

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТАНИНА И ЛИГНИНА

Гришечко Л.И.

научные руководители: д-р.хим.наук проф. Кузнецов^{1,2} Б.Н., проф. Селзард³ А.

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия*

²*Сибирский Федеральный Университет, Россия*

³*Институт Жана Ламура, Университет Лорейн, Франция*

На протяжении последних лет интерес исследователей обращен к синтезу и изучению физико-химических свойств мезопористых материалов на основе углерода. Одним из таких материалов являются углеродные аэрогели, которые характеризуются высокими значениями удельной поверхности, объема пор и однородным распределением пор по размерам. Благодаря их уникальным свойствам они находят широкое применение в качестве перспективных электродов в высокотоковых источниках тока, носителей катализаторов и самих катализаторов, теплоизоляторов и различных фильтров. Поэтому поиск новых путей синтеза и новых форм углеродных гелей является весьма актуальным.

Как правило, углеродные гели получают путем пиролиза органических аэрогелей при температуре 600 - 1000°C. Первый углеродный аэрогель, полученный из резорцин-формальдегидной смолы был описан Пекала еще в конце 80-х годов XX века. Резорцин - формальдегидные (РФ) гели наиболее изучены, широко исследованы возможности их использования в различных областях. Тем не менее, высокая стоимость резорцина препятствует массовому производству РФ гелей, что мотивирует поиск нового, более дешевого сырья, из которого можно получить подобные материалы.

Танины – это фенольные соединения, которые присутствуют в ряде растений, помогая им бороться с насекомыми и грибами. Как правило, наиболее высокая концентрация таких соединений, сосредоточена в коре дерева, например, сосны, дуба и мимозы. Хотя танины намного дешевле, чем резорцин, цена которого составляет около 1500 долларов США за тонну, танин из мимозы производится в ограниченных количествах (примерно 220 000 тонн в год) и в основном применяются при производстве кожи и промышленных клеев. Ограниченность ресурсов танинов ставит задачу использования более доступных источников сырья для получения органических аэрогелей. В настоящее время, известно несколько недорогих фенольных соединений, которые могут быть использованы в этих целях, таких как фенол, крезол, лигнин.

Лигнин является крупнотоннажным отходом в переработке биомассы, эффективные методы утилизации которого пока не разработаны. Лигнин имеет фенольную природу и низкую стоимость, поэтому использование в качестве основного прекурсора для получения аэрогелей представляет значительный интерес.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию текстурных характеристик углеродных аэрогелей из танин-лигнин-формальдегидных композиций.

Для приготовления углеродных аэрогелей использовался промышленный образец порошкообразного танина «Turafin». Промышленный образец Крафт лигнина «LignoBoost» был получен из древесины лиственных пород деревьев.

Лигнин предварительно растворяли в водном растворе NaOH, полученный раствор имел pH =10 и содержал 20 мас.% лигнина. Определенное количество танина добавлялось к данному раствору для получения аэрогелей с разным соотношением массовых частей танина и лигнина (Т/Л, в перерасчете на сухой остаток): 0,11, 0,25,

0,43, 0,67, и 1,00. Затем, было добавлено 37 мас.% водного раствора формальдегида к полученным танин-лигнин растворам, в количестве, необходимом для получения соотношения (танин + лигнин) и формальдегида (Т+Л)/Ф в перерасчете на массу сухого остатка составляло 1.25. В итоге, получили растворы имеющие содержание сухого вещества в количестве 26 мас.%, независимо от исходного соотношения компонентов. Герметично закрытые растворы выдерживались при температуре 85 °С в течении 5 дней. Затем полученные гидрогели обрабатывались этанолом в течение 3-х дней для замещения водной фазы гидрогелей на спиртовую. После этого гели были высушены в токе CO₂, находящимся в сверхкритических условиях, с использованием аппарата для сушки Autosamdri – 815 (Tousimis, США).

Карбонизация аэрогелей проводилась в трубчатой печи, которая герметично закрывалась и продувалась N₂ (скорость подачи газа 80 мл/с) для удаления воздуха. Температура карбонизации составляла 900°С при продолжительности 2 час. Скорость нагрева печи 3°С/мин. За начало процесса считали момент достижения заданной температуры.

Полученные танин-лигнин-формальдегидные образцы углеродных аэрогелей были названы УАТЛФ х, где х обозначает соотношение масс Т/Л.

Кажущуюся плотность углеродных гелей, ρ_b (г/см³), измеряли с помощью анализатора плотности Георус 1360 Envelope. Истинная плотность аэрогелей, ρ_s (г/см³), определялась с помощью гелиевого пикнометра Ассирус II 1340. Из кажущейся и истинной плотности была рассчитана общая пористость аэрогелей, как $\Phi = 1 - \rho_b/\rho_s$. Удельный объем пор, V_p (см³/г), т.е. общий объем пор на единицу массы материала, рассчитывался как $V_p = 1/\rho_b - 1/\rho_s$. Текстуальные характеристики были рассчитаны из изотерм адсорбции – десорбции азота, полученных при - 196 °С с использованием прибора ASAP 2020.

После процесса карбонизации, полученные углеродные гели на основе танин-лигнин-формальдегида (таблица 1) имеют выход в диапазоне 48 – 56 мас.%, близкий к выходу углеродных гелей на основе резорцин-формальдегидных смол. Значения кажущейся и истинной плотности, пористости приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Значения кажущейся и истинной плотность, пористость, общий объем пор и выход углеродных аэрогелей в зависимости от соотношения танина к лигнину

Т/Л	Выход, мас. %	ρ_b , г/см ³	ρ_s , г/см ³	Φ , %	V_p , см ³ /г
0,25	48	0,29	2,24	87	2,99
0,43	49	0,31	2,28	86	2,77
0,67	51	0,54	2,19	76	1,39
1,00	56	0,69	2,21	69	0,99

Полученные результаты показали, что изменение соотношения исходных компонентов, оказывает не значительное влияние на общую пористость и плотность материалов аэрогелевого типа (таблица 1). Увеличение количество танина в образцах приводит к снижению пористости и увеличению плотности углеродных аэрогелей. В целом эти величины типичны для такого рода материалов.

Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах углеродных аэрогелей вне зависимости от содержания исходных компонентов, имеют подобный вид (рисунок 1).

Согласно рисунку 1, образцы углеродных гелей, содержащие большее количество танина, микро-мезопористые материалы (сочетание типа I изотермы с IV типом изотермы по классификации IUPAC). Изотермы углеродных гелей, с самым

высоким содержанием танина ($T/L=1,00$), можно отнести к I типу, что соответствует адсорбции в микропористых системах с пренебрежительно малой поверхностью пор крупных размеров. Видно, что на изотермах углеродных аэрогелей присутствует петля гистерезиса, которая может свидетельствовать о наличии мезопор в пористой структуре. Изотермы углеродных гелей имеют различный тип петли гистерезиса. Очевидно, что тип петель зависит от исходного соотношения компонентов. Так, петли гистерезиса, H3-типа наблюдались для гелей, полученных с максимальным количеством лигнина (массовое отношение $T/L = 0,25$). Этот тип петель часто связано с широким распределением размера пор. Когда содержание танина и лигнина равное, видно, что изотермы имеют петли гистерезиса H2-типа. Подобный вид петель гистерезиса характерен для адсорбентов, в структуре которых присутствуют поры щелевидной формы. Наибольшей адсорбционной емкостью по азоту в области относительных низких давлений обладают углеродные аэрогели, полученные с весовым соотношением $T/L = 0,43$, что может свидетельствовать о более высоких значениях их удельной поверхности по сравнению с другими образцами, полученными.

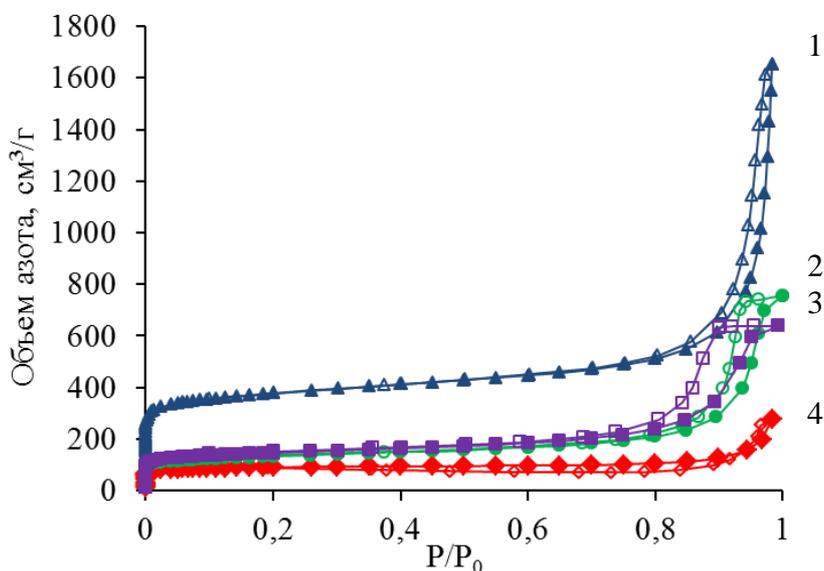


Рисунок 1. Изотермы адсорбции-десорбции образцов углеродных аэрогелей из танин-лигнин-формальдегидных композиций, где соотношение T/L : 1 - 0,43; 2 - 0,67; 3 – 1,00; и 4 – 0,25.

Текстурные характеристики пористой структуры ТЛФ углеродных аэрогелей приведены на рисунках 2 и 3. Как видно из рисунков, полученные ТЛФ углеродные аэрогели обладают развитой поверхностной структурой. Удельная площадь поверхности данных образцов, достигает $810 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученные результаты показали, что изменение соотношения исходных компонентов, оказывает значительное влияние на распределение пор в углеродных аэрогелях. Более высокое содержание танина приводит к более компактной структуре углеродного аэрогеля. Из рисунка 3 видно, что при увеличении количества танина происходит, значительное снижения макропор. Это можно объяснить следующим, молекула танина меньше, чем лигнина, следовательно, при замене танина лигнином достигается более свободное расположение полимерных частиц в углеродных гелях, что приводит к формированию более крупных пор (макропор) и количество узких пор (мезопор и микропор) снижается. Таким образом, благодаря изменению соотношения исходных компонентов, можно контролировать размер пор танин-лигнин-формальдегидных углеродных аэрогелей.

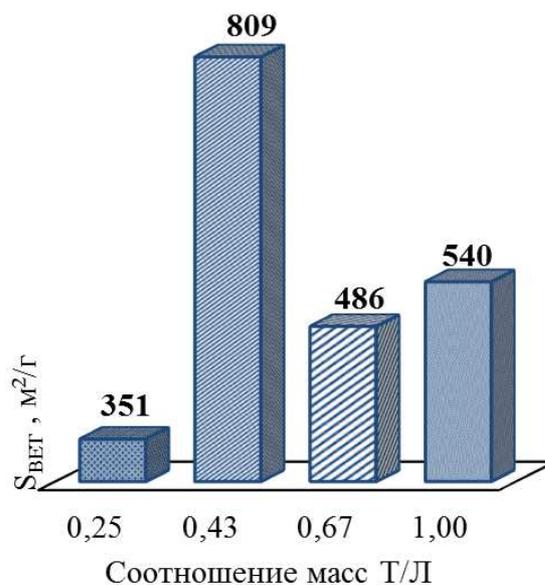


Рисунок 2. Зависимость площади удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) КТЛФ аэрогелей от состава растворов из которых они были получены.

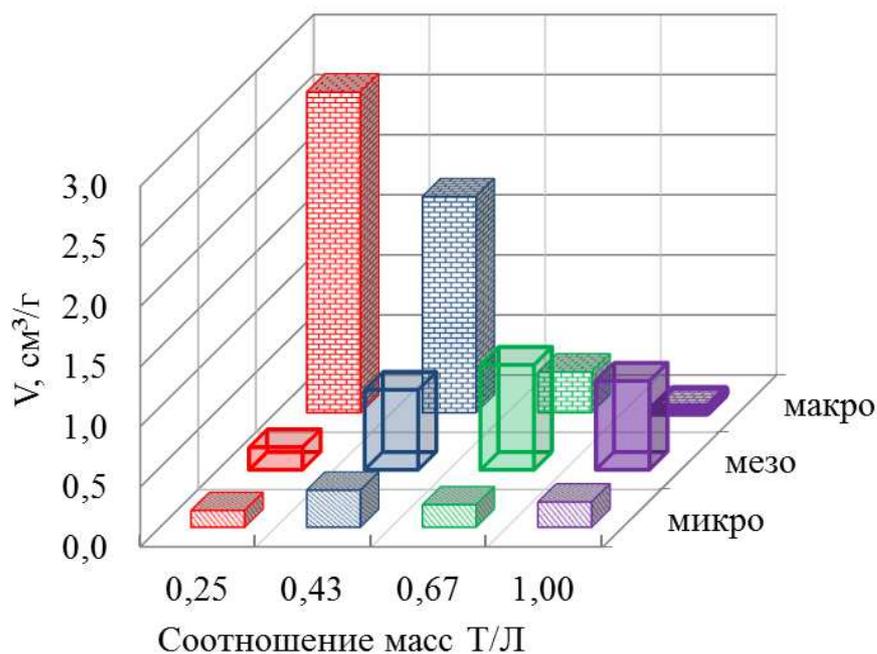


Рисунок 3. Зависимость объема макропор, мезопор и микропор ($\text{см}^3/\text{г}$) КТЛФ аэрогелей от состава растворов из которых они были получены.

В настоящей работе были впервые получены и изучены углеродные аэрогели на основе танина и лигнина. Было показано, что более высокое содержание лигнина приводит к углеродным аэрогелям с низкой плотностью, при этом одновременно увеличивается объем макропор ($> 50 \text{ нм}$). Таким образом, добавление лигнина позволяет регулировать плотность, площадь поверхности и размер пор в полученных углеродных аэрогелях, что позволяет создавать материалы с заданными свойствами. Результаты исследования полученных углеродных материалов указывают на

перспективность их использования в качестве адсорбента, катализаторов и их носителей, электрода для электрохимических конденсаторов.