

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 661.728+546.282+546.26

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАЧЕСТВЕ ТЕМПЛАТА**

© 2022 г. М. И. Воронова^а, *, О. В. Суров^а, Н. В. Рублева^а, А. Г. Захаров^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: miv@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 09.09.2021 г.

После доработки 06.10.2021 г.

Принята к публикации 11.10.2021 г.

Для получения пористых углеродных материалов (ксерогелей и аэрогелей) применен золь-гель метод с использованием нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) в качестве темплата. Метод включает золь-гель синтез неорганической матрицы кремнезема (с использованием тетраэтоксисилана в качестве прекурсора SiO₂) и карбонизацию НКЦ в инертной атмосфере с последующим удалением SiO₂ кипячением в растворе щелочи. Изучены факторы, определяющие формирование пористой структуры углерода, и проведены исследования полученных пористых углеродных материалов.

Ключевые слова: нанокристаллическая целлюлоза, темплатный золь-гель синтез, пористый углерод

DOI: 10.31857/S0044457X22030163

ВВЕДЕНИЕ

При всем многообразии методов получения пористых углеродных материалов (ПУМ), обусловленном широчайшей областью их применения, двойной темплатный золь-гель синтез имеет неоспоримые преимущества. Он очень прост и надежен и дает хорошо воспроизводимые результаты. Данный метод включает смешивание суспензии органического темплата с совместимым прекурсором неорганической матрицы для формирования наноструктурированного композиционного материала [1–3]. Карбонизация темплата с последующим удалением неорганической матрицы дает пористый углеродный материал, свойства которого во многом определяются условиями формирования матрицы и свойствами темплата. При двойном темплатном синтезе (жестком темплатинге, нанокастинге) структурные особенности темплата и матрицы определяют свойства получаемого пористого углеродного материала, что позволяет получать материалы с регулируемой пористостью и удельной поверхностью. При этом регулирование структуры углеродного материала осуществляется путем изменения размеров и концентрации темплата, концентрации прекурсора, а также природы растворителя, рН, ионной силы и температуры [4].

В работе в качестве темплата использовали частицы нанокристаллической целлюлозы (НКЦ),

а в качестве прекурсора для получения неорганической матрицы кремнезема – тетраэтоксисилан.

Нанокристаллическая целлюлоза может быть выделена кислотным гидролизом из целлюлозосодержащего сырья. Частицы НКЦ имеют анизотропную стержнеобразную форму (диаметр 5–200 нм, длина 100–300 нм в зависимости от источника целлюлозы и условий гидролиза) [5–9], большой поверхностный заряд, высокую механическую прочность [10]. Физико-химические свойства НКЦ и возможность ее химической модификации [11, 12] привлекают внимание исследователей в связи с разработкой новых функциональных материалов [13–18]. В силу сочетания свойств (анизотропная форма частиц, поверхностный заряд, большая площадь поверхности) НКЦ в последнее время широко применяется в темплатном синтезе пористых материалов [19–23].

В литературе описаны методы получения углеродных аэрогелей с использованием нанофибриллярной и бактериальной целлюлозы [24–28]. Такие материалы обладают набором уникальных физических свойств (низкая плотность, высокая электропроводность, большие пористость и удельная поверхность), что делает их очень перспективными с точки зрения разработки материалов, используемых в качестве носителей катализаторов, электродов суперконденсаторов, адсорбентов, газовых сенсоров и т.д. Однако получению углерод-

ных материалов с использованием НКЦ, на наш взгляд, уделяется недостаточно внимания [29, 30].

Цель настоящей работы – изучить влияние условий двойного темплатного золь-гель синтеза с использованием НКЦ в качестве темплата на свойства ПУМ (ксерогелей и аэрогелей).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для получения водных суспензий НКЦ использовали коммерческую микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) (Cellulose, powder ~20 micron, Sigma-Aldrich). В качестве прекурсора кремнезема применяли тетраэтоксисилан (ТЭОС) (tetraethyl orthosilicate, $C_8H_{20}O_4Si$, $\geq 99\%$, Merck). В работе использовали NaOH (х. ч., АО “Химреактив”), серную кислоту (х. ч., ГОСТ 4204-77, Химмед) и бидистиллированную воду.

Синтез объектов исследования

Получение НКЦ. Водные суспензии НКЦ были получены сернокислотным гидролизом МКЦ методом, описанным ранее [31]. Гидролиз МКЦ (концентрация суспензии 0.025 г/мл) проводили в растворе серной кислоты (62%) при 50°C в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. После гидролиза суспензию отмывали водой с использованием повторяющихся циклов центрифугирования (10 мин при 8000 об/мин), т.е. надосадочную жидкость отделяли от осадка и добавляли новую порцию воды. Этап центрифугирования прекращали после 5–6 промывок, пока промывная вода не сохраняла постоянное значение pH. Далее суспензию НКЦ обрабатывали ультразвуком (Sonorex DT100 Bandelin) в течение 15–30 мин. Выход НКЦ составлял 30–35%. При необходимости концентрацию водной суспензии НКЦ изменяли добавлением или испарением воды с помощью ротационного испарителя. Концентрацию водной суспензии НКЦ определяли гравиметрическим методом. После отмывки суспензия имела значение pH ~ 2.4 вследствие наличия поверхностных групп $-OSO_3H$.

Получение пористого углерода

Получение пористого углерода включает следующие стадии.

1. Получение композитов НКЦ/SiO₂. Композиты НКЦ/SiO₂ получали смешиванием водной суспензии НКЦ (pH 2.2–2.4) с ТЭОС при перемешивании на магнитной мешалке с последующим гидролизом при температуре 60°C в течение 3 ч. Сушкой геля НКЦ/SiO₂ на воздухе при комнатной температуре в течение 36–48 ч были получены композитные пленки (ксерогели) НКЦ/SiO₂, сублимационной сушкой геля НКЦ/SiO₂ – аэрогели НКЦ/SiO₂.

Сублимационную сушку проводили при давлении 6–10 Па и температуре коллектора –50°C в течение 36 ч.

2. Пиролиз и получение композитов C/SiO₂. Пиролиз композитов НКЦ/SiO₂ проводили в муфельной печи в атмосфере азота (скорость подачи азота 20 мл/мин) по следующей программе: нагрев до 100°C со скоростью 2 град/мин, выдержка в течение 2 ч при 100°C, нагрев до 900°C со скоростью 2 град/мин, выдержка 4 ч при 900°C. Затем образцы медленно охлаждали до комнатной температуры в атмосфере азота.

3. Получение пористого углерода. Углерод получали удалением SiO₂ путем кипячения композитов C/SiO₂ в 2 М NaOH при 90°C в течение 4 ч. После охлаждения образцы фильтровали и промывали большим количеством воды. Удаление кремнезема контролировали по данным элементного анализа. Элементный анализ показал содержание углерода ~95–97%, кислорода ~3–5% и следы натрия и кремния.

Методы физико-химического анализа

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), электронная спектроскопия для химического анализа. Морфология образцов изучена с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN (Чехия). Исследование проводили с использованием детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ в режиме высокого вакуума. Элементный состав определяли методом рентгеновского энергодисперсионного анализа с помощью спектрометра X-Max 6 (Oxford Instruments NanoAnalysis) с использованием детектора x-АСТ. Диапазон анализируемых элементов: ${}^4_{Be}$ – ${}_{94}Pu$. Данное оборудование обеспечивает высокую точность анализа (разрешающая способность соответствует стандарту ISO156 32:2012).

Пористая структура композитов изучена методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор удельной поверхности и пористости NOVAtouch NT LX, Quantachrome, США). Образцы выдерживали под вакуумом в течение 3 ч при температуре 50°C. Адсорбционные и десорбционные изотермы измеряли при –196°C в интервале относительных давлений p/p_0 от 0.01 до 0.95. Удельную поверхность рассчитывали по адсорбционной изотерме методом БЭТ. Распределение пор по размерам и объем пор определяли методом ВЖН.

Адсорбционные характеристики. Адсорбцию насыщенных паров воды и органических растворителей на образцах измеряли при температуре 25°C. Содержание адсорбата в образцах определяли гравиметрически.

Таблица 1. Изменение пористой структуры композитов в процессе получения аэрогеля углерода

Образец	$S_{уд}$ (БЭТ), м ² /г	$V_{п}$ (ВЈН), см ³ /г	$R_{п}$ (ВЈН), нм
1. НКЦ/SiO ₂ -А, 1 стадия	30	0.036	–
2. С/SiO ₂ -А, 2 стадия	118	0.094	2.4
3. С-А, 3 стадия	585	0.456	1.9
4. SiO ₂ -А	276	0.302	2.5
5. С(НКЦ)-А	355	0.015	<2.0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные, приведенные в табл. 1, демонстрируют эволюцию пористой структуры композитов в процессе получения аэрогеля углерода. На рис. 1 показаны низкотемпературные изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам для соответствующих образцов.

Для получения композита НКЦ/SiO₂-А (аэрогель) использовали водную суспензию НКЦ с концентрацией 18 г/л и pH 1.65. Содержание НКЦ в лиофилизированном композите составляет 45%, образец имеет маленькую удельную поверхность – 30 м²/г (табл. 1, образец 1). Пиролиз в атмосфере азота приводит к образованию углерода на поверхности пористого кремнезема, вследствие чего удельная поверхность увеличивается до 118 м²/г (образец 2). Удаление кремнезема приводит к формированию развитой пористой структуры углерода с большой удельной поверхностью – 585 м²/г (образец 3). Для сравнения в табл. 1 приведены также характеристики образцов кремнезема (образец 4 получен из композита НКЦ/SiO₂-А термическим удалением НКЦ в процессе прокаливания на воздухе) и углерода, полученного пиролизом аэрогеля чистой НКЦ (образец 5). Из табл. 1 видно, что

углерод, полученный двойным темплатингом, имеет значительно бóльшую удельную поверхность и объем пор, чем кремнезем в составе исходного композита или углерод, полученный пиролизом аэрогеля НКЦ.

По форме низкотемпературные изотермы адсорбции–десорбции азота на образце 3 можно отнести к IV типу по классификации Брунауэра [32], характерному для мезопористых материалов (рис. 1). Удельная поверхность аэрогеля углерода значительно выше, чем кремнезема, полученного из той же исходной смеси водной суспензии НКЦ с ТЭОС. Углеродный материал, полученный из чистой НКЦ (в отсутствие кремнезема), обладает микропористой структурой (I тип изотермы адсорбции). Поэтому можно предположить, что мезопористую структуру углеродный материал приобретает за счет темплата SiO₂.

В табл. 2 приведены характеристики пористой структуры углеродных материалов, полученных из композитов НКЦ/SiO₂ с различным содержанием НКЦ (от 30 до 60%).

Анализ пористой структуры методом низкотемпературной адсорбции азота показывает, что удельная поверхность (по БЭТ) и объем пор угле-

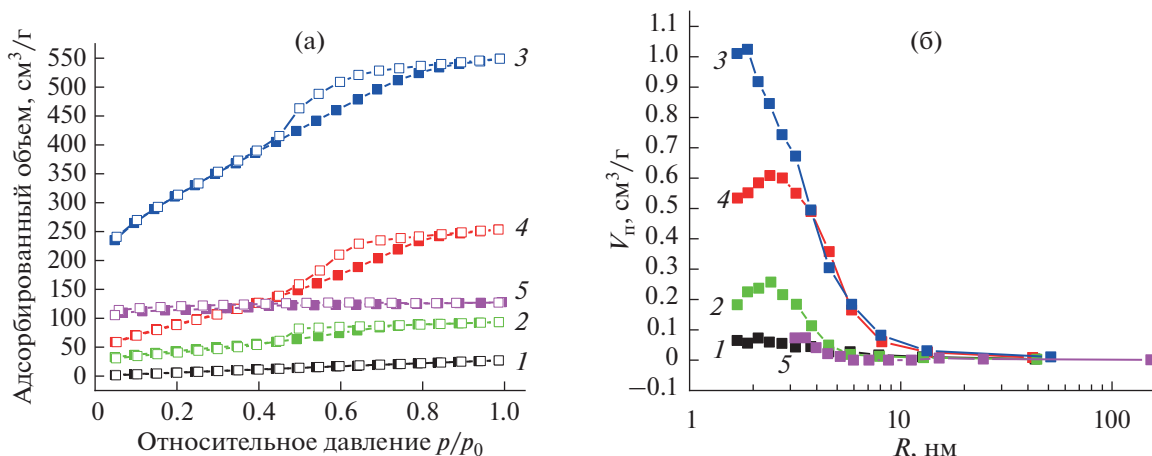


Рис. 1. Изотермы адсорбции (темные значки) и десорбции (светлые значки) азота (77 К) (а) и соответствующее распределение пор по размерам (б), рассчитанное по десорбционной ветви методом ВЈН, для исследованных образцов. Нумерация образцов соответствует приведенной в табл. 1.

Таблица 2. Характеристики пористой структуры углеродного материала

№ образца	Содержание НКЦ в композите НКЦ/SiO ₂ , %	S _{уд} (ВЕТ), м ² /г	V _п (ВЖН), см ³ /г	R _п (ВЖН), нм	S _{mic} , м ² /г
Ксерогели С					
1С	30	257	0.015	4.0	731
2С	35	358	0.345	1.9	1025
3С	45	480	0.405	2.0	1990
4С	60	732	0.730	1.8	1880
Аэрогели С					
1С-А	30	261	0.077	1.8	635
2С-А	38	426	0.358	2.1	1050
3С-А	45	585	0.456	1.9	2220
4С-А	60	1125	0.876	1.9	3229

Таблица 3. Адсорбция насыщенных паров воды и органических растворителей на пористых углеродных материалах

№ образца	Адсорбция паров, %				
	H ₂ O	гексан	гептан	декан	толуол
Ксерогель С					
1С	41.8	17.6	20.7	17.6	41.7
2С	45.3	24.56	28.35	29.3	53.6
3С	62.3	49.4	53.1	57.5	66.8
4С	70.0	67.8	69.5	73.7	87.5
Аэрогель С					
1С-А	29.5	20.0	21.8	22.6	23.9
2С-А	32.6	25.6	32.6	29.2	26.3
3С-А	72.2	47.8	53.3	46.7	50
4С-А	180.0	126.1	121.5	118.5	138.5

родных материалов растут с увеличением доли НКЦ в исходном композите НКЦ/SiO₂ (табл. 2, рис. 2). Удельная поверхность аэрогеля углерода (образец 4С-А) достигает значения 1125 м²/г при содержании НКЦ в исходном композите 60%. Кроме того, анализ экспериментальных изотерм с использованием *t*-метода Хэлси [32], который используется для определения объема микропор в присутствии мезопор, показывает резкое увеличение удельной поверхности углеродных материалов за счет значительного содержания микропор. Приблизительное отношение поверхностей микро- и мезопор в полученных углеродных материалах составляет 2.4–3.2.

Изучена сорбция насыщенных паров воды и органических растворителей (гексана, гептана, декана и толуола) при температуре 25°C на ксерогелях и аэрогелях полученных углеродных материалов (табл. 3).

Как видно на рис. 3, 4, величина сорбции паров органических растворителей и воды линейно растет с ростом удельной площади поверхности и объема пор углеродных материалов. Величина сорбции не зависит от природы растворителя (в пределах погрешности эксперимента).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен двойной темплатный золь-гель синтез пористых углеродных материалов (ксерогелей и аэрогелей) с использованием нанокристаллической целлюлозы и кремнезема в качестве органического и неорганического темплатов с последующей карбонизацией НКЦ в инертной атмосфере и удалением SiO₂ кипячением в растворе щелочи. Изучены условия формирования пористой структуры углерода, проведена характеристика полученных пористых углеродных материалов. Показано, что пористая структура материалов сформиро-

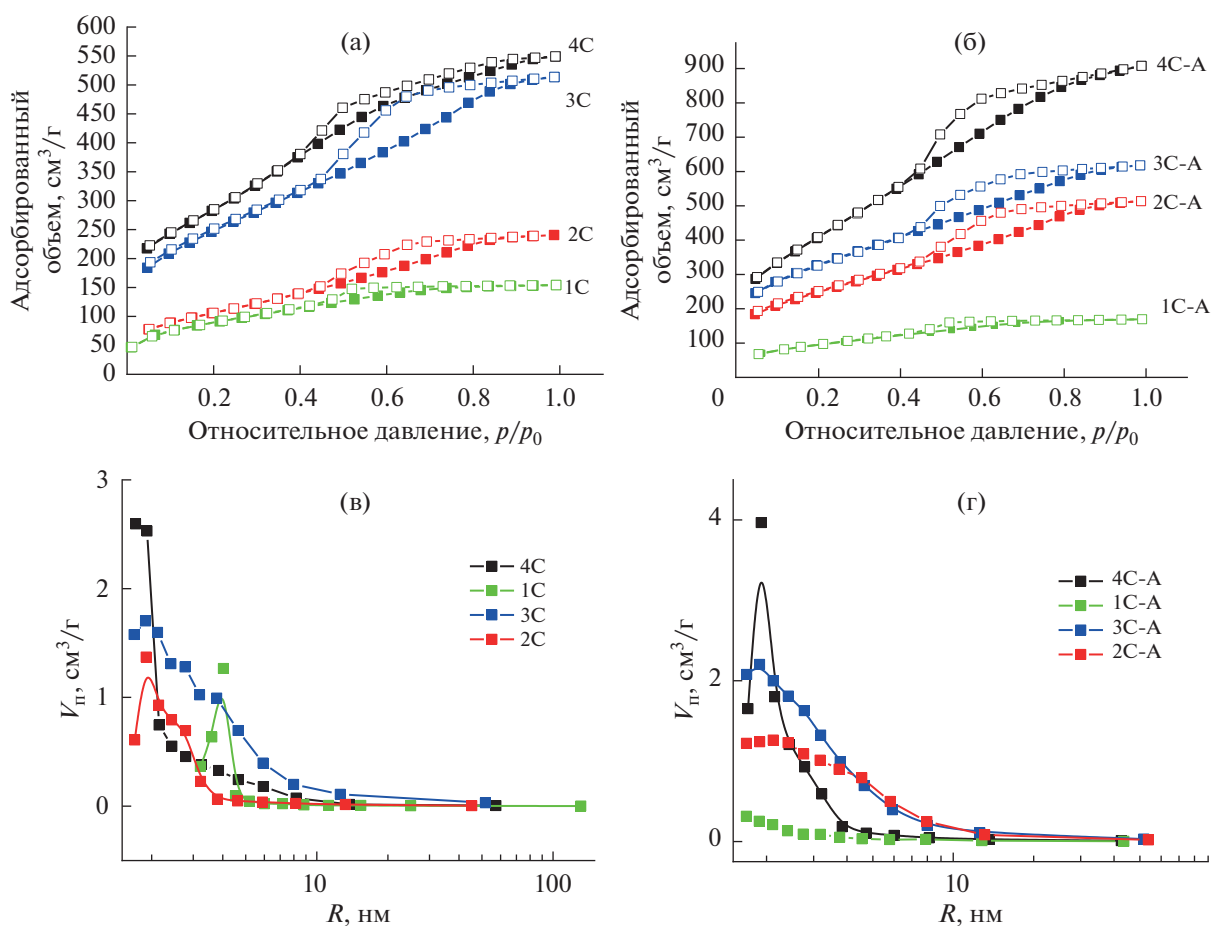


Рис. 2. Изотермы адсорбции (темные значки) и десорбции (светлые значки) азота (77 К) (а, б) и соответствующее распределение пор по размерам (в, г), рассчитанное по десорбционной ветви методом ВЖН, для исследованных образцов. Нумерация образцов соответствует приведенной в табл. 2.

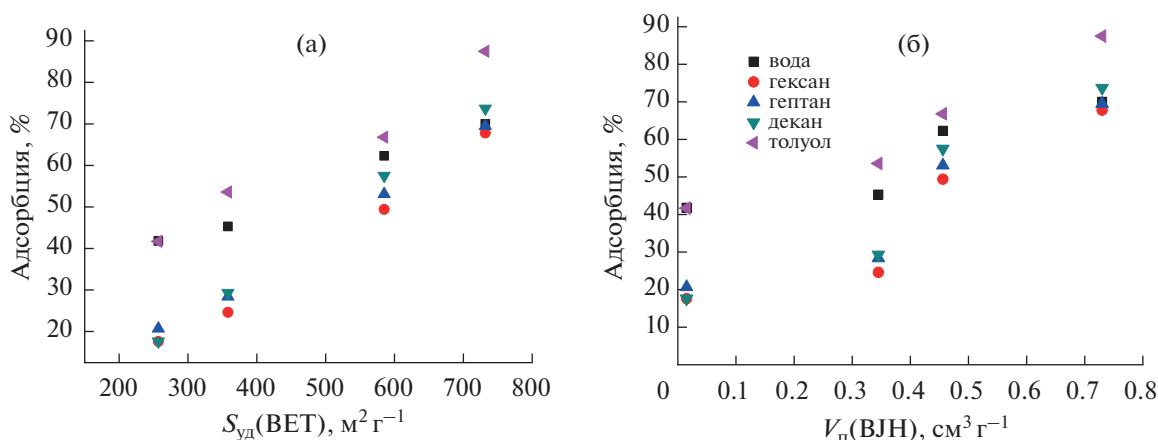


Рис. 3. Зависимость величины сорбции насыщенных паров растворителей (25°C) от удельной поверхности (по БЭТ) (а) и объема пор (б) образцов ксерогеля углерода.

вана мезопорами со значительным содержанием микропор. Сделан вывод, что микропористая структура углерода формируется за счет НКЦ, тогда

как мезопористая – за счет как SiO_2 , так и НКЦ. Изучена сорбция насыщенных паров воды и органических растворителей (гексана, гептана, де-

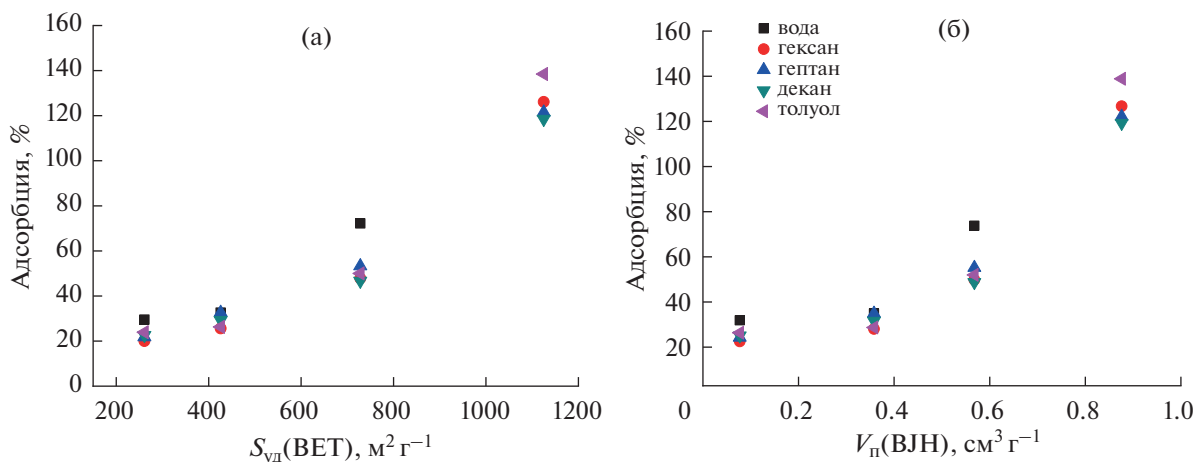


Рис. 4. Зависимость величины сорбции насыщенных паров растворителей (25°C) от удельной поверхности по БЭТ (а) и объема пор (б) образцов аэрогеля углерода.

кана и толуола) при температуре 25°C на углеродных ксерогелях и аэрогелях. Показано, что сорбция паров органических растворителей и воды линейно растет с ростом удельной площади поверхности и объема пор углеродных материалов и мало зависит от природы растворителя.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hench L.L., West J.K.* // *Chem. Rev.* 1990. V. 90. № 1. P. 33. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>
2. *Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 12. P. 1820. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120050>
3. *Frolova M.G., Lysenkov A.S., Titov D.D. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 8. P. 1191. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080052>
4. *Handy B., Walther K.L., Wokaun A. et al.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991. V. 63. P. 239. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64589-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64589-9)
5. *Jiang F., Hsieh Y.-L.* // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 95. P. 32. <https://doi.org/10.1039/c3ra41646a>
6. *Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J.* // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 3479. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>

7. *Lu P., Hsieh Y.-L.* // *Carbohydr. Polym.* 2010. V. 82. P. 329. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.073>
8. *Jonoobi M., Oladi R., Davoudpour Y. et al.* // *Cellulose.* 2015. V. 22. P. 935. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0551-0>
9. *Brinchi L., Cotana F., Fortunati E. et al.* // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 94. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033>
10. *Syturcova A., Davies G.R., Eichhorn S.J.* // *Biomacromolecules.* 2005. V. 6. P. 1055. <https://doi.org/10.1021/bm049291k>
11. *Habibi Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 1519. <https://doi.org/10.1039/C3CS60204D>
12. *Jasmani L., Eyley S., Wallbridge R. et al.* // *Nanoscale.* 2013. V. 5. P. 10207. <https://doi.org/10.1039/C3NR03456A>
13. *Holt B.L., Stoyanov S.D., Pelan E. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 10058. <https://doi.org/10.1039/C0JM01022G>
14. *Giese M., Blusch L.K., Khan M.K. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 2888. <https://doi.org/10.1002/anie.201407141>
15. *Joelovich M., Figovsky O.* // *Adv. Mater. Res.* 2008. V. 47–50. P. 1286. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.47-50.1286>
16. *Lin N., Dufresne A.* // *Eur. Polym. J.* 2014. V. 59. P. 302. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025>
17. *Georgea J., Siddaramaiah* // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 87. № 3. P. 2031. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.019>
18. *Denisov A.Y., Kloser E., Gray D.G. et al.* // *J. Biomol. NMR.* 2010. V. 47. № 3. P. 195. <https://doi.org/10.1007/s10858-010-9423-y>
19. *Kelly J.A., Giese M., Shopsowitz K.E. et al.* // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. P. 1088. <https://doi.org/10.1021/ar400243m>

20. *Shopsowitz K.E., Qi H., Hamad W.Y. et al.* // Nature. 2010. V. 468. P. 422.
<https://doi.org/10.1038/nature09540>
21. *Shopsowitz K.E., Kelly J.A., Hamad W.Y. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. P. 327.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201301737>
22. *Nguyen T.-D., Hamad W.Y., MacLachlan M.J.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 11296.
<https://doi.org/10.1039/c3cc47337f>
23. *Shopsowitz K.E., Stahl A., Hamad W.Y. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 6886.
<https://doi.org/10.1021/ja210355v>
24. *Meng Y., Young T.M., Liu P. et al.* // Cellulose. 2015. V. 22. P. 435.
<https://doi.org/10.1007/s10570-014-0519-5>
25. *Chen L., Huang Z., Liang H. et al.* // R. Soc. Chem. 2013. V. 6. P. 3331.
<https://doi.org/10.1039/c3ee42366b>
26. *Wu Z.Y., Li C., Liang H.W. et al.* // Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 2925.
<https://doi.org/10.1002/anie.201209676>
27. *Chen L.F., Huang Z.H., Liang H.W. et al.* // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6. P. 3331.
<https://doi.org/10.1039/c3ee42366b>
28. *Chen L.F., Liang H.W., Guan Q.F. et al.* // Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 4746.
<https://doi.org/10.1002/adma.201204949>
29. *Hong li Zhu H., Shen F., Luo W. et al.* // Nano Energy. 2017. V. 33. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.021>
30. *Wen Y., Jiang M., Kitchens C.L. et al.* // Cellulose. 2017. V. 24. P. 4599.
<https://doi.org/10.1007/s10570-017-1464-x>
31. *Bondeson D., Mathew A., Oksman K.* // Cellulose. 2006. V. 13. № 2. P. 171.
<https://doi.org/10.1007/s10570-006-9061-4>
32. *Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. под ред. Зорина З.М., Муллера В.М. М.: Мир, 1979.*