

EDN: N TWICY

УДК 547.9:630.86

## The Structure of Carbon Gels Obtained by Carbonization of Organic Xerogels Based on Larch Bark Tannins and Pine Cellulose

Nadezhda M. Mikova<sup>\*a</sup>,  
Ivan P. Ivanov<sup>a</sup>, Anatoliy M. Zhizhaev<sup>a</sup>,  
Svetlana A. Kuznetsova<sup>a</sup> and Boris N. Kuznetsov<sup>a, b</sup>  
*<sup>a</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
FRC “Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS”  
Krasnoyarsk, Russian Federation  
<sup>b</sup>Siberian Federal University  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 30.11.2022, received in revised form 08.12.2022, accepted 25.01.2023

**Abstract.** For the first time, it was proposed to obtain carbon gels by carbonization of organic gels synthesized by sol-gel condensation of formaldehyde with larch bark tannins and pine cellulose. According to the BET method, the introduction of cellulose into the composition of an organic tannin--formaldehyde gel changes such characteristics of the porous structure of the obtained carbon gels as specific surface area, total pore volume, micropore surface area, micro- and mesopore volume, and average pore diameter. The development of the porous structure of carbon gels obtained with the use of dissolved cellulose additives (10 and 20 wt%) occurs as a result of the formation of mesopores with an average diameter of 22.83 and 21.54 nm. The introduction of cellulose aerogel powder into the original organic gel promotes the formation of micropores in the resulting carbon gel. The most developed microporous structure has a carbon gel obtained by carbonization of an organic tannin-cellulose gel containing 20 wt% cellulose aerogel (specific surface 754 m<sup>2</sup>/g, of which 80 % (606 m<sup>2</sup>/g) relates to the surface of micropores). Using scanning electron microscopy, it was found that the surface morphology of carbon gels obtained by carbonization of organic tannin-cellulose gels may be controlled by varying both the concentration of cellulose and its state (cellulose solution or cellulose aerogel powder) during the synthesis of the initial organic gel.

**Keywords:** tannins, cellulose, tannin-cellulose gel, carbonization, carbon gels, texture, morphology.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: nm@icct.ru

**Acknowledgements.** The research was carried out at the expense of the Russian Science Foundation, grant No. 21–13–00250 <https://rscf.ru/project/21–13–00250/>. The equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS was used in the work. The authors express their gratitude to Dr. Levdansky V. A. for assisting in the synthesis of aerogels from cellulose.

Citation: Mikova, N.M., Ivanov, I.P., Zhizhaev, A.M., Kuznetsova, S.A., Kuznetsov, B. N. The structure of carbon gels obtained by carbonization of organic xerogels based on larch bark tannins and pine cellulose. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(1), 96–106. EDN: NTWICY



## **Строение углеродных гелей, полученных карбонизацией органических ксерогелей на основе таннинов коры лиственницы и целлюлозы сосны**

**Н. М. Микова<sup>а</sup>, И. П. Иванов<sup>а</sup>,  
А. М. Жижаяев<sup>а</sup>, С. А. Кузнецова<sup>а</sup>, Б. Н. Кузнецов<sup>а, б</sup>**  
*<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН,  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»  
Российская Федерация, Красноярск  
<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет  
Российская Федерация, Красноярск*

**Аннотация.** Впервые предложено получать углеродные гели путем карбонизации органических гелей, синтезированных золь-гель конденсацией формальдегида с таннинами коры лиственницы и целлюлозой сосны. По данным метода БЭТ, введение целлюлозы в состав органического таннин-формальдегидного геля меняет такие характеристики пористой структуры получаемых углеродных гелей, как удельная поверхность, общий объем пор, удельная поверхность микропор, объем микропор, объем мезопор, средний диаметр пор. Развитие пористой структуры углеродных гелей, полученных с использованием добавок растворенной целлюлозы (10 и 20 мас%), происходит в результате формирования мезопор со средним диаметром 22.83 и 21.54 нм. Введение порошка целлюлозного аэрогеля в исходный органический гель способствует формированию микропор в получаемом углеродном геле. Наиболее развитую микропористую структуру имеет углеродный гель, полученный карбонизацией органического таннин-целлюлозного геля, содержащего 20 мас% целлюлозного аэрогеля (удельная поверхность 754 м<sup>2</sup>/г, из них 80 % (606 м<sup>2</sup>/г) приходится на поверхность микропор). Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что морфологию поверхности углеродных гелей, получаемых карбонизацией органических таннин-целлюлозных гелей, можно регулировать путем вариации как концентрации целлюлозы, так и её состояния (раствор целлюлозы или порошок целлюлозного аэрогеля) при синтезе исходного органического геля.

**Ключевые слова:** танины, целлюлоза, таннин-целлюлозный гель, карбонизация, углеродные гели, текстура, морфология.

**Благодарности.** Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда, грант № 21–13–00250 <https://rscf.ru/project/21–13–00250/>. В работе было использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН». Авторы выражают благодарность д.х.н. Левданскому В. А. за оказание помощи в синтезе аэрогелей из целлюлозы.

Цитирование: Микова, Н.М., Иванов, И.П., Жижаяев, А.М., Кузнецова, С.А., Кузнецов, Б.Н. Структура углеродных гелей, полученных карбонизацией органических ксерогелей на основе таннинов коры лиственницы и целлюлозы сосны. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(1). С. 96–106. EDN: NTWICY

Разработка методов синтеза микропористых и мезопористых углеродных материалов с высокой площадью поверхности является активно развивающейся областью исследований. Углеродные аэрогели представляют собой класс пористых материалов со многими интересными свойствами, такими как низкая плотность, высокая пористость, большая площадь поверхности, низкая теплопроводность и др. [1, 2].

Углеродные аэрогели обычно получают с использованием следующих стадий: золь-гель полимеризация соединений фенольного типа с альдегидами в водно-щелочной среде, замена водного раствора на органический растворитель, сушка в подходящих условиях и карбонизация органических предшественников при повышенных температурах в инертной атмосфере [3, 4]. Этот подход также использован для включения в структуру аэрогеля других соединений с последующим получением, например, металл-содержащих углеродных аэрогелей [5]. Путем использования добавок волокон целлюлозы или активированного угля осуществлен синтез композитных углерод-углеродных материалов [6]. Композитные углеродные аэрогели также получены путем введения в состав формирующегося органического резорцин-фурфуролового геля обуглероженных целлюлозных волокон [7].

Композитные материалы имеют широкий спектр интересных приложений для катализа, медицины, электроники и других областей [2, 8, 9].

В настоящее время актуальной задачей является разработка новых методов синтеза пористых углеродных композитных материалов с использованием доступных сырьевых источников природного происхождения. В качестве исходных реагентов используются композиции, содержащие в своем составе такие биополимеры, как целлюлоза [10–12] или полифенольные вещества – конденсированные танины и лигнин [13, 14]. Включением целлюлозных волокон в полимерную структуру аэрогелей могут быть достигнуты такие дополнительные преимущества получаемых материалов, как низкая плотность, биоразлагаемость, улучшенная механическая прочность и др. [10, 11].

Регенерированные целлюлозные аэрогели с поперечно-сшитой трехмерной структурой могут рассматриваться в качестве подходящих регуляторов пористой структуры как органических, так и углеродных гелей [12, 15, 16]. Введение растворов целлюлозы в качестве адгезионного агента в состав таннин-формальдегидного геля также позволяет регулировать многие полезные свойства получаемых материалов, применяемых в качестве носителей

катализаторов, сорбентов, электрохимических конденсаторов, в литий-ионных аккумуляторах и других областях [6, 16, 17].

В настоящей работе предложено получать углеродные гели путем карбонизации органических гелей, синтезированных золь-гель полимеризацией формальдегида с таннинами коры лиственницы и альфа-целлюлозой сосны. Установлено влияние добавок целлюлозы сосны в виде раствора альфа-целлюлозы и порошка целлюлозного аэрогеля на кажущуюся плотность, пористую структуру и морфологию углеродных гелей на основе таннинов коры лиственницы.

### Экспериментальная часть

Углеродные аэрогели на основе целлюлозы были приготовлены путем карбонизации органических гелей из регенерированной альфа-целлюлозы сосны. Целлюлозные аэрогели были получены в соответствии с описанными в работе [18] процедурами растворения  $\alpha$ -целлюлозы в растворе NaOH/полиэтиленгликоль, обработки путем замораживания-оттаивания, осаждения HCl и сушки вымораживанием.

Углеродные гели на основе таннинов и целлюлозы, отличающиеся содержанием целлюлозы, были приготовлены карбонизацией соответствующих органических гелей. Синтез органических таннин-целлюлозных гелей включает этапы [19]: золь-гель поликонденсации смеси таннинов коры лиственницы и  $\alpha$ -целлюлозы сосны с формальдегидом, старения геля, его отмывки, сушки и карбонизации. Целлюлозу вводили в состав органического геля в виде раствора альфа-целлюлозы или порошка аэрогеля целлюлозы в количестве 10 и 20 мас%.

Карбонизацию органических гелей осуществляли в продуваемой аргоном трубчатой электрической печи при температуре 900 °С. Скорость нагрева печи составляла 5 °С/мин, скорость потока аргона 500 мл/ч., продолжительность изотермической выдержки 1 ч. Полученные углеродные гели обозначали как УТЦ-х и УТЦА-х, где х – количество целлюлозы (10–20 мас%), взятой в форме раствора (Ц) или порошка целлюлозного аэрогеля (ЦА).

Текстульные характеристики образцов рассчитывали из изотерм адсорбции- десорбции азота, полученных при –196 °С в диапазоне относительных давлений  $P/P_0$  от 0.005 до 0.995 с использованием адсорбционного автоматического анализатора ASAP 2020 (Micromeritics). Перед измерением образцы углеродных гелей предварительно дегазировали под вакуумом при температуре 250 °С в течение 12 ч. Для характеристики пористой структуры образцов использовали следующие параметры: удельную площадь поверхности, определённую методом Брунауэра–Эммета–Теллера ( $S_{\text{БЕТ}}$ ), и суммарный объем пор ( $V_{\text{пор}}$ ), рассчитанный по объему сорбированного азота при относительном давлении  $P/P_0 \geq 0.995$ . Распределение мезопор по размерам определяли методом Баррета–Джойнера–Халенды ( $V_{\text{JH}}$ ) с использованием программного обеспечения, поставляемого с адсорбционным аппаратом ASAP 2020. Расчет объема микропор произведен с помощью t-метода теории функционала плотности (DFT-метод).

Кажущуюся (насыпную) плотность углеродных гелей ( $\rho$ , г/см<sup>3</sup>) рассчитывали по трем параллельным измерениям исходя из отношения веса образца к занимаемому им объему. Ошибка измерения составляла 1–3 %.

Микроструктуру углеродных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) во вторичных электронах на приборе S 5500 (Hitachi). Для снятия заряда на не-

проводящей поверхности подготовленные образцы предварительно подвергались напылению платиной (толщина напыления 10 нм) с использованием магнетрона K575X (Emitech).

### Результаты и обсуждение

Методы получения пористых углеродных гелей, основанные на карбонизации таннин--содержащих органических аэрогелей, хорошо известны из литературы [20, 21].

В настоящей работе методами БЭТ и СЭМ установлено строение углеродных гелей, полученных карбонизацией органических ксерогелей, синтезированных золь-гель конденсацией с формальдегидом, смесей таннинов коры лиственницы и целлюлозы сосны, используемой в виде раствора  $\alpha$ -целлюлозы или порошка целлюлозного аэрогеля.

Форма изотермы адсорбции-десорбции азота на углеродном геле, полученном карбонизацией органического таннин-формальдегидного геля (рис. 1а, кривая 1), указывает на то, что этот образец имеет микропористую структуру (I тип изотермы) [22], причем отсутствие адсорбционного гистерезиса свидетельствует об однородном характере микропор. Наличие открытой гистерезисной петли на кривой углеродного геля, полученного карбонизацией целлюлозного аэрогеля (рис. 1б, кривая 1), указывает на наличие широкого набора мезопор и макропор [23] со сложной формой полостей [24].

Введение целлюлозы в состав органического таннин-формальдегидного геля меняет характер пористой структуры получаемых углеродных гелей, что находит отражение в изменении форм изотерм. Так, при добавлении раствора целлюлозы в количествах 10 и 20 мас% наблюдается переход от микропористого (I тип изотермы) к мезопористым (IV тип изотермы) углеродным материалам [22]. Изотермы углеродных образцов УТЦА-10 и УТЦА-20, приготовленных с использованием целлюлозного аэрогеля, соответствуют материалам с преимущественно микропористой структурой и небольшим вкладом мезопор. Характеристики пористой структуры углеродных гелей, такие как удельная поверхность  $S_{\text{БЭТ}}$ , общий объем пор ( $V_{\text{общ.}}$ ), удельная поверхность микропор ( $S_{\text{микро}}$ ), объем микропор ( $V_{\text{микро}}$ ), объем

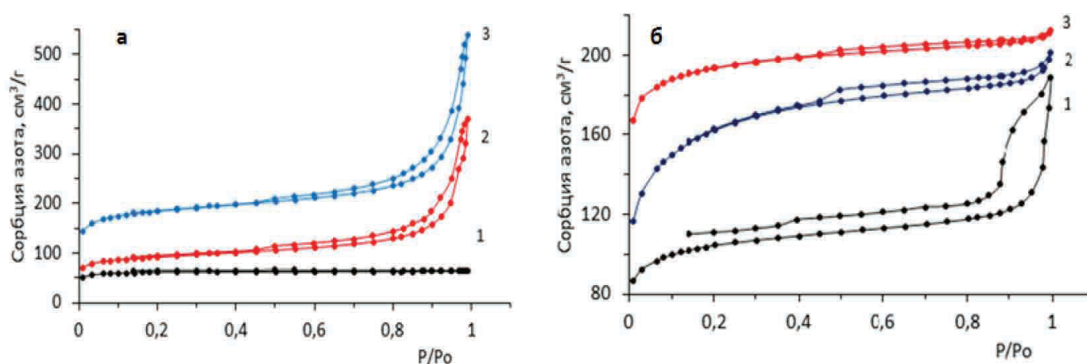


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота на углеродных гелях, полученных карбонизацией органических таннин-формальдегидных гелей с различным содержанием целлюлозы в форме раствора (а): 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20 мас%; и в форме порошка аэрогеля (б): 1 – 100, 2 – 10, 3 – 20 мас%

Fig. 1. Isotherms of nitrogen adsorption-desorption on the carbon gels obtained by carbonization of organic tannin-formaldehyde gels with different content of cellulose in the form of a solution (a): 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20 wt%; and in the form of powder aerogel (b): 1 – 100, 2 – 10, 3 – 20 wt%

Таблица 1. Характеристики пористой структуры углеродных гелей

Table 1. Characteristics of the porous structure of carbon gels

Образец	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{общ.}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{микро}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{микро}$ , t-plot	$*V_{мезо}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{БЭТ}$ , нм	$*D_{ВЖ}$ , нм	$\rho$
Введение раствора целлюлозы								
УТЦ-0	236	0.10	222	0.088	0.007	1.70	6.50	0.60
УТЦ-10	345	0.49	209	0.083	0.440	5.30	22.83	0.42
УТЦ-20	697	0.76	492	0.196	0.560	4.37	21.54	0.38
Введение порошка аэрогеля целлюлозы								
УТЦА-10	605	0.31	289	0.116	0.056	2.02	6.18	0.44
УТЦА-20	754	0.33	606	0.236	0.028	1.73	5.88	0.41
УЦА	399	0.27	305	0.120	0.130	2.70	20.60	0.05

Примечание: \* — расчет параметров осуществлен с использованием ВЖ-метода.

мезопор ( $V_{мезо}$ ), средний диаметр мезопор ( $D$ ), рассчитанные из изотерм, а также значение плотности ( $\rho$ ) приведены в табл. 1.

Углеродные гели, полученные карбонизацией органических таннин-формальдегидных гелей с добавками целлюлозы, имеют более высокую удельную поверхность, чем углеродные гели на основе таннинов УТЦ-0 (236 м<sup>2</sup>/г) или целлюлозы УЦА (399 м<sup>2</sup>/г). Увеличение содержания целлюлозы в составе исходного органического геля от 10 до 20 мас% приводит к увеличению удельной поверхности углеродных гелей практически в 2 раза (до 697 и 734 м<sup>2</sup>/г, соответственно), при этом общий объем пор возрастает с 0.1 до 0.76 и 0.49 см<sup>3</sup>/г, соответственно.

Развитие пористой структуры углеродных гелей, полученных с использованием добавок растворенной целлюлозы, происходит в результате формирования мезопор, объем которых для образцов УТЦ-10 и УТЦ-20 составил 0.44 и 0.56 см<sup>3</sup>/г, соответственно. При этом возрастает средний диаметр пор до 22.83 и 21.54 нм (рассчитаны по методу ВЖ).

Введение порошка аэрогеля целлюлозы в исходный органический гель способствует формированию микропор в углеродном геле. Наиболее развитую микропористую структуру имеет углеродный гель, полученный карбонизацией органического таннин-целлюлозного геля УТЦА-20, содержащего 20 мас% целлюлозного аэрогеля. Удельная площадь поверхности этого образца составляет 754 м<sup>2</sup>/г, из них 80 % (606 м<sup>2</sup>/г) приходится на поверхность микропор.

На рис. 2 приведены зависимости распределения объема пор от их размера, рассчитанные с использованием DFT-метода. Для углеродных гелей, полученных с использованием раствора целлюлозы (рис. 2а), наблюдается максимум в интервале размеров пор 1.8–2.2 нм, объем мезопор имеет тенденцию к увеличению в широком диапазоне размеров пор (от 4.0 до 16 нм). В углеродных образцах, приготовленных с использованием добавок целлюлозного аэрогеля (рис. 2б), преобладают мезопоры размером от 1.7 до 6.0 нм.

Таким образом, характеристики пористой структуры углеродных гелей, получаемых карбонизацией органических таннин-целлюлозных гелей, можно регулировать путем вариации концентрации целлюлозы и её состоянием (раствор или порошок аэрогеля) при синтезе исходного органического геля.

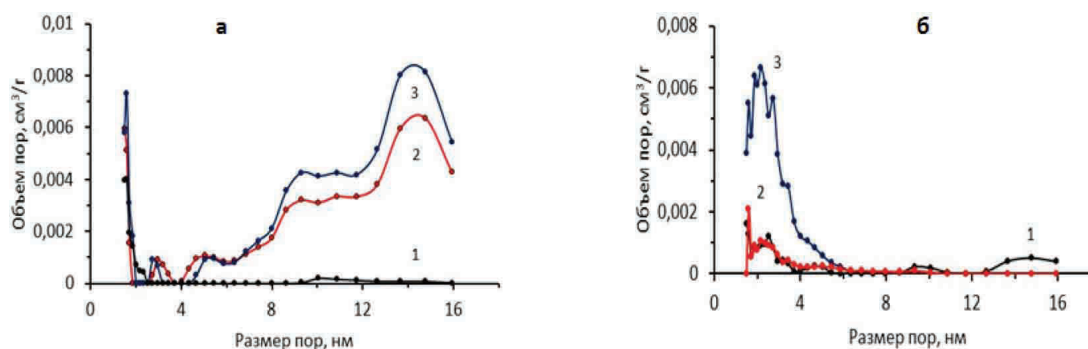


Рис. 2. Зависимость объема пор от их размера (DFT-метод) для образцов углеродных гелей, полученных карбонизацией органических гелей с различным содержанием целлюлозы: а — в форме раствора: 1–0, 2–10, 3–20 мас%; б — в форме порошка: 1–100, 2–10, 3–20 мас%.

Fig. 2. Dependence of the volume of pores (DFT method) on their size for samples of carbon gels obtained by carbonization of organic gels with different content of cellulose in the form of a solution (a): 1–0, 2–10, 3–20 wt%; and in the form of a powder aerogel (b): 1–100, 2–10, 3–20 wt%

Эти два фактора определяют и особенности морфологии поверхности получаемых углеродных гелей, установленной с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Морфология углеродного образца, полученного карбонизацией целлюлозного аэрогеля УЦА (рис. 3а), похожа на застывшую пену из коротких и различным образом ориентированных волокон. Подобные пористые структуры описаны для многих аэрогелей из наноцеллюлозных полимеров [24].

Пористая структура углеродного геля, полученного с использованием 10 мас% растворенной целлюлозы, сформирована разветвленной сетью агломерированных частиц и имеет открытые извилистые поры субмикронного размера (рис. 3б).

Структура углеродного геля УТЦ-20, полученного с использованием 20 мас% растворенной целлюлозы (рис. 3в), характеризуется однородным распределением пор с размерами менее 0.1

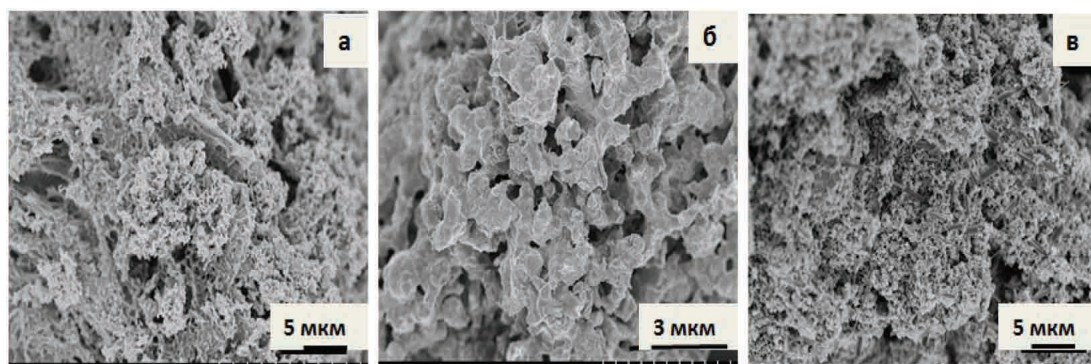


Рис. 3. СЭМ-изображения углеродных гелей, полученных карбонизацией таннин-целлюлозных гелей с различным содержанием растворенной целлюлозы: а — 0, б — 10, в — 20 (мас%)

Fig. 3. SEM-images of the carbon gels obtained by carbonization of tannin-cellulose gels with different content of dissolved cellulose: a — 0, b — 10, c — 20 wt%

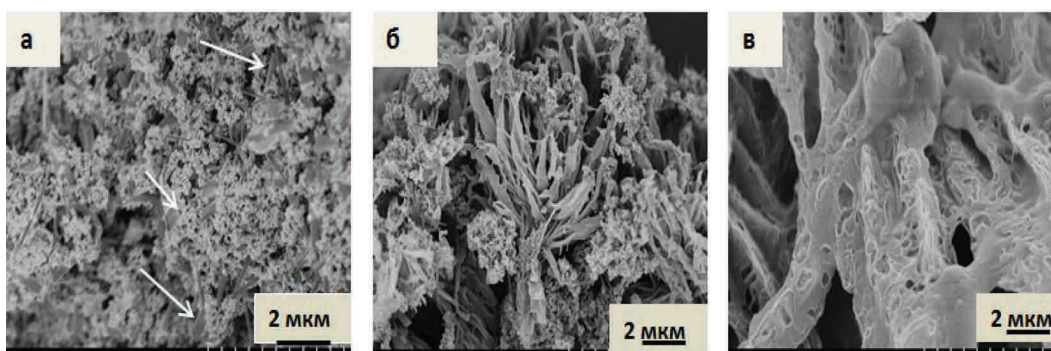


Рис. 4. СЭМ-изображения углеродных гелей, полученных карбонизацией таннин-целлюлозных гелей с различным содержанием порошка целлюлозного аэрогеля: а — 10, б — 20, в — 100 мас%

Fig. 4. SEM-images of the carbon gels obtained by carbonization of tannin-cellulose gels with different content of cellulose aerogel powder: a — 10, b — 20, c — 100 wt%

мкм. Величина, форма и плотность упаковки углеродных наночастиц в нем практически везде одинаковы, что свидетельствует об однородной текстуре образца.

Углеродный гель УТЦ-10, приготовленный с использованием 10 мас% порошка целлюлозного аэрогеля, также имеет трехмерную сетчатую микроструктуру (рис. 4а). На его вспененной поверхности присутствуют наноразмерные поры и отдельные поры микронного размера. Также на его поверхности наблюдаются единичные углеродные волокна, которые показаны стрелками.

Структура углеродного геля УТЦА-20, полученного с использованием 20 мас% порошка целлюлозного аэрогеля, представлена двумя видами фаз. Длинные и слегка изогнутые углеродные волокна образуют конфигурацию в виде стеблей растения, обрамленных «соцветиями» из агломерированных глобулярных частиц. Способность частиц резорцинол-фурфуролового геля «прилипать» к карбонизованным волокнам целлюлозы и сохраняться на поверхности углеродного композита отмечалась в работе [17]. О том, что так называемые стебли в образце ТЦА-20 являются обуглероженными волокнами целлюлозы, можно судить по снимку углеродного геля УЦА, полученного карбонизацией целлюлозного аэрогеля (рис. 4в). Структура этого образца сформирована крупными пористыми и губчатыми углеродными волокнами.

Таким образом, морфологию поверхности углеродных гелей, получаемых карбонизацией органических таннин-целлюлозных гелей, можно регулировать путем вариации как концентрации целлюлозы, так и её состояния (раствор целлюлозы или порошок целлюлозного аэрогеля) при синтезе исходного органического геля.

### Заключение

В результате выполненного исследования установлено влияние добавок целлюлозы сосны в виде раствора альфа-целлюлозы или порошка целлюлозного аэрогеля на кажущуюся плотность, пористую структуру и морфологию углеродных гелей, получаемых карбонизацией органических таннин-формальдегидных гелей.

По данным метода БЭТ, углеродные гели, полученные карбонизацией органических таннин-формальдегидных гелей с добавками целлюлозы, имеют более высокую удельную поверхность и общий объем пор, чем углеродные гели на основе таннинов ( $236\text{ м}^2/\text{г}$  и  $0.10\text{ см}^3/\text{г}$ ) или целлюлозы



(399 м<sup>2</sup>/г и 0.27 см<sup>3</sup>/г). Увеличение содержания целлюлозы в составе исходного органического геля от 10 до 20 мас% приводит к увеличению удельной поверхности углеродных гелей до 697 и 754 м<sup>2</sup>/г и общего объема пор до 0.76 и 0.33 см<sup>3</sup>/г, соответственно.

Развитие пористой структуры углеродных гелей, полученных с использованием добавок растворенной целлюлозы (10 и 20 мас%), происходит в результате формирования мезопор со средним диаметром 22.83 и 21.54 нм. Введение порошка целлюлозного аэрогеля в исходный органический гель способствует формированию микропор в получаемом углеродном геле.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что морфология поверхности углеродных гелей зависит от содержания и состояния целлюлозы в органическом таннин-целлюлозном геле. Пористая структура углеродного геля, полученного с использованием 10 мас% растворенной целлюлозы, сформирована разветвленной сетью агломерированных частиц и имеет открытые извилистые поры субмикронного размера. Структура углеродного геля, полученного с использованием 20 мас% растворенной целлюлозы, характеризуется однородным распределением пор с размерами менее 0.1 мкм. Углеродный гель, приготовленный с использованием 10 мас% порошка целлюлозного аэрогеля, имеет вспененную поверхность, на которой присутствуют наноразмерные поры, отдельные поры микронного размера и единичные углеродные волокна. Более сложная структура углеродного геля, полученного с использованием 20 мас% порошка целлюлозного аэрогеля, сформирована длинными слегка изогнутыми углеродными волокнами, образующими конфигурацию в виде стеблей растения, обрамленных «соцветиями» из агломерированных глобулярных частиц.

Углеродные гели, получаемые из доступного органического сырья – таннинов коры лиственницы и целлюлозы сосны, имеют перспективы использования в качестве сорбентов, носителей катализаторов, изоляционных материалов, конденсаторов и в других областях.

### Список литературы / References

- [1] Sam D. K., Sam E. K., Durairaj A., Xiaomeng Lv, Zhou Z., Liu J. Synthesis of biomass-based carbon aerogels in energy and sustainability. *Carbohydrate Research* 2020. 491, 107986. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.107986>
- [2] Li F., Xie L., Sun G., Kong Q., Su F., Cao Y., Wei J., Ahmad A., Guo X., Chen C. M. Resorcinol-formaldehyde based carbon aerogel: preparation, structure and applications in energy storage devices. *Micropor Mesopor Mater.* 2019. 279, 293–315. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.007>
- [3] Yan M. F., Zhang L. H., He R., Liu Z. F. Synthesis and characterization of carbon aerogels with different catalysts. *J. Porous Mater.* 2015. 22, 699–703. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9942-8>
- [4] Feng Y. N., Miao L., Cao Y. G., Nishi T., Tanemura S., Tanemura M., Suzuki K. Fabrication of Carbon Aerogels. *Advanced Materials Research* 2006. 11–12, 19–22. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.11-12.19>
- [5] Kaushik M., Moores A. Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. *Green Chem.* 2016. 18, 622–637. <https://doi.org/10.1039/C5GC02500A>
- [6] Mohanty A.K, Vivekanandhan S., Pin J. M., Misra M. Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations. *Science* 2018. 362, 536–542. <https://doi.org/10.1126/science.aat9072>
- [7] Fu R., Zheng B., Liu J., Weiss S., Ying J. Y., Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Satcher J. H., Baumann T. F. Fabrication of activated carbon fibers/carbon aerogels composites by gelation and

supercritical drying in isopropanol. *J. Materials Research* 2003. 18(12), 2765–2773. <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0386>

[8] Guo X., Zhang Q., Li Q., Yu H., Liu Y. Composite aerogels of carbon nanocellulose fibers and mixed-valent manganese oxides as renewable supercapacitor electrodes. *Polymers* 2019. 11(1). 129–143. <https://doi.org/10.3390/polym11010129>

[9] Zhang T., Yuan D., Guo Q., Qiu F., Yang D., Ou Z. Preparation of a renewable biomass carbon aerogel reinforced with sisal for oil spillage clean-up: inspired by green leaves to green Tofu. *Food Bioprod. Process* 2019. 114. 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.12.007>

[10] Khalil H. P.S.A., Bhat A. H., Yusra A. F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydr Polym.* 2012. 87, 963–979. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.078>

[11] Wang C., Xiong Y., Fan B., Yao Q., Wang H., Jin Ch., Sun Q. Cellulose as an adhesion agent for the synthesis of lignin aerogel with strong mechanical performance, Sound-absorption and thermal insulation. *Scientific Reports* 2016. 6, 32383. <https://doi.org/10.1038/srep32383>

[12] Labidi K., Korhonen O., Zrida M., Hichem Hamzaoui A., Budtova T. All-cellulose composites from alfa and wood fibers. *Ind. Crop. Prod.* 2019. 127. 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.055>

[13] Grishechko L. I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B. N., Pizzi A., Celzard A. New tannin-lignin aerogels. *Ind. Crop. Prod.* 2013. 41. 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.0526>

[14] Mikova N. M., Levdanskiy V. A., Skwortsova G. P., Zhizhaev A. M., Lutoshkin M. A., Chesnokov N. V., Kuznetsov B. N. Structure and properties of organic xerogels derived from tannins and ethanol lignins of the Siberian fir. *Biomass Convers Biorefin.* 2021. 11. 1565–1573. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00561-8>

[15] Long L.-Y., Weng Y.-X., Wang Y.-Z. Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications, and Prospects. *Polymers* 2018. 10. 623. <https://doi.org/10.3390/polym10060623>

[16] Caichao Wan, Yun Lu, Yue Jia, Chunde Jin, Qingfeng Sun, Jian Li. Fabrication of hydrophobic, electrically conductive and flame-resistant carbon aerogels by pyrolysis of regenerated cellulose aerogels. *Carbohydr Polym.* 2015. 118. 115–118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.010>

[17] Ferreira E. S., Lanzoni E. M., Costa C. A. R., Deneke Ch., Bernardes J. S., Galembeck F. Adhesive and reinforcing properties of soluble cellulose: a repulpable adhesive for wet and dry cellulosic substrates. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2015. 7. 18750–18758. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.5b05310>

[18] Cai J., Kimura S., Wada M., Kuga S., Zhang L. Cellulose aerogels from aqueous alkali hydroxide-urea solution. *ChemSusChem.* 2008.1. 149–154. <https://doi.org/10.1002/cssc.200700039>

[19] Mikova N. M., Ivanov I. P., Zhizhaev A. M., Fetisova O. Yu., Kuznetsov B. N. Synthesis and properties of organic gels based on larch bark tannins and pine wood cellulose. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2022. 15(4). 590–600. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0321>

[20] Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Masson E., Celzard A. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: Carbon aerogels. *Carbon* 2011. 49. 2773–2784. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.005>

[21] Braghiroli F. L., Amaral-Labat G., Boss A. F. N., Lacoste C., Pizzi A. Tannin Gels and Their Carbon Derivatives: a review. *Biomolecules* 2019. 9. 587–593. <https://doi.org/10.3390/biom9100587>

[22] Gregg S. J., Sing K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*. 2nd Ed. Academic. Press, Inc. London, UK, 1982. 306 <https://doi.org/10.1149/1.2426447>

[23] Устинов Е. А. Применение теории функционала плотности для анализа структуры нанопористых материалов. Гл. 8, в «*Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах*». Сб. монографий. Под ред. А. Ю. Цивадзе. М.: изд-во «Граница», 2011. 208–232. [Ustinov E. A. Application of the density functional theory for the analysis of the structure of nanoporous materials. Chapter 8, in “*Adsorption, adsorbents and adsorption processes in nanoporous materials*”. *Collection of monographs*. Edited by A. Y. Tsivadze. Moscow: publishing house “Granica”, 2011. 208–232. (in Russ.)]. ISBN: 978–5–94691–460–4.

[24] Товбин Ю. К. Теория адсорбции в пористых материалах и «теория объемного заполнения». Сб. монографий. Под ред. А. Ю. Цивадзе. М.: изд-во «Граница», 2011. 65–106. [Tovbin Yu. K. *The theory of adsorption in porous materials and the “theory of volumetric filling”*. *Collection of monographs*. Edited by A. Y. Tsivadze. Moscow: publishing house “Granica”, 2011. 65–106. (in Russ.)]. ISBN: 978–5–94691–460–4.

[25] Zaman A., Huang F., Jiang M., Wei W., Zhou Z. Preparation, properties, and applications of natural cellulose aerogels: a review. *Energy and Built Environment* 2020. 1, 60–76. <https://doi.org/j.enbenv.2019.09.002>