

EDN: FQHWZL

УДК 661.183.2,620.181.4

## Synthesis of Porous Metal-Carbon Materials Based on Hydrolytic Lignin with Evaluation of Their Application as Electric Charge Accumulators

Svetlana I. Tsyganova,  
Ol'ga Yu. Fetisova and Oxana P. Taran  
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 01.09.2023, received in revised form 13.10.2023, accepted 16.10.2023

**Abstract.** Porous metal-carbon materials based on hydrolytic lignin modified with zinc, nickel, and iron chlorides were prepared and tested as electric charge accumulators.

The features of the transformation of the prepared samples during carbonization up to 800 °C were revealed, and the phase composition of the final products was determined. It was shown that the obtained carbonizates contain not only magnetically susceptible components (nickel or iron oxide), but also have a high specific surface area.

Testing of the electrochemical properties of the synthesized materials demonstrates a fairly high accumulation of electric charge, and the maximum value of the apparent specific electric capacity (832 F/g) has a highly porous carbonizate containing crystalline phases of ZnO and Ni.

**Keywords:** synthesis, hydrolysis lignin, Ni-, Zn-, Fe-containing modifiers, porosity, electric capacity.

**Acknowledgements.** The authors express their gratitude and deep appreciation to the leading engineer Bondarenko G. N. for assistance in carrying out chemical analysis and identification of the composition of the studied materials.

The work was carried out within the framework of the State assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC KSC SB RAS, project 0287–2021–0012.

Citation: Tsyganova S. I., Fetisova O. Yu., Taran O. P. Synthesis of porous metal-carbon materials based on hydrolytic lignin with evaluation of their application as electric charge accumulators. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2023, 16(4), 552–560. EDN: FQHWZL



## Синтез пористых металл-углеродных материалов на основе гидролизного лигнина с оценкой их применения как накопителей электрического заряда

С. И. Цыганова, О. Ю. Фетисова, О. П. Таран

*Институт химии и химической технологии СО РАН*

*ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»*

*Российская Федерация, Красноярск*

---

**Аннотация.** Приготовлены пористые металл-углеродные материалы на основе гидролизного лигнина, модифицированного хлоридами цинка, никеля и железа, и протестированы как накопители электрического заряда.

Выявлены особенности трансформации приготовленных образцов в процессе карбонизации до 800 °С и определен фазовый состав конечных продуктов. Показано, что полученные карбонизаты содержат не только магнитовосприимчивые компоненты (никель или оксид железа), но и обладают высокой удельной поверхностью.

Тестирование электрохимических свойств синтезированных материалов демонстрирует достаточно высокое накопление электрического заряда, причем максимальное значение кажущейся удельной емкости (832 Ф/г) имеет высокопористый карбонизат, содержащий кристаллические фазы ZnO и Ni.

**Ключевые слова:** синтез, гидролизный лигнин, Ni-, Zn-, Fe-содержащие модификаторы, пористость, емкость.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность и глубокую признательность вед. инженеру Бондаренко Г. Н. за помощь в проведении химического анализа и идентификации состава исследуемых материалов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХТ СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект 0287–2021–0012.

---

Цитирование: Цыганова С. И., Фетисова О. Ю., Таран О. П. Синтез пористых металл-углеродных материалов на основе гидролизного лигнина с оценкой их применения как накопителей электрического заряда. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(4). С. 552–560. EDN: FQHWZL

---

Переработка крупнотоннажного технического гидролизного лигнина в конкурентоспособный продукт представляет особый интерес ввиду его дешевизны и уникальной структурной организации [1]. Трудность переработки технического лигнина связана со сложностью его природы, большой вариативностью структурных связей, а также нестойкостью полимера при химическом и термическом воздействиях, приводящих к его легкому воспламенению с выделением азотистых, сернистых и прочих токсичных соединений [2]. Несмотря на проблемы переработки гидролизного лигнина его можно рассматривать как один из идеальных прекурсоров для получения активированных углей [2–4] благодаря высокому содержанию

углерода и функционализированной фенольной структуре, на основе которых можно создавать материалы со специальными свойствами и использовать в качестве катализаторов, сорбентов, магнитовосприимчивых материалов, электродов, энергонакопительных систем и т.д. [5–7].

Одним из основных способов трансформации лигниноцеллюлозного сырья в пористый углеродсодержащий материал является процесс карбонизации. Существует большое число теоретических и практических работ по карбонизации древесины и синтезу пористых углеродных материалов на её основе [8–10], но исследований по термохимическому превращению лигнина в пористые продукты немного [7, 11, 12]. Особенный интерес представляет химическая активация лигнина неорганическими реагентами, при которой продукт может приобретать специальные свойства, включая электро-, псевдоемкость, магнетизм и др. Так, активация лигнина солями переходных металлов может привести к формированию металл-углеродных композитов с каталитическими и электрохимическими свойствами. Известно, каталитическая активация хлоридом цинка используется при твердофазном пиролизе углеродсодержащих материалов. Модифицирование древесины разных пород хлоридом цинком и последующая карбонизация не только формирует пористую структуру материала, но и позволяет получить оксид цинка/углерод композиты, которые находят применение при создании газовых сенсоров, биосенсоров и суперконденсаторов [9, 13–16]. Диспергированные частицы ZnO в углеродной матрице обеспечивают повышенную электрохимическую активность за счет лучшего транспорта электронов, а также большей доступности ионов электролита к пористой поверхности матрицы. Добавки железо-никельсодержащих солей в лигниноцеллюлозное сырье могут придать материалу ферромагнитные свойства, что представляет интерес в сфере разделения и концентрирования веществ [17–19], а также при создании электрохимических ячеек [20, 21]. Авторы [20] синтезировали нанокомпозит (rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC), состоящий из ультрадисперсных частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (~10 нм), полностью покрытых аморфным углеродом и инкапсулированным графеноксидом. В работе [21] приведены результаты синтеза высокопористого Ni(OH)<sub>2</sub>/C композита путем пропитки высокопористой углеродной матрицы водным раствором NiCl<sub>2</sub>, для создания электродов. Огромный потенциал синтеза металлсодержащих углеродных композитов способствует активному поиску недорогого сырья и использование гидролизного лигнина в качестве прекурсора для их получения представляет особый интерес.

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в синтезе металл-углеродных материалов на основе лигнина, модифицированного солями переходных металлов (Zn, Fe и Ni), и изучении структурных, электрохимических и магнитных характеристик.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использован гидролизный лигнин Кировского биохимического завода (фракция 0.5–1.0 мм) с зольностью 2,6 мас%. Модифицирование гидролизного лигнина (ГЛ) проводили путем пропитки водными растворами хлоридов цинка, железа и никеля. Массовое соотношение ГЛ-FeCl<sub>3</sub>, ГЛ: NiCl<sub>2</sub> и ГЛ: ZnCl<sub>2</sub> составляло 3:1. Приготовлены также образцы методом последовательной пропитки лигнина двумя реагентами, в которых массовое соотношение ГЛ к ZnCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub> составляло 1.0:0.5:0.5.

Карбонизацию приготовленных образцов проводили на установке с горизонтальным прочным реактором в токе аргона, подаваемого со скоростью  $130 \text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$ . Нагрев проходил в программированном режиме со скоростью  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  до температуры  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Термический анализ образцов проводили на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter при нагревании образцов до конечной температуры  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  в токе гелия, подаваемого со скоростью  $40 \text{ см}^3/\text{с}$ . Идентификацию кристаллических фаз в твердом продукте определяли на основе анализа дифракционной картины, регистрируемой дифрактометром ДРОН-3. Удельную поверхность полученных продуктов измеряли методом тепловой десорбции азота на анализаторе Газометр-1. Удельную поверхность определяли методом БЭТ при  $P/P_0=0,2$ .

Вольт-амперные зависимости твердых продуктов регистрировали на потенциостате Р 30 SM («Elins»), используя метод циклической вольт-амперометрии. В качестве электролита использовали водный раствор гидроксида калия (3М КОН). Детальное описание измерений представлено в работе [9].

### Результаты и обсуждение

Потеря массы приготовленных образцов в процессе карбонизации, представленная на рис. 1, указывает на существенное влияние модификаторов на процесс деструкции.

Наибольшая скорость потери массы ( $3,0 \text{ } \%/ \text{мин}$ ) наблюдается при температуре  $335 \text{ }^\circ\text{C}$  для немодифицированного гидролизного лигнина. Добавка хлорида цинка приводит к заметной деструкции в двух температурных областях –  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Причем потеря массы в низкотемпературной области, скорее всего, вызвана высокой гигроскопичностью хлорида цинка; интенсивная деструкция в высокотемпературной области может быть связана с удалением цинкодержащих комплексов в процессе поликонденсации.

Интенсивная деструкция ГЛ- $\text{NiCl}_2$  наблюдается при температурах  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , а разложение ГЛ- $\text{FeCl}_3$  протекает менее интенсивно (максимальная скорость разложения составляет  $1,6 \text{ } \%/ \text{мин}$  при температуре  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

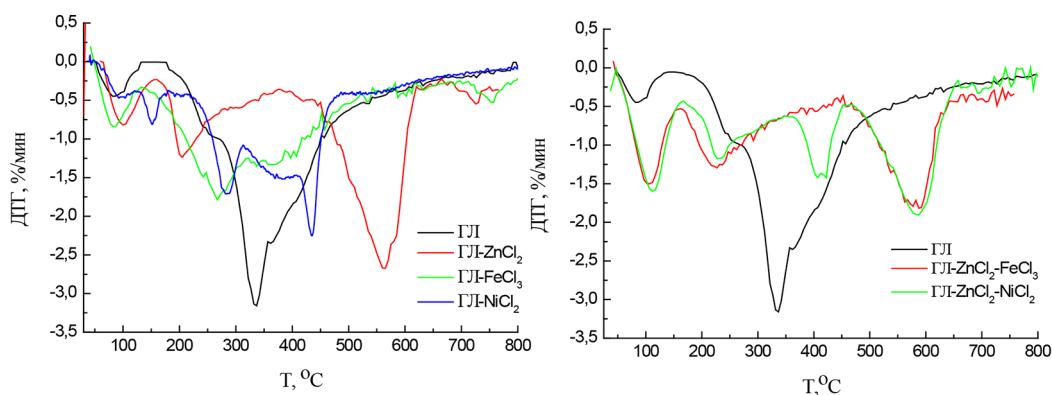


Рис. 1. Дифференциально-термогравиметрические зависимости образцов, полученных из исходного и модифицированного  $\text{ZnCl}_2$  и/или  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$  гидролизного лигнина (ГЛ)

Fig. 1. Differential thermogravimetric dependences for samples obtained from the original and modified  $\text{ZnCl}_2$  and/or  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$  hydrolytic lignin (HL)

Карбонизация смесей, состоящих из трех компонентов – лигнина, хлоридов цинка и никеля или железа, приводит к интенсивной деструкции в нескольких температурных областях и указывает на сложный процесс разложения биокomпозитной массы, где каждый компонент вносит свой вклад. Можно отметить, что наибольшие скорости потери массы в обоих образцах, скорее всего, обусловлены деструкцией цинксодержащих фрагментов.

Таким образом, термохимическое превращение модифицированного гидролизного лигнина существенно зависит от типа модификатора. Модификаторы (особенно хлориды железа и никеля) заметно уменьшают скорость потери массы в процессе карбонизации и создают дополнительные «всплески» интенсивного разложения.

Результаты рентгенофазового анализа образцов до и после карбонизации ( $T_k=800^\circ\text{C}$ ) представлены на рис. 2. Дифрактограмма необработанного ГЛ показывает наличие кристаллоподобных фрагментов, отражающих структуру целлюлозы, которые практически полностью отсутствуют в модифицированных образцах, что может быть вызвано частичным разрушением ее структуры хлоридами металлов.

Дифракционная картина карбонизата, полученного из ГЛ, показывает две основные полосы отражения  $22^\circ$  и  $44^\circ$ , характеризующие наличие графитоподобных фрагментов. Кристаллическая фаза ZnO наблюдается в структуре карбонизата, полученного из ГЛ-ZnCl<sub>2</sub>, и четкие рефлексы структуры Ni выявлены в карбонизатах, полученных из ГЛ- NiCl<sub>2</sub> и ГЛ-ZnCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub>. Продукт из ГЛ-FeCl<sub>3</sub> содержит в основном немагнитный тетрагональный акаганеит типа FeO(OH) и b-FeO(OH, Cl). На дифрактограмме продукта из ГЛ-ZnCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub> наблюдаются кристаллические фазы: акаганеит монокл. (Fe<sub>8</sub>(O, OH)<sub>16</sub>C<sub>11.3</sub>) и тетрагон. FeO(OH). Важно отметить, что продукты, содержащие кристаллические фазы (Fe<sub>8</sub>(O, OH)<sub>16</sub>C<sub>11.3</sub> и Ni хорошо притягиваются магнитом, т.е. обладают магнитными свойствами.

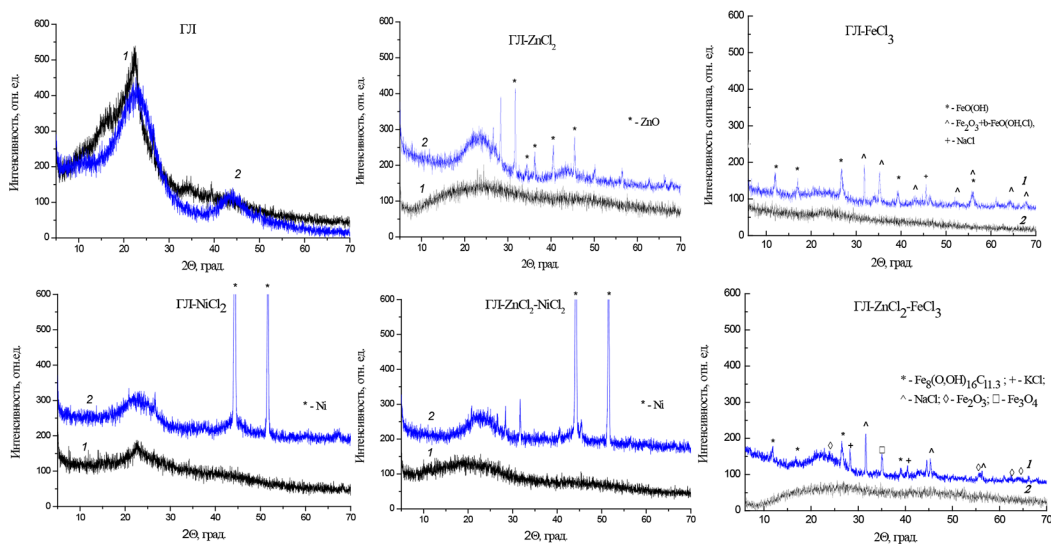


Рис. 2. Дифрактограммы исходного (ГЛ) и модифицированного гидролизного лигнина (ГЛ-ZnCl<sub>2</sub>, ГЛ-NiCl<sub>2</sub>, ГЛ-FeCl<sub>2</sub>, ГЛ-ZnCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub> и ГЛ-ZnCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>2</sub>) до (1) и после (2) карбонизации до  $800^\circ\text{C}$

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the original (HL) and modified hydrolysis lignin (HL-ZnCl<sub>2</sub>, HL-NiCl<sub>2</sub>, HL-FeCl<sub>3</sub>, HL-ZnCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub> and HL-ZnCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>) before (1) and after (2) carbonization up to  $800^\circ\text{C}$

Гистограмма выходов карбонизата в процессе карбонизации показывает (рис. 3), что добавка хлоридов никеля или железа в исходной смеси незначительно повышает, а хлорид цинка уменьшает выход конечного продукта по сравнению с немодифицированным образцом. Последнее косвенно подтверждает интенсивное удаление цинксодержащих фрагментов в процессе высокотемпературной поликонденсации ГЛ-ZnCl<sub>2</sub>. Величины удельной поверхности (УД) модифицированных карбонизатов заметно выше, чем у немодифицированного (рис. 3). Наибольшее значение УД (715 м<sup>2</sup>/г) наблюдается для карбонизата, полученного из ГЛ-ZnCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub>, что может быть обусловлено формированием несопряженных изотропных структур (дефектов) под действием хлоридов цинка и никеля в процессе карбонизации, способствующих образованию пористой структуры. Об этом свидетельствует и многостадийная деструкция ГЛ-ZnCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub> (рис. 1).

Таким образом, карбонизаты на основе модифицированного лигнина содержат не только магнитовосприимчивые, активные компоненты (никель или оксид железа), но и обладают высокой удельной поверхностью.

Тестирование электрохимических свойств синтезированных материалов, используя метод циклической вольт-амперометрии, показало, что ЦВА-кривые всех карбонизованных образцов имеют псевдосимметричную форму, типичную для двухслойных конденсаторов (рис. 4а).

Рассчитанные величины кажущейся удельной емкости (рис. 4б) достаточно высоки и демонстрируют заметное накопление электрического заряда в модифицированных образцах, причем максимальное значение (832 Ф/г) имеет продукт, полученный из ГЛ-ZnCl<sub>2</sub>-NiCl<sub>2</sub>, что, скорее всего, обусловлено его высокой удельной поверхностью (рис. 3).

Таким образом, симбиоз двух добавок (ZnCl<sub>2</sub> и/или NiCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>) с гидролизным лигнином способствует получению не только магнитного материала с высокой удельной поверхностью, но и достаточно высокой кажущейся удельной емкостью.

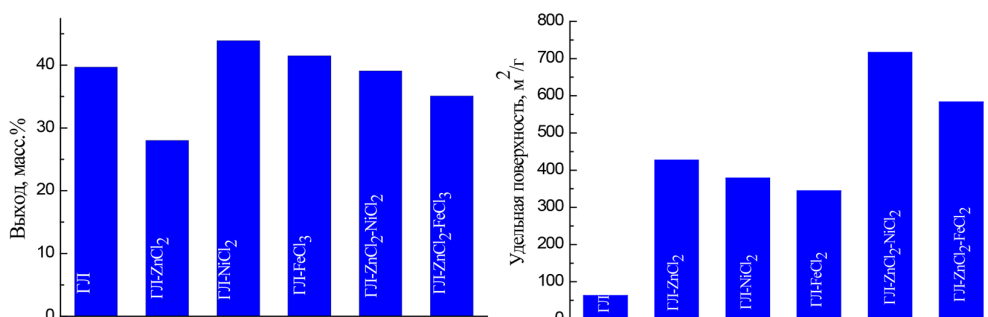


Рис. 3. Выход и удельная поверхность углеродсодержащих продуктов, полученных в процессе карбонизации исходного и модифицированного гидролизного лигнина до температуры 800 °С

Fig. 3. Yield and specific surface of carbon-containing products obtained for carbonization of the original and modified hydrolysis lignin to a temperature of 800 °C

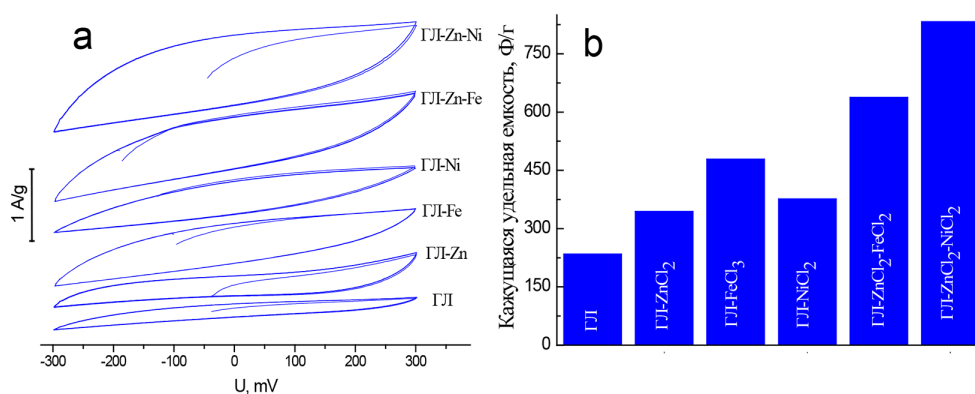


Рис. 4. Циклические вольт-амперограммы (а) и кажущиеся удельные емкости (б) карбонизатов ( $T_{\text{кон}}=800$  °С) на основе гидролизного лигнина, снятых в водном растворе 3М КОН при скорости развертки 10 мВ/с

Fig. 4. Cyclic voltammograms (a) and apparent specific capacitances (b) of carbonizates ( $T=800$  °C) based on hydrolytic lignin taken in an aqueous solution of 3M KOH at a sweep rate of 10 mV/s

### Заключение

Изучение синтеза пористых металл-углеродных материалов на основе гидролизного лигнина и переходных металлов позволило выявить основные структурные особенности их формирования, а также показать возможность применения в качестве электродного материала для суперконденсаторов. Наилучшие характеристики по удельной поверхности и кажущейся удельной электроемкости имеют биметаллические карбонизаты, полученные из ГЛ-Zn-Ni или ГЛ-Zn-Fe. Предполагается, что трансформация многокомпонентной смеси в процессе карбонизации способствует формированию изотропной (дефектной) микроструктуры с образованием микропористой структуры и активных металлсодержащих центров.

### Список литературы / References

[1] Грибков И., Крутов С. *Технический гидролизный лигнин. Химический состав и строение: гидролиз, биоэтанол, лигнин, гидролизный лигнин, утилизация техногенных отходов*. LAP Lambert Academic Publishing. 2011. 156 [Gribkov I., Krutov S. *Technical hydrolysis lignin. Chemical composition and structure: hydrolysis, bioethanol, lignin, hydrolytic lignin, utilization of technogenic waste*. LAP Lambert Academic Publishing. 2011. 156 (in Rus.)]

[2] Кузнецов Б. Н. *Переработка лигнина в ценные химические продукты и нанопористые материалы: монография*, Красноярск: Сиб. федер. ун-т. 2018. 152 [Kuznetsov B.N. *Processing of lignin into valuable chemical products and nanoporous materials: monograph*, Krasnoyarsk: Sib. feder. un-T. 2018. 152 (in Rus.)]

[3] Самонин В. В., Спиридонова Е. А., Подвязников М. Л., Хрылова Е. Д., Хохлачев С. П., Клищевская Л. С. Получение активированных углей из гидролизного лигнина с использованием отходов стадии карбонизации. *Экология и промышленность России*. 2022. 26(9). 4–9. [Samonin V.V., Spiridonova E.A., Podvyaznikov M.L., Hrylova E.D., Khokhlachev S.P., Klishevskaya L.S. Production of activated carbons from hydrolyzed lignin using carbonation stage waste. *Ecology and industry of Russia*. 2022. 26(9). 4–9 (in Rus.)] <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-9-4-9>

[4] Wang H., Pu Y., Ragauskas A., Yang B. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. *Bioresource Tech.* 2019. 271. 449–461. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>

[5] Park J. H., Rana H. H., Lee J. Y., Park H. S. Renewable flexible supercapacitors based on all-lignin-based hydrogel electrolytes and nanofiber electrodes. *J. Mater. Chem. A.* 2019. 7. 16962–16968. DOI <https://doi.org/10.1039/C9TA03519B>

[6] Jiadeng Z., Chaoyi Y., Xin Z., Chen Y., Mengjin J., Xiangwu Z. A sustainable platform of lignin: From bioresources to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors. *Progress in Energy and Combustion Science.* 2020. 76. 100788. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2019.100788>

[7] Tsyganova S. I., Fetisova O. Yu., Mazurova E. N., Taran O. P., Kuznetsov B. N. Synthesis and properties of magnetically susceptible porous carbon materials based on hydrolysis lignin modified with ZnCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub>. *Rus. J. of Applied Chemistry.* 2022. 95(3). 408–416. DOI: 10.1134/S 1070427222030107

[8] Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. *Activated Carbon.* Elsevier Ltd., 2006. 536.

[9] Цыганова С. И., Романченко А. С., Фетисова О. Ю., Мазурова Е. В., Бондаренко Г. Н. Структура и электрохимические свойства пористого материала на основе древесины осины. *СФУ. Химия.* 2018. 11(2). 281–290. DOI: 10.17516/1998–2836–0075 [Tsyganova S. I., Romanchenko A. S., Fetisova O. Yu., Mazurova E. V., Bondarenko G. N. Structure and electrochemical properties of porous material based on aspen wood, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2018. 11(2). 281–290. DOI: 10.17516/1998–2836–0075]

[10] Xu C., Strømme M. Sustainable porous carbon materials derived from wood-based biopolymers for CO<sub>2</sub> capture. *Nanomaterials.* 2019. 9(1). 103. 1–13. <https://doi.org/10.3390/nano9010103>

[11] Tan Y., Wang X., Xiong F., Ding J., Qing Y., Wu Y. Preparation of lignin-based porous carbon as an efficient absorbent for the removal of methylene blue. *Industrial Crops and Products.* 2021. 171(1), 113980. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113980>

[12] Liu Y., Jin C., Yang Z., Wu G., Liu G., Kong Z. Recent advances in lignin-based porous materials for pollutants removal from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules.* 2021. 187(30), 880–891. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.152>

[13] Erabee I. K., Ahsan A., Zularisam A. W., Idrus S., Daud N. N., Arunkumar T., Sathyamurthy R., Al-Rawajfeh A. E. A new activated carbon prepared from sago palm bark through physiochemical activated process with zinc chloride. *Engineering Journal.* 2017. 21(5), 1–15. DOI:10.4186/ej.2017.21.5.1

[14] Mohapatra D., Parida S., Badrayyana S., Singh B. K. High performance flexible asymmetric CNO-ZnO//ZnO supercapacitor with an operating voltage of 1.8V in aqueous medium *Applied materials today.* 2017. 7. 212–221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2017.03.006>

[15] Wang H., Yu S., Xu B. Hierarchical porous carbon materials prepared using nano-ZnO as a template and activation agent for ultrahigh power supercapacitors *Chem. Commun. (Camb).* 2016. 20(52), 11512–11515. <https://doi.org/10.1039/C6CC05911B>

[16] Guetteche Y., Bordjiba T., Bouguerne B., Nabeti Z., Mahmoudi O., Lemzademi A. Development of composite material based on porous microfibrillar carbon and zinc oxide for energy storage application *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. 12, 1874–1884. DOI: 10.20964/2017.03.37

[17] Banerjee A., Gokhale R., Bhatnagar S., Jog J., Bhardwaj M., Lefez B. MOF derived porous carbon-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a high performance, recyclable environmental superadsorbent *J. of Mater. Chem.* 2012. 22, 19694–19699. 10.1039/C2JM33798C



[18] Reiner T., Jantke D., Marziale A. N., Raba A., Eppinger J. Metal-conjugated affinity labels: a new concept to create enantioselective artificial metalloenzymes *Chemistry Open*. 2013. 2, 50–54. DOI: 10.1002/open.201200044

[19] Zhi M., Xiang C., Li J., Li M., Wu N. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review *Nanoscale*. 2013. 5, 72–88. <https://doi.org/10.1039/C2NR32040A>

[20] Zhang R. D. J., Li J. Q. Z., Wang C., Chen M. N-doped dual carbon-confined 3D architecture rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC nanocomposite for high-performance lithium-ion batteries *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. 10(16), 13470–13478. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00353>

[21] Zakharov Yu. A., Ismagilova Z. R., Pugachev V. M., Voropai A. N., Kolmykov R. P., Dodonov V. G., Manina T. S., Barnakov Ch. N., Samarov A. V., Nanostructured composites based on porous carbon matrices filled with nickel hydroxide crystallites. *Inorg. Mater.* 2015. 4. 405–411. DOI:10.1134/S 0020168515040196