

УДК 547.9; 630.86

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНОЛОВ СОСНЫ И КЕДРА

© *Н.М. Микова*, И.П. Иванов, А.М. Жижаев, Б.Н. Кузнецов*

*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский
научный центр СО РАН», Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036,
Россия, nm@icct.ru*

Предложены новые способы получения пористых углеродных гелей путем карбонизации соответствующих органических ксерогелей, синтезированных золь-гель конденсацией полифенолов (таннинов и этанолигнина) сосны и кедрa с различными сшивающими агентами (формальдегидом, глутаровым альдегидом и фурфуроловым спиртом) в массовом отношении 1 : 1.5. Установлено влияние природы и состава исходных компонентов на формирование пористой структуры, кажущуюся плотность и адсорбционные свойства углеродных гелей. Проведено сопоставление характеристик пористой структуры таннин-формальдегидных и таннин-фурфуроловых углеродных гелей, получаемых в одинаковых условиях из таннинов, выделенных из различного вида древесной коры – сосны и кедрa. Среди таннин-формальдегидных гелей самую высокую удельную поверхность имеет углеродный гель, полученный при использовании таннинов кедрa (540 м²/г), тогда как поверхность геля из таннинов сосны не превышает 184 м²/г. Наиболее высокой удельной поверхностью (585 м²/г) и объемом пор (0.7 см³/г) отличается углеродный таннин-фурфуроловый гель на основе таннинов сосны. Использование глутарового альдегида для сшивки таннинов кедрa приводит к снижению удельной поверхности углеродного геля до 377 м²/г по сравнению с таннин-формальдегидным гелем. Добавление лигнина к таннинам сосны способствует возрастанию удельной поверхности углеродного таннин-формальдегидного геля в 2.6 раза (от 184 до 482 м²/г). Методами низкотемпературной адсорбции азота и сканирующей электронной микроскопии установлено, что при введении макромолекул лигнина в состав таннин-формальдегидного геля возрастает размер частиц, формирующих матрицу углеродного геля, а также размер образующихся пор.

Ключевые слова: таннины кедрa и сосны, этанолигнин, сшивающие агенты, углеродные гели, пористость, строение.

Для цитирования: Микова Н.М., Иванов И.П., Жижаев А.М., Кузнецов Б.Н. Синтез и свойства углеродных гелей на основе полифенолов сосны и кедрa // Химия растительного сырья. 2025. №3. С. 101–113. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250316854>.

Введение

Органические и углеродные гели с развитой пористой структурой представляют собой класс нанопористых материалов [1–3], перспективных для применения в различных областях. Углеродные гели получают путем контролируемой термохимической обработки органических гелей в инертной среде [4, 5]. Благодаря разнообразию текстурных свойств и особенностям микроструктуры, углеродные гели могут использоваться во многих областях, например, в качестве теплоизоляторов, электродных материалов для конденсаторов, а также в процессах адсорбции и катализа [1, 4, 6].

Структура, свойства и области возможного применения углеродных гелей определяются условиями синтеза и типом биополимеров, использованных в качестве исходных компонентов. Варьирование природы и соотношения исходных полифенольных веществ и сшивающих агентов золь-гель реакции конденсации, условий гелеобразования и последующей сушки, дает возможность регулировать пористую структуру, механические и адсорбционные свойства органических и углеродных гелей [5, 7].

В настоящее время актуальной задачей является разработка более экономичных и экологически безопасных методов получения углеродных гелей. Это может быть достигнуто за счет использования для их синтеза относительно дешевых и нетоксичных ароматических веществ (таннины, лигнины и др.), выделенных из возобновляемого растительного сырья [8, 9].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Таннины и лигнины являются природными макромолекулами полифенольного типа, способные участвовать в реакциях конденсации с альдегидами, благодаря реакционноспособным гидроксильным группам [10, 11]. В синтезе гелей широко используются конденсированные таннины квебрахо, которые получают из коры и древесины тропических деревьев семейства мимозовых. Эти вещества состоят преимущественно из структурных единиц фенольного типа – профизетинидина и проробитинидина [8, 11, 12].

Кора хвойных пород деревьев, таких как пихта, лиственница и сосна, представляет собой ценный источник таннинов, которые также состоят из гидроксиароматических процианидиновых и продельфининовых звеньев, схожих по структуре с таннинами квебрахо [13, 14]. Содержание конденсированных таннинов, например, в коре пихты и лиственницы достигает 13, а в коре сосны – не менее 10% масс [6, 15, 16].

Цель настоящей работы – разработка новых методов синтеза углеродных гелей на основе полифенольных веществ сосны и кедр с использованием в качестве сшивающих агентов формальдегида, глутарового альдегида и фурфуролового спирта, и изучении их состава, строения и текстурных характеристик.

Экспериментальная часть

В качестве исходного растительного сырья использовали кору сосны (*Pinus Silver. Ros*) и кору кедр (*Pinus Sibirica*). Углеродные гели были приготовлены карбонизацией при 800 °С соответствующих органических ксерогелей, синтезированных поликонденсацией природных полифенольных веществ – таннинов, выделенных, соответственно, из коры кедр или сосны, со сшивающими агентами по описанному в литературе пути: (а) стадия синтеза, где происходят реакции гелеобразования и отверждения; (б) стадия замены растворителя и очистки пор; (в) сушки, где избыток растворителя удаляется из пор гидрогеля для получения органического геля и, наконец, (г) карбонизации с образованием углеродного геля [7, 11].

Выделение таннинов проводили в аппарате Сокслета из предварительно обессмоленных гексаном частиц (1–3 мм) коры сосны (*Pinus Silver. Ros*) и коры кедр (*Pinus Sibirica*). Конденсированные таннины извлекали 80% этанолом, используя известные методики, описанные в работах [17, 18]. Таннины кедр (ТК) и таннины сосны (ТС) имеют, соответственно, следующий состав (%масс.): С – 59.74; Н – 6.26; N – 0.88; O_{diff} – 33.12; зола – 0.25 и С – 57.3; Н – 6.5; N – 0.68; O_{diff} – 35.52; зола – 0.3.

Этаноллигнин (Л) выделяли из измельченной до фракции 1–2 мм древесины сосны обработкой 60% водным раствором этанола в автоклаве при температуре 170–190 °С [19]. Усредненный элементный состав этаноллигнина: С – 70.7; Н – 6.7; O_{diff} – 22.6 (%масс.), средняя молекулярная масса (M_w) – 1956 г/моль, среднечисловая молекулярная масса (M_n) – 741 г/моль, дисперсность (n) = 2.64.

Средневесовую молекулярную массу (M_w), среднечисленную молекулярную массу (M_n) и полидисперсность (n) образцов таннинов определяли с помощью метода гельпроникающей хроматографии [12] с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение проводили на колонке PLgel Mixed-E с использованием в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана, стабилизированного 250 ppm BHT. Калибровка колонки осуществлялась с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США). Скорость подачи элюента 1 (мл/мин), объемом вводимой пробы 100 мкл. Перед анализом образцы растворяли в ТГФ (5 мг/мл) и фильтровали через 0.45 мкм мембранный ПТФЭ-фильтр (Millipore). Сбор и обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

Приготовление органических гелей с использованием в качестве сшивающих агентов 37% раствора формальдегида (Ф) и 50% раствора глутарового альдегида (ГА) осуществляли в этаноле в соответствии с процедурой, описанной в [16, 20]. Синтез органических гелей с участием сшивающего агента – фурфуролового спирта (ФС) проводили по слегка модифицированной методике, описанной в [21]. Массовое отношение суммы полифенольных компонентов в реакционной смеси к сшивающему агенту составляло 1 : 1.5. Процесс гелеобразования происходил при добавлении 0.3 мл 37% HCl (pH 2–3) в течение 5 суток при температуре 75±2 °С в вентилируемой печи.

Первый этап сушки влажных органических гелей проводили путем обычного испарения при атмосферном давлении и температуре 18 °С до воздушно-сухого состояния, далее процесс сушки до постоянной массы продолжали на ротаторном испарителе при последовательном снижении давления от атмосферного до 2.0 кПа. Это позволяет сократить совокупные затраты на производство ксерогелей.

Карбонизацию органических гелей осуществляли в продуваемой аргоном трубчатой электрической печи, оснащенной терморегулятором программируемого типа. В печь помещались корундовые тигли с образцами. Температура карбонизации составляла 900 °С, изотермическая выдержка – 2 ч. Скорость нагрева печи была 5 °С/мин, скорость подачи аргона составляла 10 мл/мин. Углеродные гели (УГ), полученные из таннинов кедра, были маркированы с использованием обозначений для сшивающих агентов: ТК/Ф, ТК/ГА и ТК/ФС. Углеродные гели из таннинов сосны соответствующим образом названы ТС/Ф, ТС/ФС. Углеродный гель, полученный из таннинов сосны с добавлением лигнина и формальдегида, был обозначен ТС(Л)/Ф.

Выход гелей после карбонизации определяли исходя из отношения массы углеродного геля ($m_{\text{уг}}$) к массе соответствующего органического геля ($m_{\text{орг}}$) по формуле $m_{\text{уг}}/m_{\text{орг}} \times 100\%$, ошибки определения выхода находились в пределах $\pm 1\text{--}3\%$.

Текстурные характеристики углеродных ксерогелей измеряли методом равновесной сорбции-десорбции азота при 196 °С в диапазоне относительных давлений P/P_0 от 0.005 до 0.995 на автоматическом анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Образцы гелей предварительно тренировали в течение 3 ч в вакууме при 250 °С. Для характеристики пористой структуры образцов рассчитывали следующие параметры: удельную площадь поверхности ($S_{\text{БЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) (по методу Брунауэра-Эммет-Теллера) и суммарный объем пор (V_{tot} , $\text{см}^3/\text{г}$), исходя из объема 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 произведен с помощью t- метода и теории функционала плотности (DFT-метод).

Кажущуюся плотность гелей ($\rho_{\text{каж}}$, $\text{г}/\text{см}^3$) рассчитывали как отношение веса измельченного образца к занимаемому им объему по результатам 3-х измерений.

Элементный состав (C, H, N) исследуемых образцов определяли с помощью анализатора Elementar Vario EL Cube (Германия). Окончательный анализ проводили после прогрева образцов в вентилируемой печи при температуре 105 °С до стабилизированной потери массы. Все образцы массой около 3–5 мг исследовали в трехкратной повторности.

Морфологию углеродных образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии во вторичных (S5500, Hitachi) и в обратно отраженных электронах (TM-3000, Hitachi). Для снятия заряда и экранирования падающего пучка образцы предварительно подвергались напылению платиной (толщина напыления 1.5 нм) с использованием магнетрона K575X (Emitech, Англия).

Результаты и их обсуждение

Углеродные гели были получены в процессе контролируемой карбонизации при 900 °С в атмосфере аргона соответствующих органических ксерогелей, синтезированных из конденсированных таннинов различного происхождения. В таблице 1 приведены данные о выходах углеродных гелей, их элементном составе, насыпной (кажущейся) плотности.

Согласно данным элементного анализа, содержание углерода в продуктах на основе таннинов кедра (ТК) несколько выше, а кислорода, напротив, меньше, чем в углеродных гелях из таннинов сосны (ТС). Выходы углеродных гелей в результате карбонизации варьируются между 38.50 и 47.80%мас. При этом потери массы, обусловленные выделением легколетучих и термически разложившихся фракций, были выше в случае гелей на основе таннинов кедра (55.20–60.5%).

Имеются различия в показателях плотности углеродных гелей, полученных с применением формальдегида и фурфуроливого спирта. Плотность таннин-формальдегидного геля, полученного из таннинов кедра, ТК/Ф, составляет 0.30 $\text{г}/\text{см}^3$, что примерно в два раза меньше, чем у аналогичного геля, полученного из таннинов сосны – 0.80 $\text{г}/\text{см}^3$. Однако при использовании фурфуроливого спирта наблюдается обратная ситуация: плотность углеродного геля из таннинов кедра, ТК/ФС, примерно в три раза выше, чем у геля, полученного из таннинов сосны, ТС/ФС, и составляет 0.66 $\text{г}/\text{см}^3$ против 0.18 $\text{г}/\text{см}^3$.

Различия в характеристиках полученных углеродных гелей, вероятно, связаны с разным химическим составом исходных таннинов. Таннины, выделенные из разных природных источников, являются химически разнообразными высокомолекулярными соединениями с отличающимся составом [12, 22], что может оказывать существенное влияние на их реакционную способность.

Таблица 1. Характеристика углеродных гелей из таннинов сосны и кедр

Образец	C, %мас	H, %мас	O _{диф} , %мас	N, %мас	Выход, % мас.	Плотность, г/см ³
ТК/Ф	94.22	0.73	3.98	1.07	43.23	0.30
ТК/ГА	95.96	0.90	1.93	1.22	39.50	0.16
ТК/ФС	96.42	0.80	1.62	1.16	44.80	0.66
ТС/Ф	94.82	0.78	3.81	0.59	44.40	0.80
ТС/ФС	95.45	0.75	3.09	0.71	47.80	0.18
ТС(Л)/Ф	94.68	0.93	3.71	0.68	47.33	0.36

Изучение молекулярного состава таннинов кедр и таннинов сосны. Согласно полученным данным метода ГПХ, образцы таннинов сосны и кедр характеризуются мультимодальным молекулярно-массовым распределением (ММР) (рис. 1) [22]. Общим для ММР полученных образцов является наличие пика в области ~300 Da, который, вероятно, относится к дигидрокверцитину – одному из основных фенольных компонентов хвойной коры [23]. Форма кривых образцов таннинов из коры сосны и кедр различаются. На кривой ММР образца таннинов из коры сосны (рис. 1-1) присутствуют пики, соответствующие молекулярным массам 500 Da и 1000 Da. Это указывает на то, что наиболее распространенными флаваноидами, присутствующими в таннинах сосны, являются мономеры и димеры проантоцианидина — основной структурной единицы конденсированных таннинов [23].

На кривой ММР образца таннинов из коры кедр основной пик наблюдается в области около 800 Da, что указывает на присутствие димерных соединений. Также на кривой ММР таннинов из коры кедр присутствует широкая область с максимумом около 1200 Da, что указывает на наличие тримеров и олигомеров в их составе [22].

Характеристики молекулярно-массового распределения таннинов сосны и кедр приведены в таблице 2. Наблюдаемые различия в этих характеристиках ММР отражаются в более высоких значениях средневесовой молекулярной массы таннинов кедр (1821 Da), по сравнению с образцами, полученными из коры сосны (1132 Da) (табл. 2). Таннины коры сосны имеют меньшую молекулярную массу и являются более однородными по структуре, на что указывает значение полидисперсности (1.92). Таннины из коры кедр характеризуются наличием не только моно- и димерных соединений, но и более высокомолекулярной фракции.

Установленные различия в молекулярном составе таннинов коры сосны и кедр могут влиять на формирование и строение получаемых на их основе углеродных гелей.

Углеродные гели на основе таннинов кедр. Рассчитанные методами БЭТ, DFT и ВЈН значения общей площади поверхности ($S_{БЭТ}$), поверхности микро- и мезопор ($S_{микро}$, $S_{мезо}$), общего объема пор ($V_{пор}$), объема мезопор ($V_{мезо}$) и среднего диаметра пор ($D_{пор}$) углеродных гелей из таннинов кедр приведены в таблице 3.

Наиболее развитую поверхность имеет таннин-формальдегидный гель (около 540 м²/г). Доля микропористого объема в общем объеме пор (DFT-расчет) ТК/Ф геля составляет 79.39%, а мезопоры с размерами между 7.3 и 9.4 нм занимают около 20% объема.

Использование глутарового альдегида приводит к снижению значения $S_{БЭТ}$ до 389 м²/г. Доля объема микропор, имеющих средний размер 1,7 нм, возрастает до 92.3%. Средний размер мезопор в ТК/ГА, согласно ВЈН-методу, уменьшается до значения 3.87 нм. Удельная поверхность таннин-фурфуроливого геля ничтожно мала (около 1 м²/г) в сравнении с таннин-формальдегидным и таннин-глутаровым углеродными гелями.

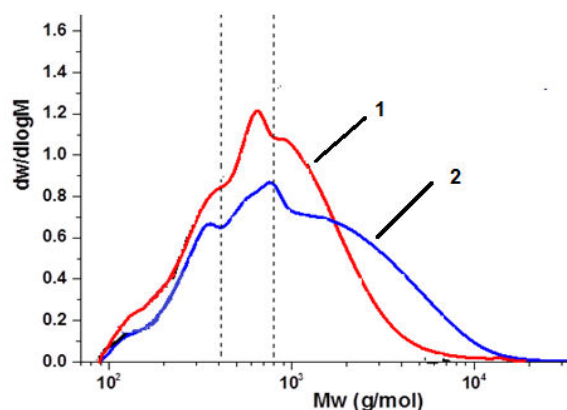


Рис. 1. Кривые молекулярно-массового распределения таннинов коры: 1 – сосны; 2 – кедр

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики таннинов: M_n – среднечисловая молекулярная масса, M_w – средневесовая молекулярная масса, PDI – полидисперсность

Образец	M_n (Da)	M_w (Da)	Полидисперсность PDI
Таннины сосны (ТС)	591	1132	1.92
Таннины кедр (ТК)	636	1821	2.86

Таблица 3. Характеристики пористой структуры углеродных гелей из таннинов кедр

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{микро}$, м ² /г	$S_{мезо}$, м ² /г; BJH	$V_{пор}$, см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	$V_{мезо}$, см ³ /г; BJH	$D_{пор}$, нм, BJH	$D_{пор}$, нм, DFT
ТК/Ф	539.8	515.8	23.5	0.262	0.208	0.055	8.30	1.94
ТК/GA	389.2	376.6	12.3	0.156	0.144	0.012	3.87	1.70
ТК/ФС	≤ 1.0	0.5	–	0.004	–	–	–	1.6

На различие пористой структуры углеродных таннин-формальдегидного и таннин-глутарового гелей указывают изотермы адсорбции–десорбции азота (рис. 2) Форма изотермы адсорбции N_2 на углеродном ТК/GA геле (рис. 2а-1) является характерной для микропористого материала (I тип, согласно IUPAC-классификации) [24]. Ровное длинное плато на изотерме в интервале относительных давлений $P/P_0 > 0.2$ свидетельствует о формировании в образце пор с равномерным распределением по размерам. Плавный изгиб колена изотермы в области $P/P_0 \leq 0.1–0.2$ свидетельствует о наличии в таннин-глутаровом образце более широких микропор и узких мезопор (~2.5 нм) [24]. Незамкнутая гистерезисная петля, спускающаяся в область низких значений P/P_0 , обычно наблюдается в случае неоднородности твердых поверхностей и структур пор [25].

Таннин-формальдегидному углеродному гелю присуща гибридная форма изотермы, свойственная пористым материалам, сформированным частицами разного размера [24]. На начальном участке изотермы (рис. 2а-2) наблюдается резкий рост адсорбции N_2 в области малых значений относительных давлений, что свидетельствует об адсорбции в микропорах. Увеличение наклона изотермы адсорбции ТК/Ф при росте значений P/P_0 указывает на постепенное увеличение размера пор [25]. На микро-/мезопористый характер образующих материал пор (комбинация I и IV типа) указывает отклоняющийся круто вверх «хвост» изотермы с петлей гистерезиса. Это говорит о протекании капиллярно-конденсационного процесса в порах шириной более ~4 нм [24], и наличии в материале микро-, мезо-, и макропор.

Известно, что каждый тип петли гистерезиса связан с определенным типом пористой структуры. Характер пор и их распределение по размерам иллюстрируется рисунком 2б, на котором представлены графики, отображающие зависимость объема микропор от их ширины, полученные с помощью метода DFT. В таннин-глутаровом образце присутствуют в узком интервале только микропоры с максимальным размером около 1.8 нм (рис. 2б-1).

Пористая структура образца таннин-формальдегидного геля (рис. 2б-2) в исследуемом диапазоне пор представлена микропорами и мезопорами. Состав микропор и мезопор неоднороден, и их размер варьируется в широком диапазоне значений.

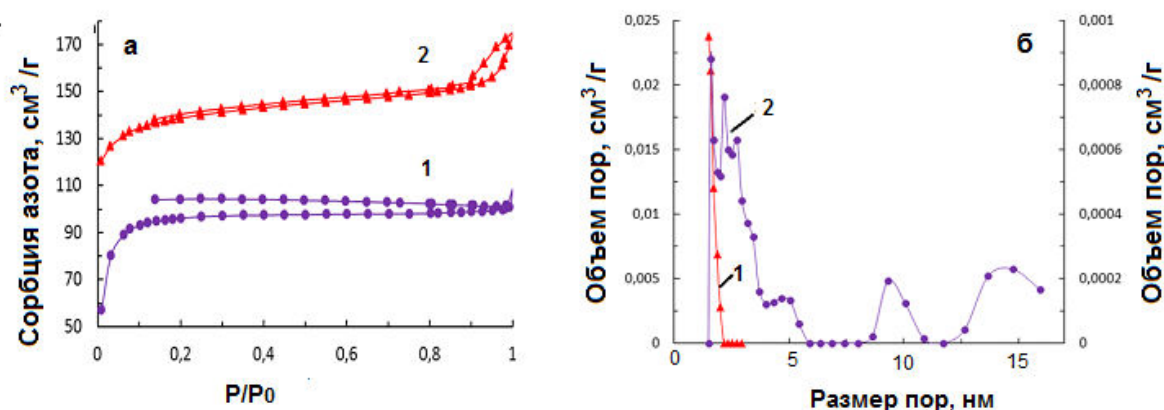


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и график распределения пор по размерам РПР (б) на углеродных гелях: 1 – таннин-глутаровом, 2 – таннин-формальдегидном

Информация о морфологии углеродных гелей получена методом СЭМ. Комбинированные СЭМ-снимки углеродного таннин-формальдегидного (1) и таннин-глутарового (2) гелей из таннинов кедрa, снятые при разных увеличениях, приведены на рисунке 3. Разветвленная структура углеродного таннин-формальдегидного образца сформирована цепочками из агломератов достаточно однородных по размеру частиц сферической формы (рис. 3-1a, b). Подобное строение углеродных таннин-формальдегидных гелей основе таннинов квербахо отмечено в работе [11]. Протяженные извилистые каналы пронизывают всю пористую сеть образца.

Структура углеродного таннин-глутарового геля (рис. 3-2a, b) отражает более плотную упаковку из кластеров глобулярных частиц нерегулярной формы, образующих межчастичные поры меньшего размера. Тесно связанные цепочки частиц замыкают широкие полости размером до 10–30 мкм.

Система плотно расположенных наночастиц размером менее 20 нм лежит в основе глобулярных частиц обоих гелей (рис. 3c). Пористая структура образцов представлена как межчастичными порами нанометрового размера, так открытыми наружу промежутками между связанными частицами размером до 5–10 мкм и более.

Разнообразие пор по форме и размеру может указывать на то, что углеродные гели являются продуктом совместной реакции сшивающего агента с мономерами, димерами и тримерами, характерными для таннина кедрa. Чем больше разброс образующих гель частиц по размерам, тем разнообразнее соответствующие им поры [7].

Таннин-фурфуроловый гель существенно отличается от таннин-формальдегидного и таннин-глутарового углеродных гелей по строению и свойствам. По данным метода БЭТ, удельная поверхность образца ТК/ФС очень низкая (менее 1 м²/г). Образец имеет насыщенный темно-коричневый, почти черный, цвет и отличается высокой прочностью, не крошится при надавливании, но раскалывается на куски при сильных ударах. Продукт не только механически прочный, но и химически инертный.

Устойчивость к воздействию химически агрессивных реагентов установлена в ходе экспериментов с образцами ТК/ФС геля, которые подвергались обработке концентрированными кислотами (HCl, H₂SO₄, HF), 40% NaOH и длительному кипячению в воде. Результаты тестов показали, что обработки не повлияли на прочность и стабильность материала. СЭМ-снимки углеродных образцов, полученные при различных увеличениях на приборах S5500, до обработки таннин-фурфуролового геля (1) и на TM-4000 – после химической обработки (2), приведены на рисунке 4.

СЭМ-изображения образца геля, синтезированного из таннинов кедрa с использованием фурфуролового спирта, демонстрируют его плотную трехмерную структуру и микро- и макропористую морфологию. Внешняя поверхность геля выглядит гладкой и непористой с различной формы углублениями и полостями микронного размера (рис. 4-1a). Внутренняя часть ТК/ФС геля представлена тесно связанными, словно спрессованными, частицами размерами менее 10 нм (указана стрелкой на рисунке 4-1c).

После химической обработки по-прежнему значительная часть пор (округлой формы) остается закрытой, как в случае использования NaOH или кипячения в H₂O. Больше открытых пор размером около 5 мкм появляется после обработки углеродного геля концентрированной HCl (рис. 4-2a). На СЭМ-изображениях ТК/ФС геля можно заметить острые края и трещины в местах разлома, которые были созданы искусственно см. рис. 4-2a, c), что говорит о высокой прочности материала.

Возможное объяснение исключительной прочности продукта заключается в том, что после добавления кислоты фурфуроловый спирт быстро самоконденсируется, а затем происходит реакция таннинов кедрa с уже прореагировавшими олигомерами фурфуролового спирта, с образованием прочных конденсированных структур [26].

Углеродные гели на основе таннинов сосны. Использование таннинов сосны в качестве исходных компонентов в аналогичном синтезе углеродных гелей приводит к получению продуктов, свойства которых отличаются от свойств таннинов, полученных из таннинов кедрa (табл. 4).

Углеродный таннин-формальдегидный гель обладает умеренно развитой удельной поверхностью (184 м²/г), значение которой втрое ниже, чем для геля из таннинов кедрa (540 м²/г). В пористой структуре образца ТС/Ф преобладают микропоры (87.5%), причем доля микропор со средним размером 0.92 нм составляет около 85.7%.

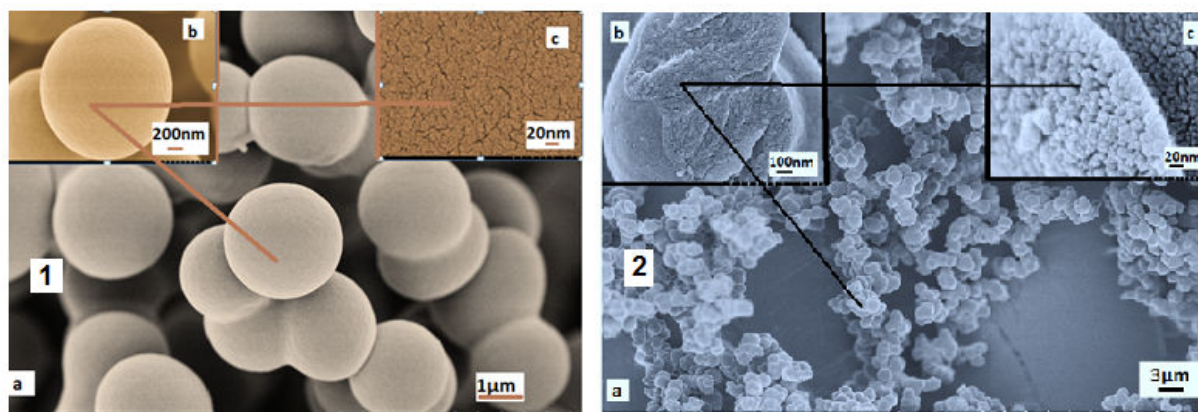


Рис. 3. СЭМ-изображения таннин-формальдегидного (1) и таннин-глутарового (2) углеродных гелей, полученные при разных увеличениях: а — 1500 раз (общий вид); б — 50000 раз (отдельные частицы); с — 200000 раз (частицы показаны в сечении)

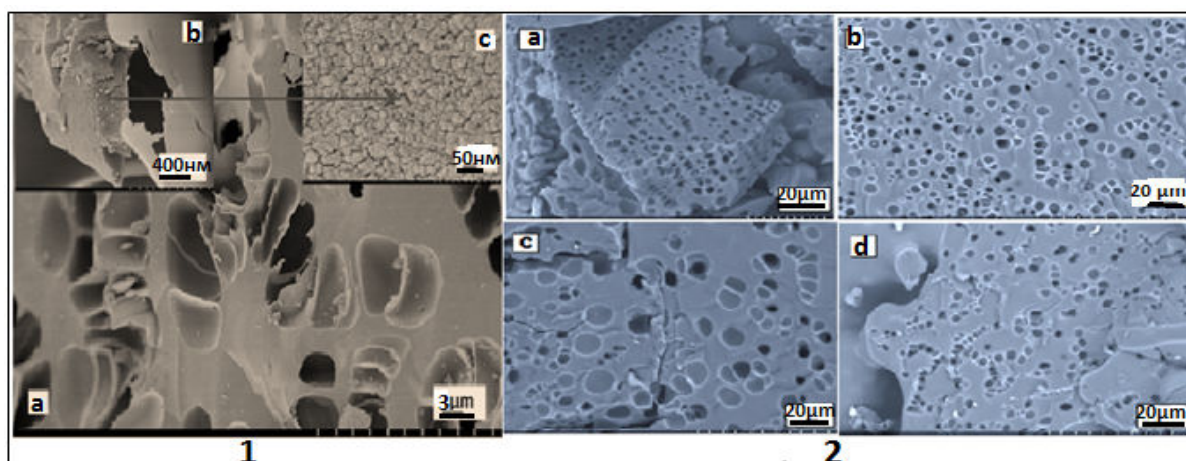


Рис. 4. СЭМ-снимки таннин-фурфуролового углеродного геля: 1 – до всякой обработки; 2 – после обработки (увеличение 1500 раз): HCl (а), HF (б), NaOH (с), кипячение в H₂O (d)

Таблица 4. Характеристики пористой структуры углеродных таннин-формальдегидного и таннин-лигнин-формальдегидного гелей, полученных на основе таннинов сосны

Углеродный гель	СБЭТ, м ² /г	Смикро, м ² /г	Вобщ, см ³ /г	Вмикро, см ³ /г	Дпор, нм по БЭТ	Дпор, нм по ВЖН
ТС/Ф	184	179	0.08	0.07	0.92	3.9
ТС(Л)/Ф	482	420	0.47	0.17	1.97	6.7
*ТС/ФС	585	376	0.73	0.15	2.51	6.4

Примечание: * – результаты опубликованы в [21]

О том, что природа таннинов может оказывать существенное влияние на пористую структуру получаемых на их основе углеродных гелей, указывают результаты изучения текстурных характеристик углеродных гелей, полученных нами ранее в аналогичных условиях из таннинов коры пихты [27] и таннинов коры лиственницы [28]. Так, например, углеродные таннин-формальдегидные гели на основе таннинов коры пихты обладают более развитой поверхностью (483 м²/г), а доля микропор в общем объеме пор геля (0,23 см³/г) составляет 83% [27]. Аналогичные гели из таннинов лиственницы [28] также имеют более высокую удельную поверхность (473.7 м²/г) и суммарный объем пор (0.33 см³/г) по сравнению с гелями, полученными из таннинов сосны. Однако средняя ширина микропор для таннин-формальдегидных гелей из таннинов пихты и лиственницы была несколько больше (1.94 и 2.7 нм соответственно).

Возможной причиной более низкой удельной поверхности и высокой микропористости в ТС/Ф углеродного геля из таннинов коры сосны является высокая реакционная способность таннинов сосны по сравнению с таннинами коры кедрa [29]. Они способны к более быстрому гелеобразованию с формированием первичных кластерных частиц меньшего размера, что способствует формированию компактной структуры геля [11, 30]. При последующем высушивании образца на воздухе удельный вес геля существенно возрастает, а объем его пор значительно уменьшается [7, 31]. Как следствие – плотность углеродного таннин-формальдегидного геля из таннинов сосны больше – 0.80 г/см^3 , чем плотность аналогичного геля, ТК/Ф, из таннинов кедрa – 0.30 г/см^3 . Также плотность углеродного ТС/Ф геля выше, чем углеродных таннин-формальдегидных гелей, получаемых из таннинов лиственницы и пихты (0.45 и 0.67 г/см^3 соответственно).

Введение лигнина в исходный состав органического геля в количестве 50% масс к таннинам позволяет более чем вдвое увеличить удельную поверхность углеродного таннин-лигнин-формальдегидного геля (до $482 \text{ м}^2/\text{г}$). Объем микропор в общем объеме пор ТС(Л)/Ф сокращается до 36.2%. Текстуру пор геля образуют более широкие микропоры со средним размером около 1.97 нм , который вдвое превышает размер пор в ТС/Ф геле (0.92 нм). Добавка лигнина повышает удельную поверхность и суммарный объем пор и способствует развитию микро/мезопористой структуры полученного углеродного материала [28, 32].

Изотермы адсорбции-десорбции азота на таннин-формальдегидном и таннин-лигнин-формальдегидном углеродных образцах указывают на различие их пористой структуры (рис. 5а). Обратимая изотерма N_2 типа I на таннин-формальдегидном геле (рис. 5а-1) является типичной для микропористого материала, имеющего в основном узкие микропоры шириной около 1 нм [24]. Наличие протяженного ровного плато на изотерме ТС/Ф в отсутствие петли гистерезиса свидетельствует о преобладании микропор с узким диапазоном размеров.

Изотерма сорбции N_2 на таннин-лигнин-формальдегидном углеродном геле (рис. 5а-2), характерна для микро-/ мезопористых материалов (сочетание I и IV типа). При отношении $P/P_0 \geq 0.9$ объем поглощенного азота резко увеличивается в результате капиллярной конденсации в мезопорах. Подобная форма изотерм характерна для пористых материалов с преимущественным размером пор $2\text{--}3 \text{ нм}$ [24, 25]. Обратимая петля гистерезиса типа H3 с очень крутым углом десорбции отражает более сложную структуру пор с различным соотношением размеров полости и входами в поры.

Исследование зависимости объема микропор от их диаметра, проведенное с применением метода теории функционала плотности (DFT), позволяет выделить в образце ТС/Ф (рис. 5б-1) два типа микропор, классифицируемых в соответствии с системой IUPAC [24, 33]. Микропоры с размером до 1.4 нм , которые сложно обнаружить с помощью адсорбции азота, можно отнести к ультрамикропорам. Более крупные поры с диаметром $1.8\text{--}2.3 \text{ нм}$, имеющие максимум распределения около 2.0 нм , следует отнести к супермикропорам. Мезопоры в этом образце присутствуют лишь в крайне малых количествах. Достаточно узкое распределение пор по размерам позволяет отнести Т/Ф углеродный гель к пористым материалам с бимодальным типом микропор.

Введение лигнина в состав таннин-формальдегидного геля приводит к образованию в структуре ТС(Л)/Ф-геля пор размером $2.5\text{--}3.2 \text{ нм}$ (рис. 5б-2). Средний размер мезопор в таннин-лигнин/формальдегидном геле увеличивается до 6.7 нм по сравнению с размером для таннин-формальдегидного геля (3.9 нм) (табл. 4).

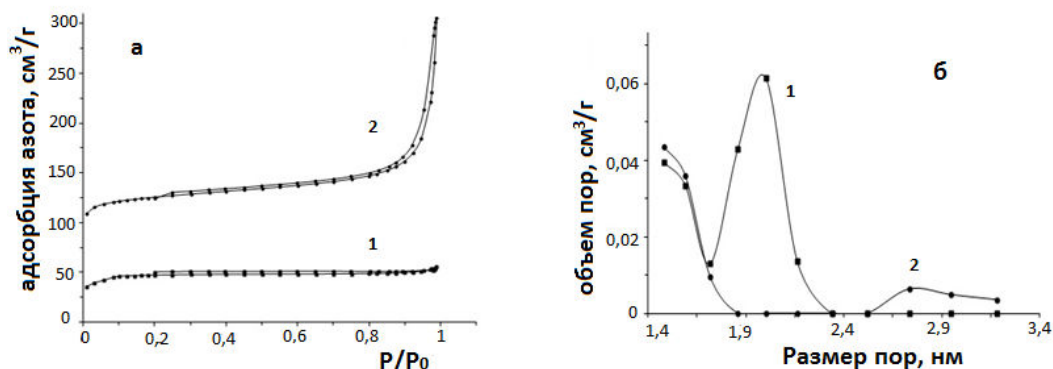


Рис. 5. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и график распределения пор по размерам (б) для образцов таннин-формальдегидного (1) и таннин-лигнин-формальдегидного (2) углеродных гелей

О том, что объемные макромолекулы лигнина способствуют образованию в геле более крупных пор при сшивке, ранее отмечалось в работах [16, 28, 32]. В частности, широкое распределение пор по размерам (от 2 до 90 нм) наблюдалось для геля, полученного введением лигнина в смесь резорцинола и формальдегида [34].

Таким образом, пористая структура углеродных таннин-формальдегидных гелей сформирована достаточно однородными микропорами. Для пористой структуры таннин-лигнин-формальдегидных гелей характерно более широкое распределение пор – от микропор до макропор.

Происходящие в присутствии лигнина изменения в структуре углеродных гелей изучены методом СЭМ (рис. 6). Разветвленная структура ТС/Ф ксерогеля (рис. 6а) сформирована поперечно связанными кластерами глобулярных частиц примерно одинакового размера (≈ 50 нм). Зернистая поверхность ксерогеля из плотно упакованных частиц отражает однородную компактную структуру геля, подобную наблюдаемой для таннин-формальдегидных аэрогелей из таннинов акации [7, 11] или пихты [27]. Пористая структура этого образца представляет собой связанную сеть из межчастичных микропор и незначительного числа открытых наружу пор микронного размера.

Структура ТС(Л)/Ф углеродного геля (рис. 6б) состоит из объемных полимерных цепочек, изогнутых в различных направлениях и образованных сросшимися частицами большего размера (до 1–2 мкм), имеющих нерегулярную форму. Наружные полости (пустоты) между агрегатами частиц больше (≥ 3 –5 мкм), чем в случае плотно упакованных частиц ТС/Ф ксерогеля.

Таким образом, присутствие этаноллигнина сосны способствует формированию более крупных первичных частиц в исходном органическом геле, что приводит к увеличению размера мезопор в углеродном геле, как это отмечалось в работах [28, 32, 34] при использовании других видов лигнинов.

Свойства таннин-фурфуроловых углеродных гелей на основе таннинов сосны нами подробно описаны в работе [21]. Исследовано влияние соотношения исходных полифенольных компонентов (таннинов и этаноллигнина) и фурфуролового спирта на физические и текстурные характеристики (плотность, пористость) и адсорбционные свойства полученных ТС/ФС гелей. В аналогичных условиях получения углеродного ТС/ФС геля достигнуты наилучшие показатели удельной поверхности ($585 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема пор ($0.73 \text{ см}^3/\text{г}$). Насыпная плотность таннин-фурфуролового геля при этом существенно снижается до значения $0.18 \text{ г}/\text{см}^3$ (табл. 1). Средний диаметр пор в образце Т/ФС увеличивается до 2.51 нм по сравнению с таннин-формальдегидным гелем 0.92 нм (табл. 4), что указывает на развитие мезопористой структуры углеродного Т/ФС геля.

Таннин-фурфуроловые углеродные гели на основе таннинов сосны также образуют подобную таннин-формальдегидным гелям трехмерную сеть из связанных наночастиц [21]. Матрица ТС/ФС геля пронизана множественными мелкими порами, имеются открытые лабиринтные поры размером от 0.5 до 1.5 мкм.

Анализируя факторы, которые обуславливают различия в строении и свойствах углеродных гелей, синтезированных из таннинов кедра и сосны с использованием формальдегида и фурфуролового спирта в качестве сшивающих агентов, можно предположить, что определяющее значение имеет природа исходных таннинов.

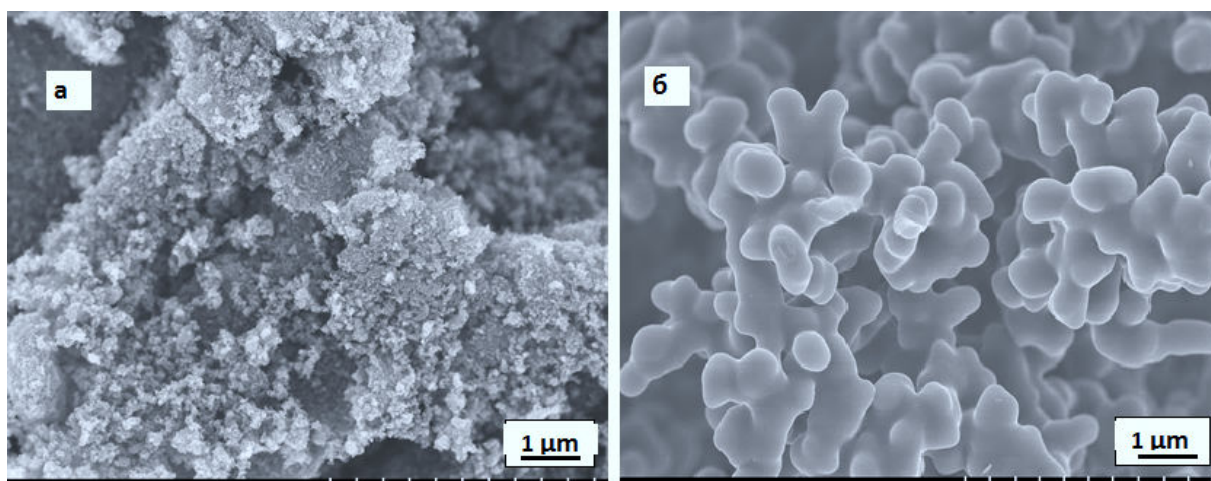


Рис. 6. СЭМ-изображения образцов таннин-формальдегидного (а) и таннин-лигнин-формальдегидного (б) углеродных ксерогелей (увеличение 10000 раз)

Заключение

Впервые проведено сопоставление структуры и свойств углеродных гелей, полученных карбонизацией органических ксерогелей, синтезированных конденсацией таннинов коры кедр и сосны с использованием сшивающих агентов – формальдегида, глутарового альдегида и фурфуролового спирта. Установлено влияние природы и состава исходных таннинов на формирование пористой структуры, плотность, морфологию и адсорбционные свойства углеродных гелей.

Углеродный гель, полученный на основе таннинов кедр с использованием формальдегида, обладает более развитой удельной поверхностью (СБЭТ 540 м²/г), чем аналогичный гель из таннинов сосны (184 м²/г). Углеродный таннин-фурфуроловый гель из таннинов сосны отличается более высокими значениями удельной поверхности 585 м²/г и объема пор 0.7 г/см³, по сравнению с таннин-фурфуроловым гелем из таннинов кедр (~1 м²/г). Полученные углеродные таннин-формальдегидные и таннин-фурфуроловые гели являются преимущественно микро-/ мезопористыми материалами.

Применение в качестве сшивающего агента для таннинов кедр глутарового альдегида сопровождается снижением удельной поверхности до 377 м²/г и повышением доли микропористого объема до 92.3%. Добавление лигнина к таннинам сосны способствует возрастанию удельной поверхности углеродного таннин-формальдегидного геля в 2.6 раза (от 184 до 482 м²/г).

Различие текстурных характеристик полученных углеродных гелей, вероятно, обусловлено особенностями химического состава и реакционной способностью исходных таннинов, выделенных из хвойной коры различных пород деревьев.

Использование доступного и возобновляемого источника полифенольных соединений – таннинов кедр и сосны расширяет возможности для приготовления углеродных гелей с регулируемой структурой пор, перспективных для применения в качестве адсорбентов, носителей катализаторов и в других областях.

Благодарности

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

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-13-20007 (<https://rscf.ru/project/25-13-20007/>), гранта Красноярского краевого фонда науки.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Choi J., Jung J.C., Jung W. Advances in Carbon Xerogels: Structural Optimization for Enhanced EDLC Performance // Gels. 2024. Vol. 10(6). 400. <https://doi.org/10.3390/gels10060400>.
2. Koopmann A.K., Schuster C., Torres-Rodríguez J., Kain S., Pertl-Obermeyer H., Petutschnigg A., Hüsing N. Tannin-Based Hybrid Materials and Their Applications: A Review // Molecules. 2020. Vol. 25(21). 4910. <https://doi.org/10.3390/molecules25214910>.
3. Zhao S., Malfait W.J., Guerrero-Albuquerque N., Koebel M.M., Nyström G. Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57. Pp. 7580–7608. <https://doi.org/10.1002/ange.2017090140>.
4. Sam D.K., Sam E.K., Durairaj A., Lv X., Zhou Z., Liu J. Synthesis of biomass-based carbon aerogels in energy and sustainability // Carbohydrate Research. 2020. Vol. 491. 107986. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.107986>.
5. Braghiroli F.L., Amaral-Labat G., Boss A.F.N., Lacoste C., Pizzi A. Tannin gels and their carbon derivatives: a review // Biomolecules. 2019. Vol. 9(10). Pp. 587–621. <https://doi.org/10.3390/biom9100587>.
6. Lacoste C., Basso M.C., Pizzi A., Celzard A., Ella Bang E., Gallon N., Charrier B. Pine (Pinus pinaster) and quebracho (Schinopsis lorentzii) tannin based foams as green acoustic absorbers // Ind. Crops Prod. 2015. Vol. 67. Pp. 70–73. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.018>.

7. Rey-Raap N., Szczurek A., Fierro V., Celzard A., Menéndez J.A., Arenillas A. Advances in tailoring the porosity of tannin-based carbon xerogels // *Ind. Crops Prod.* 2016. Vol. 82. Pp. 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.001>.
8. Pizzi A.A. Tannins: Prospectives and Actual Industrial Applications // *Biomolecules.* 2019. Vol. 9(8). 344. <https://doi.org/10.3390/biom9080344>.
9. Evans A.V.Y., Efhamisisi D., Pizzi A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review // *Ind. Crops Prod.* 2018. Vol. 126. Pp. 316–332. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.034>.
10. Arbenz A., Avérous L. Tannins: A resource to elaborate aromatic and biobased polymers // *Biodegradable and bio-based polymers for biomedical and environmental applications.* Wiley & Scrivener Publishing, 2016. Pp. 97–148.
11. 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. Pp. 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.biom-bioe.2013.06.001>.
12. Teng B., Zhang T., Gong Y., Chen W. Molecular weights and tanning properties of tannin fractions from the *Acacia mangium* bark // *Afr. J. Agric. Res.* 2013. Vol. 8(47). Pp. 5996–6001.
13. Jablonsky M., Nosalova J., Sladkova A., Haz A., Kreps F., Valka J., Miertus S., Frečer V., Ondrejovic M., Sima J., Surina I. Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals : A review // *Biotechnology Advances.* 2017. Vol. 35(6). Pp. 726–750. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.07.007>.
14. Yazaki Y. Utilization of flavonoid compounds from bark and wood: a review // *Nat. Prod. Commun.* 2015. Vol. 10(3). Pp. 513–520. <https://doi.org/10.1177/1934578X1501000333>.
15. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva G. An overview of the chemical composition of biomass // *Fuel.* 2010. Vol. 89(5). Pp. 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.
16. Mikova N.M., Zhyzhaev A.M., Ivanov I.P., Levanskiy V.A., Taran O.P., Kuznetsov B.N. Synthesis and properties of organic xerogels from pine bark and wood polyphenols // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2023. Vol. 16(3). Pp. 369–382.
17. Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Выделение и изучение проантоцианидинов коры кедр // *Химия растительного сырья.* 2022. №4. С. 99–105. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220411490>.
18. Ku C.S., Mun S.P. Characterization of proanthocyanidin in hot water extract isolated from *Pinus radiata* bark // *Wood Sci. Technol.* 2007. Vol. 41(3). Pp. 235–247. <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0103-8>.
19. Weinwurm F., Drljo A., Silva T.L.S., Friedl A. Principles of ethanol organosolv lignin pre-cipitation: process simulation and energy demand // *Chemical Engineering Transactions.* 2014. Vol. 39. Pp. 583–588. <https://doi.org/10.3303/CET1439098>.
20. Микова Н.М., Жижаев А.М., Иванов И.П., Фетисова О.Ю., Боровкова В.С., Кузнецов Б.Н. Влияние природы сшивающего агента на строение и свойства органических ксерогелей, полученных на основе танинов коры кедр // *Химия растительного сырья.* 2024. №3. С. 91–101. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20240315111>.
21. Mikova N.M., Ivanov I.P., Fetisova O.Yu., Kazachenko A.S., Kuznetsov B.N. Characterization of the pine biomass derived tannin–furfuryl carbon xerogels // *Bioresource Technology Reports.* 2023. Vol. 22. 101454. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101454>.
22. 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. Pp. 7–70. <https://doi.org/10.1007/s10886-010-9887-y>.
23. Williams V.M., Porter L.J., Hemingway R.W. Molecular weight profiles of proanthocyanidin polymers // *Phytochemistry.* 1983. Vol. 22. Pp. 569–572. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(83\)92983-9](https://doi.org/10.1016/0031-9422(83)92983-9).
24. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. Vol. 87(9-10). Pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-111>.
25. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G. Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. Academic Press, 2012. 626 p. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66232-8>.
26. Pizzi A., Tondi G., Pasch H., Celzard A. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Structure Determination of Complex Thermoset Networks: Polyflavonoid Tannin–Furanic Rigid Foams // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 110. Pp. 1451–1456. <https://doi.org/10.1002/app.28545>.
27. Микова, Н.М., Иванов И.П., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Синтез и изучение свойств органических и углеродных ксерогелей из танинов коры пихты // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия.* 2020. №13(2). С. 175–188. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0173>.
28. Микова Н.М., Скворцова Г.П., Иванов И.П., Левданский В.А., Кузнецов Б.Н. Влияние лигнина на свойства органических и углеродных гелей из полифенолов коры лиственницы // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия.* 2017. №10(3). С. 368–380. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0033>.
29. Lacoste C., Pizzi A., Basso M.C., Laborie M.-P., Celzard A. *Pinus pinaster* tannin/furanic foams: Part 1, Formulation // *Ind. Crops Prod.* 2014. Vol. 52. Pp. 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.044>.
30. Rey-Raap N., Menéndez J.A., Arenillas A. Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels // *Carbon.* 2014. Vol. 78. Pp. 490–499. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.10.044>.
31. Kraiwattanawong K., Sano N., Tamon H. Influence of Evaporation Drying on the Porous Properties of Carbon/Carbon Composite Xerogels // *Polymers.* 2021. Vol. 13(16). 2631. <https://doi.org/10.3390/polym13162631>.

32. 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 Conv. Bioref.* 2021. Vol. 11(1). Pp. 1565–1573. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00561-8>.
33. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure Appl. Chem.* 1985. Vol. 57. 603. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
34. Chen F., Xu M., Wang L., Li J. Preparation and characterization of organic aerogels by the lignin-resorcinol-formaldehyde copolymer // *BioResources.* 2011. Vol. 6(2). Pp. 1262–1272. <https://doi.org/10.15376/BIORES.1262-1272>.

Поступила в редакцию 28 января 2025 г.

После переработки 29 апреля 2025 г.

Принята к публикации 29 апреля 2025 г.

*Mikova N.M.**, *Ivanov I.P.*, *Zhyzhaev A.M.*, *Kuznetsov B.N.* SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBON GELS BASED ON PINE AND CEDAR POLYPHENOLS

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS", Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, nm@icct.ru

New methods for obtaining porous carbon gels by carbonization of corresponding organic xerogels synthesized by sol-gel condensation of polyphenols (tannins and ethanol lignin) of pine and cedar with various crosslinking agents (formaldehyde, glutaraldehyde and furfuryl alcohol) in a weight ratio of 1 : 1.5 are proposed. The influence of the nature and composition of the initial components on the formation of the porous structure, apparent density and adsorption properties of carbon gels is established. A comparison of the characteristics of the porous structure of tannin-formaldehyde and tannin-furfuryl carbon gels obtained under the same conditions from tannins isolated from different types of tree bark - pine and cedar is made. Among the tannin-formaldehyde gels, the carbon gel obtained using cedar tannins has the highest specific surface area (540 m²/g), while the surface area of the gel from pine tannins does not exceed 184 m²/g. The carbon tannin-furfuryl gel based on pine tannins has the highest specific surface area (585 m²/g) and pore volume (0.7 cm³/g). The use of glutaraldehyde for crosslinking cedar tannins leads to a decrease in the specific surface area of the carbon gel to 377 m²/g compared to the tannin-formaldehyde gel. The addition of lignin to pine tannins contributes to an increase in the specific surface area of the carbon tannin-formaldehyde gel by 2.6 times (from 184 m²/g to 482 m²/g). Using low-temperature nitrogen adsorption and scanning electron microscopy methods, it was found that when lignin macromolecules are introduced into the composition of tannin-formaldehyde gel, the size of the particles that form the carbon gel matrix increases, as does the size of the resulting pores.

Keywords: cedar and pine tannins, ethanol lignin, crosslinking agents, carbon gels, porosity, structure.

For citing: Mikova N.M., Ivanov I.P., Zhyzhaev A.M., Kuznetsov B.N. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 3, pp. 101–113. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250316854>.

References

1. Choi J., Jung J.C., Jung W. *Gels*, 2024, vol. 10(6), 400. <https://doi.org/10.3390/gels10060400>.
2. Koopmann A.K., Schuster C., Torres-Rodríguez J., Kain S., Pertl-Obermeyer H., Petutschnigg A., Hüsing N. *Molecules*, 2020, vol. 25(21), 4910. <https://doi.org/10.3390/molecules25214910>.
3. Zhao S., Malfait W.J., Guerrero-Alburquerque N., Koebel M.M., Nyström G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, vol. 57, pp. 7580–7608. <https://doi.org/10.1002/ange.2017090140>.
4. Sam D.K., Sam E.K., Durairaj A., Lv X., Zhou Z., Liu J. *Carbohydrate Research*, 2020, vol. 491, 107986. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.107986>.
5. Braghiroli F.L., Amaral-Labat G., Boss A.F.N., Lacoste C., Pizzi A. *Biomolecules*, 2019, vol. 9(10), pp. 587–621. <https://doi.org/10.3390/biom9100587>.
6. Lacoste C., Basso M.C., Pizzi A., Celzard A., Ella Bang E., Gallon N., Charrier B. *Ind. Crops Prod.*, 2015, vol. 67, pp. 70–73. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.018>.
7. Rey-Raap N., Szczurek A., Fierro V., Celzard A., Menéndez J.A., Arenillas A. *Ind. Crops Prod.*, 2016, vol. 82, pp. 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.001>.
8. Pizzi A.A. *Biomolecules*, 2019, vol. 9(8), 344. <https://doi.org/10.3390/biom9080344>.
9. Evans A.V.Y., Efhamsisi D., Pizzi A. *Ind. Crops Prod.*, 2018, vol. 126, pp. 316–332. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.034>.
10. Arbenz A., Avérous L. *Biodegradable and bio-based polymers for biomedical and environmental applications*. Wiley & Scrivener Publishing, 2016, pp. 97–148.

* Corresponding author.

11. Amaral-Labat G., Grishechko L.I., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. *Biomass and Bioenergy*, 2013, vol. 56, pp. 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.06.001>.
12. Teng B., Zhang T., Gong Y., Chen W. *Afr. J. Agric. Res.*, 2013, vol. 8(47), pp. 5996–6001.
13. Jablonsky M., Nosalova J., Sladkova A., Haz A., Kreps F., Valka J., Miertus S., Frečer V., Ondrejovic M., Sima J., Surina I. *Biotechnology Advances*, 2017, vol. 35(6), pp. 726–750. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.07.007>.
14. Yazaki Y. *Nat. Prod. Commun.*, 2015, vol. 10(3), pp. 513–520. <https://doi.org/10.1177/1934578X1501000333>.
15. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva G. *Fuel*, 2010, vol. 89(5), pp. 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.
16. Mikova N.M., Zhyzhaev A.M., Ivanov I.P., Levdanskiy V.A., Taran O.P., Kuznetsov B.N. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2023, vol. 16(3), pp. 369–382.
17. Levdanskiy V.A., Levdanskiy A.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2022, no. 4, pp. 99–105. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220411490>. (in Russ.).
18. Ku C.S., Mun S.P. *Wood Sci. Technol.*, 2007, vol. 41(3), pp. 235–247. <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0103-8>.
19. Weinwurm F., Drljo A., Silva T.L.S., Friedl A. *Chemical Engineering Transactions*, 2014, vol. 39, pp. 583–588. <https://doi.org/10.3303/CET1439098>.
20. Mikova N.M., Zhizhaev A.M., Ivanov I.P., Fetisova O.Yu., Borovkova V.S., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2024, no. 3, pp. 91–101. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20240315111>. (in Russ.).
21. Mikova N.M., Ivanov I.P., Fetisova O.Yu., Kazachenko A.S., Kuznetsov B.N. *Bioresource Technology Reports*, 2023, vol. 22, 101454. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101454>.
22. Scioneaux A.N., Schmidt M.A., Moore M.A., Lindroth R.L., Wooley S.C., Hagerman A.E. *J. Chem. Ecol.*, 2011, vol. 37, pp. 7–70. <https://doi.org/10.1007/s10886-010-9887-y>.
23. Williams V.M., Porter L.J., Hemingway R.W. *Phytochemistry*, 1983, vol. 22, pp. 569–572. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(83\)92983-9](https://doi.org/10.1016/0031-9422(83)92983-9).
24. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. *Pure Appl. Chem.*, 2015, vol. 87(9-10), pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-111>.
25. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, 2012, 626 p. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66232-8>.
26. Pizzi A., Tondi G., Pasch H., Celzard A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, vol. 110, pp. 1451–1456. <https://doi.org/10.1002/app.28545>.
27. Mikova N.M., Ivanov I.P., Levdanskiy V.A., Kuznetsov B.N. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2020, no. 13(2), pp. 175–188. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0173>. (in Russ.).
28. Mikova N.M., Skvortsova G.P., Ivanov I.P., Levdanskiy V.A., Kuznetsov B.N. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya*, 2017, no. 10(3), pp. 368–380. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0033>. (in Russ.).
29. Lacoste C., Pizzi A., Basso M.C., Laborie M.-P., Celzard A. *Ind. Crops Prod.*, 2014, vol. 52, pp. 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.10.044>.
30. Rey-Raap N., Menéndez J.A., Arenillas A. *Carbon*, 2014, vol. 78, pp. 490–499. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-015532>.
31. Kraiwattanawong K., Sano N., Tamon H. *Polymers*, 2021, vol. 13(16), 2631. <https://doi.org/10.3390/polym13162631>.
32. Mikova N.M., Levdanskiy V.A., Skvortsova G.P., Zhizhaev A.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Biomass Conv. Bioref.*, 2021, vol. 11(1), pp. 1565–1573. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00561-8>.
33. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J. *Pure Appl. Chem.*, 1985, vol. 57, 603. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
34. Chen F., Xu M., Wang L., Li J. *BioResources*, 2011, vol. 6(2), pp. 1262–1272. <https://doi.org/10.15376/BIO-RES.1262-1272>.

Received January 28, 2025

Revised April 29, 2025

Accepted April 29, 2025

Сведения об авторах

Микова Надежда Михайловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, nm@icct.ru

Иванов Иван Петрович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ivanov@icct.ru

Жизжаев Анатолий Михайлович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, zhyzhaev@icct.ru

Кузнецов Борис Николаевич – доктор химических наук, профессор, руководитель научного направления, bnk@icct.ru

Information about authors

Mikova Nadezhda Mikhailovna – candidate of chemical sciences, senior researcher, nm@icct.ru

Ivanov Ivan Petrovich – candidate of technical sciences, senior researcher, ivanov@icct.ru

Zhyzhaev Anatoly Mikhailovich – candidate of chemical sciences, leading researcher, zhyzhaev@icct.ru

Kuznetsov Boris Nikolaevich – doctor of chemical sciences, professor, head of scientific direction, bnk@icct.ru