



ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ И ПРОИЗВОДСТВО
ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Научная статья

УДК 544.774.2

DOI: 10.37482/0536-1036-2024-6-184-194

Аэрогели на основе диоксида кремния и лигносульфоната

*О.С. Бровко¹, 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>*

*М.Е. Нечаева^{1,2}, мл. науч. сотр., аспирант; ResearcherID: [AAL-7068-2020](https://orcid.org/0000-0002-6099-1358),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6099-1358>*

*А.Д. Ивахнов^{1,2}, 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>*

*И.А. Паламарчук¹, 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. Горшкова¹, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.; ResearcherID: [G-2949-2018](https://orcid.org/0000-0002-2036-2418),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2036-2418>*

*Н.И. Богданович², д-р техн. наук, проф.; ResearcherID: [A-4662-2013](https://orcid.org/0000-0002-5374-2943),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5374-2943>*

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. академика Н.П. Лавёрова УрО РАН, просп. Никольский, д. 20, г. Архангельск, Россия, 163020; brovko-olga@rambler.ru, m.e.nechaeva@yandex.ru[✉], ivahnov-tema@yandex.ru, irpalamarchuk@mail.ru, nat.gorshkova@mail.ru

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; ivahnov-tema@yandex.ru, n.bogdanovich@narfu.ru

Поступила в редакцию 26.03.24 / Одобрена после рецензирования 14.06.24 / Принята к печати 17.06.24

Аннотация. В настоящее время наблюдается значительный интерес к синтезу аэрогелей на основе природных полимеров. Применение биополимеров обусловлено их физико-химическими свойствами, доступностью, нетоксичностью, возобновляемостью сырья, необходимого для их производства. Такими характеристиками и обладают лигносульфонаты – сульфопроизводные природного биополимера лигнина, образующиеся в результате сульфитной (бисульфитной) делигнификации древесины. Особое внимание, сочетая свойства как органических, так и неорганических компонентов, привлекают композиционные аэрогельные материалы. Внедрение биополимеров в матрицу нанокompозитных аэрогелей может улучшить их потребительские свойства. Целью данной работы является синтез аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната натрия, изучение гелеобразования в системе «лигносульфонат натрия – диоксид кремния» и оценка влияния условий синтеза на формирование структуры аэрогельных материалов на их основе. Золь-гель синтезом получены гидрогели на основе компонентов различной химической природы лигносульфоната натрия и диоксида кремния. По-

казано, что прочные упругие гели формируются при концентрации диоксида кремния свыше 175 г/л. Установлено, что модификация лигносульфонатов натрия диоксидом кремния приводит к агрегации частиц и увеличению их размера. Аэрогельные материалы на основе лигносульфоната натрия и диоксида кремния, полученные при различных мольных соотношениях компонентов (массовой доли лигносульфоната в системе), обладают развитой внутренней поверхностью, площадь удельной поверхности составляет 250...452 м²/г, общий объем пор варьирует от 0,84 до 2,00 см³/г. Показано, что при повышении массовой доли лигносульфоната в системе текстурные характеристики композиционных аэрогельных материалов изменяются: наблюдается рост их удельной поверхности и объема пор. При содержании в системе 6...25 % лигносульфоната натрия удельная поверхность композиционных аэрогелей равняется 250...325 м²/г, при увеличении доли лигносульфоната натрия в системе до 33...50 % – достигает 357...452 м²/г. Синтезированные материалы можно использовать в качестве сорбентов, сенсорных устройств, носителей катализаторов.

Ключевые слова: биополимер, лигносульфонат натрия, диоксид кремния, аэрогель, текстурные характеристики

Благодарности: Исследование проведено в ходе выполнения госзадания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН № 122011700252-1 «Физико-химические основы селективных методов выделения, характеристики и применение биологически активных комплексов растительных объектов высоких широт для решения задач экологического контроля и здоровьесбережения» с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) и ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА УрО РАН).

Для цитирования: Бровко О.С., Нечаева М.Е., Ивахнов А.Д., Паламарчук И.А., Горшкова Н.А., Богданович Н.И. Аэрогели на основе диоксида кремния и лигносульфоната // Изв. вузов. Лесн. журн. 2024. № 6. С. 184–194. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2024-6-184-194>

Original article

Aerogels Based on Silicon Dioxide and Lignosulfonate

Olga S. Brovko¹, 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>

Marina E. Nechaeva^{1,✉}, Junior Research Scientist, Postgraduate Student;

ResearcherID: [AAL-7068-2020](https://orcid.org/0000-0002-6099-1358), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6099-1358>

Artem D. Ivakhnov^{1,2}, 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>

Irina A. Palamarchuk¹, 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>

Natalia A. Gorshkova¹, Candidate of Chemistry, Senior Research Scientist;

ResearcherID: [G-2949-2018](https://orcid.org/0000-0002-2036-2418), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2036-2418>

Nikolay I. Bogdanovich², Doctor of Engineering, Prof.; ResearcherID: [A-4662-2013](https://orcid.org/0000-0002-5374-2943),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5374-2943>

¹N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Nikolskiy prosp., 20, Arkhangelsk, 163020, Russian Federation; brovko-olga@rambler.ru, m.e.nechaeva@yandex.ru[✉], ivakhnov-tema@yandex.ru, irpalamarchuk@mail.ru, nat.gorshkova@mail.ru

²Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; ivakhnov-tema@yandex.ru, n.bogdanovich@narfu.ru

Received on March 26, 2024 / Approved after reviewing on June 14, 2024 / Accepted on June 17, 2024

Abstract. Currently, there is considerable interest in the synthesis of aerogels based on natural polymers. The use of biopolymers is due to their physical and chemical properties, availability, non-toxicity, and the renewable nature of the raw materials needed for their production. These characteristics are possessed by lignosulfonates – sulfonates of the natural biopolymer lignin, formed as a result of sulfite (bisulfite) delignification of wood. Composite aerogel materials attract special attention by combining the properties of both organic and inorganic components. The incorporation of biopolymers into the matrix of nanocomposite aerogels can improve their consumer properties. The aim of this work has been the synthesis of aerogels based on silicon dioxide and sodium lignosulfonate, the study of gelation in the “sodium lignosulfonate – silicon dioxide” system and the assessment of the influence of synthesis conditions on the formation of the structure of aerogel materials based on them. Hydrogels based on components of various chemical natures of sodium lignosulfonate and silicon dioxide, have been obtained by sol-gel synthesis. It has been shown that strong elastic gels are formed at silicon dioxide concentrations above 175 g/l. It has been established that modification of sodium lignosulfonates with silicon dioxide leads to particle aggregation and an increase in their size. Aerogel materials based on sodium lignosulfonate and silicon dioxide, obtained at different molar ratios of components (the mass fraction of lignosulfonate in the system), have a developed inner surface, the specific surface area is 250...452 m²/g, the total pore volume varies from 0.84 to 2.00 cm³/g. It has been shown that with an increase in the mass fraction of lignosulfonate in the system, the textural characteristics of synthesized composite aerogel materials change: an increase in the specific surface area and pore volume of the obtained materials is observed. With a sodium lignosulfonate content of 6...25 % in the system, the specific surface area of composite aerogels is 250...325 m²/g; with an increase in the proportion of sodium lignosulfonate in the system to 33...50 %, it reaches 357...452 m²/g. The synthesized materials can be used as sorbents, sensor devices, and catalyst carriers.

Keywords: biopolymer, sodium lignosulfonate, silicon dioxide, aerogel, textural characteristics

Acknowledgements: This research was carried out in the course of fulfilling the state assignment of the Federal State Budgetary Institution of Science “N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences” no. 122011700252-1 “Physicochemical Foundations of Selective Methods of Isolation, Characteristics and Application of Biologically Active Complexes of Plant Objects of High Latitudes for Solving Problems of Environmental Monitoring and Health Preservation” using the equipment of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment “Arktika” (NArFU) and Center for Collective Use of Scientific Equipment “Critical Technologies of the Russian Federation in the Field of Environmental Safety of the Arctic” (N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences).

For citation: Brovko O.S., Nechaeva M.E., Ivakhnov A.D., Palamarchuk I.A., Gorshkova N.A., Bogdanovich N.I. Aerogels Based on Silicon Dioxide and Lignosulfonate. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2024, no. 6, pp. 184–194. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2024-6-184-194>

Введение

В последнее время для синтеза новых аэрогельных материалов большинство исследователей все чаще используют биополимеры [9, 12, 23]. Причинами такого повышенного интереса к биополимерам являются их доступность и невысокая стоимость, а также уникальные физико-химические свойства, которыми они обладают [9, 10, 12, 14, 23]. Эти свойства обусловлены химической структурой биополимеров, включая разнообразие функциональных групп, благодаря чему они могут легко вступать в реакции как с органическими, так и с неорганическими соединениями [14]. К таким биополимерам относится и лигнин [19, 21, 22, 24, 27]. Природный лигнин – весьма лабильное вещество, из-за его уникальной структуры (хаотически разветвленной, сетчатой или линейной в зависимости от вида растений) и наличия химических связей с углеводами он практически нерастворим, его трудно выделить из растения в малоизмененном виде, поэтому для синтеза материалов могут быть использованы технические лигнины – лигносульфонаты, которые являются высокомолекулярными соединениями, образующимися из нативного лигнина в результате сульфитной (бисульфитной) делигнификации древесины [1, 7, 8, 21, 24]. Следует отметить, что из всех видов технических лигнинов только лигносульфонаты водорастворимы в широком диапазоне pH благодаря наличию в их структуре ионогенных сульфогрупп [3, 4, 21]. Полифункциональная природа лигносульфонатов, доступность и невысокая стоимость обуславливают перспективность их применения в качестве прекурсора для синтеза аэрогельных материалов с высоким потенциалом использования в различных областях [7, 8].

Для получения органо-неорганических аэрогелей часто используется диоксид кремния (SiO_2) [16]. Высокий спрос на кремнезем и его повсеместное применение связаны с физико-химическими свойствами данного соединения и в первую очередь способностью к активному гелеобразованию. Дополнительным преимуществом кремнезема является возможность функционализации его поверхности с целью изменения ее химических и физических свойств и расширения тем самым диапазона использования синтезируемых на его основе материалов [11].

Сочетая SiO_2 с лигносульфонатом натрия (ЛСNa), можно синтезировать новые аэрогельные материалы с уникальными дисперсионными, морфологическими и физико-химическими свойствами. Конкретные области применения получаемых материалов обусловлены их физико-химическими свойствами, которые определяются как характеристиками исходных прекурсоров, так и новыми характеристиками, приобретенными в процессе синтеза материала [14].

Несмотря на значительное количество научных публикаций, посвященных обозначенным объектам, система ЛСNa– SiO_2 рассмотрена научным сообществом весьма ограниченно [14, 18, 25]. Настоящая работа является продолжением наших исследований в области получения новых композиционных аэрогельных материалов ЛСNa– SiO_2 [7, 8], поскольку остается еще много вопросов по выяснению механизма формирования указанной системы, в частности особенностей взаимодействия компонентов при их различной концентрации для определения оптимальных параметров гелеобразования и получения материалов с определенными структурой и свойствами.

Цель работы – изучение гелеобразования в системе SiO_2 –ЛСNa и оценка влияния условий синтеза на формирование структуры аэрогельных материалов на их основе.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны: ЛСNa, полученный в результате сульфитной делигнификации древесины ели на АО «Группа “Илим”» (г. Коряжма), и SiO_2 квалификации ОСЧ для люминофоров (ТУ 6-09-4947–84). Содержание основного вещества – 99,99 %.

ЛСNa был очищен от низкомолекулярных примесей 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 [2].

Количественное определение элементного состава ЛСNa проводили на элементном анализаторе EuroEA 3000 (конфигурация [CNHS]). Процедура заключалась в высокотемпературном сжигании образца в присутствии кислорода с последующим газохроматографическим разделением и детектированием продуктов сгорания при помощи катарометрического детектора (температура печи – 980 °С, детектора – 110 °С).

Определение функциональных групп ЛСNa осуществляли по общепринятым методикам [26]: фенольные гидроксильные группы устанавливали спектрофотометрическим $\Delta\epsilon$ -методом, карбонильные группы – методом оксимирования, кислые и карбоксильные группы – хемосорбционным методом, метоксильные группы – методом Цейзеля–Фибекса–Шваппаха, сульфогруппы – титриметрическим методом. Характеристика ЛСNa (% к абсолютно сухой массе):

C $\pm\Delta$	46,6 \pm 2,3
H $\pm\Delta$	5,07 \pm 0,1
S $\pm\Delta$	6,2 \pm 0,08
Na $\pm\Delta$	4,5 \pm 0,1
O.....	37,6
SO ₃ H.....	13,4
CHO.....	1,45
OH _ф	2,5
OCH ₃ $\pm\Delta$	10,5 \pm 0,4

На основании данных элементного и функционального анализа ЛСNa рассчитана его полуэмпирическая формула – $\text{C}_9\text{H}_{10,26}\text{O}_{5,83}(\text{OCH}_3)_{0,86}\text{S}_{0,41}$, таким образом, условный моль фенолпропановой единицы ЛСNa составил 251 атомную единицу массы.

Синтез аэрогелей проводили в 3 этапа. На 1-м этапе получали гидрогели в результате смешения коллоидного раствора ЛСNa и щелочного золя кремнезема при различных мольных соотношениях компонентов с последующим снижением pH системы с 11,3...11,5 до 7,5...8,0 добавлением концентрированной серной кислоты. Гель созревал в течение 24 ч. Затем путем замены водной фазы в структуре гидрогелей на органическую (ацетон квалификации ЧДА, 99,5 %) были произведены лиогели. Замену растворителя осуществляли с пошаговым увеличением концентрации ацетона от 10 до 100 % в течение суток.

На заключительном этапе получали аэрогели высушиванием лиогелей в токе CO_2 , находящегося в сверхкритических условиях (СК-сушка) при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$, давлении 10 МПа и скорости потока $1\text{ мл CO}_2/\text{мин}$ (для состояния $\text{CO}_2 - 10\text{ МПа}$ и $2\text{ }^\circ\text{C}$) с использованием установки MV-10ASFE (Waters, США).

Мольное соотношение компонентов в реакционной смеси рассчитывали по формуле

$$Z = \frac{C_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{LCNa}}},$$

где C – мольные концентрации компонентов в смеси.

Распределение частиц по размерам в исследуемых растворах и смесях проводили методом динамического рассеяния света на приборе Nanopartica SZ-100S2 (Horiba, Япония).

Параметры пористой структуры синтезированных материалов на основе LCNa и SiO_2 получены методом низкотемпературной адсорбции азота ($77,4\text{ К}$) на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Обработку полученных изотерм осуществляли с использованием различных расчетных методов: расчет удельной поверхности – по методу Брунауэра–Эммета–Теллера; определение площади поверхности микропористого материала и оценку объема микропор в присутствии мезопор – t-plot методом, оценку распределения микро- и мезопор по размерам – методом Horvath–Kawazoe.

Результаты исследования и их обсуждение

При получении новых аэрогельных материалов в качестве 1-й стадии перспективным представляется применение простого и удобного способа – золь-гель синтеза, позволяющего, варьируя условия процесса, получать материалы с заданными физико-химическими и потребительскими свойствами [5, 13, 17, 20].

Концентрации и соотношения прекурсоров в ходе синтеза оказывают значительное влияние на гелеобразование. Процесс гелеобразования («старения» геля) является заключительным этапом золь-гель синтеза, оказывающим существенное влияние на структуру, пористость, площадь поверхности, размер пор и объемную усадку получаемого аэрогельного материала [6, 17]. В ходе процесса старения происходит постепенное повышение прочности структуры геля и его упругости вследствие увеличения числа контактов между частицами. При этом стягивается структурная сетка геля, в результате чего он сжимается, его объем уменьшается и выделяется избыточный объем дисперсионной среды [15]. Возможность формирования прочных упругих гелей в исследуемой системе определяется концентрацией (содержанием) основного гелеобразующего компонента – SiO_2 , т. к. характерной особенностью золя кремнезема является его способность к гелеобразованию и переходу от свободнодисперсной системы (золь) к связнодисперсной (гель).

Прочность и упругость геля в системе LCNa– SiO_2 могут быть количественно оценены по объему выделяющейся в результате синерезиса жидкости. Количество (объем) выделяемой жидкости определяет глубину синерезиса.

На рис. 1 приведены объемы синерезисной жидкости для гелей ЛСNa–SiO₂, полученных на основе ЛСNa с концентрацией 10...60 г/л и SiO₂ с концентрациями 150, 175 и 200 г/л. Внешний вид гелей на основе ЛСNa с концентрацией 40 г/л и SiO₂ с концентрацией 100...200 г/л представлен на рис. 2.

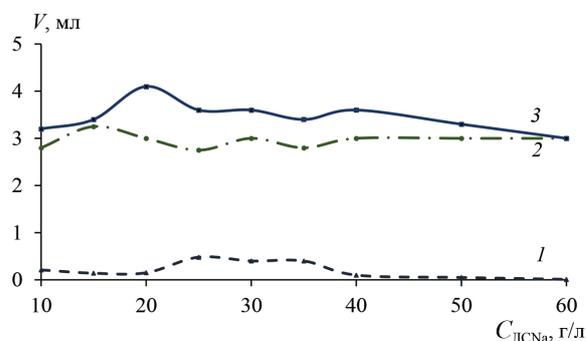


Рис. 1. Объем выделившейся жидкости (V) при синерезисе геля на основе ЛСNa (10...60 г/л) и SiO₂ с концентрациями, г/л: 1 – 150; 2 – 175; 3 – 200

Fig. 1. The volume of the released liquid (V) during syneresis of a gel based on LSNa (10...60 g/l) and SiO₂ with concentrations, g/l: 1 – 150; 2 – 175; 3 – 200

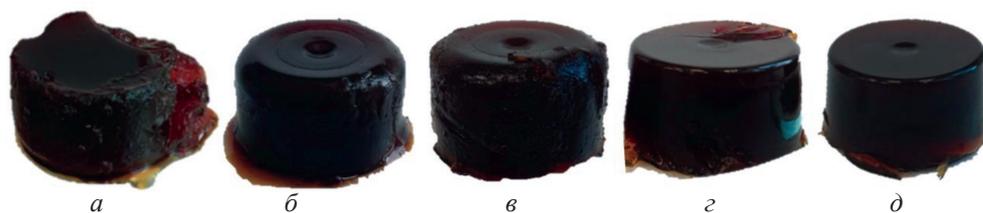


Рис. 2. Фотографии гелей на основе ЛСNa (40 г/л) и SiO₂ с различными концентрациями, г/л: а – 100; б – 125; в – 150; г – 175; д – 200

Fig. 2. The photos of gels based on LSNa (40 g/l) and SiO₂ with different concentrations, g/l: а – 100; б – 125; в – 150; г – 175; д – 200

В результате проведенного исследования установлено, что гели на основе ЛСNa с его концентрацией 10...60 г/л и SiO₂ с концентрациями 100, 125, 150 г/л формируются хрупкими, в них слабо протекает синерезис, объем выделившейся жидкости не превышает 0,5 мл (рис. 1 и 2, а–в). Однако при увеличении концентрации SiO₂ до 175 и 200 г/л получаемые гели характеризуются как плотные, однородные, наблюдается активный синерезис, выделяется жидкость в объеме 2,8...4,1 мл (рис. 1 и 2, г, д). Прочность геля растет за счет агрегации частиц, срастания и уплотнения структуры. Таким образом, плотные гели в системе ЛСNa–SiO₂ формируются при концентрации SiO₂ свыше 175 г/л.

Оценка гидродинамического размера частиц в исходных растворах ЛСNa и SiO₂ и смеси на их основе выполнена методом динамического светорассеяния. На рис. 3 представлены гистограммы распределения частиц по размерам в растворах SiO₂, ЛСNa, а также реакционной смеси ЛСNa–SiO₂.

Кривая распределения частиц по размерам в растворе золя SiO₂ (рис. 3, а) унимодальна, диаметр частиц составляет 5...45 нм. Распределение частиц по размерам в коллоидных растворах лигносульфонатов бимодально (рис. 3, б): наблюдается 2 пика с частицами до 1 нм (собственно макромолекулы лигносульфоната) и 6...171 нм (ассоциаты макромолекул лигносульфоната), при этом обе фракции полидисперсны. Модификация ЛСNa SiO₂ (рис. 3, в) приводит к агрегации частиц и увеличению их размера. Диаграмма распределения частиц по размерам в смеси ЛСNa–SiO₂ имеет 2 основных пика, при этом 1-й пик с ча-

стицами до 4 нм, 2-й – 11...193 нм. Проявляется также слабо выраженный 3-й пик с частицами около 6 мкм. Полученные результаты указывают на формирование совместных ассоциатов в смесях ЛСNa–SiO₂.

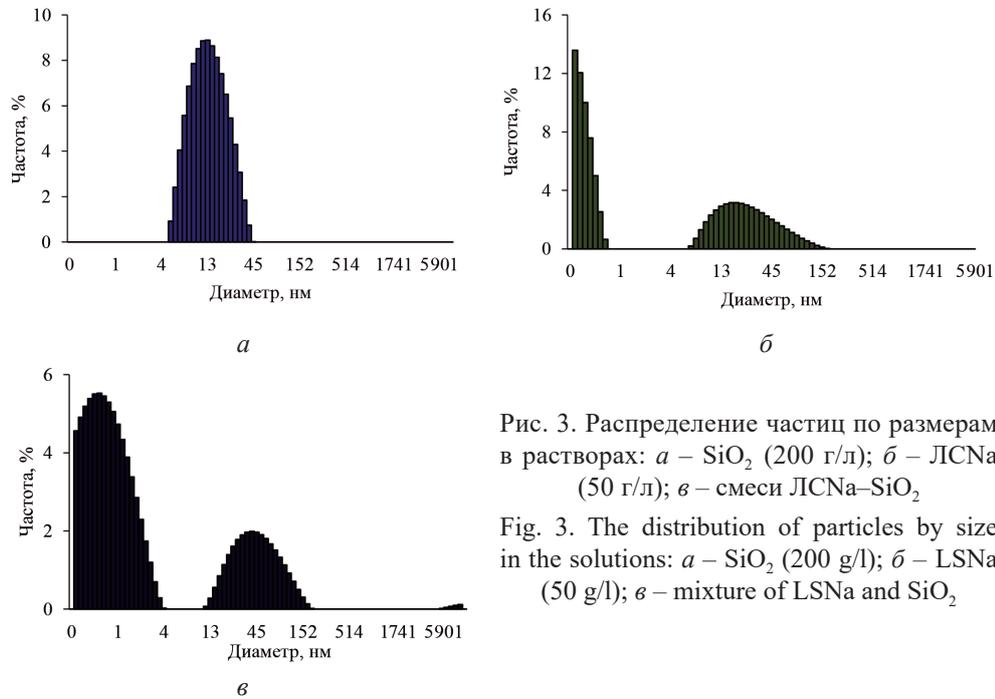


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в растворах: *a* – SiO₂ (200 г/л); *б* – ЛСNa (50 г/л); *в* – смеси ЛСNa–SiO₂

Fig. 3. The distribution of particles by size in the solutions: *a* – SiO₂ (200 g/l); *б* – LSNa (50 g/l); *в* – mixture of LSNa and SiO₂

Синтезированы аэрогельные материалы на основе ЛСNa и SiO₂ при различных мольных соотношениях компонентов – *Z* (моль/моль), а также исходной концентрации ЛСNa и его массовой доли в системе и оценены их текстурные характеристики (см. таблицу).

Текстурные характеристики аэрогелей на основе лигносульфоната натрия и кремнезема

The textural characteristics of aerogels based on sodium lignosulfonate and silica

<i>Z</i> , моль/моль	ЛСNa, г/л (массовая доля ЛСNa, %)	Удельная поверхность, м ² /г		Объем пор, см ³ /г			Средняя ширина пор, нм
		общая	мезо- и макропор	общий	микропор	мезопор	
<i>Аэрогель ЛСNa–SiO₂</i>							
2,0	50 (50)	452±12	387±10	2,00±0,10	0,018±0,001	1,50±0,08	17,7±0,9
3,0	50 (33)	357±9	278±7	1,75±0,09	0,037±0,002	1,23±0,06	19,6±1,0
4,0	40, 50 (25)	284±7	232±6	1,41±0,07	0,033±0,002	1,09±0,06	19,9±1,0
5,2	30 (20)	250±7	202±5	0,84±0,02	0,07±0,002	0,62±0,02	12,9 ±0,4
7,8	20 (13)	325±8	271±7	1,30±0,03	0,120±0,003	1,20±0,03	18,7±0,5
15,6	10 (6)	300±9	240±7	1,30±0,04	0,110±0,004	1,20±0,04	16,4±0,5
<i>Аэрогель на основе SiO₂</i>							
–	0 (0)	246±6	117±3	0,85±0,04	0,005±0,001	0,56±0,03	13,8±0,7

Примечание: В таблице приведены средние значения ± доверительные границы погрешности.

Показано, что при увеличении массовой доли ЛСNa в системе ЛСNa–SiO₂ и уменьшении Z текстурные характеристики аэрогельных материалов изменяются: в целом наблюдается рост удельной поверхности и объема пор. Текстурные характеристики аэрогелей ЛСNa–SiO₂ в сравнении с аэрогелем на основе SiO₂ улучшаются: удельная поверхность повышается в 1,2–1,8 раза, а объем пор – в 1,7–2,4 раза. Можно констатировать, что при содержании ЛСNa в системе 6...25 % удельная поверхность аэрогельных материалов составляет 250...325 м²/г, а объем пор – 0,84...1,41 см³/г. При большей доле ЛСNa в системе (33...50 %) удельная поверхность аэрогелей достигает 357...452 м²/г, а объем пор – 1,75...2,00 см³/г. При этом все синтезированные аэрогели ЛСNa–SiO₂ являются мезопористыми материалами; объем мезопор от общего объема пор составляет 70...92 %. Наилучшими текстурными характеристиками обладает аэрогель, полученный при $Z = 2$, удельная поверхность которого равняется 452±12 м²/г. Основной вклад в площадь удельной поверхности аэрогеля также вносят мезопоры, объем которых составляет 75 % от общего объема пор, средняя ширина пор – 17,7±0,9 нм.

Заключение

Изучено гелеобразование в системе «лигносульфонат натрия – диоксид кремния» и показано, что прочные гели образуются при использовании диоксида кремния с концентрацией более 175 г/л. Установлено, что в смесях «лигносульфонат натрия – диоксид кремния» образуются совместные ассоциаты, размеры частиц которых составляют: 0,3...4 нм, 11...193 нм и около 6 мкм.

Синтезированы аэрогельные материалы на основе лигносульфоната натрия и диоксида кремния. Полученные композиционные аэрогельные материалы обладают развитой мезопористой структурой. Площадь удельной поверхности аэрогелей в зависимости от доли лигносульфоната натрия в системе составляет 250...452 м²/г, общий объем пор варьирует от 0,8 до 2,0 см³/г, при этом 70...92 % от общего объема пор составляют мезопоры. В системе «лигносульфонат натрия – диоксид кремния» последний является основным гелеобразователем, тогда как лигносульфонат выполняет роль структурообразователя при синтезе пористых материалов. Синтез мезопористых материалов представляет значительный интерес: их пористые структуры создают основу для получения сорбентов, носителей катализаторов и сенсорных устройств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В., Моисеев И.И. Лигнин – возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60, № 3. С. 251–269.

Arapova O.V., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Moiseev I.I. Lignin – a Renewable Resource of Hydrocarbon Products and Energy Carriers (Review). *Neftekhimiya = Petroleum Chemistry*, 2020, vol. 60, no. 3, pp. 251–269. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0028242120030041>

2. Вишнякова А.П., Бровко О.С. Применение ультрафильтрации для очистки, концентрирования и фракционирования лигносульфонатов сульфитного щелока // Экология и пром-сть России. 2009. № 8. С. 37–39.

Vishnyakova A.P., Brovko O.S. Application of Ultrafiltration for Purification, Concentration and Fractionation of Lignosulphonates of Sulfite Liquor. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* = Ecology and Industry of Russia, 2009, no. 8, pp. 37–39. (In Russ.).

3. 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., Bojtsova 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*, 2011, no. 2, pp. 57–64. (In Russ.).

4. Плахин В.А., Хабаров Ю.Г., Вешняков В.А. Синтез коллоидного серебра с использованием лигносульфонатов // Изв. вузов. Лесн. журн. 2021. № 6. С. 184–195.

Plakhin V.A., Khabarov Yu.G., Veshnyakov V.A. Synthesis of Colloidal Silver Using Lignosulfonates. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2021, no. 6, pp. 184–195. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2021-6-184-195>

5. Шиндряев А.В., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В. Получение аэрогелей диоксида кремния с модификацией внутренней поверхности // Вестн. ТГТУ. 2023. Т. 29, № 3. С. 463–473.

Shindryaev A.V., Lebedev A.E., Menshutina N.V. Preparing Silicon Dioxide Aerogels with Modification of the Inner Surface. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = Transactions of the Tambov State Technical University, 2023, vol. 29, no. 3, pp. 463–473. (In Russ.).

6. Babiarczuk B., Lewandowski D., Kierzek K., Detyna J., Jones W., Kaleta J., Krzak J. Mechanical Properties of Silica Aerogels Controlled by Synthesis Parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, vol. 606, art. no. 122171. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122171>

7. Brovko O., Palamarchuk I., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Belousova M., Arkhilin M., Gorshkova N. Composite Aerogel Materials Based on Lignosulfonates and Silica: Synthesis, Structure, Properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, vol. 269, art. no. 124768. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124768>

8. Brovko O.S., Bogolitsyn K.G., Palamarchuk I.A., Gorshkova N.A., Bogdanovich N.I., Ivakhnov A.D., Belousova M.E. Preparation of Aerogel Composite Materials Based on Lignosulfonates and Silica. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2022, vol. 16, pp. 1204–1207. <https://doi.org/10.1134/S1990793122070041>

9. Budtova T., Aguilera D.A., Beluns S., Berglund L., Chartier C., Espinosa E., Gaidukovs S., Klimek-Kopyra A., Kmita A., Lachowicz D., Liebner F., Platnieks O., Rodríguez A., Navarro L.K.T., Zou F., Buwalda S.J. Biorefinery Approach for Aerogels. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 12, art. no. 2779. <https://doi.org/10.3390/polym12122779>

10. Christina K., Subbiah K., Arulraj P., Krishnan S.K., Sathishkumar P. A Sustainable and Eco-Friendly Approach for Environmental and Energy Management Using Biopolymers Chitosan, Lignin and Cellulose—A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, vol. 257, part 2, art. no. 128550. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128550>

11. Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Mileczarek G. Kraft Lignin and Silica as Precursors of Advanced Composite Materials and Electroactive Blends. *Journal of Materials Science*, 2014, vol. 49, pp. 1376–1385. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7822-7>

12. Khalil H.P.S.A., Yahya E.B., Jummaat F., Adnan A.S., Olaiya N.G., Rizal S., Abdullah C.K., Pasquini D., Thomas S. Biopolymers Based Aerogels: A Review on Revolutionary Solutions for Smart Therapeutics Delivery. *Progress in Materials Science*, 2023, vol. 131, art. no. 101014. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101014>

13. Khan N.R., Sharmin T., Rashid A.B. Exploring the Versatility of Aerogels: Broad Applications in Biomedical Engineering, Astronautics, Energy Storage, Biosensing, and Current Progress. *Heliyon*, 2024, vol. 10, iss. 1, art. no. e23102. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23102>

14. Klapiszewski L., Zietek J., Ciesielczyk F., Siwinska-Stefanska K., Jesionowski T. Magnesium Silicate Conjugated with Calcium Lignosulfonate: *In situ* Synthesis and Comprehensive Physicochemical Evaluations. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2018, vol. 54(3), pp. 793–802. <https://doi.org/10.5277/ppmp1875>
15. Matinfar M., Nychka J.A. A review of Sodium Silicate Solutions: Structure, Gelation, and Syneresis. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, vol. 322, art. no. 103036. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103036>
16. Meti P., Mahadik D.B., Lee K.-Y., Wang Q., Kanamori K., Gong Y.-D., Park H.-H. Overview of Organic–Inorganic Hybrid Silica Aerogels: Progress and Perspectives. *Materials & Design*, 2022, vol. 222, art. no. 111091. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111091>
17. Minju N., Balagopal N.N., Savithri S. Sodium Silicate-Derived Aerogels: Effect of Processing Parameters on Their Applications. *RSC Advances*, 2021, vol. 11, pp. 15301–15322. <https://doi.org/10.1039/D0RA09793D>
18. Modrzejewska-Sikorska A., Konował E., Klapiszewski Ł., Nowaczyk G., Jurga S., Jesionowski T., Milczarek G. Lignosulfonate-Stabilized Selenium Nanoparticles and Their Deposition on Spherical Silica. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 103, pp. 403–408. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.083>
19. Patel R., Dhar P., Babaei-Ghazvini A., Dafchahi M.N., Acharya B. Transforming Lignin into Renewable Fuels, Chemicals, and Materials: A Review. *Bioresource Technology Reports*, 2023, vol. 22, art. no. 101463. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101463>
20. Rafieian F., Dufresne A., Askari G., Rezaei A., Seyedhosseini-Ghaheh H., Jafari S.M. Aerogels as Novel Ingredients: Production, Properties and Applications in Medical, Food and Environmental Sectors. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, vol. 687, art. no. 133410. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133410>
21. Ruwoldt J. A Critical Review of the Physicochemical Properties of Lignosulfonates: Chemical Structure and Behavior in Aqueous Solution, at Surfaces and Interfaces. *Surfaces*, 2020, vol. 3, no. 4, pp. 622–648. <https://doi.org/10.3390/surfaces3040042>
22. Schneider W.D.H., Dillon A.J.P., Camassola M. Lignin Nanoparticles Enter the Scene: A Promising Versatile Green Tool for Multiple Applications. *Biotechnology Advances*, 2021, vol. 47, art. no. 107685. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107685>
23. Soorbaghi F.P., Isanejad M., Salatin S., Ghorbani M., Jafari S., Derakhshankhah H. Bioaerogels: Synthesis Approaches, Cellular Uptake, and the Biomedical Applications. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2019, vol. 111, pp. 964–975. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2019.01.014>
24. Vera M., Bischof S., Rivas B.L., Weber H., Mahler A.K., Kozich M., Guebitz G.M., Nyanhongo G.S. Biosynthesis of Highly Flexible Lignosulfonate–Starch Based Materials. *European Polymer Journal*, 2023, vol. 198, art. no. 112392. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112392>
25. Xiong W., Yang D., Alam M.A., Xu J., Li Y., Wang H., Qiu X. Structural Regulation of Lignin/Silica Nanocomposites by Altering the Content of Quaternary Ammonium Groups Grafted into Softwood Kraft Lignin. *Industrial Crops and Products*, 2020, vol. 144, art. no. 112039. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112039>
26. Zakis G.F. *Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives*. Riga, Zinatne, 1987. 230 p.
27. Zhang Z., Chen Y., Wang D., Yu D., Wu C. Lignin-Based Adsorbents for Heavy Metals. *Industrial Crops & Products*, 2023, vol. 193, art. no. 116119. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116119>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest

Вклад авторов: Все авторы в равной доле участвовали в написании статьи
Authors' Contribution: All authors contributed equally to the writing of the article