

Синтез и изучение свойств органических и углеродных ксерогелей из таннинов пихты

Микова Н.М.¹, Иванов И.П.¹, Левданский В.А.¹, Таран О.П.^{1,2}, Кузнецов Б.Н.^{1,2}.

Институт химии и химической технологии СО РАН,
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,
660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50/24
Сибирский Федеральный университет, пр. Свободный, 64

Впервые получены новые аналоги органических и углеродных ксерогелей на основе конденсированных таннинов, выделенных экстрагированием из коры пихты. Органические гели синтезировали методом золь-гель конденсации этих полифенольных веществ с формальдегидом в растворе этанола в присутствии катализаторов (NaOH или HCl). Сушку конечных продуктов гелирования осуществляли чередованием пониженной (-18 – -40°C) и комнатной температур с получением таннин-формальдегидных (ТФ) ксерогелей. ИК-спектроскопическое изучение свидетельствует о том, что процесс образования ксерогелей сопровождается реакциями сшивки преимущественно за счет образования углерод-углеродных и алкилэфирных связей. Методом термогравиметрии установлено, что органические ТФ ксерогели термически стабильны вплоть до температуры 295°C, проявляют устойчивость к воспламенению на воздухе при температурах до 600°C и могут найти применение в качестве термо- и огнезащитных материалов.

Углеродные таннин-формальдегидные ксерогели были получены карбонизацией органических ксерогелей при 800°C в атмосфере аргона. Пористая структура и морфология поверхности органических и углеродных ксерогелей была изучена методами БЭТ и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Установлено значительное развитие удельной поверхности в карбонизованных образцах до 483 – 524 м²/г. Методом СЭМ показано, что в результате карбонизации сохраняется пространственно сшитая структура из полимерных цепочек, состоящих из глобулярных частиц размером 5-10 нм, образующих поры нанометрового размера.

Ключевые слова: таннины пихты, золь-гель конденсация, органические и углеродные ксерогели, пористость, микроструктура

В последние годы возрос интерес к синтезу и применению полимерных органических и углеродных гелей, которые представляют собой пористые структурированные системы с трехмерной сетчатой структурой, образованной частицами преимущественно нанометрового размера [1-3]. Такие особенности органических и углеродных гелей, как химическая стабильность, термическая устойчивость, высокая пористость, разновидность форм (блоки, порошки, гранулы, пленки и др.) открывают перспективы их использования в катализе [4], адсорбции [5], электрохимии [6], в качестве конденсаторов топливных элементов [7,8], теплоизоляторов [9] и для других применений.

Органические гели, как правило, синтезируют золь-гелевой поликонденсацией альдегидов, чаще формальдегида, с синтетическими фенольными соединениями, такими как резорцинол или фенол [10-12]. В зависимости от применяемого способа сушки на конечной стадии их синтеза, гели могут быть выделены в виде аэрогелей, ксерогелей или криогелей [2,13,14]. При этом материалы, имеющие очень развитые пористые текстуры,

обычно получают применением на конечной стадии синтеза суперкритических условий их сушки с CO₂ (аэрогели) [1,3] или путем вымораживания в вакууме после стабилизации трет-бутиловым спиртом (криогели) [6]. Традиционный способ высушивания, т.е. докритическая сушка при атмосферных условиях на воздухе, при нагревании или в вакууме приводит к образованию ксерогелей [10], которые, однако, имеют, как правило, большую плотность и меньший объем внутренних пор, чем у аэрогеля или криогеля.

Важной задачей является совершенствование методов синтеза органических гелей путем подбора нетоксичных, недорогих реагентов и оптимальных условий процесса. В последнее время активной областью исследований становится синтез органических и углеродных гелей, получаемых на основе натуральных биополимеров (целлюлозы, лигнинов, танинов, их смесей и др.). Природные биополимеры как предшественники новых углеродных материалов очень актуальны благодаря их доступности, возобновляемому характеру, низкой стоимости и экологической безопасности.

Наибольшую реакционную способность среди природных полимеров фенольного типа к реакциям полимеризации имеют конденсированные танины, что обусловлено наличием в них большого количества гидроксильных групп [15]. Для приготовления органических и углеродных гелей широко используются в качестве исходных веществ танины, выделенные преимущественно из древесины и коры тропических разновидностей мимозы и акации (квембрахо) [16,17].

Структуры конденсированных танинов (полифлаваноидов), имеющих происхождение из различного вида сырья, различаются по содержанию гидроксильных групп в мономерных звеньях, по соотношению цис- и транс-мономеров катехина и эпикатехина, а также по степени полимеризации [15,18]. Несмотря на специфические различия в структуре и составе флавоноидных единиц, конденсированные танины квербахо, пихты, ели являются типичными представителями фенольных веществ пирокатехиновой группы [19], имеющими близкую реакционную способность с формальдегидом в реакции синтеза органических гелей.

Литературный анализ показывает, что использование танинов позволяет получать органические ксерогели с регулируемой пористостью, поскольку пористые свойства этих материалов могут быть адаптированы путем соответствующего выбора условий синтеза [16,17,20,21].

Органические аэрогели можно преобразовать в пористый углеродный материал путем контролируемой термообработки (карбонизации) в инертной среде при температурах 600-1000 °С. Во время этого процесса слабо сшитые органические цепи, лабильные кислородные и водородные поверхностные группы удаляются; что приводит к

получению стабильного наноструктурированного и конденсированного углеродного материала [22,23]. Карбонизация способствует развитию площади поверхности за счет создания мезо- и микропористости (<2 нм), что является очень типичным следствием эволюции летучих веществ при термообработке. Благодаря тому, что гели в углеродной форме, как правило, более термически и химически устойчивы, имеют более высокую площадь поверхности, чем органические, соответственно, они имеют перспективы более широкой области их применения [4,5,24,25].

В настоящей работе показана возможность замены таннинов квербахо на более доступные конденсированные таннины из коры пихты в синтезе таннин-формальдегидных органических полимерных гелей. При синтезе гелей использовался дешевый способ сушки при нормальных условиях вместо дорогих методов суперкритической и криогенной сушки. Целью работы являлось изучение состава и физико-химических свойств органических и получаемых из них углеродных полимерных таннин-формальдегидных ксерогелей, синтезированных на основе конденсированных таннинов пихты.

Экспериментальная часть

Приготовление органических таннин-формальдегидных гелей проводили в соответствии с общепринятым методом [26]. Таннины были извлечены из коры пихты этанолом после её предварительного обессмоливания диэтиловым эфиром. Состав, % мас: С – 57,72; Н – 5,84; зола – 0,4. Средневесовая молекулярная масса (Mw) составляла 1884 г/моль.

Синтез таннин-формальдегидных (ТФ) ксерогелей осуществляли в этаноле, в котором растворяли полифенольные вещества до требуемой концентрации, смешивали их с 37% водным раствором формальдегида при массовом соотношении 1,0: 1,5. С целью регулирования рН реакционной среды в раствор добавляли NaOH или HCl. Растворы, помещенные в герметично закрытые стеклянные пробирки, выдерживали в вентилируемом шкафу при температуре 75°C в течение 5 суток. Затем образовавшиеся гели извлекали из пробирок и помещали в колбу с этанолом, которую аккуратно встряхивали с помощью орбитального шейкера при температуре 40°C в течение трех суток. С целью удаления побочных продуктов из пор геля, этанол заменяли ежедневно.

Полученные образцы гелей после выдерживания при комнатной температуре в течение 6 ч замораживали при температуре –18–20 °С в течение 48 часов при обычных условиях окружающей среды (воздух, атмосферное давление). После этого их переносили в камеру аппарата лиофильной сушки «Иней-6», где в процессе сублимационного

вакуумного вымораживания происходила сушка при рабочем давлении 3,3 Па и температуре -44°C .

Карбонизацию органических предшественников осуществляли в продуваемой аргоном трубчатой электрической печи «Варта», с терморегулятором-измерителем программируемого типа ТП 703. Температура карбонизации составляла 800°C , изотермическая выдержка 2 ч. Скорость нагрева печи $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, скорость потока газа аргона 500 мл/ч.

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

Текстурные характеристики органических и углеродных гелей измеряли методом равновесной адсорбции-десорбции азота при -196°C в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0.005 до 0.995 на автоматическом анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Образцы органических ксерогелей тренировали в течение 2-х часов при температуре 80°C , а образцы углеродных ксерогелей дегазировали в течение 2 часов в вакууме при 250°C перед измерениями адсорбции. Для характеристики пористой структуры образцов использовали следующие параметры: удельную площадь поверхности, $S_{\text{БЕТ}}$, определённую методом Брунауэра-Эммет-Теллера, и V_{tot} ($\text{см}^3/\text{г}$) - суммарный объем пор, рассчитанный по объему сорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 \geq 0.995$.

Распределение мезопор по размерам определяли методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH) с использованием программного обеспечения, поставляемого с адсорбционным аппаратом ASAP 2020. Расчет объема микропор, V_{micro} , произведен с помощью t- метода, а размер микропор получен из анализа функционала плотности (DFT-метод).

Термогравиметрическое изучение образцов органических гелей выполняли с использованием анализатора "Netzsch STA 449F1". Навеску образца нагревали в атмосфере аргона в алюминиевом тигле от 400 до 800°C при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Элементный состав исследуемых образцов определяли с помощью анализатора HCNS-0 EA 1112 (Flash, США).

Регистрацию FTIR-спектров поглощения образцов в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Brucker, Германия) Красноярского центра коллективного пользования в матрице бромистого калия (5 мг/1000 мг матрицы). Обработку спектральной информации проводили с применением пакета программ OPUS, версия 5.0.

Кажущуюся плотность гелей ($\rho_{\text{каж}}$, $\text{г}/\text{см}^3$) рассчитывали по трем параллельным измерениям исходя из отношения веса измельченного образца к занимаемому им объему.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии во вторичных (S5500, Hitachi) и в обратно отраженных электронах (ТМ-3000, Hitachi). Для снятия заряда и экранирования падающего пучка, образцы предварительно подвергались напылению платиной (толщина напыления 10 нм) с использованием магнетрона K575X (Emitech, Англия)

Результаты и их обсуждение

Синтез и изучение свойств органических таннин-формальдегидных ксерогелей

Впервые предложено использовать в качестве альтернативы таннинам квербахо, применяемым для получения полимерных гелей, новый источник полифенольных соединений пирокатехинового ряда – таннины коры пихты.

Известно, что широко используемые для синтеза органических аэрогелей таннины квербахо содержат от 80 до 82% фенольных флаваноидов в своем составе [15,16,22]. Проведенными исследованиями установлено, что концентрация флаваноидных соединений в дубильных экстрактах пихты достигает 92-95%, а содержание сопутствующих органических и минеральных примесей, растворимых этанолом, минимально. Подтверждением высокого содержания полифлаваноидов является их практически полное превращение в антоцианидины в ходе известной реакции при нагревании их спиртовых растворов в кислой среде [19].

Таннин-формальдегидные гели были синтезированы в кислой и щелочной средах. На рис.1 представлены фотографии ТФ гелей, полученных путем регулирования рН добавлением растворов HCl или NaOH.



Рис.1. Фотографии органических ТФ ксерогелей, полученных в присутствии HCl (а, б) и в среде NaOH

Таннин-формальдегидные гели, приготовленные в кислой среде, ТФ (HCl), представляют собой достаточно твердые, плотные продукты темно-коричневого цвета,

которые хорошо сохраняли форму в виде блоков при извлечении и на стадии очистки геля (рис. 1а). Однако при окончательном высушивании в вакууме они становились хрупкими и распадались на более мелкие фрагменты (рис. 1б). Органический ТФ (NaOH) ксерогель после сушки представляет собой более рыхлый комковатый продукт кирпично-красного цвета (рис. 1в).

Известно, что возникающие при сушке капиллярные создают большие внутренние напряжения в материале, что приводит к его усадке, сжатию и способствует его разрушению [14,27,28]. Замена широко используемого сверхкритического способа сушки на более дешевый, осуществляемый при обычных условиях, приводит к повышению плотности и снижению пористости в органических гелях.

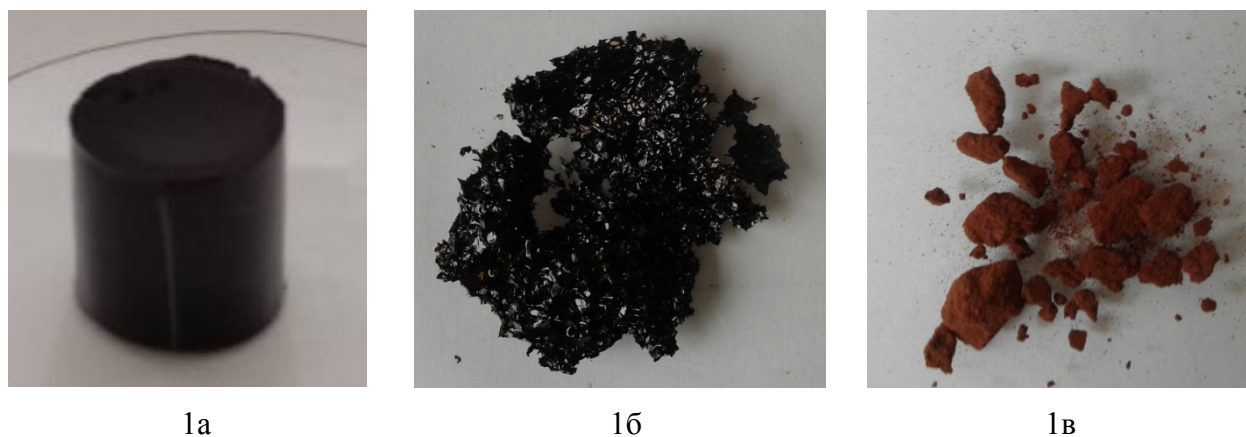


Рис.1. Фотографии органических ТФ ксерогелей, полученных в присутствии HCl (1а и 1б) и NaOH (1в)

Хотя замена такой стадии сверхкритической сушки на простую, докритическую сушку и является более доступной, но все же во избежание значительной потери пористости в некоторых случаях допустимо использовать дополнительно вещества – сурфактанты, снижающие капиллярные натяжения в порах [16,28].

Кажущаяся (насыпная) плотность полученных ксерогелей, рассчитанная исходя из отношения веса измельченного образца к занимаемому им объему, составила 0,24–0,67 г/см³. Эти значения близки к значениям, типичным для большинства органических аэрогелей на основе таннинов квербахо (0,2–0,6 г/см³) [16,17]. **[Ошибка! Закладка не определена.,Ошибка! Закладка не определена.]**. В таблице 6 приведены данные элементного анализа, удельной поверхности ($S_{БЭТ}$), объема пор ($V_{общ.}$) и значения кажущейся плотности органических гелей, полученных при различных рН.

Таблица 1. Элементный состав (% мас) и характеристика пористости органических таннин-формальдегидных ксерогелей

Образец геля	C, %	H, %	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{общ.} , см ³ /г	(ρ _{каж.} , г/см ³)
ТФ (HCl)	60,94	5,12	9,5	0,035	0,67
ТФ (NaOH)	60,30	5,74	11,4	0,046	0,24

Как видно, повышение значения pH среды при добавлении в реакционную смесь NaOH в некоторой степени способствует лучшему развитию пористости органических ТФ ксерогелей из пихты. Однако при этом формируется механически непрочный гель.

Пористая структура ксерогелей, полученных на основе конденсированных таннинов пихты, была изучена методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота в диапазоне относительных давлений P/P₀ от 0.005 до 0.995. На рис. 2 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота на органических ТФ ксерогелях, синтезированных в условиях кислой и щелочной среды. Как следует из формы изотерм, они относятся преимущественно к IV типу, характерному для мезопористых материалов [29].

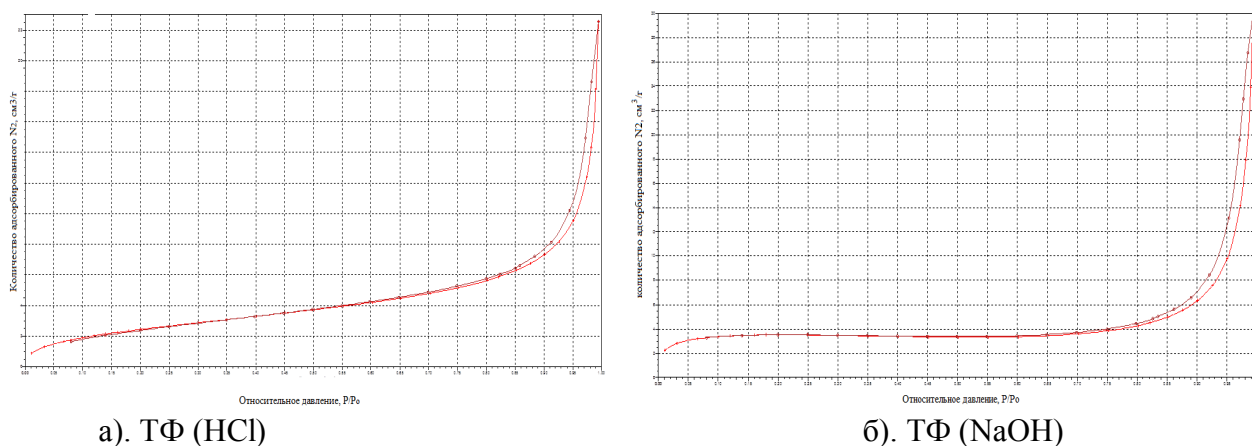


Рис 2. – Изотермы сорбции-десорбции азота на органических ТФ ксерогелях, полученных в присутствии HCl (а) и NaOH (б)

Результаты изучения пористой структуры показали, что в общем объеме пор образца органического ТФ (NaOH) ксерогеля (рис. 2б) микропористый объем не превышает 10%, а средний размер микропор $\leq 1,7$ нм. Объем мезопор, определенный методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH-метод), со средним размером пор 16,3 нм составляет около 76,3%.

Для ТФ (HCl) ксерогеля (рис. 2а) отмечается снижение как общего пористого объема в 1,3 раза, так и объема микропор (4%). Образец отличается более широким распределением пор, присутствующих во всем интервале от 1,5 нм до 50 нм. При этом относительный вклад объема мезопор со средним размером пор 19,6 нм составляет 64,8%. Макропоры также присутствуют в структуре ксерогелей.

Подобное влияние pH среды отмечалось в работе [30], где резорцин-формальдегидные аэрогели, полученные с использованием катализаторов основного типа (NaOH, Na₂CO₃), показывали узкое распределение пор по размерам между 10 и 20 нм, в то время как поры гелей, синтезированных в присутствии кислоты (HCl), имели значительно большие размеры в более широком диапазоне.

Известно, как щелочные, так и кислотные условия способствуют реакциям золь-гель конденсации таннинов с альдегидами и приводят к их более высокой реакционной способности [31]. Разница состоит в том, что в кислой среде реакция между таннинами и формальдегидом обусловлена протонированным формальдегидом, в то время как при высоких значениях pH нуклеофильность фенольных колец таннинов увеличивается за счет образования высоко реакционноспособных фенолятов [32].

Микроструктура образцов таннин-формальдегидных органических гелей, изученная методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлена на рисунке 3. СЭМ-снимки ТФ ксерогелей демонстрируют непрерывную протяженную пористую структуру из однородных частиц. Разветвленные в различных направлениях полимерные продукты сформированы цепочками тесно связанных узелковых образований из частиц (кластеров) размером менее 0,2 мкм. Закрученные полимерные цепочки образуют полости от 0,2 до 0,5 мкм. Увеличение изображения в 60000 раз (рис. 3а) позволяет сделать заключение, что узелковые образования представляют собой скрученные в клубки ансамбли из частиц нанометрового размера.

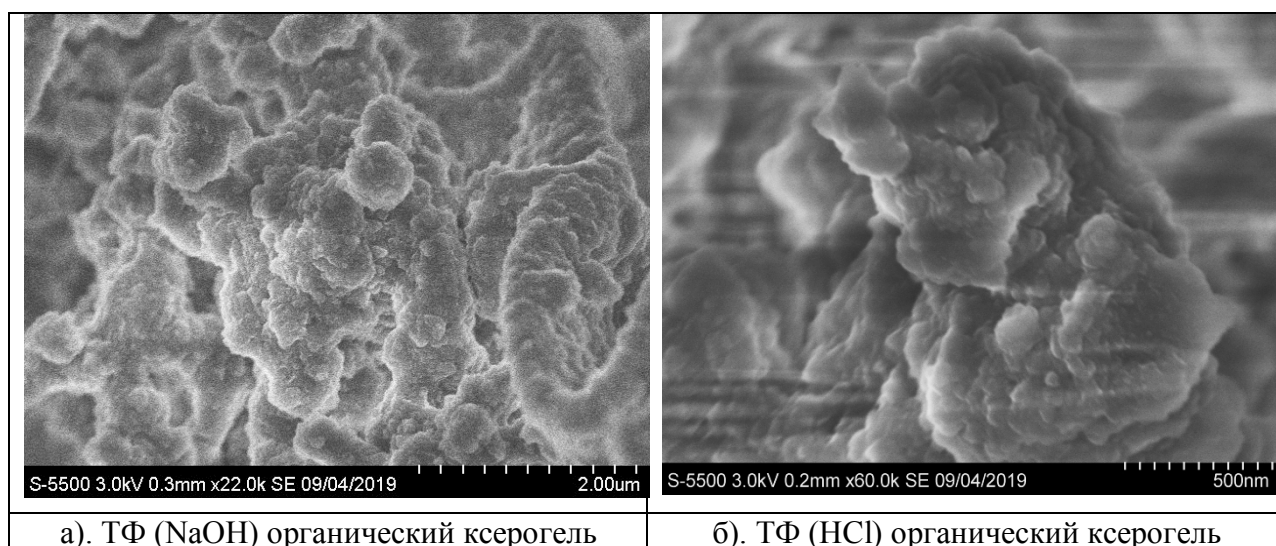


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов органических таннин-формальдегидных ксерогелей: а – ТФ (HCl), увеличение $2,2 \times 10^4$ раз; б – ТФ (NaOH), увеличение 6×10^4 раз.

Изучение морфологии полученных ТФ (HCl) и ТФ (NaOH) ксерогелей методом СЭМ подтвердило наличие узловой структуры из тесно связанных глобулярных частиц,

обычно наблюдаемую для большинства описанных в литературе органических аэрогелей, в том числе, полученных на основе широко используемых танинов квербахо [6,16,33].

Как и в случае других подобных гелей процесс конденсации танинов пихты с формальдегидом приводит к формированию трехмерно сшитого каркаса, сформированного узелками (микро- или наночастиц), за счет образования мостиковых связей. Подтверждение образования внутримолекулярных $-CH_2-$ и $-CH_2-O-CH_2-$ связей при взаимодействии формальдегида с фенольными и спиртовыми ОН-группами танинов пихты [22,27], которые сшивают ароматические звенья в процессе поликонденсации, было получено из сопоставления ИК-спектров танинов коры пихты и синтезированного на их основе танин-формальдегидного органического ксерогеля ТФ (HCl) (рис. 4).

Сравнительный анализ ИК-спектров этих образцов показал, что для ТФ ксерогеля интенсивности полос поглощения (п.п.) при 2929 и 2872 cm^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям С-Н в метильных и метиленовых группах, выше, чем для образца танинов [28]. Отсутствие в спектре ТФ геля п.п. в области $876 - 780$ cm^{-1} , характерных для внеплоскостных деформационных колебаний С-Н-связей в 1,3-замещенных ароматических кольцах танинов, может указывать на изменение степени и характера их замещения по сравнению с исходными танинами. По мнению авторов [22], отсутствие п.п. в области $700 - 900$ cm^{-1} может свидетельствовать об увеличении степени замещения ароматических колец вследствие протекания реакций сшивки с формальдегидом.

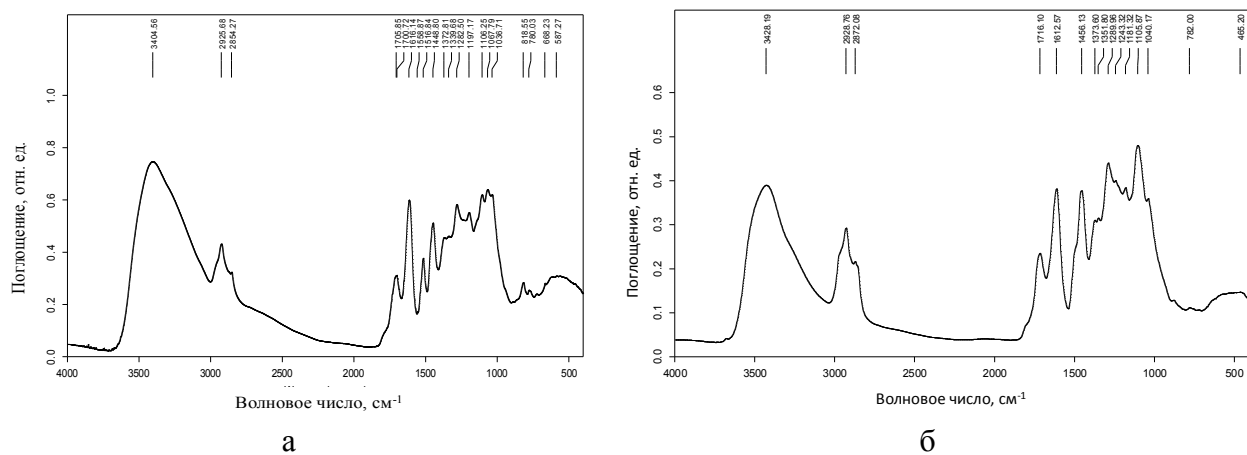


Рис. 4. ИК-спектры образцов танинов коры пихты (а) и полученного на их основе танин-формальдегидного органического ксерогеля ТФ (HCl) (б).

Изучение структуры и свойств углеродных танин-формальдегидных ксерогелей

Процесс карбонизации органических ксерогелей и их преобразование в пористый углеродный материал приводит не только к изменению состава (содержание углерода возрастает до 95-97%), но и пористой структуры. Изменения, происходящие в результате трансформации органического ксерогеля в углеродный, рассмотрены на примере образца

ТФ (HCl). Как следует из формы и вида изотермы адсорбции N₂ на образце ТФ углеродного ксерогеля (рис. 5), она отвечает комбинации I и IV типа, описывающей мезо-микропористое вещество [29].

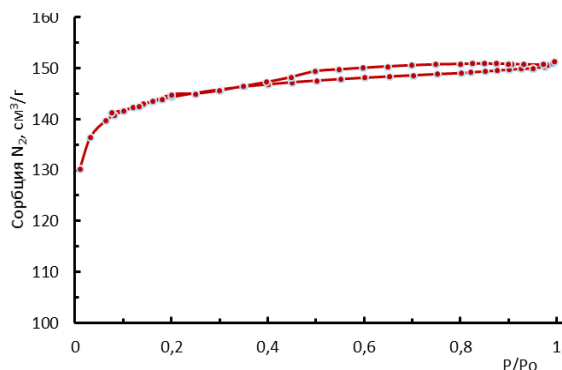


Рис. 5. Изотерма адсорбции-десорбции N₂ на углеродном таннин-формальдегидном геле

На основании анализа изотермы с применением различных методов расчета получены сведения о пористой структуре углеродных ТФ гелей. Результаты изучения пористой структуры углеродного образца ТФ (HCl) представлены в данных таблицы 2. Согласно измерениям, полученным методом БЭТ, существенное развитие в ходе карбонизации получает удельная поверхность: значения S_{ВЕТ} возрастают в 50 раз и достигают величины 483 м²/г для ТФ (HCl) и 524 м²/г – для ТФ (NaOH).

Таблица 2. Характеристика пористой структуры углеродного ТФ (HCl) ксерогеля

Образец УГ	Измерения методом ВЕТ			Расчет методом ВЛН			DFT –метод Объем/доля микропор, см ³ /г/ %	
	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{tot} , см ³ /г	Размер пор, нм	S уд., м ² /г	V пор, см ³ /г	Размер пор, нм	≤2 нм	≤1,5 нм
ТФ(HCl)	483	0,23	1,94	10,9	0,01	4,2	0,19/ 83	0,18/ 96

В общем пористом объеме ТФ (HCl) углеродного ксерогеля доля объема микропор составляет около 83% со средней шириной пор 1,94 нм. Следует отметить, что, согласно DFT–расчетам, почти все микропоры (96%) имеют размер менее 1,5 нм. Относительный вклад объема мезопор, рассчитанный по методу ВЛН, незначителен, около 5%; при этом средний размер мезопор в интервале пор между 2 и 50 нм составляет 4,2 нм. Как следует из полученных данных, в результате карбонизации за счет снижения мезо/макропористости предшественника получается преимущественно микропористый материал [34]. О подобных наблюдениях развития микропористости в полимерных узелках таннин-производных углеродных гелей сообщалось в ряде работ [6,16,35].

Микропористую структуру углеродного ТФ (HCl) ксерогеля демонстрирует СЭМ-снимок образца, снятого во вторичных электронах при увеличении в 200000 раз. Морфология поверхности, представленная на рис. 6, отражает заметные изменения, которые происходят в структуре геля в процессе карбонизации.

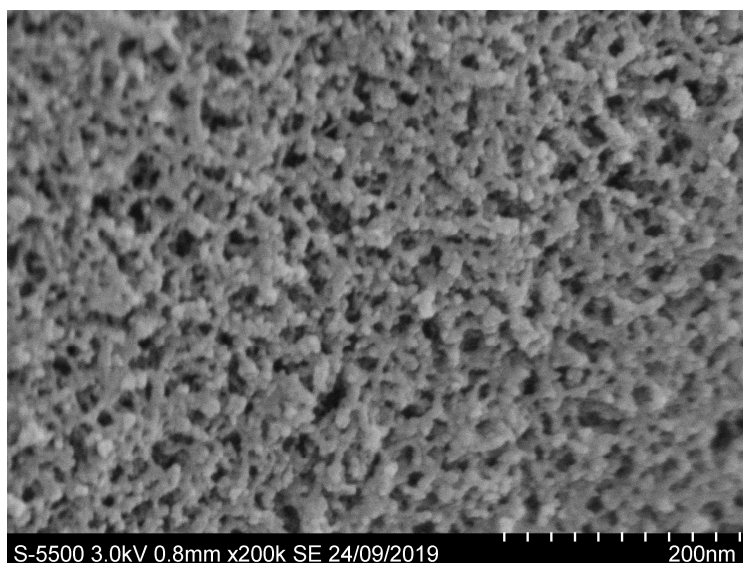


Рис. 6. Микрофотография углеродного таннин-формальдегидного геля, увеличение 2×10^5 раз

Открытые поры размером 10-20 нм образуются вокруг углеродной матрицы, сформированной из глобулярных частиц меньшего размера (5-10 нм) за счет высвобождения летучих органических соединений в процессе карбонизации. На однородной поверхности можно наблюдать тонкую микро-нодулярную структуру ксерогеля с различной пространственной упаковкой из полимерных цепочек. Структура образца гомогенная, состоящая из однородных гранул, плотная, что, в целом, приводит к компактной упаковке углеродного ТФ геля.

Таким образом, в результате карбонизации органического геля происходит образование жесткого углеродного каркаса из близких по размеру и упорядоченных пор нанометрового размера.

Термическая устойчивость органического ТФ (HCl) ксерогеля была изучена в атмосфере аргона методом термогравиметрии (рис. 7). На кривой ДТГ (кривая 2) присутствует лишь один широкий пик с максимумом при 393,3 °С, он практически совпадает с температурным максимумом при 390,7°С на ДСК (кривая 1). Это может свидетельствовать о сходном характере термораспада компонентов геля [31].

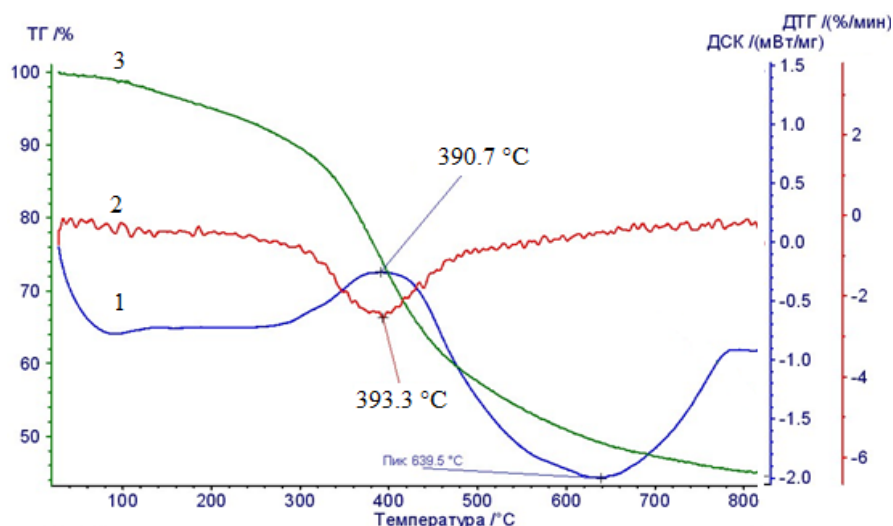


Рис. 7. Термограмма образца органического ТФ (HCl) ксерогеля

Как следует из анализа полученных данных и из профиля убыли массы от температуры ТГ (кривая 3), процесс потери массы ксерогелем можно условно разделить на несколько стадий. В таблице 3 представлены основные характеристики процесса термодеструкции органического ТФ геля – условные термические интервалы (°C), средние скорости убыли массы в этих интервалах (V , %/мин) и потеря веса (∇m , %).

Таблица 3. Характеристика основных этапов термодеструкции органического ТФ (HCl) ксерогеля, полученного из таннинов пихты

Интервал, °C	≤ 148	148-295	295-480	480-800	Остаток
∇m , %	3,0	7,0	30,9	13,95	45,15
V , %/мин	-0,26	-0,47	-1,67	-0,43	

Начальная стадия убыли массы (около 3% отн.) в интервале температур до 148°C протекает в эндотермической области с низкой скоростью убыли массы (-0,26 %/ мин) и, вероятно, связана с удалением остаточного растворителя из пористой структуры геля. Значительная потеря массы образцом начинается при температурах выше 295°C, скорость потери массы возрастает до -1,67%/ мин. Наибольшая убыль массы (≈31%), в основном, происходит в интервале температур 295–480°C. Заключительный этап терморазложения при подъеме температуры до 800°C характеризуется замедлением скорости убыли массы (-0,43 %/ мин) и завершается образованием углеродного остатка с выходом 45,15% .

На ДСК-кривой этому высокотемпературному периоду отвечает интенсивный эндозэффект с широким пиком при 640°C, что, вероятно, указывает на формирование карбонизованного продукта.

Относительно высокая термическая стабильность органического ТФ ксерогеля сочетается с его устойчивостью к воспламенению при повышенных температурах. Экспериментально установлено, что полученные органические ТФ ксерогели не горят в присутствии воздуха даже при высокой температуре (600°C), а постепенно трансформируются в углеродистый материал. Благодаря таким термическим свойствам эти гели имеют перспективы применения в качестве огнезащитных материалов.

Заключение

Получены новые аналоги органических гелей (ксерогелей) методом конденсации таннинов пихты с формальдегидом с использованием на последней стадии синтеза дешевого и доступного способа сушки при нормальных условиях.

На основании результатов, полученных с использованием ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрии, элементного анализа, метода БЭТ, установлено, что строение и параметры пористой структуры органических таннин-формальдегидных ксерогелей аналогичны аэрогелям, синтезированным на основе таннинов квербахо, выделяемых из коры тропических растений.

Методом термогравиметрии установлено, что органические ксерогели на основе таннинов пихты термически стабильны вплоть до температуры 295°C и проявляют устойчивость к воспламенению на воздухе при температурах до 600 °C. Благодаря этим свойствам, они могут найти применение в качестве термо- и огнезащитных материалов.

Впервые получены углеродные ксерогели карбонизацией органических ксерогелей из таннинов пихты. Углеродные ксерогели имеют величину удельной поверхности 483–524 м²/г. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что при карбонизации органических ксерогелей сохраняется трехмерно сшитая структура из полимерных цепочек, сформированных однородными частицами глобулярной формы размером 5–10 нм, образующих поры нанометрового размера ($\leq 1,5$ нм).

Таким образом, использование нового возобновляемого и доступного источника полифенольных соединений – таннинов коры пихты расширяет возможности для приготовления органических и углеродных ксерогелей с однородной структурой пор, перспективных для применения в качестве термоизоляторов, адсорбентов, носителей катализаторов и в других областях.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (Проект V.46.4.2; № 0356-2019-0032). В работе использовано

Литература

1. Du A., Zhou B., Zhang Z.H., Shen J. A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel. *Materials*. 2013. Vol. 6. P. 941–968
2. Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of aerogels and their applications. *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. P. 4243–4265
3. Chen H.B., Hollinger E., Wang Y.Z., Schiraldi D.A. Facile fabrication of poly(vinyl alcohol) gels and derivative aerogels. *Polymer*. 2014. Vol. 55. P. 380–384.
4. Moreno-Castilla C., Maldonado-Hodar F. J. Carbon aerogels for catalysis applications: an overview. *Carbon*. 2005. Vol. 43(3). P. 455-465.
5. Celzard A., Fierro V., Amaral-Labat G. Adsorption by carbon gels. In: Tascon JMD, ed. Novel carbon adsorbents. Oxford: Elsevier; 2012. pp. 207-244.
6. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Stein N., Boulange C., Pizzi A., Celzard A. Pore structure and electrochemical performances of tannin-based carbon cryogels. *Biomass Bioenergy*. 2012. Vol. 39. P. 274–282.
7. Rey-Raap N., Arenillas A., Menendez J.A. Carbon gels and their applications: a review of patents, in *Submicron Porous Materials*, ed. by P. Benotti (Springer, New York, 2017), pp 25-52.
8. Li J., Wang X., Huang Q., Gamboa S., Sebastian P.J. Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor. *J Power Source*. 2006. Vol. 158(1). P. 784-788
9. Koebel M., Rigacci A., Achard P. Aerogel-based thermal superinsulation: An overview. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2012. Vol. 63. P. 315–339.
10. Rey-Raap N., Calvo E.G., Menendez J.A., Arenillas A. Exploring the potential of resorcinol-formaldehyde xerogels as thermal insulators. *Micropor Mesopor Materials*. 2017. Vol. 244. P. 50-54
11. Scherdel C., Reichenauer G. Carbon xerogels synthesized via phenol–formaldehyde gels. *Micropor. Mesopor. Materials*. 2009. Vol. 126. P. 133-142
12. Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 101–114.
13. Wu D.C., Fu R.W., Sun Z.Q., Yu Z.Q. Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde. *J. Non-Cryst. Solids*. 2005. Vol. 351. P. 915–921.
14. Job N., They A., Pirard R., Marien J., Kocon L., Rouzaud J.N., Beguin F., Pirard J-P. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*. 2005. Vol. 43(12). P. 2481-2494.
15. Duval A., Averous L. Characterization and physico-chemical properties of condensed tannins from Acacia catechu. *J. Agricult. Food Chem.* 2016. Vol. 64(8). P. 1751–1760.
16. Amaral-Labat G., Grishechko L.I., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. Tannin-based xerogels with distinctive porous structures. *Biomass and Bioenergy*. 2013. Vol. 56. P. 437–445.

17. 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. Vol. 49. P. 2773–2784.
18. Scioneaux A.N., Schmidt M.A., Moore M.A., Lindroth R.L., Wooley S.C., Hagerman A.E. Qualitative Variation in Proanthocyanidin Composition of Populus Species and Hybrids: Genetics is the Key. *J Chem Ecol*. 2011. Vol. 37. P. 7–70.
19. Diouf P.N., Tibirna C.M., Garcia-Perez M-E., Rouer M., Dube P., Stevanovic T. Structural elucidation of condensed tannin from Picea mariana bark// *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2013. V. 4. P. 1-8.
20. Tondi G, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Tannin-based carbon foams. *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 1480–1492.
21. Mikova N. M., Grishechko L. I., Skvortsova G. P., and B. N. Kuznetsov. Polyphenols of Wood Bark: Organic Precursors for the Production of Polymer Aerogels// *Russ. J. Bioorganic Chem*. 2018. Vol. 44(7). P. 845–853
22. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierro V, Pizzi A., Celzard A. The use of tannin for preparing carbon gels. Part II. Carbon cryogels. *Carbon*. 2011. Vol. 49(8). P. 2785-2794
23. Moreno A.H., Arenillas A., Calvo E.G, Bermudez J.M., Menendez 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
24. Zulamita Zapata-Benabithé, Giovanna Diossa, Chris. D. Castro, Germán Quintana. Activated Carbon Bio-Xerogels as Electrodes for Super Capacitors Applications. *Proceed. Enginer*. 2016. Vol. 148. P. 18 – 24
25. 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
26. Pekala R.W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *J. Mater. Sci*. 1989. Vol. 24. P. 3221–3227.
27. Gallegos-Suarez E., Perez-Cadenas A.F., Maldonado-Hodar J. F., Carrasco-Marin F. On the micro- and mesoporosity of carbon aerogels and xerogels. The role of the drying conditions during the synthesis processes. *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 181-182. P. 851-855.
28. Rey-Raap N., A. Szczurek, V. Fierro, Menendez J.A., Arenillas A., A. Celzard. Towards a feasible and scalable production of bio-xerogels. *J. Colloid and interface Science*. 2015. Vol. 456. P. 138-144.
29. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity* – New York: Academic Press, 1991. – 303 pp.
30. Zhao S., Malfait W.J., Guerrero-Alburquerque N., Koebel M.M., Nystrom G. Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2018. Vol. 57. P. 7580 – 7608
31. Arenillas A., Menendez J.A., Reichenauer G., Celzard A, Fierro V., Maldonado-Hodar J. F., Bailón-García E., Job N. Organic and Carbon Gels. From Laboratory Synthesis to Applications, in *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*, ed. by Aegerter M.A. and Prassas M. (Springer, Switzerland, 2019). pp. 27-191.
32. Zuo L., Zhang Y., Zhang L., Miao Y-E, Fan W., Liu T. Polymer/Carbon-Based Hybrid Aerogels: Preparation, Properties and Applications. *Materials*. 2015. Vol. 8. P. 6806–6848.

33. Rey-Raap N., A. Szczurek, V. Fierro, A. Celzard, Menendez J.A., Arenillas A. Advances in tailoring the porosity of tannin-based carbon xerogels. *Ind. Crop. Prod.* 2016. Vol. 82. P. 100-106.
34. IUPAC Manual of Symbols and Terminology Appendix 2, Part. 1 IUPAC. *Pure and Applied Chemistry*. 1972. Vol. 31(4). P. 579-638.
35. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. Systematic studies of tannin-formaldehyde aerogels: preparation and properties. *Sci Technol Adv Mater*. 2013. Vol. 14(1). P. 015001

Synthesis and studying the properties of organic and carbon xerogels from abies tannins

Mikova N.M.^a, Ivanov I.P.^a, Levdanskiy V.A.^a, Taran O.P.^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

New analogues of organic and carbon xerogels based on condensed tannins isolated by extraction from abies bark were first obtained. Organic gels were synthesized by sol-gel condensation of tannins with formaldehyde in a solution of ethanol in the presence of catalysts (NaOH or HCl). The final gelation products were dried by alternating low (-18 - -40 ° C) and room temperature to obtain tannin-formaldehyde (TF) xerogels. IR spectroscopic studies indicates that the formation of xerogels was accompanied by crosslinking reactions mainly due to the formation of carbon-carbon and alkyl ether bonds. Using the method of thermogravimetry, it was found that organic TF xerogels are thermally stable up to a temperature of 295 ° C, exhibit resistance to ignition in air at temperatures up to 600 ° C and can be used as thermo- and fire-retardant materials.

Carbon tannin-formaldehyde xerogels were obtained by carbonization of organic xerogels at 800° C in an argon atmosphere. The porous structure and surface morphology of organic and carbon xerogels was studied by BET-method and scanning electron microscopy (SEM). A significant development of the specific surface area in carbonized samples to 483–524 m²/g was established. Using SEM, it was shown that as a result of carbonization, a spatially cross-linked structure of polymer chains consisting of 5-10 nm-sized globule particles forming nanometer-sized pores is retained.

Key words: tannins from abies bark, sol-gel condensation, organic and carbon xerogels, porosity, microstructure

Таблица 1. Элементный состав (% мас) и характеристика пористости органических таннин-формальдегидных ксерогелей

Table 1. Elemental composition (% wt) and porosity characteristics of organic tannin-formaldehyde xerogels

Таблица 2. Характеристика пористой структуры углеродного ТФ (HCl) ксерогеля

Table 2. Characterization of the porous structure of carbon TF (HCl) xerogel

Таблица 3. Характеристика основных этапов термодеструкции органического ТФ (HCl) ксерогеля, полученного из таннинов пихты

Table 3. Characterization of the main stages of thermal decomposition of organic TF (HCl) xerogel obtained from abies tannins

Рис.1. Фотографии органических ТФ ксерогелей, полученных в присутствии HCl (а, б) и NaOH (в)

Fig. 1. Photographs of organic TF xerogels obtained in the presence of HCl (a, b) and NaOH (c)

Рис 2. Изотермы сорбции-десорбции азота на органических ТФ ксерогелях, полученных в присутствии HCl (а) и NaOH (б)

а). ТФ (HCl)

б). ТФ (NaOH)

Fig. 2. Nitrogen sorption-desorption isotherms on organic TF xerogels obtained in the presence of (a) HCl and (b) NaOH

а). TF (HCl)

б). TF (NaOH)

Рис. 3. СЭМ–изображения образцов органических таннин-формальдегидных ксерогелей: а – ТФ (NaOH), увеличение $2,2 \times 10^4$ раз; б – ТФ (HCl), увеличение 6×10^4 раз.

Fig. 3. SEM–images of samples of organic tannin-formaldehyde xerogels:

а - TF (NaOH), magnification 2.2×10^4 times; б - TF (HCl), magnification 6×10^4 times.

Рис. 4. ИК-спектры образцов таннинов коры пихты (а) и полученного на их основе таннин-формальдегидного органического ксерогеля ТФ (HCl) (б)

Fig. 4. IR spectra of samples of abies bark tannins (a) and TF (HCl) tannin-formaldehyde organic xerogel obtained on their basis (b)

Рис. 5. Изотерма адсорбции-десорбции N₂ на углеродном таннин-формальдегидном геле

Fig. 5. N₂ adsorption-desorption isotherm on carbon tannin-formaldehyde gel.

Рис.6. Микрофотография углеродного таннин-формальдегидного геля, увеличение 2×10^5 раз

Fig. 6. Micrograph of carbon tannin-formaldehyde gel, magnification 2×10^5 times

Рис. 7. Термограмма образца органического ТФ (HCl) ксерогеля

Fig. 7. Thermogram of a sample of organic TF (HCl) xerogel