechko L. I., Lenz e Silva G.F.B., Kuznetsov B.N., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. Rubber-like materials derived from biosoursed phenolic resins. *J. Phys. Conf. Ser.* 2017. Vol. 879. 012013.
- 4. Lee Y.J., Jung J.C., Yi J., Baeck S.H., Yoon J.R., Song I.K. Preparation of carbon aerogel in ambient conditions for electrical double layer capacitor. *Curr Appl Phys.* 2010. Vol. 10(2). P. 682-686.
- 5. Li W.C., Lu A.H., Guo S.C. Characterization of the microstructures of organic and carbon aerogels based upon mixed cresol-formaldehyde. *Carbon*. 2001. Vol. 39.P. 1989–1994.
- 6. Zanto E.J., Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A. Sol-gel-derived carbon aerogels and xerogels: design of experiments approach to materials synthesis. *Ind Eng Chem Res.* 2002. Vol. 41. P. 3151–3162.
- 7. Scherdel C., Reichenauer G. Carbon xerogels synthesized via phenol–formaldehyde gels. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 126. P. 133-142.
- 8. Wu D, R. Fu, Z. Sun, Z. Yu. Low-density organic and carbon aerogels from the sol–gel polymerization of phenol with formaldehyde. *J Non Cryst Solids*. 2005. Vol. 351(10-11). P. 915-921.
- 9. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. New families of carbon gels based on natural resources. *J. Phys. Conf. Ser.* 2013. Vol. 416. 012022.
- 10. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. New tannin-lignin aerogels. *Ind. Crops Prod.* 2013. Vol. 41. P. 347-355.
- 11. Pizzi A. Tannin-Based Biofoams. A Review JRM. 2019. Vol. 7(5). P. 477-49212.

- 12. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels. *Carbon*. 2011. Vol. 49(8). P. 2785-2794.
- 13. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Celzard A. Lignin–phenol–formaldehyde aerogels and cryogels. *Micropor Mesopor Mater.* 2013. Vol. 168. P. 19–29.
- 14 Thakur V.K., Thakur M.K. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015. Vol. 72. P. 834–847.
- 15. Chorbani M., Liebner F., van Herwijnen H.W.G., Pfungen L., Krahofer M., Budjav E., Konnerth J. Lignin Phenol Formaldehyde Resoles: The Impact of Lignin Type on Adhesive Properties. *BioResources*. 2016. Vol. 11(3). P. 6727-6741.
- 16. Tejado A, Kortaberria G, Pen a C, Labidi J, Echeverria J, Mondragon I. Lignins for phenol replacement in novolac-type phenolic formulations, part I: lignophenolic resins synthesis and characterization. *J Appl Polym Sci.* 2007. Vol. 106. P. 2313–2319.
- 17. Wang M., Leitch M, Xu C. Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. *European Polymer Journal*. 2009. Vol. 45. P. 3380–3388.
- 18. Lacoste C., Basso M.C., Pizzi A., Laborie M.P., Celzard A., Fierro V. Pine tannine based rigid foams: mechanical and thermal properties. *Ind Crops Prod.* 2013. Vol. 43. P. 245-250.
- 19. Moreno A.H., Arenillas A., Calvo E.G., Bermúdez J.M.A., J. Angel Menéndez J.A. Carbonization of resorcinol-formaldehyde organic xerogels: effect of temperature, particle size and heating rate on the porosity of carbon xerogels. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2013. Vol. 100. P. 111–116.
- 20. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Fierro V., Szczurek A., Kuznetsov B.N., Celzard A. Biosourced, highly porous, carbon xerogel microspheres. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 65698 65708.
- 21. Diouf P.N., Tibirna C.M., Garcia-Perez M-E., Rouer M., Dube P., Stevanovic T. Structural elucidation of condenced tannin from Picea mariana bark. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2013. Vol.4. P.1-8.
- 22. Weinwurm F., Drljo A., Silva T.L.S., Friedl A. Principles of ethanol organosolv lignin precipitation: process simulation and energy demand. *Chemical Engineering Transactions*. 2014. Vol. 39. P. 583-588.
- 23. *Aerogels Handbook*. Editor-in-Chief Michel A. Aegerter Eds. N. Leventis Matthias, M. Koebel. Springer New York Dordrecht Heidelberg London Springer Science+Business Media, LLC, 2011. P. 916.
- 24. *IUPAC Manual of Symbols and Terminology*. Appendix 2, Part. 1. IUPAC. *Pure Applied Chemistry*. 1972. Vol. 31(4). P. 579-638.
- 25. Ustinov E.A., Fenelonov V.B., Yakovlev V.A., Eletskii P.I. Characterization of the porous structure of carbon materials by means of density functional theory. *Kinetics and Catalysis*. 2007. Vol. 48(4). P. 589–598.
- 26. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity New York: Academic Press, 1991. 303 pp.
- 27. Arenillas A., Menendez J.A., Reichenauer G., Celzard A, Fierro V., José F., Maldonado Hodar M., Esther Bailón-Garcia, Nathalie Job. Organic and Carbon Gels. From Laboratory Synthesis to Applications. 2019. ttps://doi.org/10.1007/978-3-030-13897-4
- 28. Chen F., M. Xu, L. Wang, J. Li Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin –resorcinol formaldehyde copolymer. *Bioresources*. 2011. Vol. 6 (2). P. 1262-1272

- 29. Chen F., Li J. Synthesis and Structural Characteristics of Organic Aerogels with Different Content of Lignin. *Adv. Mater. Res.* 2010. Vol. 113-114. P. 1837–1840.
- 30. El Mansouri N-E., Yuan Q., Huang F. Characterization of alkaline lignins for use in pfenol-formadehyde and epoxy resins. *BioResources*. 2011. V. 6(3). P. 2647-2662.
- 31. Stewart D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Ind Crops Prod.* 2008. Vol. 27. P. 202–207.
- 32. Kijima M., Hirukawa T., Hanawa F., Hata T. Thermal conversion of alkaline lignin and its structured derivatives to porous carbonized materials. *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102. P. 6279–6285.
- 33. Rey-Raap N., Menéndez J.A., Arenillas A. Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels. *Carbon*. 2014. Vol. 78. P. 490–499
- 34. Castro C.D., Quintana G.C. Mixture Design Approach on the Physical Properties of Lignin-Resorcinol-Formaldehyde Xerogels. *Int. J. Polym. Sci.* 2015. Vol. 2015. Article ID 272851, 11

Study of the structure and properties of carbon gels from abies lignin and tannins

Mikova N.M.a, Zhizhaev A.M.a, Ivanov I.P.a, Lutoshkin M.A.a, Kuznetsov B.N.a,b

^a Institute of Chemistry and Chemical Technology,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, FRC KSC SB RAS
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

^b Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia
Corresponding author e-mail: nm@icct.ru

Carbon tannin-lignin-formaldehyde (TLF) gels were obtained for the first time by carbonization of organic xerogels synthesized by sol-gel condensation of formaldehyde with polyphenolic substances isolated from abies wood and bark – ethanol lignin and condensed tannins. The effect of the mass ratio of the tannins/lignin (T/L) components in the range 1:0 - 1:2 on the specific surface areas, porous volume, apparent density, and microstructure of carbon tannin-ligninformaldehyde gels has been studied. It was found that the density of the carbon gels increases from 0.52 to 0.60 g/cm³ with a rises in the T/L ratio from 1:0 to 1:0.2 and 1:0.5 in the initial gel and then decreases to 0.20 and 0.13 g/cm³ with an increase in the lignin content to T/L ratios of 1:1 and 1:2, respectively. The study of the porous structure of carbon gels by the BET method showed that the carbon TLF gel obtained at a T/L ratio 1: 2 is characterized by the highest specific surface area (538 m²/g). Using scanning electron microscopy, the structures of TF and TLF carbon gels have been studied. It has been established that the size of globular particles has a decisive influence on the structure of gels. The size of the globule particles increases with increasing of lignin content in the composition of the tannin-lignin-formaldehyde gel that leads to the formation of a less ordered structure of the carbon gel. The porous structure of TLF carbon gels obtained from abies polyphenolic substances can be regulated by varying the ratio of tannins: lignin. The obtained carbon gels can be used as sorbents and catalyst supports.

Keywords: carbon gels, synthesis, tannins, ethanol lignin, density, surface, porosity, microstructure

Таблица 1. Общая схема получения углеродного геля Table 1. General scheme for producing carbon gel

Таблица 2. Выход и характеристики пористости углеродных гелей из лигнина и таннинов пихты

Table 2. Yield and porosity characteristics of carbon gels from abies lignin and tannins

Таблица 3. Характеристика пористой структуры углеродных гелей, полученных из таннинов и лигнина пихты при вариации их соотношений в интервале 1:0-1:2 Table 3. Characterization of the porous structure of carbon gels obtained from abies tannins and lignin at a variation of their ratios in the range 1:0-1:2

- Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 на образцах углеродных гелей, полученных при вариации соотношения T/Л: 1) 1:0; 2) 1:0.2; 3) 1:0.5; 4) 1:1; 5) 1:2.
- Fig. 1. N_2 adsorption-desorption isotherms on carbon gel samples obtained at a variation of ratio T/L: 1) 1: 0; 2) 1: 0.2; 3) 1: 0.5; 4) 1: 1; 5) 1: 2.
- Рис.2. СЭМ—изображения образцов таннин-формальдегидного (a) и таннин-лигнин-формальдегидного ($T/\Pi = 1:0,5$) (б) углеродных гелей (увеличение 1×10^5 раз).
- Fig. 2. SEM images of samples of tannin-formaldehyde (a) and tannin-lignin-formaldehyde (T / L = 1: 0.5) (b) carbon gels (magnification 1×10^5 times).
- Рис.3. СЭМ-изображения поверхности углеродного ТЛФ геля (T/Л = 1:1), увеличение 1800 раз (а) и агломерата из частиц геля, увеличение 20000 раз (б).
- Fig. 3. SEM– images of the surface of a carbon TLF gel (T / L = 1: 1), magnification 1800 times (a) and agglomerate from gel particles, magnification 20,000 times (b).
- Рис. 4. СЭМ–изображение углеродного ТЛФ геля (T/Л = 1:2, увеличение 1.5×10^3 раз) и фрагмента отдельной глобулярной частицы (увеличение 6×10^3 раз).
- Fig. 4. SEM– image of a carbon TLF gel (T / L = 1: 2, magnification 1.5×10^3 times) and a fragment of an individual globular particle (magnification 6×10^3 times).