

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТАННИНОВ КОРЫ ЛИСТВЕННИЦЫ И ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

© Н. М. Микова<sup>1</sup>, И. П. Иванов<sup>1</sup>, А. М. Жижжаев<sup>1</sup>, С. И. Цыганова<sup>1</sup>, Б. Н. Кузнецов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,  
660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50/24

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет,  
60041, г. Красноярск, Свободный пр., д. 79  
E-mail: nm@icct.ru

Поступила в Редакцию 11 февраля 2022 г.  
После доработки 14 марта 2022 г.  
Принята к публикации 4 апреля 2022 г.

*Путем карбонизации органических гелей, синтезированных золь-гель конденсацией таннинов коры лиственницы и гидролизного лигнина с формальдегидом и фурфуроловым спиртом, получены пористые углеродные таннин-лигнин/формальдегидные и таннин-лигнин/фурфуроловые гели. Определено влияние добавок лигнина на формирование пористой структуры, кажущуюся плотность, адсорбционные и электрохимические свойства углеродных гелей. Методом Брунауэра–Эммета–Теллера установлено, что углеродные гели являются микропористыми материалами с развитой удельной поверхностью. Введение лигнина в состав исходного органического таннин-формальдегидного геля способствует возрастанию удельной поверхности углеродного геля от 237 до 407 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, уменьшению кажущейся плотности с 0.61 до 0.37 г·см<sup>-3</sup> и снижению доли микропор в общем объеме пор от 88 до 85.6%. Удельная поверхность углеродных таннин-лигнин/фурфуроловых гелей несколько выше, чем таннин-лигнин/формальдегидных, и достигает 512 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> в образце с 20%-ным содержанием лигнина. Значения плотности таннин-лигнин/фурфуроловых гелей возрастают с 0.17 до 0.32 г·см<sup>-3</sup> с ростом содержания в них лигнина от 10 до 30 мас%. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что структура углеродных гелей представляет собой трехмерную сеть взаимосвязанных сфероподобных частиц, размер которых варьируется от 20 до 100 нм. Установлено, что таннин-формальдегидные и таннин-фурфуроловые углеродные гели с 10%-ным содержанием лигнина способны сорбировать метиленовый синий в количествах 35.6 и 55.2 мг·г<sup>-1</sup> соответственно. Таннин-лигнин/фурфуроловый гель, содержащий 10 мас% лигнина, наиболее эффективен в сорбции бензола (513 мг·г<sup>-1</sup>). Электрохимические испытания показали, что таннин-лигнин/формальдегидный углеродный гель с 30%-ным содержанием лигнина обладает наиболее высокой способностью накапливать электрический заряд.*

Ключевые слова: углеродные гели; таннины лиственницы; гидролизный лигнин; фурфуроловый спирт; формальдегид; строение; адсорбция

DOI: 10.31857/S0044461822030069, EDN: DEZTGT

Разработка методов синтеза пористых углеродных аэрогелей является активно развивающейся областью исследований [1]. Интерес к синтезу углеродных аэрогелей определяется возможностью регулирования в широких пределах их пористой структуры и морфологии путем вариации условий получения их

органических предшественников. Благодаря разнообразию физико-химических свойств углеродные гели могут использоваться во многих областях, например, в качестве теплоизоляторов, электродных материалов для конденсаторов, а также как сорбенты и носители катализаторов [2, 3]. Традиционно углерод-

ные аэрогели получают карбонизацией органических гелей, синтезированных золь-гель поликонденсацией резорцина или фенола, с альдегидами [4, 5].

Поиск доступных фенольных соединений природного происхождения для синтеза органических и углеродных гелей является актуальной задачей для исследователей. Лигнин и таннины — это возобновляемые фенольные биополимеры, которые могут быть использованы в качестве замены токсичных фенольных мономеров (резорцина, фенола) в производстве смол, резин, пен, а также органических и углеродных гелей [6–8].

В литературе имеются сведения о возможности приготовления органических аэрогелей с использованием лигнина либо в качестве компонента при золь-гель синтезе органических аэрогелей или пен [8], либо как наполнителя [9]. Свойства конечного продукта во многом определяются природой лигнина и способом его выделения [10]. В известных немногочисленных исследованиях по синтезу лигнинсодержащих органических аэрогелей обычно в качестве замещающего компонента синтетических (фенол, крезол) или природных фенольных соединений (таннины) используют щелочные лигнины [11, 12] или частично деполимеризованные лигнины, выделенные из растительного сырья [7, 13, 14].

Нами показана возможность использования гидролизного лигнина и конденсированных таннинов коры лиственницы для синтеза органических материалов аэрогельного типа [15]. Установлено, что мелкодисперсный гидролизный лигнин, взятый в определенном массовом соотношении с таннинами (5–30 мас%), может участвовать в реакциях конденсации с формальдегидом или фурфуролиловым спиртом с образованием смешанных таннин-лигнин/формальдегидных и таннин-лигнин/фурфуролиловых органических гелей.

Материалы аэрогельного типа на основе натуральных биополимеров представляют значительный интерес для синтеза углеродных материалов (волокон, пен, трубок и др.) и различных композитов. Получаемые карбонизацией технических лигнинов углеродные сорбенты могут стать недорогой альтернативой пористым углеродным материалам, получаемым из ископаемых углей [16, 17].

Органические аэрогели, содержащие в своем составе лигнин, можно преобразовать в углеродную форму (аэрогели, пены) путем карбонизации в инертной атмосфере [4]. Уникальные свойства и возможность получения из доступного возобновляемого сырья, такого как лигнин и таннины, открывает широкие перспективы применения углеродных аэро-

гелей во многих областях [3, 18, 19]. Кроме того, использование гидролизного лигнина и таннинов для синтеза органических и углеродных гелей позволяет решить проблему утилизации отходов гидролизного производства и древесной коры.

Цель работы — изучение строения и физико-химических свойств углеродных гелей, полученных путем карбонизации их органических предшественников, синтезированных из таннинов лиственницы и гидролизного лигнина путем конденсации с формальдегидом и фурфуролиловым спиртом.

### Экспериментальная часть

Углеродные ксерогели были получены путем карбонизации органических гелей, синтезированных на основе таннинов лиственницы и гидролизного лигнина, взятого по массе от 5 до 30% по отношению к таннинам, с использованием формальдегида (Ф) и фурфуролилового спирта (ФС) в качестве сшивающих агентов по методике [15]. В синтезе органических гелей использовали 98%-ный фурфуролиловый спирт (х.ч., Central Romana Corp.) и 37%-ный раствор формальдегида (ч.д.а., ОАО «Метафракс»). В работе использовали таннины (Т), извлеченные этанолом из предварительно обессмоленной коры лиственницы, следующего состава (мас%): С — 53.5, Н — 5.6, зола — 0.3. Технический гидролизный лигнин (ООО «Кировский Биохимический Завод») измельчали и отбирали для исследований фракцию частиц лигнина (Л) размером 0.06–0.1 мм с усредненным составом: С — 59.2, Н — 5.5, N — 0.4; зольность — 2.5 (мас%). Массовое соотношение суммы исходных ароматических компонентов (таннинов и лигнина) и сшивающего агента в реакционной смеси было постоянным и составляло 1:1.5.

Карбонизацию органических гелей осуществляли в продуваемой аргоном трубчатой электрической печи СНОТ (ООО Мастерские «РБТ»). Температура карбонизации составляла 900°C, изотермическая выдержка — 1 ч. Скорость нагрева печи — 5 град·мин<sup>-1</sup>, скорость потока аргона — 500 мл·ч<sup>-1</sup>. В результате карбонизации органических гелей были получены таннин-лигнин/формальдегидные (ТЛ/Ф) и таннин-лигнин/фурфуролиловые (ТЛ/ФС) углеродные гели, которые обозначали как ТЛ-х/У, где х — количество лигнина (0–30 мас%), У — используемый сшивающий агент: формальдегид (Ф) или фурфуролиловый спирт (ФС).

Выходы карбонизованных гелей, полученных в результате трансформации органических ксерогелей в углеродные (мас%), определяли исходя из отноше-

ния массы углеродного геля ( $m_{\text{уг}}$ ) к массе соответствующего органического ксерогеля ( $m_{\text{ог}}$ ) по формуле  $m_{\text{уг}}/m_{\text{ог}} \cdot 100\%$ .

Элементный состав исследуемых углеродных образцов определяли с помощью CHN-анализатора Vario EL Cube (Elementar). Кажущуюся (насыпную) плотность гелей  $\rho$  ( $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ ) рассчитывали по трем параллельным измерениям исходя из отношения веса образца к занимаемому им объему. Ошибка измерения составляла 1–3%.

Текстурные характеристики образцов определяли из изотерм адсорбции и десорбции азота, полученных при  $-196^\circ\text{C}$  в диапазоне относительных давлений  $P/P_0 = 0.005\text{--}0.995$  с использованием адсорбционного автоматического анализатора ASAP 2020 (Micromeritics). Перед измерением образцы предварительно дегазировали при температуре  $250^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 12 ч. Для характеристики пористой структуры образцов использовали следующие параметры: удельную площадь поверхности, определенную методом Брунауэра–Эммета–Теллера ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) исходя из адсорбционной ветви изотермы, 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 (BJH) с использованием программного обеспечения, поставляемого с адсорбционным аппаратом ASAP 2020. Расчет объема микропор произведен с помощью t-метода теории функционала плотности (DFT-метод).

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в обратно-отраженных электронах на приборе TM-4000 (Hitachi) и во вторичных электронах на приборе S5500 (Hitachi). Для снятия заряда на непроводящей поверхности подготовленные образцы предварительно подвергались напылению платиной (толщина напыления 10 нм) с использованием магнетрона K575X (Emitech).

Изучение сорбционной способности образцов по отношению к красителю метиленовому синему проводили в водных растворах. Адсорбционную емкость  $q$  определяли по формуле

$$q = (c_0 - c_1)V/W, \quad (1)$$

где  $c_0$  — начальная концентрация красителя ( $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ),  $c_1$  — равновесная концентрация метиленового синего в объеме раствора ( $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ),  $V$  — объем раствора (мл),  $W$  — масса адсорбента (г).

Количество сорбированного вещества ( $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ ) рассчитывали по разнице концентраций красителя в рас-

творе до и после сорбции с использованием фотометра КФК-3-01 (АО «Загорский оптико-механический завод») при длине волны 664 нм. Относительные стандартные отклонения измерений составляют  $\pm 0.3\%$ .

Сорбционную способность высушенных до постоянного веса углеродных ксерогелей по отношению к парам бензола изучали в статических условиях равновесного заполнения пор. Сорбцию бензола проводили при комнатной температуре ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ), количество сорбированного за 24 ч вещества рассчитывали по разнице масс углеродного образца до и после сорбции.

Вольт-амперные характеристики углеродных таннин-лигнин/формальдегидных гелей регистрировали на потенциостате P 30 SM (Elins). Для проведения вольт-амперных измерений образец в виде порошка помещали во фторопластовую кювету цилиндрической формы диаметром 30 мм, толщиной 10 мм. В качестве электродного контакта использовали медную шайбу диаметром 12 мм, толщиной 1 мм. Мембраной служила фильтровальная бумага (Filtrak 389, желтая лента), на которую насыпали исследуемый образец. Кювету с образцом помещали в электролит (1 М KOH) и выдерживали 1 ч для пропитки мембраны и образца. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке, в которой в качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, а вспомогательным электродом служил платиновый электрод. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) углеродных ТЛ/Ф образцов получали при скорости развертки  $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

## Обсуждение результатов

Содержание углерода в формальдегидных углеродных гелях изменяется в интервале 93.76–95.65 мас%, а в фурфуроловых углеродных гелях — 92.2–94.48 мас% (табл. 1). Содержание водорода выше в углеродных таннин-лигнин/фурфуроловых (ТЛ/ФС) гелях (1.60–2.02 мас%) по сравнению с углеродными таннин-лигнин/формальдегидными (ТЛ/Ф) гелями (0.67–1.61 мас%).

Выход в результате карбонизации углеродных таннин-формальдегидных и таннин-фурфуроловых гелей, не содержащих в своем составе лигнин, выше, чем в случае углеродных гелей с лигнином (51.34 и 53.0 мас% соответственно).

Значение насыпной (кажущейся) плотности ТЛ/Ф гелей существенно больше, чем ТЛ/ФС гелей (рис. 1). Следует отметить, что органические таннин-лигнин/формальдегидные гели также отличались более высо-

Таблица 1

Характеристика элементного состава и выхода углеродных таннин-лигнин/формальдегидных и таннин-лигнин/фурфуриловых гелей с различным содержанием лигнина

Содержание лигнина в образце, мас%	Содержание углерода, мас%	Содержание водорода, мас%	Содержание кислорода, мас%	Выход, мас%
Таннин-лигнин/формальдегидные углеродные гели				
0	95.39	1.61	3.00	51.34
10	93.76	1.44	4.80	46.88
20	94.72	0.80	4.38	46.09
30	95.65	0.67	3.68	50.56
Таннин-лигнин/фурфуриловые углеродные гели				
0	92.20	2.02	5.78	53.00
10	94.05	1.60	4.35	46.14
20	94.17	1.63	4.20	47.80
30	94.48	1.74	3.78	46.14

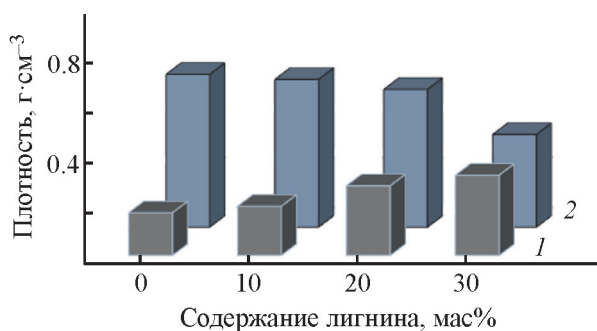


Рис. 1. Плотность углеродных таннин-лигнин/фурфуриловых (1) и таннин-лигнин/формальдегидных (2) гелей с различным содержанием лигнина.

кими значениями насыпной плотности от таннин-лигнин/фурфуриловых органических гелей [15].

Значения плотности углеродных таннин-лигнин/фурфуриловых гелей, которые являются жесткими и прочными, повышаются с 0.17 до 0.32 г·см<sup>-3</sup> с ро-

стом содержания лигнина от 10 до 30 мас% (рис. 1). Возрастание плотности лигнин-резорцинол/формальдегидных гелей по мере увеличения содержания лигнина в смеси отмечалось в работе [13]. В случае углеродных таннин-лигнин/формальдегидных гелей наблюдается обратная тенденция: плотность образцов уменьшается с 0.61 до 0.37 г·см<sup>-3</sup> по мере возрастания содержания лигнина (рис. 1).

Формы изотерм адсорбции–десорбции азота на углеродных таннин-лигнин/формальдегидных и таннин-лигнин/фурфуриловых гелях соответствуют I типу (рис. 2), характерному для микропористых материалов [8, 20]. Развитие микропористости в углеродных таннин-лигнин/формальдегидных гелях происходит по мере возрастания содержания лигнина в образцах с 10 до 30 мас% (рис. 2, а; табл. 2). Углеродным таннин-лигнин/фурфуриловым гелям соответствует хорошо развитая микропористая структура при содержании лигнина не более 20 мас% (рис. 2, б). Об

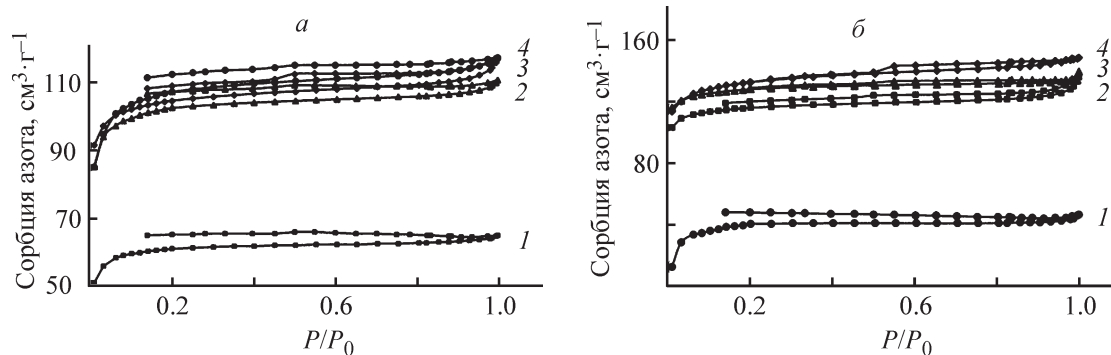


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота на углеродных гелях с различным содержанием лигнина. а — таннин-лигнин/формальдегидный гель (мас%): 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30; б — таннин-лигнин/фурфуриловый гель (мас%): 1 — 20, 2 — 0, 3 — 10, 4 — 30.

этом свидетельствует форма изотерм адсорбции–десорбции азота (рис. 2, б, кривые 1–3). Открытая более широкая петля гистерезиса на изотерме образца с содержанием лигнина 30 мас% (рис. 2, б, кривая 4) свидетельствует о наличии мезо- и макропор [14, 20].

Все полученные углеродные гели имеют высокую удельную поверхность и развитую систему микропор. Среди формальдегидных углеродных гелей (табл. 2) менее развитой удельной поверхностью отличается образец, не содержащий в своем составе лигнина (236 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>). В общем пористом объеме этого образца вклад объема микропор составляет 88.0%, их средний размер — 1.70 нм. Доля объема микропор в углеродных ТЛ/Ф гелях снижается с 88.0 до 85.6% с увеличением в них содержания лигнина от 10 до 30 мас%.

Средние значения диаметров мезопор  $D_{\text{мезо}}$  в таннин-формальдегидных гелях увеличиваются с ростом содержания лигнина от 6.5 (лигнин отсутствует) до 6.96–9.77 нм. Это соответствует имеющимся в литературе сведениям о том, что введение молекул лигнина, более крупных по размеру, чем молекулы таннинов, приводит к увеличению размера пор в таннин-формальдегидных гелях [12, 14].

Удельная поверхность углеродных фурфуроловых гелей несколько выше, чем формальдегидных гелей (табл. 2). Наиболее высокой удельной поверхностью среди ТЛ/ФС гелей (около 400 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) характеризуются образцы с высоким содержанием лигнина. В случае углеродных фурфуроловых гелей удельная поверхность изменяется незначительно при введении лигнина в количествах 10–20 мас%. Однако при содержании лигнина 30 мас% фурфуроловый гель

характеризуется более низким значением удельной поверхности (152 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) по сравнению с формальдегидным гелем (407 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) аналогичного состава, что, вероятно, связано с различием пористой структуры органических гелей-предшественников [15].

Углеродный таннин-фурфуроловый гель, не содержащий лигнина, имеет характерное для аэрогельных материалов строение (рис. 3, а). Однородные сферические частицы размером около 50 нм, сшитые в полимерные цепочки, образуют трехмерную структуру, похожую на «жемчужную нить», что является типичным для лигнин-резорцин/формальдегидных [13] или резорцинол-таннин/формальдегидных [5, 8] аэрогелей. Микроструктура взаимосвязанных наночастиц образует поры в основном размером до 50 нм.

В присутствии лигнина в количестве 10–20 мас% сохраняется структура образцов, представляющая собой трехмерную сеть связанных между собой наноразмерных первичных частиц. Однако наблюдается искажение формы частиц вследствие их слияния, что приводит к снижению однородности образующих матрицу частиц. Между агрегатами нерегулярных по форме частиц появляются более крупные поры и открытые полости (рис. 3, б, верх). Их образование обусловлено присутствием в матрице более крупных, чем таннины, молекул лигнина, размер которых достигает 100 нм и более.

По мере увеличения содержания лигнина до 30 мас% появляются частицы второго типа, более крупные, гладкие и неоднородные по форме (рис. 3, в). Расположенные на внешней поверхности

**Таблица 2**

Характеристика пористой структуры углеродных таннин-лигнин/формальдегидных и таннин-лигнин/фурфуроловых гелей с различным содержанием лигнина

Содержание лигнина в образце, мас%	Удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Объем пор $V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	Поверхность микропор $S_{\text{микро}}$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Объем микропор $V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	Средний размер микропор, $D$ , нм	Доля микропор, %	Размер мезопор $D_{\text{мезо}}$ , нм
Таннин-лигнин/формальдегидные углеродные гели							
0	236	0.100	222	0.088	1.70	88.0	6.50
10	372	0.171	353	0.150	1.83	87.7	6.96
20	396	0.176	378	0.151	1.78	85.8	9.77
30	407	0.180	387	0.154	1.76	85.6	7.53
Таннин-лигнин/фурфуроловые углеродные гели							
0	510	0.228	428	0.168	1.79	73.68	4.3
10	456	0.205	381	0.147	1.80	71.70	7.9
20	512	0.207	443	0.167	1.62	80.68	3.8
30	152	0.070	31.1	0.011	1.85	15.71	5.0

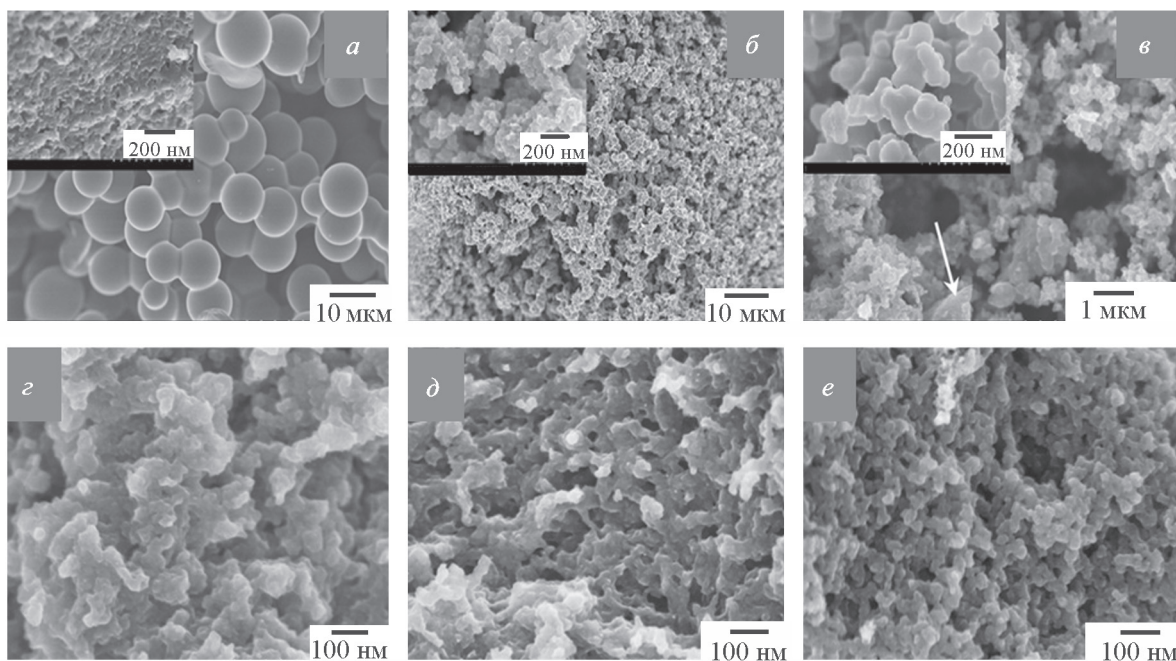


Рис. 3. Микрофотографии углеродных таннин-лигнин/фурфуроловых гелей с различным содержанием лигнина (мас%): *a* — 0, *б* — 10, *в* — 30 (частица лигнина показана стрелкой), а также углеродных таннин-лигнин/формальдегидных гелей с различным содержанием лигнина (мас%): *г* — 10, *д* — 20, *е* — 30.

гранул, они, вероятно, являются карбонизованными частицами гидролизного лигнина, присутствующего еще на стадии образования органического геля в виде локализованной фазы [15]. Частицы гидролизного лигнина частично плавятся при карбонизации и вследствие увеличения их подвижности и происходящей реорганизации структуры могут перемещаться к поверхности [21]. Поскольку эти частицы гладкие и плотные (рис. 3, *в*), снижение удельной поверхности в образце ТЛ-30/ФС может происходить как из-за снижения пористости, так и вследствие формирования макропор и крупных лабиринтных пор микрометрового размера.

Для углеродных таннин-лигнин/формальдегидных гелей также характерна трехмерная разветвленная структура, образованная агрегатами сфероидальных частиц (рис. 3). СЭМ-изображения микроструктур формальдегидных гелей с различным содержанием лигнина отражают переход от сильносшитой углеродной матрицы образца ТЛ-10/Ф (рис. 3, *а*) с преимущественным размером пор 15–30 нм к гомогенной зернистой структуре образца ТЛ-30/Ф из отчетливо различных частиц близкого размера и порами около 30–50 нм (рис. 3, *в*).

Известно, что величина сорбции метиленового синего коррелирует с наличием мезопор в пористых материалах [22]. Поскольку изучаемые углеродные гели имеют преимущественно микропористую струк-

туру (табл. 2), их способность сорбировать крупные молекулы красителя не очень велика, несмотря на их высокую удельную поверхность (табл. 3). Тем не менее их сорбционная активность по отношению к метиленовому синему (до 55.2 мг·г<sup>-1</sup>) выше, чем некоторых активных углей (около 15 мг·г<sup>-1</sup>) [23]. Максимальная сорбция метиленового синего наблюдается на формальдегидных и фурфуроловых углеродных гелях, содержащих 10 мас% лигнина (35.6 и 55.2 мг·г<sup>-1</sup> соответственно).

Углеродный фурфуроловый гель, содержащий 10% лигнина, имеет наиболее высокую сорбционную способность по отношению к бензолу (513 мг·г<sup>-1</sup>). Повышенная сорбционная активность образца ТЛ-10/ФС по сравнению с образцом ТЛ-10/Ф обусловлена наличием в нем большого количества широких микропор и мелких мезопор (рис. 4, кривая 1). Способность углеродного геля ТЛ-10/ФС сорбировать бензол находится на уровне наиболее эффективных углеродных сорбентов [24].

Сетчатая структура углеродных гелей, сформированная взаимосвязанными углеродными наночастицами, способствует перемещению заряда между соседними частицами. Благодаря этому свойству они, подобно другим пористым углеродным материалам, могут накапливать и высвобождать электрическую энергию, действуя в качестве электрохимических конденсаторов [25]. Электрохимическое поведение

Таблица 3

Сорбционные характеристики углеродных таннин-лигнин/формальдегидных и таннин-лигнин/фурфуроловых гелей с различным содержанием лигнина

Содержание лигнина, мас%, в образце	Сорбция метиленового синего, мг·г <sup>-1</sup>	Сорбция бензола, мг·г <sup>-1</sup>
Таннин-лигнин/формальдегидные углеродные гели		
0	21.8	86
10	35.6	110
20	14.8	121
30	30.0	156
Таннин-лигнин/фурфуроловые углеродные гели		
0	27.8	155
10	55.2	513
20	18.4	156
30	15.4	106

пористых углеродных гелей было изучено с использованием метода циклической вольтамперометрии. Результаты испытания углеродных таннин-лигнин/формальдегидных образцов показали, что они способны аккумулировать электрический заряд (рис. 5).

Циклические вольт-амперные кривые образцов ТЛ-0/Ф, ТЛ-10/Ф и ТЛ-20/Ф имеют форму, близкую к симметричной, типичную для двойнослойных суперконденсаторов. Однако в случае образца ТЛ-30/Ф наблюдается искажение формы кривой ЦВА с одновременным ростом аккумулирования электрического заряда (емкости) в интервале потенциалов  $-600 \div 600$  мВ.

Известно, что высокая удельная поверхность электрода способствует увеличению емкости электрода [26]. В изученной серии углеродных формальдегидных гелей на основе таннина и лигнина образец ТЛ-30/Ф имеет более высокое значение

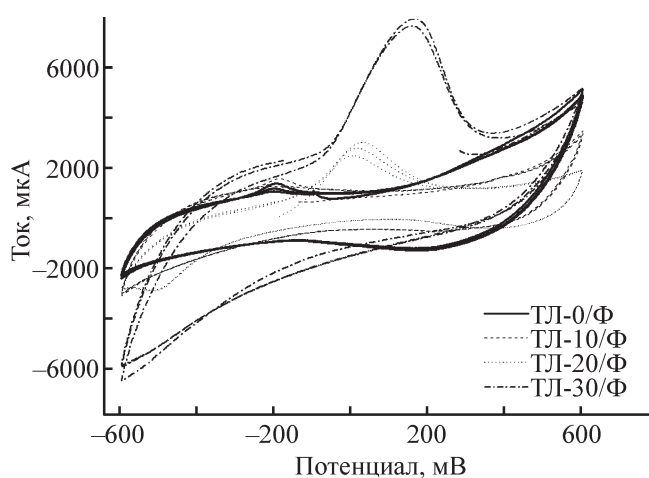


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма образцов углеродных таннин-лигнин/формальдегидных гелей (ТЛ/Ф) с различным содержанием лигнина (0, 10, 20, 30 мас%).  
Скорость разветтки 10 мВ·с<sup>-1</sup>.

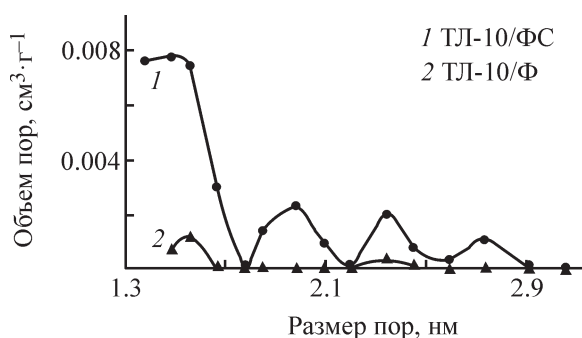


Рис. 4. Зависимость объема пор от их размера в образцах углеродных гелей, содержащих 10 мас% лигнина. Гель: 1 — таннин-лигнин/фурфуроловый, 2 — таннин-лигнин/формальдегидный.

удельной поверхности ( $406 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), что может быть одной из причин его повышенной емкости.

Таким образом, имеется потенциальная возможность использования пористых углеродных гелей на основе таннинов и гидролизного лигнина при создании электрохимических устройств для накопления электрического заряда без необходимости дополнительного применения дорогих полимерных связующих.

## Выводы

Получены пористые таннин-лигнин/формальдегидные и таннин-лигнин/фурфуроловые углеродные гели путем карбонизации соответствующих органи-

ческих гелей-предшественников, синтезированных методом золь-гель полимеризации таннинов коры лиственницы и гидролизного лигнина с формальдегидом или фурфуроловым спиртом. Исследованные углеродные гели являются материалами с развитой микропористой структурой. Повышение удельной поверхности в таннин-лигнин/формальдегидных образцах с 236 до 407 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> связано с увеличением содержания лигнина в составе гелей с 10 до 30 мас%. Влияние лигнина на удельную поверхность таннин-лигнин/фурфуроловых гелей (512 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) наиболее выражено при его содержании 20 мас%.

Обнаружено, что таннин-лигнин/фурфуроловый гель, содержащий 10 мас% лигнина, характеризуется в ряду исследованных углеродных гелей самой высокой сорбционной способностью по отношению к бензолу (513 мг·г<sup>-1</sup>). Методом циклической вольтамперометрии установлено, что углеродные таннин-лигнин/формальдегидные гели способны аккумулировать электрический заряд.

Углеродные гели, полученные с использованием таннинов коры лиственницы и гидролизного лигнина, имеют перспективы использования в качестве сорбентов, носителей катализаторов, теплоизоляторов и материалов для конденсаторов.

### Благодарности

В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и Краевого фонда науки (грант № 20-43-242904) в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, проект 0287-2021-0017.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

Н. М. Микова синтезировала углеродные гели, провела анализ и обработку результатов их исследования, подготовила текст статьи для опубликования; И. П. Иванов проводил изучение и анализ пористой структуры углеродных гелей методом низкотемпе-

ратурной адсорбции азота; А. М. Жижаяев провел исследование строения и морфологии образцов методом СЭМ, интерпретировал полученные результаты; С. И. Цыганова проводила исследования по изучению, анализу и описанию электрохимических свойств углеродных гелей; Б. Н. Кузнецов сформулировал задачу и план работы.

### Информация об авторах

*Микова Надежда Михайловна*, к.х.н., с.н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3360-9093>

*Иванов Иван Петрович*, к.т.н., с.н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6241-3474>

*Жижаяев Анатолий Михайлович*, к.х.н., в.н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1447-4050>

*Цыганова Светлана Ивановна*, к.х.н., с.н.с., Институт химии и химической технологии СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1815-8450>

*Кузнецов Борис Николаевич*, д.х.н., руководитель научного направления ФИЦ КНЦ СО РАН, зав. лаб., Институт химии и химической технологии СО РАН, профессор Сибирского федерального университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6309-6482>

### Список литературы

- [1] *Braghioli F. L., Amaral-Labat G., Boss A. F. N., Lacoste C., Pizzi A.* Tannin gels and their carbon derivatives: A review // *Biomolecules*. 2019. V. 9. N 10. P. 587–621. <https://doi.org/10.3390/biom9100587>
- [2] *Chang Y. M., Wu C. Y., Wu P. W.* Synthesis of large surface area carbon xerogels for electrochemical double layer capacitors // *J. Power Sources*. 2013. V. 223. P. 147–154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.066>
- [3] *Moreno-Castilla C., Maldonado-Hodar F. J.* Carbon aerogels for catalysis applications: An overview // *Carbon*. 2005. V.43. P. 455–465. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.022>
- [4] *White R. J., Brun N., Budarin V. L., Clark J. H., Titirici M. M.* Always look on the «light» side of life: Sustainable carbon aerogels // *ChemSusChem*. 2014. V. 7. N 3. P. 670–689. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300961>
- [5] *Lee W. J., Lan W. C.* Properties of resorcinol–tannin–formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extracts of Taiwan acacia and China fir // *Bioresour. Technol.* 2006. V. 97. N 2. P. 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech>
- [6] *Karaaslan M. A., Kadla J. F., Ko F. K.* Lignin–Based Aerogels // *Lignin in Polymer Composites*. 2016.



- Chapter 5. P. 67–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00005-9>
- [7] Zhang Y., Yuan Z., Mahmood N., Huang S., Xu Ch. Sustainable bio-phenol-hydroxymethylfurfural resins using phenolated de-polymerized hydrolysis lignin and their application in bio-composites // *Ind. Crops Prod.* 2016. V. 79. P. 84–90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.10.048>
- [8] Grishechko L. I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B. N., Pizzi A., Celzard A. New tannin-lignin aerogels // *Ind. Crops Prod.* 2013. V. 41. P. 347–355. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.052>
- [9] Köhnke J., Fürst C., Unterweger C., Rennhofer H., Lichtenegger H. C., Keckes J., Emsenhuber G., Mahendran A., Liebner F., Gindl-Altmutter W. Carbon microparticles from organosolv lignin as filler for conducting poly(lactic acid) // *Polymers.* 2016. V. 8. P. 205. <https://doi.org/10.3390/polym8060205>
- [10] Mansouri N.-E. E., Salvadó J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins // *Ind. Crops Prod.* 2006. V. 24. P. 8–16. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2005.10.002>
- [11] Ghorbani M., Liebner F., Herwijnen H. W. G., Pfungen L., Krahofer M., Budjav E., Konnerth J. Lignin phenol formaldehyde resoles: The impact of lignin type on adhesive properties // *BioResources.* 2016. V. 11. N 3. P. 6727–6741. <https://doi.org/10.15376/BIORES.11.3.6727-6741>
- [12] Grishechko L., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B. N., Celzard A. Lignin-phenol-formaldehyde aerogels and cryogels // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. V. 168. P. 19–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.09.024>
- [13] Chen F., Xu M., Wang L., Li J. Preparation and characterization of organic aerogels by the lignin-resorcinol-formaldehyde copolymer // *BioResources.* 2011. V. 6. P. 1262–1272. <http://dx.doi.org/10.15376/BIORES.6.2.1262-1272>
- [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. V. 11. P. 1565–1573. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00561-8>
- [15] Микова Н. М., Мазурова Е. В., Иванов И. П., Кузнецов Б. Н. Синтез, строение и свойства органических гелей на основе таннинов коры лиственницы и гидролизного лигнина // *Химия раст. сырья.* 2021. № 2. С. 109–122. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021029635>
- [16] Минич М. И., Спицын А. А. Получение углерод-содержащих сорбентов в качестве альтернативного способа переработки лигнин-содержащих отходов // *Хим. безопасность.* 2020. Т. 4. № 2. С. 240–249 [Minich M. I., Spitsyn A. A. Obtaining carbon-containing sorbents as an alternative method for processing lignin-containing waste // *Chem. Saf. Sci.* 2020. V. 4. N 2. P. 240–249 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18017>].
- [17] Цветков М. В., Салганский Е. А. Лигнин: направления использования и способы утилизации (обзор) // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 7. С. 988–997 [Tsvetkov M. V., Salgansky E. A. Lignin: Directions of use and methods of disposal (review) // *J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 7. P. 988–997. <https://doi.org/10.1134/S0044461818070095>].
- [18] Álvarez S., Ribeiro R. S., Gomes H. T., Sotelo J. L., García J. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants // *Chem. Eng. Res. Des.* 2015. V. 95. P. 229–238. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2014.11.001>
- [19] Zapata-Benabithé Z., Diossa G., Castro Ch. D., Quintana G. Activated carbon bio-xerogels as electrodes for super capacitors applications // *Procedia Eng.* 2016. V. 148. P. 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.470>
- [20] Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2nd Ed. Acad. Press, London, UK, 1982. 121–207 pp. <https://doi.org/10.1149/1.2426447>
- [21] Jirglova H., Pérez-Cadenas A. F., Maldonado-Hodar F. J. Synthesis and properties of phloroglucinol-phenol-formaldehyde carbon aerogels and xerogels // *Langmuir.* 2009. V. 25. P. 2461–2466. <https://doi.org/10.1021/la803200b>
- [22] Beltrán-Heredia J., Sánchez-Martín J., Gragera-Carvajal J. Caesalpinia spinosa and Castanea sativa tannins: A new source of biopolymers with adsorbent capacity. Preliminary assesment on cationic dye removal // *Ind. Crops Prod.* 2011. V 34. N 1. P. 1238–1240. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.03.024>
- [23] Mishra S. P., Patra A. R., Das S. Methylene Blue and Malachite Green removal from aqueous solution using waste activated carbon // *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2021. V. 11. N 1. P. 7410–7421. <https://doi.org/10.33263/BRIAC111.74107421>
- [24] Veksha A., Sasaoka E., Uddin M. A. The influence of porosity and surface oxygen groups of peat-based activated carbons on benzene adsorption from dry and humid air // *Carbon.* 2009. V. 47. P. 2371–2378. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.028>
- [25] Liu D., Shen J., Liu N., Yang H., Du A. Preparation of activated carbon aerogels with hierarchically porous structures for electrical double layer capacitors // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 89. P. 571–576. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.033>
- [26] Dhare S. Electrode materials for supercapacitors synthesized by sol-gel process. Review articles // *Curr. Sci.* 2018. V. 115. N 3. P. 436–449. <http://dx.doi.org/10.18520/cs/v115/i3/436-449>