



УДК 676.084

DOI: 10.37482/0536-1036-2020-3-159-168

МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

*О.С. Бровка, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., доц.; ResearcherID: [AAF-5387-2019](https://orcid.org/0000-0002-1961-7831),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1961-7831>*

*И.А. Паламарчук, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.; ResearcherID: [AAF-5454-2019](https://orcid.org/0000-0002-2947-1370),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2947-1370>*

*Н.А. Горшкова, мл. науч. сотр.; ResearcherID: [AAF-5411-2019](https://orcid.org/0000-0002-2036-2418),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2036-2418>*

*А.Д. Ивахнов, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.; ResearcherID: [U-4822-2019](https://orcid.org/0000-0003-2822-9192),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2822-9192>*

Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лавёрова РАН, наб. Северной Двины, д. 23, г. Архангельск, Россия, 163000;
e-mail: nat.gorshkova@mail.ru

Предложен синтез новых наноструктурированных металлоуглеродных композитов на основе лигносульфонатов. Получение и изучение их свойств является актуальной задачей современного химического материаловедения ввиду применения материалов на их основе в качестве ионоселективных электродов и электрохимических катодов, электродов суперконденсаторов, магнитных сенсоров, устройств записи и хранения информации, гетерогенных катализаторов. Решающее значение при получении этих композитов приобретает метод синтеза, позволяющий формировать частицы определенной формы и размера, определяющих в дальнейшем свойства композиционного материала (сорбционные, электрохимические, каталитические, магнитные, оптические). Цель исследования – изучение влияния условий синтеза наноструктурированных металлоуглеродных композитов на основе углеродсодержащего органического сырья (лигносульфонатов, хитозана, полиэтиленполиамины) и встроеного металла на структуру и физико-химические характеристики новых материалов. Разработан способ, особенностью которого является коллоидно-химический синтез с последующей карбонизацией, позволяющий получить высокодисперсный композит с развитой микро-мезопористой структурой, удельной поверхностью до 400 м²/г и распределением частиц в узком диапазоне размеров (30...65 нм). Металл связывается с лигносульфонатом натрия (ЛС) на стадии формирования хелатного комплекса, который при взаимной коагуляции с хитозаном (ХТ) или полиэтиленполиамином (ПЭПА) образует нерастворимый в воде полимерный металл-органический комплекс. Степень извлечения ионов Со(II) из водных растворов при формировании металлокомплекса состава ЛС–Со–ХТ составляет 78,6 % при массовом соотношении ЛС и ХТ – 1 : 0,25, а для комплекса ЛС–Со–ПЭПА – 56,3 % при массовом соотношении ЛС и ПЭПА – 1 : 0,1. Проведение центрифугирования, промывки ацетоном и карбонизации позволяет зафиксировать металл в структуре металлоуглеродного композита. Проанализированы условия синтеза: количественное соотношение полимерных компонентов (для системы ЛС : ХТ – 1 : 0,25; для ЛС : ПЭПА – 1 : 0,1); продолжительность формирования хелатного комплекса – 1 ч и металл-органического композита – 1 ч; рН 4–6. Морфология наноструктурированного металлоуглеродного композита изучена методом электронной микроскопии, параметры пористой

структуры – методом низкотемпературной адсорбции азота. Углеродные наноматериалы, полученные при мягких условиях синтеза на основе дешевых природных полимеров, перспективны для применения в качестве эффективных сорбентов и катализаторов, в том числе и для защиты окружающей среды.

Для цитирования: Бровко О.С., Паламарчук И.А., Горшкова Н.А., Ивахнов А.Д. Металлоуглеродные композиты на основе лигносульфонатов // Изв. вузов. Лесн. журн. 2020. № 3. С. 159–168. DOI: 10.37482/0536-1036-2020-3-159-168

Финансирование: Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА РАН ФНИ 2018–2020 гг. «Физико-химические, генетические и морфологические основы адаптации растительных объектов в условиях изменяющегося климата высоких широт» (№ АААА-А18-118012390231-9) с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) и ЦКП НО «КТ РФ в области экологической безопасности Арктики» (ФГБУН ФИЦКИА РАН).

Ключевые слова: лигносульфонат, хитозан, нанокompозит, углеродный материал, металлокомплекс, полиэтиленполиамин.

Введение

Одно из актуальных направлений в развитии различных отраслей науки и техники – создание новых наноструктурированных металлоуглеродных композитов (НМУК) широкого спектра применения. Изучение особенностей формирования таких материалов, их структурных характеристик и функциональных свойств в зависимости от условий синтеза является важной задачей. Свойства НМУК зависят от дисперсности, структуры, морфологии и химического состава как углеродной матрицы, так и встроенного металла [4]. Интерес к подобным системам связан с проявлением изменяющихся свойства наночастиц металла размерных эффектов – электрохимических, каталитических, магнитных и др. [13, 18, 19, 23]. В современных нанотехнологиях используется достаточно много методов получения НМУК [22, 25], среди которых метод коллоидно-химического осаждения полиэлектролитов (ПЭ) с последующей карбонизацией прост, не требует дорогостоящего оборудования и высоких энергетических затрат, что открывает перспективу коммерческого использования получаемых материалов.

Привлекательность данного метода заключается в возможности получения частиц с контролируруемыми малыми размерами и, как следствие, с особыми свойствами (высокой удельной поверхностью, ажурной морфологией), что позволяет эффективно использовать их в катализе, адсорбционных процессах, электронике, фильтрационных материалах, суперконденсаторах, технологиях хранения и производства электроэнергии [14, 24, 26, 27].

Большинство углеродных материалов получают термической обработкой в инертной среде органического сырья, богатого углеродом. В качестве органических предшественников можно использовать биополимеры: альгинаты, целлюлозу, пектин, хитозан, белки, лигнин и др. [17]. Технические лигнины рассматриваются как ценные вторичные продукты химической переработки древесины на целлюлозно-бумажных (лигносульфонаты (ЛС), щелочной и сульфатный лигнины) и гидролизных (гидролизный лигнин) предприятиях. Особое место занимают ЛС, которые являются побочными продуктами сульфитной (бисульфитной) делигнификации древесины. Наличие сульфогрупп придает ЛС раство-

римность [21], способность к комплексообразованию как с другими ПЭ, так и с ионами металлов в растворах [1, 2, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 17]. В настоящей работе в качестве блокирующих использованы промышленно выпускаемые ПЭ природного (хитозан – ХТ) и синтетического (полиэтиленполиамин – ПЭПА) происхождения, макромолекулы которых содержат катионоактивные аминогруппы, способные к комплексообразованию с сульфогруппами ЛС.

Цель исследования – изучение влияния условий синтеза НМУК на основе углеродсодержащего органического сырья (ЛС, ХТ, ПЭПА) и встроенного металла (Me) на структуру и физико-химические характеристики нового материала.

Объекты и методы исследования

Лигносульфонат натрия получен в результате сульфитной делигнификации древесины ели на АО «Группа «Илим» (г. Коряжма). Очистка от низкомолекулярных примесей проводилась методом ультрафильтрации на лабораторной установке ФМ 02-1000 с перемешиванием. Условия процесса: температура – (20 ± 2) °С; давление в системе – 0,4 МПа; тип мембраны – полисульфоновая ПС-100 [3]. Среднемассовая молекулярная масса (M_w) ЛС, определенная методом гель-проникающей хроматографии на колонке с гелем Молселект М-75 (элюент: буферный 1М раствор с рН 6,2 состава NaCl + 0,0546М Na₂PO₄ + + 0,018М NaOH) [10], составляет 24 кДа.

Хитозан (поставщик – ООО «Биопрогресс», Московская обл.), выделен из панцирей крабов, протонирован в 2 %-й уксусной кислоте. Молекулярная масса (M_n) ХТ, определенная вискозиметрическим методом с расчетом по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, $[\eta] = 1,38 \cdot 10^{-4} M^{0,85}$ [20] – 150 кДа.

Полиэтиленполиамин – товарный продукт, полученный согласно ТУ 2413-357-00203447–99. Молекулярная масса ПЭПА определена расчетным методом с использованием гидродинамического инварианта Цветкова–Кленина, диффузии и вязкости. Характеристическая вязкость ПЭПА, измеренная при температуре 25 °С в 0,1 М NaCl, $[\eta] = 5,2 \pm 0,03$ см³/г, что соответствует $M_{Dn} = 5$ кДа.

Композиты состава ЛС–Me–ХТ (ПЭПА) получены последовательным введением водного раствора ЛС в 10 % -й водный раствор соли, содержащий ионы металла (Ni(II), Cu(II), Cu(II)), а затем уксуснокислого раствора ХТ. На первой стадии образуется водорастворимый металлоорганический хелатный комплекс ЛС–Me, на второй стадии (при введении ХТ (ПЭПА) в раствор комплекса ЛС–Me) – нерастворимый металлокомплекс (композит) следующего состава: ЛС–Me–ХТ (ПЭПА), который можно отделить центрифугированием. Блокирующий полиэлектролит (ХТ или ПЭПА) добавляется в реакционную систему при массовом соотношении ЛС : ХТ = 1 : 0,25...0,30 или ЛС : ПЭПА = 1 : 0,1...0,25. Смешивание проводили при комнатной температуре (~22 °С). Полученные водонерастворимые металл-органические комплексы центрифугировали, а в фильтрате титриметрически [7] определяли остаточное содержание металла (никеля, меди и кобальта). Далее водную фазу в структуре композита заменяли на органическую путем многократной промывки до отсутствия следов воды (проба Фишера). В качестве замещающего растворителя был выбран ацетон, который обладает низкой температурой кипения и высоким давлением насыщенных паров, что способствует быстрому освобождению композита от растворителя при комнатной температуре с сохранением текстуры.

Для проведения пиролиза навеска высушенного на воздухе образца (~1 г) вносится в кварцевый стаканчик, который помещается в кварцевую трубку, находящуюся в муфельной печи, оснащенной программатором температуры. После продувки системы инертным газом (азот) в течение 3 мин осуществляется запуск программы подъема температуры. При пиролизе подъем температуры производится со скоростью 1 °С/мин в течение 15 ч до температуры 600 °С, после достижения которой кварцевая трубка вместе со стаканчиком выдвигается из муфельной печи и остывает до комнатной температуры при продувке инертным газом.

Параметры пористой структуры НМУК ЛС–Ме–ХТ (ПЭПА) получены методом низкотемпературной адсорбции азота (77,4 К) на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020 MP (фирма «Micromeritics», США). Обработку изотерм проводили с использованием следующих расчетных методов: расчет удельной поверхности – по методу БЭТ; определение площади поверхности микропористого материала – по t-plot методу; оценка объема микропор в присутствии мезопор и распределения микро- и мезопор по размерам – по методу Horvath–Kawazoe.

Снимки образцов получали на сканирующем электронном микроскопе SEM Sigma VP ZEISS (ускоряющее напряжение 10 кВ, детектор InLens). Для повышения контрастности снимков на поверхность образцов с помощью устройства Q150TES (QUORUM) наносили платиново-палладиевое покрытие толщиной до 5 нм.

Результаты исследования и их обсуждение

Лигносульфат – анионоактивный многофункциональный дендрито-подобный полиэлектролит, содержит карбонильные, гидроксильные (фенольные и спиртовые), карбоксильные и сульфогруппы. Преимуществом разветвленных ПЭ является возможность создания высокой локальной плотности заряда и, соответственно, получения на их основе компактных устойчивых комплексов [17].

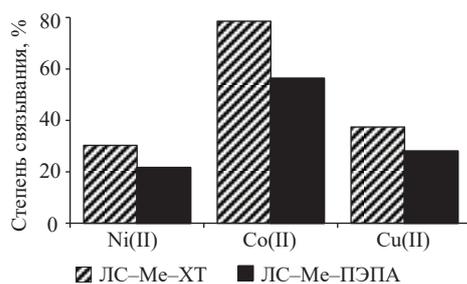


Рис. 1. Степень связывания металлов Ni(II), Co(II) и Cu(II) в полимерный металлокомплекс ЛС–Ме–ХТ (ПЭПА)

Fig. 1. The degree of binding of metals Ni(II), Co(II) and Cu(II) into a polymer-metal complex Lignosulfate–Metal–Chitosan (ЛС–Ме–ХТ); Lignosulfate–Metal–Polyethylene Polyamine (ЛС–Ме–ПЭПА)

Известно, что включение некоторых металлов, встроенных в структуру углеродного носителя, влияет на формирование развитой пористой поверхности углеродных материалов. Значительным преимуществом при создании металлоуглеродных композитов является коллоидно-химический подход, который позволяет еще на стадии получения композита внедрить в структуру требуемое количество металла и при последующей высокотемпературной обработке зафиксировать его в структуре углеродного скелета. Наибольшая степень связывания для ряда металлов (рис. 1) в составе металлокомплекса ЛС–Ме–ХТ (ПЭПА) получена для Co(II).

Известно, что на степень связывания биополимеров в комплекс оказывают влияние такие параметры, как соотношение полимерных компонентов (рис. 2), продолжительность формирования полимерного металлокомплекса (рис. 3, *a*) и pH (рис. 3, *б*).

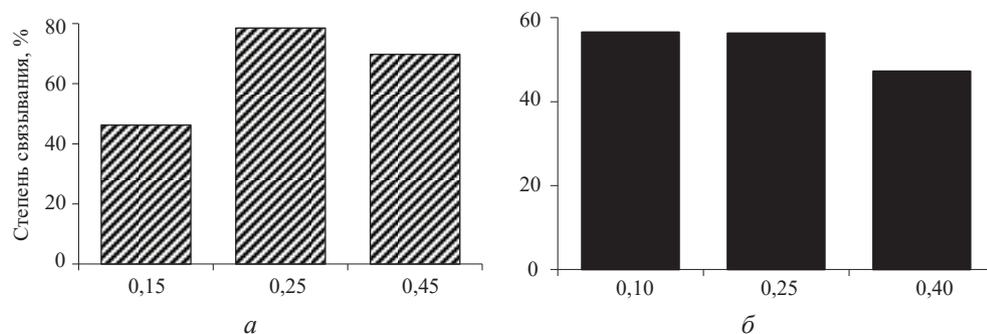


Рис. 2. Зависимость степени связывания Co(II) в полимерный металлокомплекс от соотношения ЛС : ХТ (*a*) и ЛС : ПЭПА (*б*)

Fig. 2. The dependence of the degree of binding of Co(II) into a polymer-metal complex on the ratio of LS : CT (*a*) and LS : PEPA (*b*)

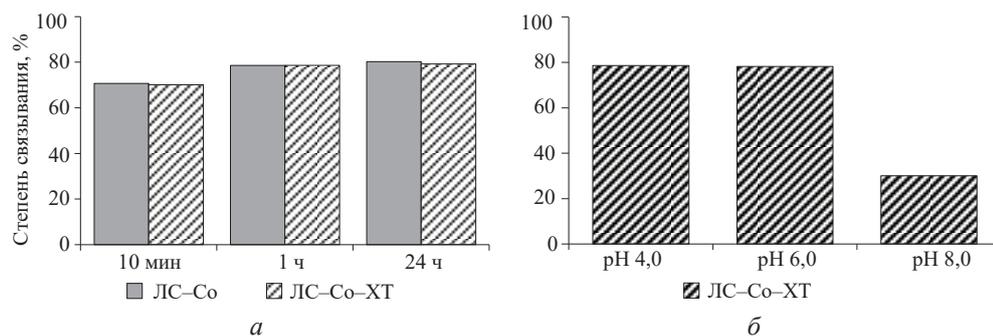


Рис. 3. Зависимость степени связывания Co(II) в полимерный металлокомплекс от продолжительности формирования комплекса (*a*) и pH водной дисперсии комплекса (*б*)

Fig. 3. The dependence of the degree of binding of metals into the complex on the complex formation time (*a*) and pH of the aqueous dispersion of the metal complex (*b*)

Следует отметить, что наибольший эффект связывания металла наблюдается при массовом соотношении ЛС и ХТ = 1 : 0,25. Для металлокомплекса состава ЛС-Со-ХТ степень связывания Co(II) составляет 78,6 %, что на 22,3 % выше, чем у металлокомплекса ЛС-Со-ПЭПА. По-видимому, в процессе взаимной коагуляции водорастворимого хелатного комплекса ЛС-Со и уксуснокислого раствора ХТ последний обладает свойствами флокулянта.

Как видно из рис. 3, *a*, степень связывания Co(II) в хелатный водорастворимый комплекс состава ЛС-Со и нерастворимый полимерный металлокомплекс ЛС-Со-ХТ не изменяется. В течение 1 ч формирование комплекса завершается, далее продолжительность формирования интерполимерного комплекса не оказывает влияния на степень связывания Co(II) в металлокомплекс состава ЛС-Со-ХТ. При увеличении pH водной дисперсии металлокомплекса этого состава степень связывания Co(II) в комплекс снижается, так как разрушаются как ион-ионные взаимодействия ЛС с ХТ, так и взаимодействия Co(II) с гидроксильными фенольными группами ЛС (рис. 3, *б*).

Далее с помощью контролируемого медленного пиролиза из металлокомплексов состава ЛС–Со–ХТ и ЛС–Со–ПЭПА были получены пористые углеродные материалы. Режим пиролиза выбран согласно [15, 16]. По данным электронно-микроскопических исследований углеродные материалы имеют сложную многоуровневую организацию: состоят из хаотически расположенных нанобъектов округлой формы для системы ЛС–Со–ХТ и бесформенных – для ЛС–Со–ПЭПА, собранных в конгломераты различного размера, между которыми просматриваются каверны (пустоты), образуя характерную для данных образцов ажурную морфологию поверхности (рис. 4).

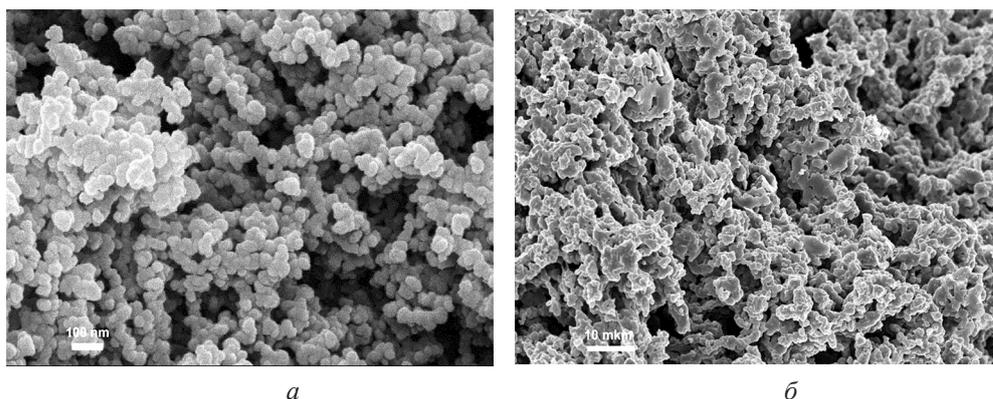


Рис. 4. Электронные микрофотографии карбонизированных металлокомплексов ЛС–Со–ХТ (а) и ЛС–Со–ПЭПА (б)

Fig. 4. Electronic micrographs of carbonized metal complexes LS-Co-CT (a), LS-Co-PEPA (b)

Адсорбционно-структурные исследования показали, что для обоих образцов карбонизированных металлокомплексов характерна развитая микропористая структура (см. таблицу).

Текстурные характеристики образцов металлокомплексов

НМУК	Удельная поверхность, м ² /г		Объем пор, см ³ /г			Средний диаметр пор, нм
	общая	мезопор	общий	микропор	мезопор	
ЛС–Со–ХТ	400	27,2	0,241	0,192	0,041	2,4
ЛС–Со–ПЭПА	321	28,4	0,172	0,151	0,009	2,1

Из полученных результатов видно, что удельная поверхность и суммарный объем пор карбонизованного ЛС–Со–ХТ выше, чем у ЛС–Со–ПЭПА: соответственно 400 м²/г и 0,241 см³/г.

Заключение

Таким образом, предложен синтез новых пористых металлсодержащих углеродных материалов на основе лигносульфонатов. Показана цепь последовательных химических превращений: формирование хелатного комплекса ЛС–Ме, взаимная коагуляция хелатного комплекса с хитозаном (полиэтиленполиамином) и последующий контролируемый пиролиз коагулята.

Данный подход позволяет синтезировать углеродные наноматериалы с развитой микро-мезопористой структурой. Благодаря своим уникальным морфологическим и текстурным характеристикам полученные кобальтсодержащие наноструктурированные металлоуглеродные композиты являются перспективными материалами для сорбционных и каталитических технологий, в том числе для защиты окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Вишнякова А.П. Влияние молекулярной массы лигносульфоната натрия на комплексообразование с полиэтиленполиамином // Химия растит. сырья. 2011. № 1. С. 65–70. [Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Vishnyakova A.P. The Effect of the Molecular Weight of Sodium Lignosulfonate on Complex Formation with Polyethylene Polyamine. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plant raw material], 2011, no. 1, pp. 65–70].

2. Бровко О.С., Паламарчук И.А., Сысоева Н.В., Вальчук Н.А., Бойцова Т.А., Боголицын К.Г., Дубовый В.К. Фильтрующие материалы на основе минеральных волокон с биополимерным слоем // Изв. вузов. Лесн. журн. 2017. № 1. С. 186–194. [Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Sysoeva N.V., Val'chuk N.A., Boytsova T.A., Bogolitsyn K.G., Dubovyy V.K. Filter Materials Based on Mineral Fibers with Biopolymer Layer. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2017, no. 1, pp. 186–194]. DOI: [10.17238/issn0536-1036.2017.1.186](https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2017.1.186), URL: <http://lesnozhurnal.ru/upload/iblock/e82/brovko.pdf>

3. Вишнякова А.П., Бровко О.С. Применение ультрафильтрации для очистки, концентрирования и фракционирования лигносульфонатов сульфитного щелока // Экология и промышленность России. 2009. № 8. С. 37–39. [Vishnyakova A.P., Brovko O.S. Application of Ultrafiltration for Clearing, Concentration and Fractionating of Lignosulphonates of Sulfite Lye. *Ekologia i promyshlennost Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2009, no. 8. pp. 37–39].

4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Наука-Физматлит, 2007. 416 с. [Gusev A.I. *Nanomaterials, Nanostructures, Nanotechnologies*. Moscow, Nauka-Fizmatlit Publ., 2007. 416 p.].

5. Паламарчук И.А., Бровко О.С., Бойцова Т.А., Вишнякова А.П., Макаревич Н.А. Влияние ионной силы раствора на комплексообразование сульфопроизводных биополимера лигнина и хитозана // Химия растит. сырья. 2011. № 2. С. 57–64. [Palamarchuk I.A., Brovko O.S., Boytsova T.A., Vishnyakova A.P., Makarevich N.A. The Ionic Strength Effect of a Solution on the Complex Formation of Sulfonated Biopolymers of Lignin and Chitosan. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plant raw material], 2011, no. 2, pp. 57–64].

6. Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бровко О.С., Бойцова Т.А., Афанасьев Н.И. Кооперативные взаимодействия в системе лигносульфонат–хитозан // Химия растит. сырья. 2008. № 4. С. 29–34. [Palamarchuk I.A., Makarevich N.A., Brovko O.S., Boytsova T.A., Afanasiev N.I. The Cooperative Interaction in the System of Lignosulfonate – Chitosan. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plant raw material], 2008, no. 4, pp. 29–34].

7. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе / под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 580 с. [Prshibil R. *Complexones in Chemical Analysis*. Ed. by Yu.Yu. Lur'ye. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoy literatury, 1960, 580 p.].

8. Серов В.А., Афанасьев Н.И., Бровко О.С., Засухина Л.В. Извлечение лигнинсодержащих соединений из водных растворов в виде разнолигандных комплексов с переходными металлами // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. Т. 5, № 5. С. 613–618. [Serov V.A., Afanas'yev N.I., Brovko O.S. Zasukhina L.V. Extraction of Lignin-Containing Compounds from Aqueous Solutions in the Form of Mixed Ligand Com-

plexes with Transition Metals. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 1997, vol. 5, no. 5, pp. 613–618].

9. Серов В.А., Бровко О.С., Паламарчук И.А. Комплексообразование в системе лигносульфонат натрия – полиэтиленполиамин // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14, № 5. С. 485–489. [Serov V.A., Brovko O.S., Palamarchuk I.A. Complex Formation in the System Sodium Lignosulphonate – Polyethylenepolyamin. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2006, vol. 14, no. 5, pp. 485–489].

10. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации. Л.: ЛТА, 1978. 76 с. [Sokolov O.M. *Determination of Molecular Weights of Lignins Using an Ultracentrifuge and by the Gel Filtration Method*. Leningrad, LTA Publ., 1978. 76 p.].

11. Тентерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г. Особенности комплексообразования нейтральных лигносульфонатов с катионами металлов переменной валентности // Башкир. хим. журн. 2017, Т. 24. № 2. С. 66–69. [Teptereva G.A., Shavshukova S.Yu., Konesev V.G. Features of the Complexation of Neutral Lignosulfonates with the Cations of Variable Valency Metals. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemistry journal], 2017, vol. 24, no. 2, pp. 66–69].

12. Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А., Кузяков Н.Ю. Получение и применение комплексов лигносульфоновых кислот с катионами железа // Изв. вузов. Лесн. журн. 2019. № 5. С. 167–187. [Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A., Kuzyakov N.Yu. Preparation and Application of Complexes of Lignosulfonic Acids with Iron Cations. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2019, no. 5, pp. 167–187]. DOI: [10.17238/issn0536-1036.2019.5.167](https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2019.5.167), URL: http://lesnoizhurnal.ru/upload/iblock/73e/167_187.pdf

13. Babkin I., Brovko O., Iakovlev M., Khabarov Yu. Ferrofluid Synthesis Using Nitrosated Lignosulfonates. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, no. 23, pp. 7746–7751. DOI: [10.1021/ie400531f](https://doi.org/10.1021/ie400531f)

14. Bhushan B., Luo D., Schricker S.R., Sigmund W., Zauscher S. *Handbook of Nanomaterials Properties*. Berlin, Springer, 2014. 1463 p. DOI: [10.1007/978-3-642-31107-9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-31107-9)

15. Brovko O., Palamarchuk I., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Malkov A., Volkov A., Arkhilin M., Gorshkova N. Structure and Electrophysical Properties of Carbogels Based on the Interpolyelectrolyte Complex Lignosulfonate – Chitosan with Various Composition. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, vol. 282, pp. 211–218. DOI: [10.1016/j.micromeso.2019.03.030](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.030)

16. Brovko O., Palamarchuk I., Bogolitsyn K., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Khviuzova K., Valchuk N. Carbon Nanomaterials Based on Interpolyelectrolyte Complex Lignosulfonate Chitosan. *Holzforschung*, 2019, vol. 73, iss. 2, pp. 181–187. DOI: [10.1515/hf-2017-0221](https://doi.org/10.1515/hf-2017-0221)

17. Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Boitsova T.A., Bogolitsyn K.G., Valchuk N.A., Chukhchin D.G. Influence of the Conformation of Biopolyelectrolytes on the Morphological Structure of Their Interpolymer Complexes. *Macromolecular Research*, 2015, vol. 23, no. 11, pp. 1059–1067. DOI: [10.1007/s13233-015-3140-z](https://doi.org/10.1007/s13233-015-3140-z)

18. Dzidziguri E.L., Sidorova E.N., Bagdasarova K.A., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P. Formation of Co Nanoparticles in Metal-Carbon Composites. *Crystallography Reports*, 2008, vol. 53, pp. 316–319. DOI: [10.1134/S1063774508020223](https://doi.org/10.1134/S1063774508020223)

19. Dzidziguri L., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Muratov D.G., Sidorova E.N. Preparation and Structure of Metal-Carbon Nanocomposites Cu-C. *Nanotechnologies in Russia*, 2010, vol. 5, pp. 665–668. DOI: [10.1134/S1995078010090119](https://doi.org/10.1134/S1995078010090119)

20. Gamzazade A.I., Šlimak V.M., Skljar A.M., Štykova E.V., Pavlova S.S.A., Rogožin S.V. Investigation of the Hydrodynamic Properties of Chitosan Solutions. *Acta Polymerica*, 1985, vol. 36, iss. 8, pp. 420–424. DOI: [10.1002/actp.1985.010360805](https://doi.org/10.1002/actp.1985.010360805)

21. Gardon J.L., Mason S.G. Physicochemical Studies of Lignosulphonates. II. Behaviour as Polyelectrolytes. *Canadian Journal of Chemistry*, 1955, vol. 33, no. 10, pp. 1491–1501. DOI: [10.1139/v55-182](https://doi.org/10.1139/v55-182)
22. Lu A.-H., Hao G.-P., Sun Q., Zhang X.-Q., Li W.-C. Chemical Synthesis of Carbon Materials with Intriguing Nanostructure and Morphology. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012, vol. 213, iss. 10-11, pp. 1107–1131. DOI: [10.1002/macp.201100606](https://doi.org/10.1002/macp.201100606)
23. Lu Y., Zhu Z., Liu Z. Carbon-Encapsulated Fe Nanoparticles from Detonation-Induced Pyrolysis of Ferrocene. *Carbon*, 2005, vol. 43, iss. 2, pp. 369–374. DOI: [10.1016/j.carbon.2004.09.020](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.09.020)
24. Rodríguez-Reinoso F. The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis. *Carbon*, 1998, vol. 36, iss. 3, pp. 159–175. DOI: [10.1016/S0008-6223\(97\)00173-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00173-5)
25. Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., Adejev V.M., Kotko A.V., Bogolepov V.A., Savenko A.F., Zolotarev A.D. Production of Carbon Nanostructures by Arc Synthesis in the Liquid Phase. *Carbon*, 2007, vol. 45, iss. 6, pp. 1322–1329. DOI: [10.1016/j.carbon.2007.01.017](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.01.017)
26. Velo-Gala I., López-Peñalver J.J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. Role of Activated Carbon Surface Chemistry in Its Photocatalytic Activity and the Generation of Oxidant Radicals under UV or Solar Radiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, vol. 207, pp. 412–423. DOI: [10.1016/j.apcatb.2017.02.028](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.028)
27. Yengejeh S.I., Kazemi S.A., Öchsner A. Carbon Nanotubes as Reinforcement in Composites: A Review of the Analytical, Numerical and Experimental Approaches. *Computational Materials Science*, 2017, vol. 136, pp. 85–101. DOI: [10.1016/j.commatsci.2017.04.023](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.04.023)

METAL-CARBON COMPOSITES BASED ON LIGNOSULFONATES

O.S. Brovko, Candidate of Chemistry, Leading Research Scientist, Assoc. Prof.;

ResearcherID: [AAF-5387-2019](https://orcid.org/0000-0002-1961-7831), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1961-7831>

I.A. Palamarchuk, Candidate of Chemistry, Senior Research Scientist;

ResearcherID: [AAF-5454-2019](https://orcid.org/0000-0002-2947-1370), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2947-1370>

N.A. Gorshkova, Junior Research Scientist; ResearcherID: [AAF-5411-2019](https://orcid.org/0000-0002-2036-2418),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2036-2418>

A.D. Ivakhnov, Candidate of Chemistry, Senior Research Scientist;

ResearcherID: [U-4822-2019](https://orcid.org/0000-0003-2822-9192), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2822-9192>

N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 23, Arkhangelsk, 163000, Russian Federation; e-mail: nat.gorshkova@mail.ru

The synthesis of the new nanostructured metal-carbon composites (NMCC) based on lignosulfonates was proposed. Obtaining and studying the properties of NMCC is a crucial task of modern materials chemistry due to the use of the materials based on them in various fields of science and technology as ion-selective electrodes and electrochemical cathodes, supercapacitors, magnetic sensors, information recording and storage devices, heterogeneous catalysts. The synthesis method, which allows the formation of particles of a certain shape and size, which subsequently determine the properties of the composite material (sorption, electrochemical, catalytic, magnetic and optical), acquires decisive importance in the production of the new materials. The research purpose is to study the influence of the synthesis conditions of NMCC based on carbon-containing organic raw materials (lignosulfonates, chitosan and polyethylene polyamine) and embedded metal on the structure and physico-chemical properties of the new materials. The feature of the developed approach is the colloid-chemical synthesis with subsequent carbonization, which allows to obtain a highly dispersed NMCC

with the developed micro- and mesoporous structure, specific surface area up to 400 m²/g and a narrow particle size (30–65 nm) distribution. Metal binds to sodium lignosulfonate (LS) at the stage of chelate complex formation, which upon mutual coagulation with chitosan (CT) or polyethylene polyamine (PEPA) forms a water-insoluble compound (polymer metal-organic complex). The degree of extraction of Co(II) ions from aqueous solutions during the formation of the LS–Co–CT metal complex is 78.6 % (LS : CT mass ratio is 1 : 0.25) and the LS–Co–PEPA complex is 56.3 % (LS : PEPA mass ratio is 1 : 0.1). Centrifugation and washing with acetone followed by carbonization allow the metal to be fixed in the structure of the NMCC. The synthesis conditions, including the quantitative ratio of polymer components (LS : CT – 1 : 0.25 and LS : PEPA – 1 : 0.1), the duration of the formation of the chelate complex (1 h) and the metal-organic composite (1 h) and pH (4–6), were analyzed. The morphology of the NMCC was studied by electron microscopy, and the parameters of the porous structure were found by the method of low-temperature nitrogen adsorption. Carbon nanomaterials based on cheap starting polymers and obtained in the mild synthesis conditions are promising for practical use as effective sorbents and catalysts, as well as for environmental protection.

For citation: Brovko O.S., Palamarchuk I.A., Gorshkova N.A., Ivakhnov A.D. Metal-Carbon Composites Based on Lignosulfonates. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2020, no. 3, pp. 159–168. DOI: 10.37482/0536-1036-2020-3-159-168

Funding: The studies were carried in the course of the state assignment of the N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research within the framework of the Fundamental Research Program 2018–2020 “Physical and Chemical, Genetic and Morphological Fundamental Principles of Adaptation of Plant Objects in a Changing Climate of High Latitudes” (No. AAAA-A18-118012390231-9) using the equipment of the Core facility center “Arktika” (NArFU) and the Core facility center “Critical Technologies of the Russian Federation in the field of Environmental Safety of the Arctic” (FSIARctic RAS).

Keywords: lignosulfonate, chitosan, nanocomposite, carbon material, metal complex, polyethylene polyamine.

Поступила 27.12.19 / Received on December 27, 2019
