

На правах рукописи



Жеребцов Дмитрий Анатольевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗОМ
СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ И ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
ПРИ ПОМОЩИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Челябинск - 2019

Работа выполнена на кафедре материаловедения и физико-химии материалов и в НОЦ «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Научный консультант:

Авдин Вячеслав Викторович, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, директор НОЦ «Нанотехнологии» ЮУрГУ, г. Челябинск

Официальные оппоненты:

Барнаков Чингиз Николаевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории Высокотемпературных углеродных материалов Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово.

Виноградов Владимир Валентинович, доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией химико-биологического кластера, руководитель Международной лаборатории «Растворная химия передовых материалов и технологий» ФГА-ОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», г. Санкт-Петербург.

Тюменцев Василий Александрович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «18» декабря 2019 г. в 14:00 в аудитории 1001/ГУК на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» по адресу: 454080, Челябинск, пр. им. Ленина, 76

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ЮУрГУ и на сайте www.susu.ac.ru/ru/dissertation/d-21229804/

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Ученый совет. Тел.: (351) 2679123. e-mail: morozovsi@susu.ru

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 г

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.298.04

С.И. Морозов

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Современное развитие науки и техники предполагает широкое использование наноматериалов: мезопористые вещества применяют в качестве катализаторов, сорбентов, сенсоров, а также материалов для оптики, наноэлектроники и медицины. Особое практическое значение имеют мезо- и микропористые стеклоуглеродные материалы; область их применения – адсорбенты, молекулярные сита, мембраны, катализаторы и носители для катализаторов, а также электроды химических источников тока, конденсаторов высокой емкости и солнечных батарей. В настоящее время расширяется применение металлических, оксидных и оксигидроксидных наночастиц. Так, наночастицы анатаза имеют высокие фотокаталитические и фотоэлектрические свойства, но перенос заряда от наночастиц к электродам затруднен. Эту проблему решают использованием проводящих углеродных материалов в качестве подложки. Но слабая механическая и гальваническая связь наночастиц TiO_2 с подложкой оставляет открытым вопрос использования таких нанокompозитов. В связи с этим, объектом исследования в данной работе являются микро- и мезопористые стеклоуглеродные материалы и композиты на их основе, а также высокодисперсные оксигидроксиды и оксиды. Из 18 приоритетных направлений Евросоюза по производству наноматериалов, пять относятся к углеродным материалам, причем лишь углеродные нанотрубки и сажа находятся в стадии массового производства. Это свидетельствует об актуальности и сложности решения проблем синтеза стеклоуглеродных и оксидных наноматериалов.

Прогресс в создании высокодисперсных микро- и мезопористых материалов обусловлен использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ). Один из первых мезопористых материалов получен при введении ПАВ в раствор силиката натрия. При этом образуется жидкокристаллическая фаза, а наследующий ее структуру силикагель имеет высокую удельную поверхность. Известно, что структура высокодисперсных материалов формируется под влиянием ПАВ, но разнообразие видов ПАВ, материалов и методов их синтеза не позволили создать методологию синтеза структурированных наноматериалов с их применением. К настоящему времени в этом направлении имеются лишь отдельные работы, не позволяющие прогнозировать синтез новых материалов. На пути создания такой методологии основная роль сегодня принадлежит экспериментальным методам исследования.

Актуальность данной работы заключается в научной разработке новых методов синтеза наноматериалов в растворах, содержащих ПАВ, и предусматривает решение широкого круга вопросов – от выбора компонентов раствора и методов синтеза до изучения структуры и свойств полученных наноматериалов. Тесная взаимосвязь этих вопросов требует для их решения экспериментального исследования свойств и структуры исходных растворов, кинетики и механизма процессов синтеза, а также морфологии и свойств материалов на всех стадиях синтеза. Совместный анализ всей совокупности результатов таких исследований нацелен на выявление физико-химических особенностей применения и роли ПАВ в создании

мезопористых материалов с необходимыми свойствами. Диссертационная работа предполагает решение актуальной задачи создания методологии синтеза дисперсных наноматериалов с применением ПАВ и разработка механизмов их получения.

Целью работы является разработка концепции влияния ПАВ на формирование структуры стеклоуглеродных, металлоксидных, а также композитных (металл/металлоксид – стеклоуглерод) наноматериалов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Исследовать физико-химическими методами диаграмму состояния системы «вода – фурфуроловый спирт (ФС) – изооктилфенолдекаэтиленгликоль (ИДЭГ)», образующей эмульсии и жидкокристаллические (ЖК) фазы при помощи оригинального метода измерения и аппаратурного оформления и определить области существования ЖК фаз.

2. Определить влияние природы растворителя и концентрации ПАВ на кинетику и механизм формирования стеклоуглеродных материалов в растворах на основе ФС при помощи измерения вязкости, электропроводности растворов, методами динамического рассеяния света и спектроскопии ЯМР¹H. Процессы термоллиза фуранового полимера и оксигидроксидных гелей металлов изучить методами термического анализа, ИК и масс-спектрометрии.

3. Выявить влияние концентрации компонентов системы «растворитель – ФС – ИДЭГ» на кинетику поликонденсации ФС в растворах, а также на морфологию, пористость и физико-химические свойства стеклоуглеродных материалов.

4. Выявить роль ПАВ в формировании высокодисперсной морфологии материалов, полученных в растворах «дибутилфталат (ДБФ) – ФС – ИДЭГ», «триэтиленгликоль (ТЭГ) – ФС – ИДЭГ» и «этиленгликоль (ЭГ) – ФС – ИДЭГ».

5. Разработать физико-химические основы двухстадийных методов синтеза нанокомпозитов, включающих на первой стадии синтез с применением ПАВ, на второй стадии – термическое разложение полученных материалов следующих типов:

1) диоксид титана/стеклоуглерод с концентрацией наночастиц TiO₂ в фазе анатаза до 50 % масс. – на основе системы «тетрабутоксититан (ТБТ) – ФС – ПАВ»;

2) композиты металл/стеклоуглерод с наночастицами металлов – путем введения в растворы «вода – ПВС – ПАВ», «ДБФ – ФС – ИДЭГ» и «ТЭГ – ФС – ИДЭГ» солей железа(III), кобальта(II), никеля, меди(II), серебра и золота(III).

6. Разработать физико-химические основы двухстадийного метода получения нанодисперсных оксидов металлов, включающего получение оксигидроксида в растворах, содержащих ПАВ, с последующей термообработкой. Первую стадию реализовать смешением растворов компонентов или в условиях их встречной диффузии.

7. Исследовать влияние концентрации неионогенного ПАВ на морфологию, состав и физико-химические свойства дисперсных оксигидроксида и оксидов циркония, вольфрама(VI), алюминия, хрома(III) и железа(III).

8. Выявить влияние концентрации катионо-, анионоактивных и неионогенных ПАВ на морфологию и физико-химические свойства нанодисперсных диоксидов

титана и кремния при получении их гидролизом тетрабутоксититана (ТБТ) и тетраэтоксисилана (ТЭОС).

Научная новизна работы:

1. Впервые определена роль ПАВ в формировании микро-, мезо- и макропористого стеклоглерида с морфологией прочной трёхмерной сетки зёрен в системах «ТЭГ – ФС – ПАВ» и «ЭГ – ФС – ПАВ». Предложена модель пористости стеклоглерида материала, имеющего две или три моды открытых пор. Обоснована физико-химическая модель действия ПАВ, объясняющая их двоякую функцию в разбавленных и концентрированных растворах при формировании морфологии полимера.

2. Физико-химически обоснован и осуществлен новый комплекс методов синтеза композитов с наночастицами анатаза, железа, кобальта, никеля, меди, серебра и золота в матрице стеклоглерида, включающий применение ПАВ для стабилизации коллоидных систем.

3. Впервые определено влияние ПАВ на поликонденсацию фурфуролилового спирта, имеющего первый порядок по ФС с лимитирующим этапом – диффузией ФС в растворе.

4. Впервые построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы «ФС – вода – ПАВ» при 20 °С и выявлены концентрационные области существования жидкокристаллических фаз. Впервые решена кристаллическая структура наиболее устойчивой фазы, имеющей гексагональную сингонию.

5. Предложена модель механизма формирования оболочек оксигидроксида вольфрама(VI), соединенных друг с другом по всему объему материала, в процессе направленной диффузии реагентов в присутствии ПАВ.

6. Установлено, что при помощи ПАВ можно регулировать процессы гидролиза ТБТ и ТЭОС, управляя размером частиц, их склонностью к агломерации и адсорбционными свойствами SiO_2 и TiO_2 .

Практическая значимость работы:

1. Полученные закономерности кинетики реакции поликонденсации ФС составляют основу для разработки технологии производства стеклоглерида материалов.

2. Предложенные новые способы синтеза, а также результаты исследования свойств полученных наноматериалов, рекомендуется использовать для создания адсорбентов, молекулярных сит, мембран и носителей катализаторов, а также электродных материалов в химических источниках тока, солнечных элементах и конденсаторах высокой ёмкости.

3. Разработаны аппаратура и метод измерения свойств (оптической плотности, вязкости и электропроводности) для построения диаграмм состояния многокомпонентных систем, образующих растворы, эмульсии и ЖК фазы.

Методология и методы исследования

Методы измерения оптической плотности, вязкости и оптической активности растворов использовали с целью выбора области составов системы для синтеза

наноматериалов. Кинетику реакций исследовали методами динамического рассеяния света и ЯМР¹H-спектроскопии. Стадии термической деструкции исследовали методами термического анализа (ТГ-ДСК), совмещённого с масс-спектрометрией и ИК-спектроскопией газообразных продуктов термолиза. Для характеристики образцов также применяли методы электронной микроскопии (сканирующей и просвечивающей высокого разрешения), рентгенофазового анализа и измерения адсорбционных характеристик.

Положения и результаты, выносимые на защиту

Результаты исследования тройной диаграммы состояния «вода – ФС – ИДЭГ».

Результаты экспериментального исследования полученных оригинальными методами наноматериалов: пористого стеклоуглерода, нанодисперсных оксидов и оксигидроксидов, нанокompозита анатаз/стеклоуглерод и стеклоуглеродных композитов с наночастицами металлов.

Морфология, фазовый состав и адсорбционные свойства стеклоуглеродных материалов. Концентрационные области для создания материалов с необходимыми физико-химическими свойствами в следующих системах: «ДБФ – ФС – ИДЭГ», «ТЭГ – ФС – ИДЭГ», «ТБТ – ФС – ИДЭГ».

Результаты исследования кинетики процессов поликонденсации ФС. Физико-химическая модель пористости стеклоуглеродного материала, имеющего две или три моды открытых пор.

Модель механизма формирования в процессе направленной диффузии реагентов оболочек оксигидроксида вольфрама(VI), соединённых друг с другом по всему объёму материала.

Результаты исследования влияния природы ПАВ и его концентрации в растворе на морфологию и свойства синтезированных наноматериалов:

1) нанодисперсных оксигидроксидов Zr, W(VI), Al, Cr(III) и Fe(III) – гидролизом их солей,

2) пористых оксидов TiO₂ и SiO₂ – гидролизом их органических соединений.

Достоверность научных положений и полученных результатов обосновывается:

1. Большим объёмом взаимодополняющих экспериментальных исследований, проведённых с применением современных физико-химических методов, реализованных на высокотехнологичных приборах с современным программным обеспечением.

2. Полученные результаты согласуются с современными физико-химическими представлениями в области физической и коллоидной химии и литературными данными.

3. Положения, выносимые на защиту, прошли рецензирование в ведущих российских и зарубежных журналах и обсуждены на всероссийских и международных конференциях. На способы получения диоксида титана получены патенты.

Личный вклад автора

В основу диссертации положены результаты научного исследования, выполненного в период 2005–2019 г. на кафедре материаловедения и физико-химии ма-

териалов и в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» Южно-Уральского государственного университета. В получении всех представленных результатов автор принимал непосредственное участие. К личному вкладу относятся: постановка задач, выбор объектов и методов исследования, разработка методов синтеза, исследование морфологии и свойств синтезированных материалов, а также анализ данных исследования стеклоуглеродных материалов, оксидов и оксигидроксидов и формулировки основных научных выводов. Вклад основных соавторов заключается в совместном проведении эксперимента и обсуждении результатов (Д.М. Галимов – синтез стеклоуглерода с наночастицами металла, В.В. Дьячук, А.М. Колмогорцев и С.А. Куликовских – синтез нанодисперсного диоксида титана на основе ТБТ), в интерпретации результатов (В.В. Викторов, В.В. Авдин, Д.Г. Клещев), в постановке задач (Г.Г. Михайлов – задачи по синтезу диоксида титана, С.Б. Сапожников – задачи по анализу механических свойств стеклоуглерода).

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях: Химия твердого тела и функциональные материалы (Екатеринбург, 2008); Международный форум по нанотехнологиям (Москва: РОСНАНО, 2008); Третья Всероссийская конференция по наноматериалам (Екатеринбург, 2008); Керамика и композиционные материалы (Сыктывкар, 2010, 2016); XIII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии» (Иваново, 2010); Нанотехнологии функциональных материалов (Санкт-Петербург, 2010); VII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2011); NANOSMAT Conference (Краков, 2011); International Conference on Functional Materials and Nanotechnologies (Рига, 2012); From Carbon-Rich Molecules to Carbon-Based Materials (Эль-Джадида, Марокко, 2014).

Публикации

Основное содержание работы изложено в 28 публикациях, включающих 26 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК или индексирующихся в базах данных Web of Science и Scopus, в двух патентах и одной монографии.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 255 страниц, включая 137 рисунков, 3 таблицы и список литературы из 241 наименований.

Представленная работа выполнена в рамках гранта ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» ГК № 14.513.11.0134, гранта Правительства Российской Федерации (постановление №211 от 16.03.2013 г., соглашение №02.А03.21.0011) и Государственного задания вузам Министерства образования и науки РФ (4.1346.2017/4.6).

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность проведённых исследований, сформулированы цели и задачи работы, представлены основные результаты, выносимые на защиту, и отражена их научная новизна и практическое значение.

В первой главе выполнен обзор состояния вопроса в исследуемой области, на основании которого определены цели и задачи настоящей работы. Обзор научных работ приведен по той части исследований, которая связана с получением пористых или дисперсных наноматериалов с использованием ПАВ для их синтеза. Анализ литературы позволяет утверждать, что одним из наиболее распространенных является *матричный синтез*, в котором морфология наноматериала задается структурой другого вещества – матрицы или темплата. Такое вещество представляет собой *самоорганизующуюся структурированную наносистему*; к ним можно отнести *лиотропные жидкие кристаллы (ЖК)*, некоторые *блок-сополимеры и микроэмульсии*. Обнаружено более 20 типов ЖК структур в системах «вода – ПАВ» и «вода – масло – ПАВ», которые используются в матричном синтезе; отметим, что узкие концентрационные и температурные области образования ЖК фаз, специфичные для каждого ПАВ, показывают необходимость изучения диаграммы состояния системы, выбранной для синтеза наноматериала.

Из анализа литературы следует, что с помощью ПАВ на стадии синтеза возможно осуществлять управление морфологией как органических, так и неорганических наноматериалов, создавая пористые или дисперсные твёрдые материалы с заданным размером и формой пор или частиц. Вместе с тем данное направление находится в начале своего развития. Относительно мало построено диаграмм состояния систем с участием ПАВ, недостаточно исследованы структуры лиотропных жидких кристаллов.

Практически отсутствуют сведения о создании мезопористых стеклоуглеродных материалов синтезом из растворов на основе фурфуролового спирта (ФС) с участием ПАВ. Нет данных о кинетике реакции поликонденсации ФС в растворах, содержащих ПАВ, а также о физико-химических процессах, протекающих при термообработке полимера на основе фурфуролового спирта. Отсутствуют систематические исследования по влиянию концентрации ПАВ на морфологию и свойства получаемых стеклоуглеродных материалов. Недостаточно изучены возможности создания нанокомпозитов на основе стеклоуглерода.

В области создания нанодисперсных оксидов и оксигидроксидов металлов мало изучены возможности синтеза в условиях встречной диффузии реагентов. В то же время, есть сведения об образовании и исследовании ЖК фаз в таком эксперименте. Практически отсутствуют исследования о влиянии концентрации ПАВ на свойства получаемых нанодисперсных оксидов и оксигидроксидов металла. Недостаточно исследованы наноматериалы, получаемые при осаждении неорганических соединений в присутствии ПАВ. Малоизучены способы синтеза и свойства композитных наноматериалов на основе оксидов металлов.

Вторая глава является экспериментальной частью, в которой приведены описаны основные методики, разработанные автором, и взятые из литературных источников. Намечена перспектива использования синтезируемых наноматериалов

в практике научных исследований, а также для физико-химического решения задач химической технологии. Производство стеклоуглерода на основе полимерных материалов находит промышленное применение благодаря высокому выходу углерода: до 65%. Этот фактор влияет как на экономичность производства, так и на уменьшение размеров и сопутствующее искажение формы конечных изделий.

При разработке новых методов синтеза наноматериалов выбор исходных веществ – компонентов раствора – определяется видом синтезируемого материала и той ролью, которую выполняет каждый компонент в формировании требуемой морфологии и физико-химических свойств материала. Критерии выбора веществ сформулированы на основании анализа реакций и процессов двухстадийного синтеза, которые рассмотрены в главах 4 и 5.

Общие требования для всех компонентов системы следующие:

1) Образование гомогенных растворов в исходном состоянии – перед 1-й стадией: реакцией поликонденсации ФС, либо реакцией ионного обмена или гидролиза в синтезе оксидов и оксигидроксидов; 2) Возможность удаления из синтезированного материала в процессе его термообработки всех остатков, с сохранением морфологии материала.

2) Специфические требования к растворителю и ПАВ продиктованы их участием и ролью в процессе синтеза и в формировании морфологии и свойств синтезируемого материала. Основное требование – обеспечить формирование однородной морфологии и высокой пористости фуранового полимера в синтезе стеклоуглерода, либо более дисперсных наночастиц при синтезе оксигидроксидов металлов.

Рассмотрены требования, предъявляемые к компонентам систем для синтеза стеклоуглеродных материалов. Фурфуроловый спирт (ФС), как основа стеклоуглерода, обладает рядом преимуществ: однокомпонентное и чистое вещество, маловязкая полярная жидкость, которая растворяется в большинстве органических растворителей и неионогенных ПАВ.

Для синтеза стеклоуглерода из фурановых полимеров использовали тройную систему «растворитель – ФС – ПАВ». При выборе растворителя исходили из его роли в синтезе. На 1-й стадии – в реакции поликонденсации ФС – требуется малая растворимость полимера в растворе, чтобы обеспечить выделение наночастиц полимера в отдельную фазу. Необходимо также растворить воду, ФС и его олигомеры – короткие цепи фурановых полимеров, которые образуются в реакции поликонденсации, чтобы избежать расслоения раствора на начальном этапе синтеза. На 2-й стадии синтеза – при термообработке полимера – растворитель и другие компоненты должны быть удалены испарением из геля полимера до начала его термолиза. Растворитель выбран на основании эксперимента, в котором испытаны следующие вещества: вода, изоамиловый спирт, этиловый спирт, олеиновая кислота, октан, декан, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил, ацетон, ацетилацетон, дибутилфталат (ДБФ), этиленгликоль и триэтиленгликоль (ТЭГ). Для синтеза мезопористого стеклоуглерода выбраны органические растворители ДБФ и ТЭГ.

В работе исследовали неионогенные ПАВ – этот вид более универсален, благодаря растворимости в ряде органических жидкостей и в водных растворах солей металлов; а при термообработке такие ПАВ разлагаются на летучие компоненты CO_2 и H_2O , не оставляя в наноматериале неорганических остатков.

Критерии выбора ПАВ для синтеза стеклоглера определяются его назначением: на 1-й стадии синтеза в ходе поликонденсации ФС основная задача ПАВ – формирование термодинамически устойчивой межфазной границы между раствором на основе полимера и раствором на основе низкомолекулярных компонентов. В этом случае достаточно дисперсные капли полимера образуют эмульсию, тем самым предотвращая макроскопическое расслоение. На 2-й стадии – при термообработке полимера – наиболее полное удаление ПАВ из геля с образованием в нём микропор должно завершиться после сшивки фуранового полимера. Этим требованиям наиболее полно удовлетворяет ИДЭГ, использованный в диссертационной работе.

Выбор ПАВ для синтеза дисперсных оксидов и оксигидроксидов определялся следующим. На 1-й стадии – в ходе реакции ионного обмена – задачи ПАВ: не растворять синтезируемый оксигидроксид металла, чтобы он выпал в осадок; обладать взаимной растворимостью с другим продуктом реакции ионного обмена – NH_4NO_3 или NaCl ; растворяться в воде или в другом растворителе для полного удаления при промывании осадка оксигидроксида; обеспечить формирование более дисперсных наночастиц при синтезе оксигидроксида металла. На 2-й стадии синтеза – при термическом разложении оксигидроксида – ПАВ должно быть наиболее полно удалено из геля без образования неорганических остатков в синтезируемом материале. Этим критериям удовлетворяют следующие ПАВ: ИДЭГ, н-децилполиглюкозид (ДПГ), низкомолекулярный полипропиленоксидполиэтиленоксид (НПП), полиоксиэтилированное (7) гидрогенизированное касторовое масло (ПГК), полиоксиэтилированный (12) цетил-стеариловый спирт (ПЦС), полигидрокси(12)полистеарат глицерина (ППГ); их использовали в синтезе оксигидроксилов металлов.

В третьей главе рассмотрены экспериментальные методы, использованные в диссертации при разработке методов синтеза, и для исследования морфологии и свойств синтезируемых наноматериалов.

Создание новых методов синтеза материалов с применением ПАВ потребовало апробирования современных экспериментальных методов измерения свойств исходных растворов, а также морфологии и свойств материала на всех стадиях синтеза. Рассмотрено решение следующих задач.

1) Выбор методов и методики исследования растворов для синтеза с целью определения концентрационных и температурных областей существования ЖК фаз и микроэмульсий провели для системы «вода – ФС – ИДЭГ». Использовали оригинальную измерительную ячейку для приготовления и исследования свойств растворов: светопропускания, электропроводности и вязкости, по результатам которого были сделаны выводы о границах гомогенных и гетерогенных областей (рис. 1). Оптическая поляризационная микроскопия и рентгеновское рассеяние

подтвердило существование трёх лиотропных ЖК фаз в данной системе и позволило впервые определить структуру одной из ЖК фаз (рис. 2).

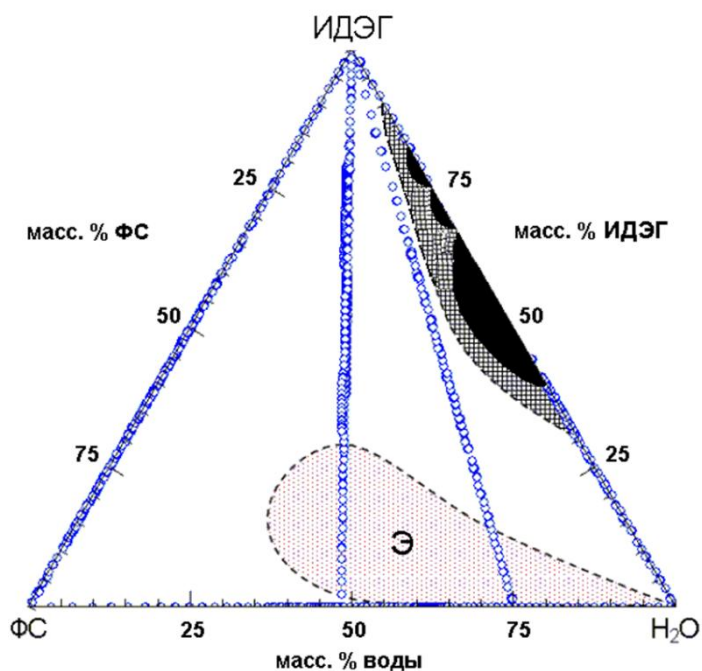


Рис. 1. Схема изотермического сечения диаграммы состояния «вода – ФС –ИДЭГ» при 20 °С. Исследованные растворы (пять линий) показаны точками; области ЖК фаз залиты черным; двухфазные области ограничены пунктиром; Э – область эмульсий

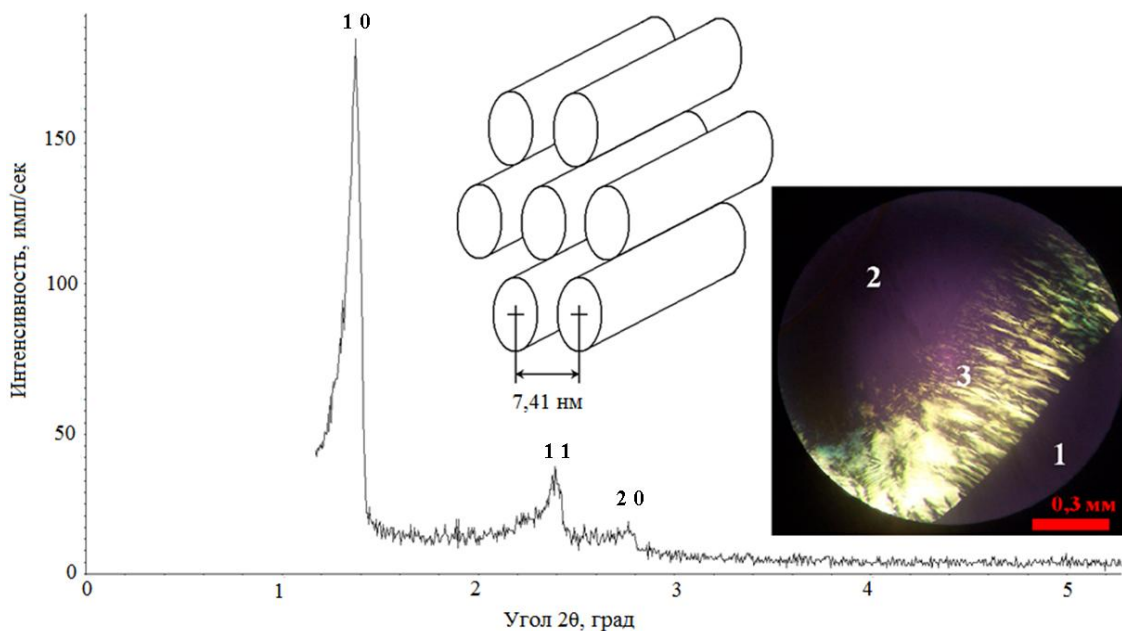


Рис. 2. Данные рентгеновского рассеяния гексагональной ЖК фазы (50 масс. % ИДЭГ, 50 масс. % H₂O). Фрагменты: слева – модель упаковки мицелл; справа – фотография в поляризованном свете зоны встречной диффузии (1 – ИДЭГ; 2 – вода; 3 – ЖК фаза)

2) Синтез стеклоглеродных наноматериалов с применением ПАВ потребовал выполнения 2-х методических разработок. Одна из них – исследование 1-й стадии синтеза в растворах – реакции поликонденсации ФС, путём периодического отбо-

ра проб в ходе реакции с последующим измерением их свойств: вязкости, электропроводности и оптической плотности, а также динамического рассеяния света и ЯМР¹H. Выявлено, что реакция поликонденсации имеет первый порядок по ФС, а лимитирующим этапом в кинетике данной реакции является диффузия молекул ФС в растворе. Другая разработка – определение режима 2-й стадии синтеза: термообработки полимера – выполнена по данным термоаналитического (ТГ-ДСК) исследования фуранового полимера; установлены температурные интервалы процессов удаления летучих компонентов и реакции термолиза.

3) Разработка 2-х стадийного метода получения нанодисперсных оксидов металлов: на первой стадии – синтез оксигидроксида металлов (Zr, W и др.) в растворе с ПАВ; на второй – термическое разложение оксигидроксида с образованием кристаллического оксида. Стадия синтеза оксигидроксида путём реакции ионного обмена осуществлена в двух вариантах: а) смешением растворов соли металла и аммиака; б) в условиях встречной диффузии реагентов. В синтезе оксигидроксида металла ПАВ вводили в одинаковой концентрации и в раствор соли металла, и в раствор аммиака, что обеспечило однородность раствора по концентрации ПАВ и получение более однородного оксигидроксидного наноматериала.

4) Оценка возможностей методов исследования полученных наноматериалов. Показано, что сканирующий и просвечивающий электронные микроскопы – позволяет хорошо определить морфологию как стеклоуглеродных, так и оксидных наноматериалов. Рентгенофазовый анализ даёт возможность выявить кристаллические фазы в исследуемых материалах и позволяет определить размер областей когерентного рассеяния в этих фазах. Адсорбционные методы нужны для исследования пористости наноматериалов. Сравнительная диагностика этих методов выполнена для трех адсорбатов: азота, метиленового голубого и бензола. Установлено, что адсорбция азота при температуре 77 К является основным и надежным методом определения удельной поверхности дисперсного материала и позволяет вычислить средний размер и объём пор, а также распределение пор по размерам. Адсорбция бензола выполнена по разработанной нами оригинальной методике, отличается инструментальной простотой и позволяет оперативно выполнять поисковые исследовательские работы путем сравнения результатов в большой серии образцов.

Четвертая глава посвящена результатам работы по исследованию микро- и мезопористых стеклоуглеродных материалов, синтезированных из растворов, содержащих ПАВ.

В первой части главы рассмотрен вопрос выбора компонентов для синтеза, проведенного на основании серии пробных экспериментов. В них установлено, что органические растворители ФС – алифатические соединения и полярные растворители – дают непористый стеклоуглерод; ДБФ перспективен для создания наноматериалов с высокой удельной поверхностью, а ТЭГ позволяет получить морфологию в виде прочной сетки углеродных зерен диаметром 0,5...5 мкм. Влияние ПАВ ИДЭГ на морфологию и пористость стеклоуглеродных материалов зависит от его концентрации и вида растворителя – ДБФ и ТЭГ. На основании

этих результатов для синтеза микро- и мезопористого стеклоглерида выбраны две системы «ДБФ – ФС – ИДЭГ» и «ТЭГ – ФС – ИДЭГ».

Во второй части главы приведены результаты исследования морфологии и свойств материалов, полученных термообработкой полимера, синтезированного в растворах «ДБФ – ФС – ИДЭГ». Синтез проведен в широком интервале составов – от растворов с концентрацией 20 масс. % ФС до чистого ФС. По результатам сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что в отсутствие ПАВ ИДЭГ и при малой его концентрации (<10 масс. %) синтез дает плотный непористый стеклоглериод. Пористые структурированные материалы образуются при синтезе в растворах, содержащих 60-80 масс. % ДБФ и ПАВ. Наблюдение морфологии этих стеклоглериодных материалов с помощью электронного микроскопа показывает однородность их структуры по объему образца и наличие пор размером от 1 до 50 нм (рис. 3). Материал, синтезированный в растворе с 80 масс. % ПАВ, по морфологии имеет сходство с коллективом тонкостенных оболочек толщиной ≈ 1 нм (рис. 3а). Стеклоглериод, полученный синтезом из раствора с меньшим содержанием ПАВ: 16 масс. % ИДЭГ, является более плотным, с незначительным количеством пор, благодаря специфичной упаковке слоев графена (рис. 3б). Такое различие морфологии синтезированных стеклоглериодных наноматериалов проявляется в их адсорбционных свойствах.

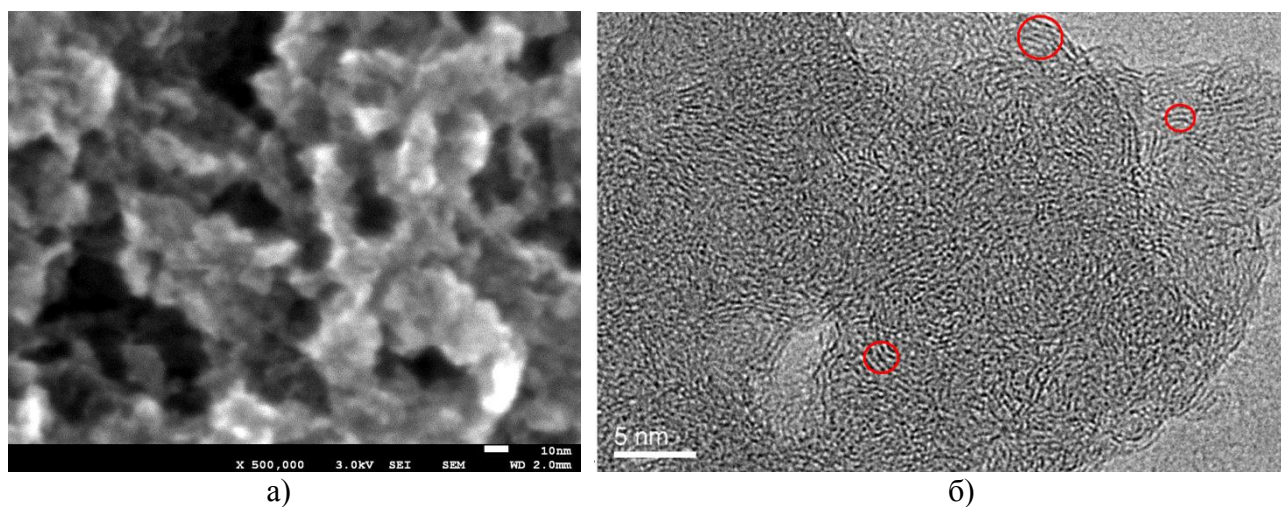


Рис. 3. Морфология стеклоглериода, полученного в системе “ДБФ – ФС – ИДЭГ”:
а) – РЭМ, образец 25 (80 масс. % ИДЭГ); б) – ПЭМ, образец 5 (64 масс. % ДБФ и 16 – ИДЭГ);
на снимке (б) при высоком увеличении видны графеновые слои

Измерение адсорбции газов позволяет определить удельную поверхность твердого адсорбента и его пористую структуру: размер и объем пор. Адсорбционные свойства мезопористого стеклоглериода исследовали с помощью трех адсорбатов: метиленового голубого (МГ), бензола (рис.4) и азота. Адсорбция бензола наибольшая на образцах с 20 масс. % ФС; для них максимальна и удельная площадь поверхности S стеклоглериодных наноматериалов (рис. 5). Значения $S=1050\pm 20$ м²/г образца 20, найденные по адсорбции бензола, азота и МГ, близки, т.е. поверхность наноматериала доступна для монослоя всех этих молекул. Вели-

чины S данного стеклоглерида достаточно высоки – вдвое больше, чем S активированного угля в фармацевтике. Эти свойства синтезированного наноматериала важны для применений в катализе и в качестве адсорбентов. Соотношение доли ДБФ и ИДЭГ в растворе практически не влияет на величину S , благодаря их общим свойствам; обе жидкости, прекрасно растворяя олигомеры ФС, внедряются в фазу набухшего полимера, а при термоллизе испаряются в надлежащем интервале температур с сохранением однородной морфологии материала с высокой пористостью, достигающей 60 %.

В третьей части главы представлены результаты синтеза стеклоглериодных материалов в растворах “ТЭГ – ФС – ИДЭГ”. В этой системе впервые созданы пористые материалы с характерной морфологией в виде трехмерной сетки зерен стеклоглериода, соединенных мостиками. Эти материалы, отличаются большей механической прочностью и своеобразным характером пористости.

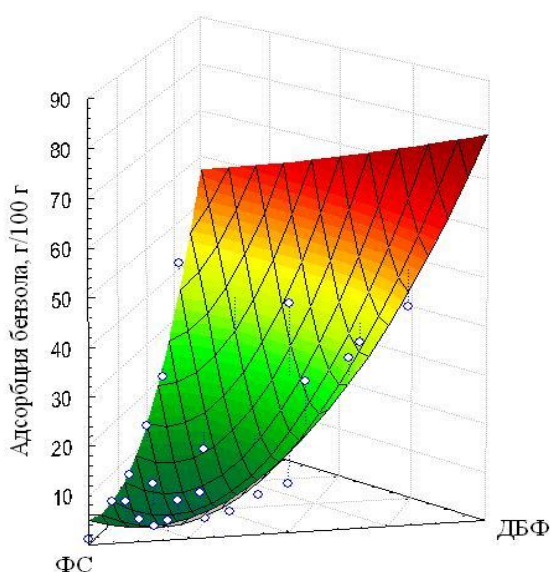


Рис. 4. Адсорбция бензола мезопористыми стеклоглериодными материалами; синтез в растворах “ДБФ – ФС – ИДЭГ”

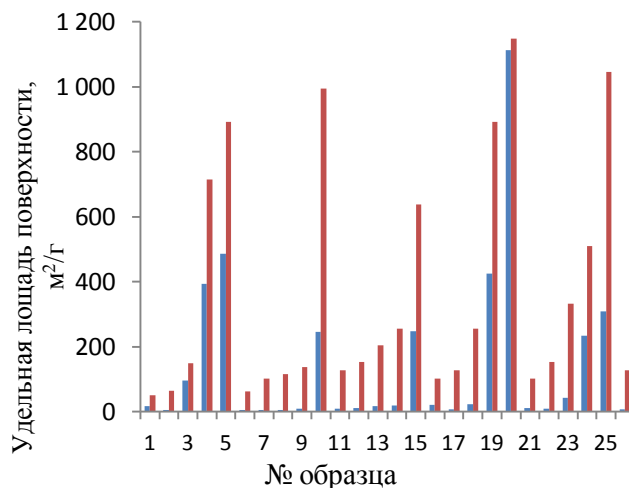


Рис. 5. Удельная площадь поверхности S наноматериалов: расчет по адсорбции бензола (красный) и МГ (синий)

Область концентраций компонентов системы, в которой был успешно реализован синтез мезопористого стеклоглериода, определили на основании исследования морфологии полученных материалов – по данным электронной микроскопии (рис. 6). Вне этой области находятся образцы, имеющие крупные замкнутые поры (снимок 6а), полученные при содержании более 50 масс. % ФС; в них реализуется, в зависимости от концентрации ТЭГ, либо прямая эмульсия типа “масло в воде”, либо обратная – “вода в масле” (масло – полимерная фаза). Микропористый стеклоглериод с морфологией в виде трехмерной сетки зерен, связанных между собой мостиками (снимки б, в, г), получен в растворах с концентрацией 30 масс. % ФС, содержащих от 35 до 70 масс. % ТЭГ: образцы S13-S15. Область состава растворов, где синтезирован материал с морфологией открытой трехмерной сетки, уточнили в серии образцов С1–С38 (рис. 7).

Характеристики пористости стеклоуглерода с такой морфологией исследовали, измеряя адсорбцию бензола и азота. Адсорбция бензола (рис. 8) возрастает в 5–10 раз при увеличении концентрации ПАВ в растворе до 20 масс. %.

Изотермы адсорбции азота (рис. 9) выявляют бимодальную пористость стеклоуглерода: крутые начальные участки изотерм указывают на заполнение большого числа самых малых пор (1–2 нм), а рост адсорбции азота в области давлений 0,9–0,99 P/P₀ обусловлен заполнением мезопор большего размера: 5–50 нм.

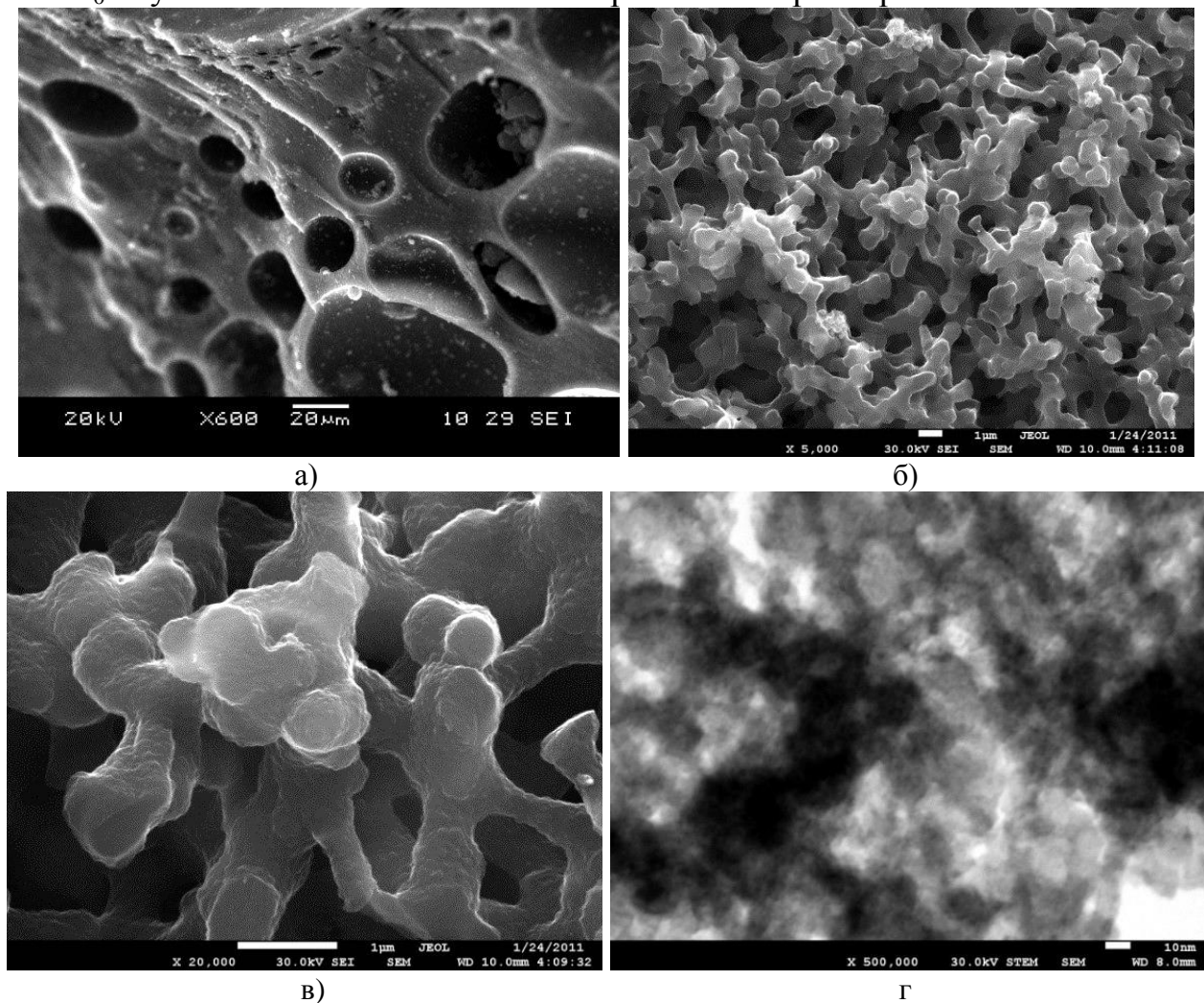


Рис. 6. Морфология образцов, синтезированных в растворах “ТЭГ – ФС – ИДЭГ”:
а-в – РЭМ, г - ПЭМ

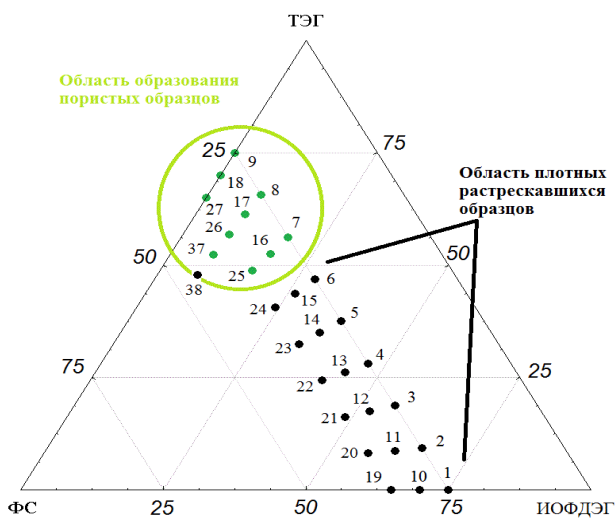


Рис. 7. Состав растворов (масс. %) для синтеза стеклоуглерода.

Числа – номера образцов С1-С38

Удельная площадь поверхности S этих стеклоуглеродных нано- материалов равна $200-300 \text{ м}^2/\text{г}$, что меньше, чем в синтезе с ДБФ. Это связано с тем, что большой вклад в пористость образцов дают макропоры размером $0,1-6 \text{ мкм}$, по данным микроскопии.

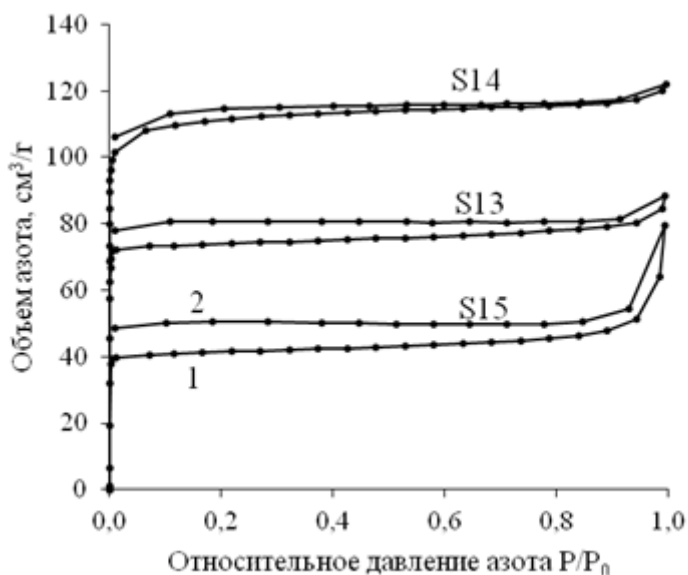


Рис. 9. Изотермы адсорбции азота стеклоуглеродом: 1 – при росте давления азота до P_0 – давления насыщенного пара при 77 К ; кривая 2 – при снижении P .

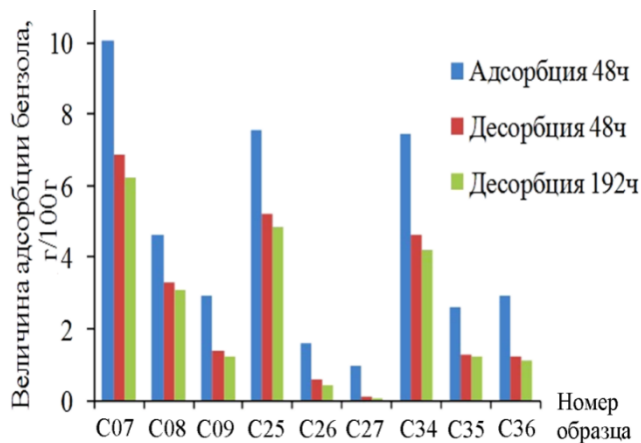


Рис. 8. Адсорбция бензола стеклоуглеродом: образцы С7-С36

На основании исследований морфологии и адсорбционных свойств материалов, полученных в растворах “ТЭГ – ФС – ИДФЭГ”, предложена n -модальная модель ($n=2; 3$) структурированного стеклоуглерода. В нем имеются 2 группы пор: внутримерные – микропоры и межзеренные – мезо- и макропоры. Размещение пор в стеклоуглероде показано на рис. 10. По расположению и размеру пор можно выделить материалы с три- (схема а) бимодальной пористостью (схема б), и имеющие 3 моды пор (схема а).

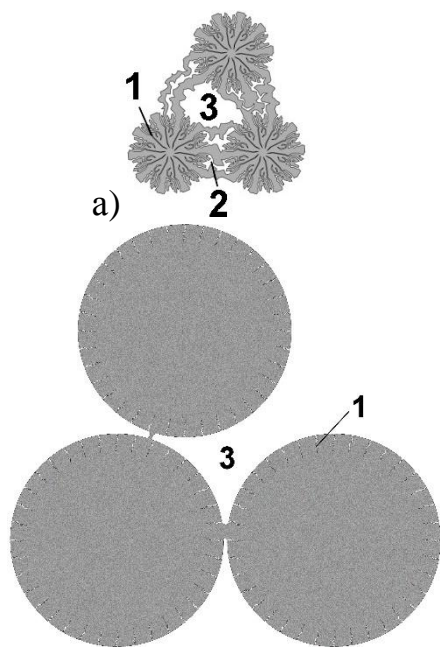


Рис. 10. Размещение пор в материале с морфологией сетки зерен стеклоглерида:

1 – микро-, 2 – мезо-, 3 – макропоры;
а – 3 моды; б – бимодальная пористость

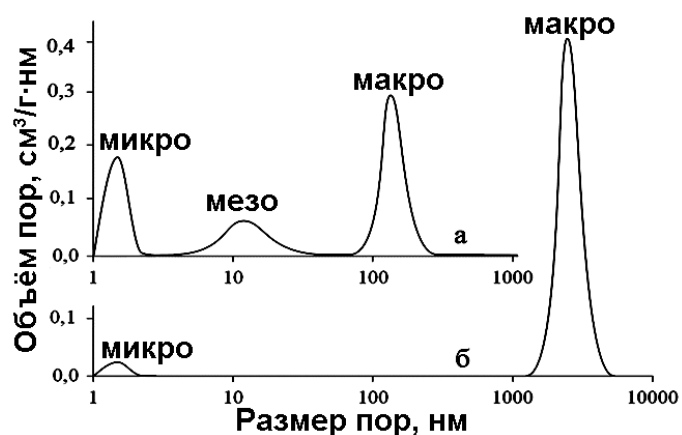


Рис. 11. Распределение пор по размерам:

а) – 3 моды пор, образец С7;
б) – бимодальное распределение, образец С9

Поры существенно большего размера находятся между зернами и соединяющими их мостиками – это поры наибольшей моды: 3-й на схеме а), либо 2-й – на схеме б) рис. 10. Распределение объема пор по модам (рис. 11) найдено по адсорбции азота. В образце с бимодальной пористостью соотношение объемов пор 1-й и 2-й мод 1:10, а для материала с тремя модами пор соотношение объемов 2:1:4. Значения общей пористости этих материалов достаточно высокие: 50-80 %.

Механические свойства при нагружении на сжатие: предельная прочность 60 МПа, упругая деформация разрушения – 1,8 %, модуль упругости – 3,1 ГПа. Прочность и однородность высокопористого стеклоглерида с морфологией трехмерной сетки зерен открывает перспективу изготовления из него деталей аппаратов – электрохимических, адсорбционных и каталитических.

В четвертой части главы представлены результаты разработки методов синтеза нанокompозитов TiO_2 /стеклоглерида и металл/стеклоглерида. Основное требование к наночастицам TiO_2 , как к материалу фотоэлектрических и фотокаталитических датчиков – обеспечить прочный механический и электрический контакт наночастиц диоксида титана с проводящей стеклоглериодной матрицей. Решением этой задачи является создание композитного материала на основе стеклоглериода, содержащего наночастицы TiO_2 размером менее 20 нм. С этой целью предложен и впервые осуществлен новый метод синтеза нанокompозита TiO_2 /стеклоглерида в системе “ТБТ – ФС – ПАВ”, основанный на введении титана в раствор в виде органического соединения тетрабутоксититан (ТБТ). Вода, выделяющаяся при поликонденсации ФС, служит реагентом для гидролиза ТБТ до оксигидроксидных наночастиц; эта особенность синтеза обеспечивает зарождение и рост частиц по всему объему полимера.

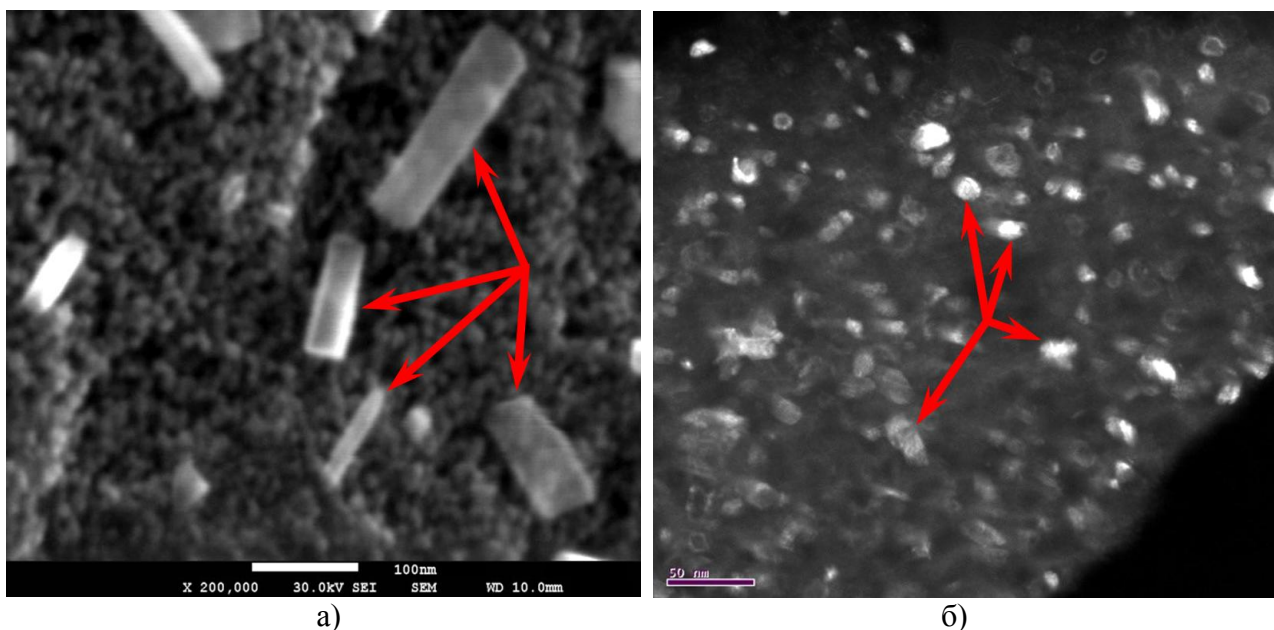


Рис. 12. Морфология нанокompозита TiO_2 /стеклоуглерод с концентрацией 50 масс. % TiO_2 . По данным: (а) РЭМ (стрелки указывают кристаллы рутила) и (б) ПЭМ – темнопольное изображение в свете рефлекса TiO_2 (стрелки указывают кристаллы анатаза)

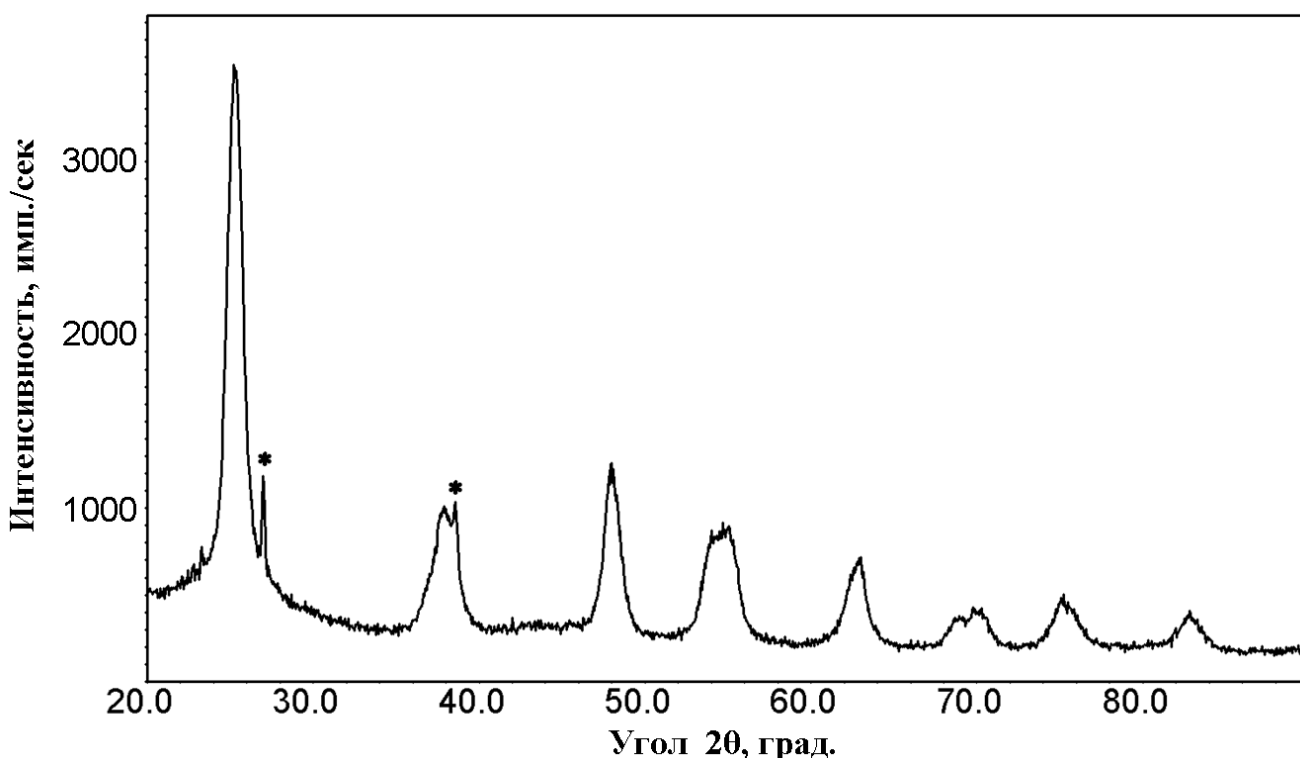


Рисунок 13 – Рентгенограмма композита TiO_2 /стеклоуглерод; основные отражения – анатаз, звездочка – отражения рутила

По данным электронной микроскопии (рис. 12) размер кристаллов анатаза составляет 5-15 нм, расстояния между ними – 3-10 нм при 50 масс. % TiO_2 . Рентгенофазовый анализ дает средний размер кристаллов анатаза 5,9 нм (рис. 13), а соотношение количеств анатаза и рутила 98:2. Данный метод осуществлен в растворе с ПАВ ИДЭГ (10 масс. %), прост в реализации и позволяет получать нанокompозиты в широком интервале концентраций TiO_2 : от 1 до 50 масс. %. Полученный

композитный материал TiO_2/C , сочетает малый размер частиц (5-15 нм) с прочной механической и гальванической связью наночастиц TiO_2 с матрицей стеклоуглерода.

Нанокompозиты металл/стеклоуглерод перспективны в катализе химических реакций. Особенностью метода синтеза таких материалов является введение металлов в исходный раствор в виде органических или неорганических соединений. Метод синтеза композитов металл/стеклоуглерод апробирован в растворах систем “вода – ПВС – ПАВ” “ДБФ – ФС – ИДЭГ” и “ТЭГ – ФС – ИДЭГ”. Получены стеклоуглеродные материалы с наночастицами железа, кобальта, никеля, меди, серебра и золота; средний размер металлических частиц составил от 10-20 нм до 5 мкм – для агломератов наночастиц. Количество металла в композитах варьировалось от 1 до 5 масс. %.

В пятой главе рассмотрены результаты исследования синтеза оксидных и оксигидроксидных материалов в растворах, содержащих неионогенные ПАВ: ИДЭГ, ДПГ, НПП и ЦТАБ; описана методика синтеза, морфология и свойства полученных нанодисперсных оксигидроксидов и оксидов Zr, W, Al, Cr, Fe и оксидов TiO_2 и SiO_2 .

Первая часть главы посвящена разработке метода получения дисперсных оксигидроксидов и оксидов, состоящего из двух стадий. Для оксида циркония стадии: 1) синтез оксигидроксида Zr из нитрата циркониила $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с применением ПАВ; 2) термическое разложение оксигидроксида $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с образованием кристаллического оксида циркониила ZrO_2 . Синтез реализован двумя способами: а) смешением растворов нитрата циркониила и аммиака, содержащих ПАВ; б) диффузией аммиака из газовой фазы в раствор “нитрат циркониила – ПАВ ДПГ”. Полученный гель оксигидроксида промывали водой, сушили и подвергали термообработке; термическое исследование ксерогеля показало, что разложение оксигидроксида с образованием ZrO_2 идет в интервале температур 150-450 °С и завершается кристаллизацией аморфного ZrO_2 . По аналогичной методике смешением растворов нитратов Al, Cr и Fe получали оксигидроксиды этих металлов, а их кристаллизация происходила в изотермических выдержках при 150-165 °С.

Оксид ZrO_2 , полученный синтезом в растворе с применением одного из трех ПАВ: ИДЭГ, НПП и ДПГ – по данным электронной микроскопии имеет одинаковую морфологию на субмикронном уровне: оксид состоит из зерен размером ≤ 200 нм, которые образуют сравнительно плотный ксерогель.

Для гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$, по рентгено-фазовому анализу, размер зерен кристаллов гиббсита ~ 15 нм. Этот гидроксид имеет необычную морфологию (рис. 14): при концентрации 10 масс. % ПАВ гель представляет собой набор слоев толщиной ~ 80 нм, состоящих из упакованных в соты гексагональных призм с основанием ~ 100 нм. Такая морфология появляется как следствие образования гексагональной ЖК фазы в системе “вода – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – ИДЭГ”, подобной найденной в растворах “вода – ИДЭГ”.

Кристаллическая морфология выявлена и в оксигидроксидах Cr и Fe (рис. 15) при содержании ИДЭГ в растворах 7-25 масс. %; гель состоит из слоистых блоков размером до 10 мкм, с расстоянием между слоями 100-300 нм. Упорядочение

структуры оксигидроксидов Al, Cr и Fe происходит при концентрации ПАВ более 10 масс. %. В этих растворах ЖК фазы образуются с участием мицелл ИДЭГ, которые и формируют данные блоки, а оксигидроксиды располагаются в межмицеллярном пространстве.

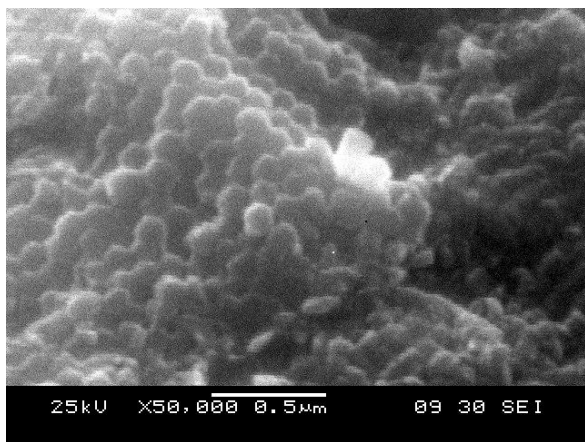


Рис. 14. Морфология Al(OH)₃ (РЭМ)

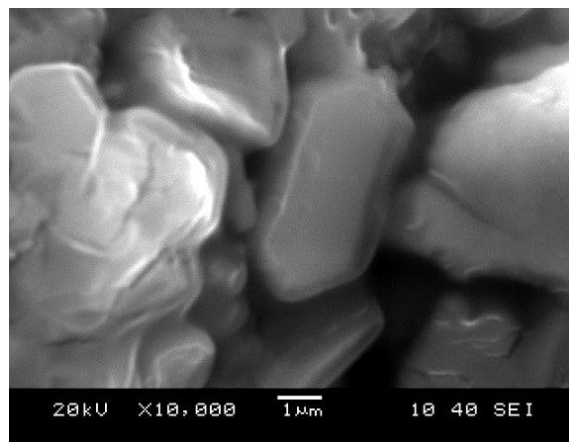
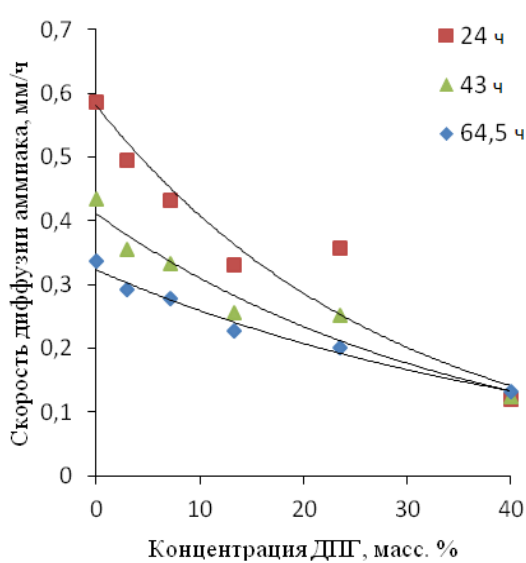
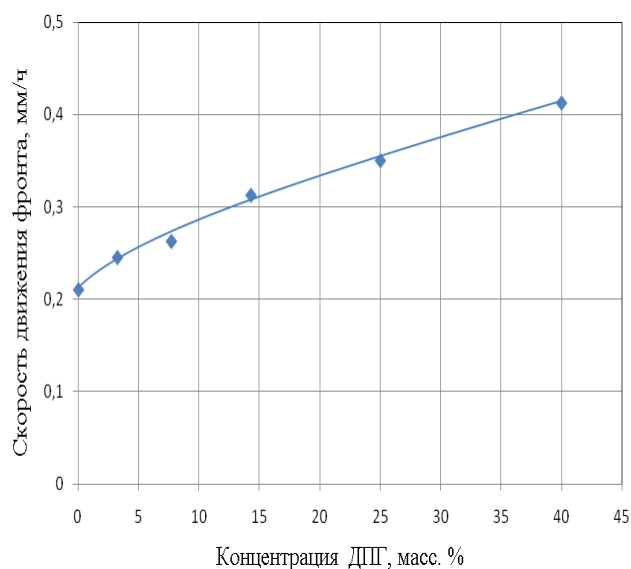


Рис. 15. Морфология оксигидроксида Cr (РЭМ)

Во второй части главы описана методика синтеза оксигидроксидов Zr и W в условиях направленной диффузии реагентов. По мере продвижения фронта реакции образования оксигидроксида растет толщина его слоя; в результате уменьшается градиент концентрации аммиака, снижается скорость его диффузии, а соответственно, и скорость реакции образования оксигидроксида. По данным эксперимента, в синтезе ZrO₂ скорость роста слоя уменьшается с ростом концентрации ПАВ (рис. 16а), вследствие снижения скорости диффузии аммиака по мере увеличения вязкости раствора. А в синтезе H₂WO₄ эта скорость растет с концентрацией ПАВ; причиной этого является более сложный механизм образования оксигидроксида W, рассмотренный далее.



а)



б)

Рис. 16. Влияние концентрации ПАВ ДПГ в растворах на скорость образования оксигидроксида при направленной диффузии реагентов: а) оксигидроксид Zr; б) оксигидроксид W

При синтезе в условиях направленной диффузии реагентов фронт реакции образования оксигидроксида перемещается вдоль направления диффузии реагента – молекул аммиака (или HCl в случае W). В данном направлении образуется упорядоченная макроскопическая текстура; ее элементы в оксигидроксиде Zr имеют вид столбиков сечением 10x10 мкм и длиной 0,1...1 мм (рис. 17а), а для оксигидроксида W – сетка соединенных сферических оболочек, диаметром от 1 до 15 мкм (рис. 18а). Эта столбчатая текстура материала получена в растворе с концентрацией ПАВ ДПГ, равной 8 масс. %. Другие образцы ZrO₂ состоят из зерен размером 100-200 нм (рис. 17б), при этом материалы, полученные при высоком содержании ПАВ: 20-40 масс. %, – имеют более мелкие зерна. Самоорганизация геля оксигидроксида Zr в шестигранную столбчатую текстуру, по-видимому, обусловлена определенным соотношением скорости фронта реакции и скорости синерезиса геля.

В структуре оксигидроксида W (рис. 18а) сферические оболочки трехмерной сетки соединены друг с другом каналами по всему объему материала. Внутренняя поверхность оболочки, сравнительно гладкая и состоит из кристаллов размером ≤20 нм (рис. 18б). На внешней поверхности оболочки расположены пластинчатые кристаллы толщиной от 5 до 900 нм, которые ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности. Размеры деталей структуры материала зависят от концентрации ПАВ в растворе (рис. 19а): наиболее мелкие сферы образуются при большем содержании ПАВ; такой оксигидроксид проявляет лучшие адсорбционные свойства (рис. 19б).

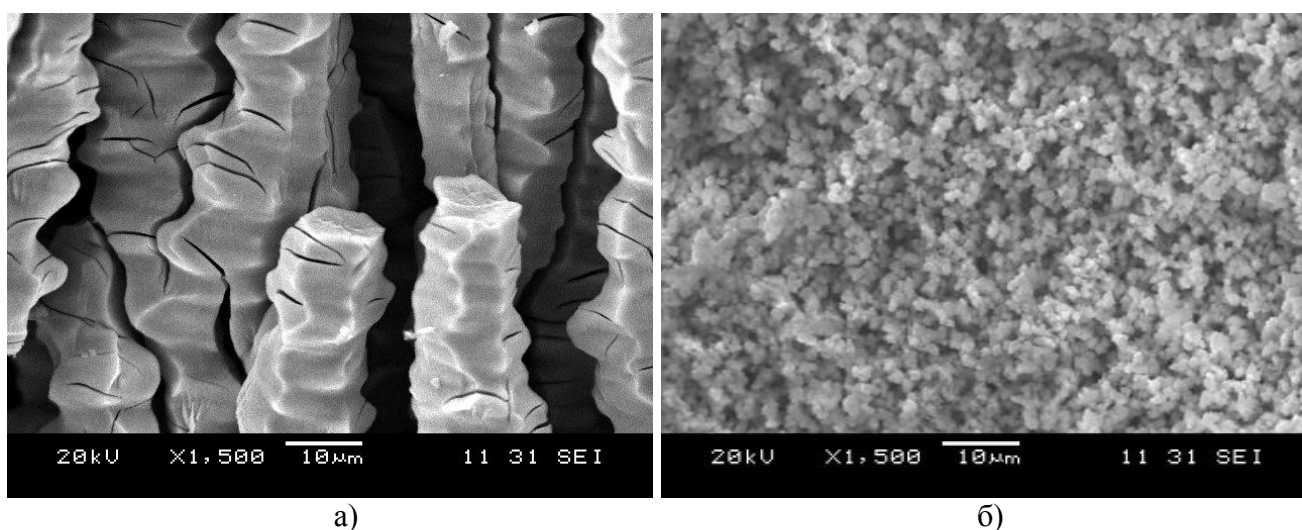


Рис. 17. Морфология оксигидроксида Zr (РЭМ), синтез в условиях направленной диффузии реагентов: а – столбчатая текстура с ориентацией вдоль направления диффузии аммиака; б – мелкозернистая однородная структура

Особенности оболочечной морфологии полученного нанодисперсного оксигидрата W объяснены в следующей модели формирования структуры геля. В начальный момент синтеза на свободной поверхности раствора Na₂WO₄ при взаимодействии с молекулами HCl образуется тонкий, не сплошной слой оксигидроксида W, состоящий из отдельных нанокристаллов ≈20 нм. Через “окна” в слое поступает раствор HCl, который непрерывно образуется при адсорбции молекул HCl

из газовой фазы. В результате напротив “окна” образуется оболочка H_2WO_4 . Поступление HCl из газовой фазы повышает концентрацию кислоты в оболочке, подпитывая развитие реакции синтеза, идущей с образованием NaCl . Благодаря высокой концентрации раствора электролитов внутри оболочки, в эту область диффундируют молекулы воды из раствора вне оболочки. Это ведет к росту осмотического давления раствора внутри оболочки, и в некоторый момент оболочка не выдерживает и прорывается в наиболее слабом месте. В этот прорыв (“окно”) устремляется раствор из оболочки; при этом давление в данной оболочке падает, а напротив нового “окна” повторяется, по той же схеме, рост очередной оболочки (рис. 20а). Так формируется сеть близлежащих взаимно связанных микросфер. График (рис. 20б) иллюстрирует повышение осмотического давления P в оболочке по мере ее роста и резкое снижение в момент прорыва.

Поверхности образовавшейся оболочки состоят из тысяч нанокристаллов H_2WO_4 . Внутренняя поверхность оболочки остается гладкой, так как утолщение оболочки путем роста пластинчатых кристаллов происходит только на внешней поверхности, где высокая концентрация второго компонента реакции синтеза – сравнительно крупных додекаполивольфрамат-ионов $\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Они образуются в реакции синтеза и диффундируют сквозь полупроницаемую мембрану-оболочку намного медленнее, чем молекулы HCl при встречной диффузии. Пластинчатые нанокристаллы, ориентированные изначально хаотически, в процессе роста проходят естественный отбор: из них остаются те, направление беспрепятственного роста которых (по нормали к поверхности оболочки) совпадает с направлением наиболее высокой скорости роста кристалла.

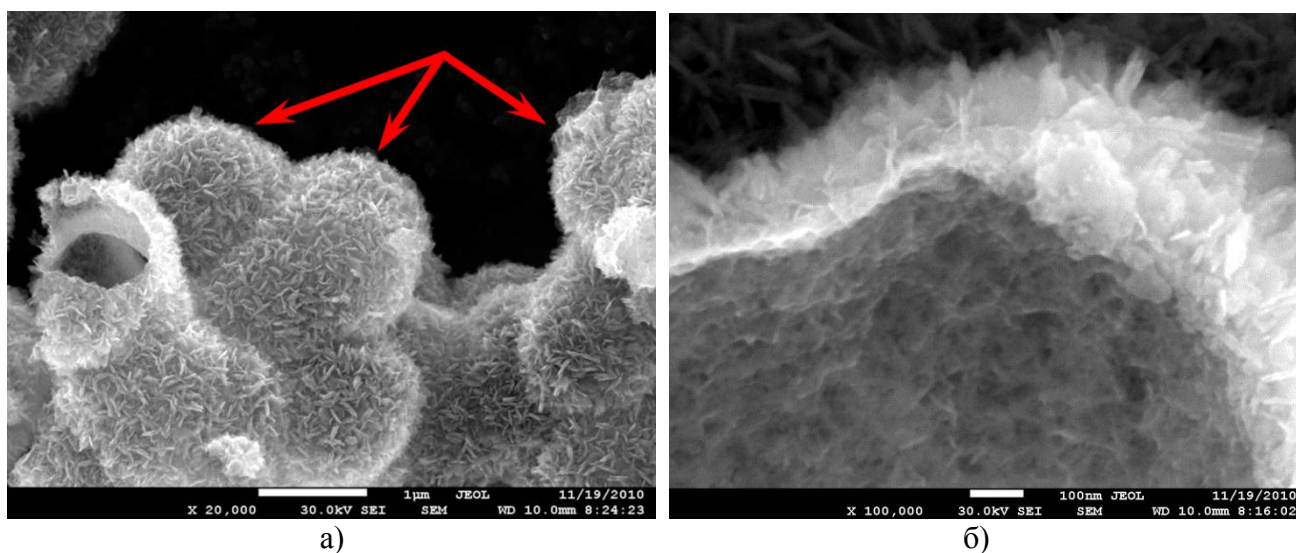


Рис. 18. Морфология оксигидроксида W; образец с 40 масс. % ДПГ; диаметр оболочки ~1,5 мкм (обозначена стрелкой)

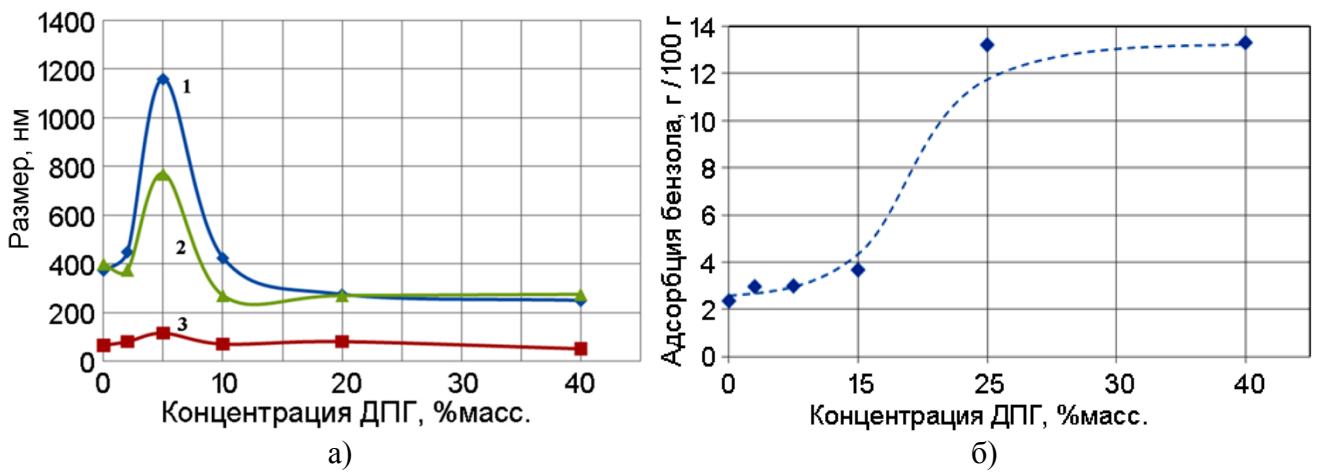


Рис. 19. Влияние концентрации ПАВ в синтезе оксигидроксида W на размеры элементов структуры материала а) 1 – толщина оболочки, 2 – длина пластинчатых кристаллов, 3 – их толщина; б) адсорбционные свойства

Удельная поверхность полученного дисперсного H_2WO_4 , найденная по адсорбции бензола, достигает $350 \text{ м}^2/\text{г}$. Оксид WO_2 , полученный путем восстановления оксигидроксида W водородом, по данным электронной микроскопии сохранил оболочечную морфологию исходного оксигидроксида, но внутри каждого пластинчатого кристалла на вращенной стороне оболочки образовались более мелкие фрагменты размером $\approx 20 \text{ нм}$. Благодаря этому полученный оксидный материал WO_2 приобрел весьма развитую пористость и может найти применение, как катализатор в органическом синтезе.

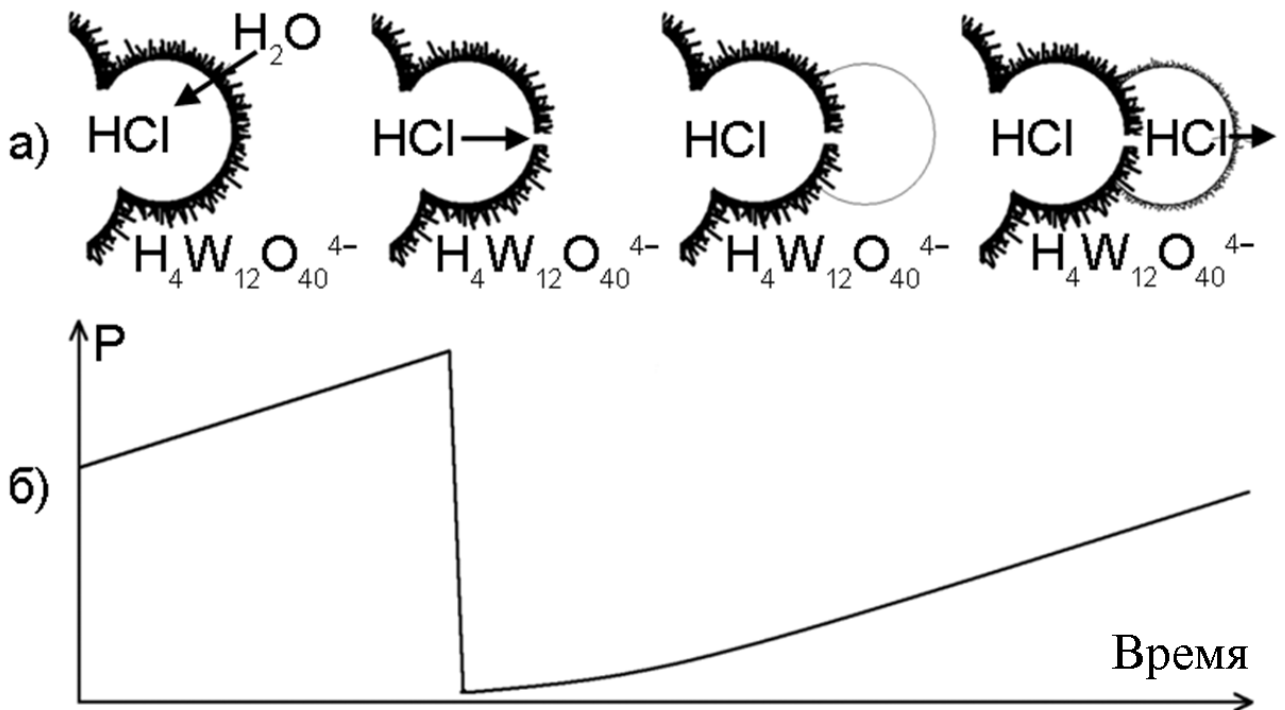
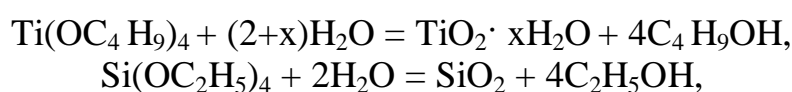


Рис. 20. Механизм роста оболочки оксигидроксида W при синтезе путем диффузии молекул HCl в раствор вольфрамата натрия: а) схема роста оболочки; б) изменение осмотического давления (P) в оболочке по мере ее роста

В третьей части главы рассмотрены результаты синтеза анатаза и силикагеля гидролизом органических соединений титана и кремния: тетрабутоксититана (ТБТ) $Ti(OC_4H_9)_4$ и тетраэтоксисилана (ТЭОС) $Si(OC_2H_5)_4$. Компоненты системы для синтеза: ТБТ (или ТЭОС), вода, ПАВ и этанол, который позволил образовать гомогенный исходный раствор.

В синтезе оксигидроксида Ti использовали 5 видов неионогенных ПАВ: СТАВ, ИДЭГ, полиоксиэтилированное (7) гидрогенизированное касторовое масло (ПГК), полиоксиэтилированный (12) цетил-стеариловый спирт (ПЦС) и полигидрокси (12) полистеарат глицерина (ППГ). В группе образцов с одним из ПАВ его концентрацию в растворе изменяли от 0 до 10 масс. %. Синтез оксида Si провели с ПАВ ИДЭГ, изменяя его концентрацию в растворе от 0 до 27 масс. %. Оксигидроксида Ti и Si получали в растворах при 20 °С по реакции гидролиза:



которая идет в присутствии ПАВ, изменяющего морфологию геля оксигидроксида. Время образования геля оксигидроксида титана гидролизом ТБТ составило 10 суток, а для силикагеля время гелирования увеличивалось с ростом концентрации ПАВ от 20 до 35 суток. Продукт гидролиза ТБТ, наряду с гелем оксигидроксида Ti, содержит немалое количество буюкси-групп, а силикагель – этокси-группы; их удаляли при термообработке материала. Кроме того, из образцов необходимо удалить компоненты исходного раствора – ПАВ, воду и этанол, что достигалось просушиванием геля на воздухе в течение 3-х ч при 150 °С.

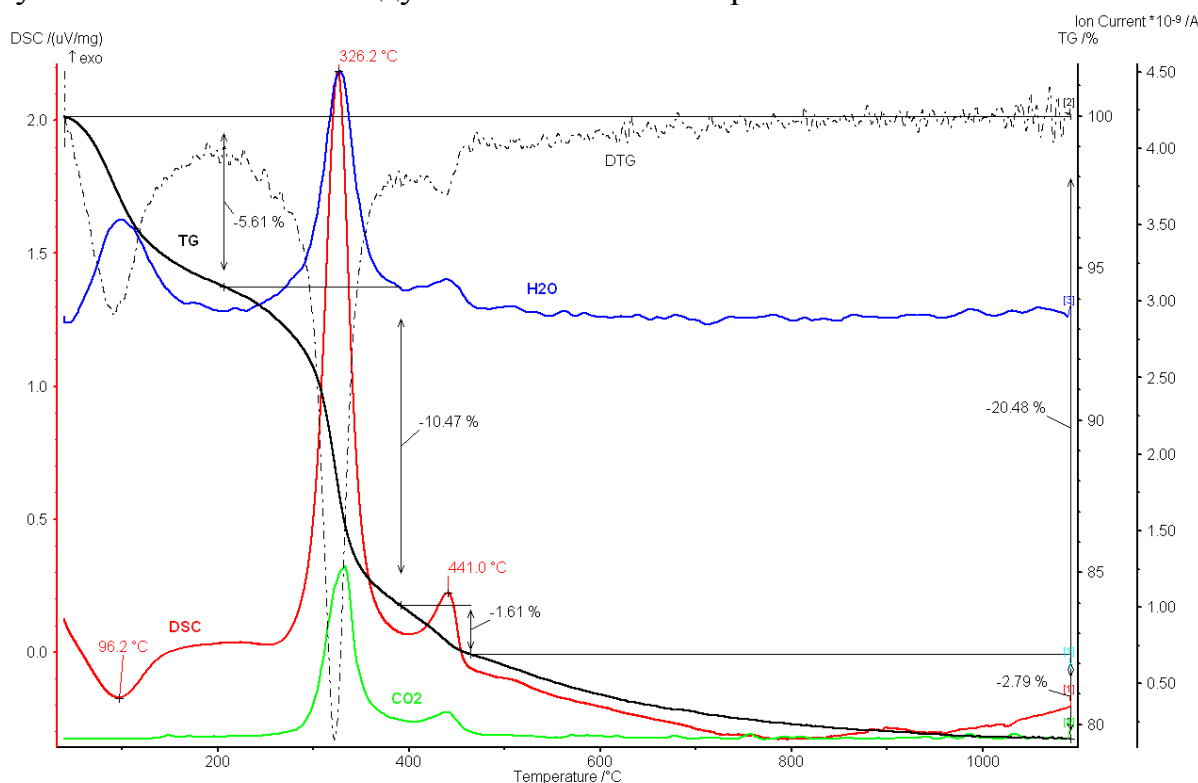


Рис. 21. Данные термического исследования и масс-спектрометрии геля $SiO_2 \cdot H_2O$ и CO_2 ; TG – уменьшение массы образца, DTG – скорость уменьшения массы, DSC – тепловой эффект

С целью определения состава материала, полученного в реакции гидролиза, и режима его термообработки провели комплексное термическое исследование геля оксигидроксидов с анализом выделяющихся при нагреве газов (ИК- и масс-спектро-метрия). Для ксерогеля SiO_2 его результаты представлены на рис. 21-22; по данным DSC и TG потеря массы образца происходит в 4 стадии: на 1-й стадии, в интервале 50...200 °С, удаляется адсорбированная вода; на 2-й и 3-й стадиях (200...470 °С) – продукты окисления этокси-групп, химически связанные с матрицей, а также продукты неполного окисления этанола; далее, до 1100 °С, удаляется хемосорбированная вода. По данным TG (потеря массы с этокси-группами 15 масс. % и с водой – 5 масс. %) найдена брутто-формула продукта, полученного гидролизом ТЭОС: $100\text{SiO}_2 \cdot 15\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Состав вещества передает формула $\text{SiO}_{1,85}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0,30}$, показывающая, что гидролиз ТЭОС прошел не полностью. Отметим, что полнота гидролиза ТЭОС больше, чем ТБТ в подобных условиях: $\text{TiO}_{1,56}(\text{OH})_{0,52}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{0,36}$. По этой формуле видно, что гидролиз ТБТ не ограничивается замещением бутокси-групп на ОН-группы, а протекает с образованием мостиков $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$, сшивающих гель. Высокая концентрация бутокси-групп в продукте гидролиза ТБТ свидетельствует о затрудненном доступе молекул воды к бутокси-группам, которые находятся в объеме твердых частиц геля.

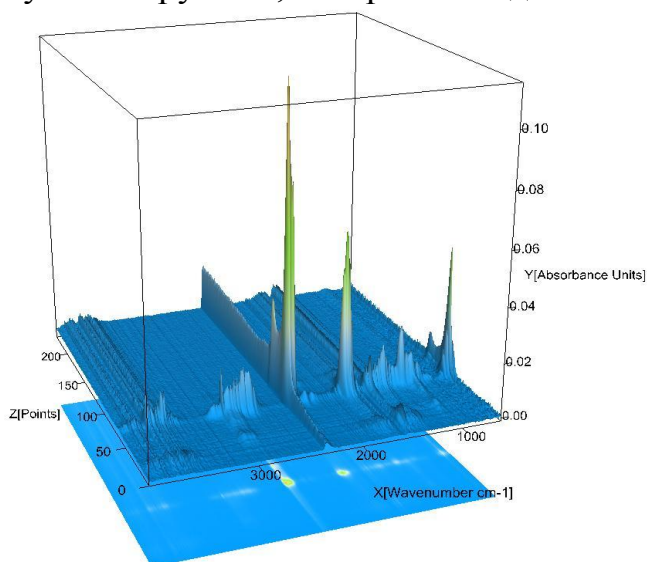


Рис. 22. ИК-спектр атмосферы в процессе термического анализа геля SiO_2

По результатам термического анализа выбран режим термообработки ксерогеля SiO_2 : сушка геля в течение 10 суток при 20 °С, затем 4 суток изотермической выдержки при 350 °С для удаления из геля органических остатков. Аналогично определен режим термообработки геля оксигидроксида Ti , но для него температура выдержки 300 °С оказалась достаточной для полной кристаллизации TiO_2 . Как показал рентгенофазовый анализ оксида, все дифракционные максимумы (рис.23) относятся к одной фазе – анатаз. По данным рентгенофазового анализа SiO_2 (рис. 24а), размер ОКР равен 0,7–0,8 нм.

Это свидетельствует об аморфном состоянии после термообработки силикагеля SiO_2 , полученного гидролизом ТЭОС при всех концентрациях ПАВ в растворе.

При термообработке смолистые органические остатки полностью удалены из материала, благодаря окислению. Это контролировали по наблюдению цвета образца: он изменялся от белого для гелей оксигидроксида Ti и SiO_2 на стадии сушки при 20 °С; затем – коричневый цвет, указывающий на образование смолистого остатка при нагреве образца до 300 °С, и после 3-х суток выдержки при этой температуре – вновь белый цвет оксидов TiO_2 и SiO_2 . Отметим, что изменение цвета

образца выявляет достаточно малые: ~0,01 масс. % количества органических соединений.

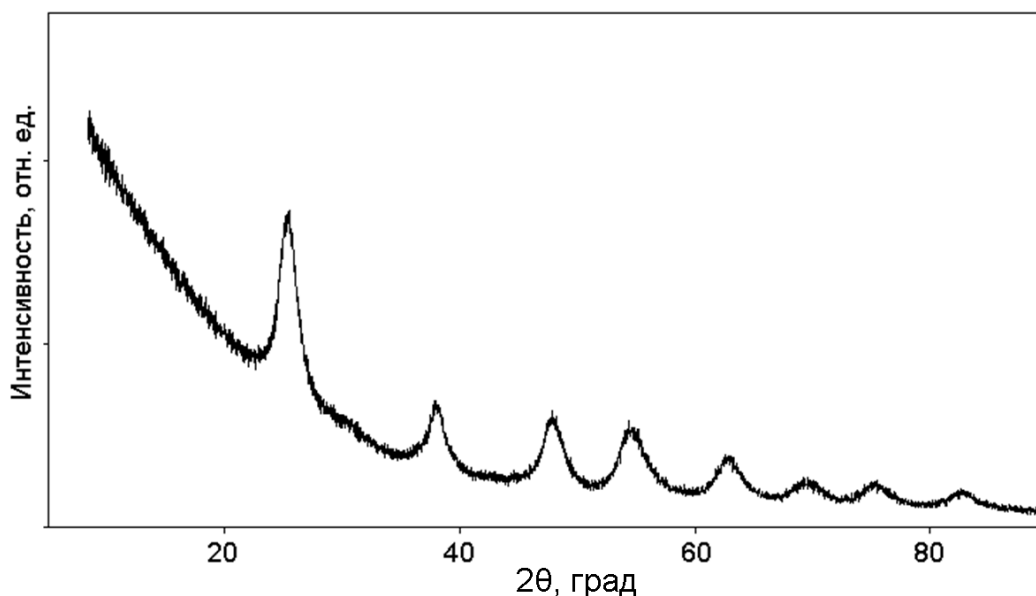


Рис. 23. Рентгенограмма ксерогеля TiO_2 после термообработки

Средний размер кристаллов TiO_2 в образцах материала, по данным рентгенофазового анализа, составляет 22 нм (для раствора без ПАВ) и уменьшается до 8 нм при увеличении концентрации ПАВ, что связано с повышением вязкости раствора, снижением скорости диффузии реагентов и размера частиц геля.

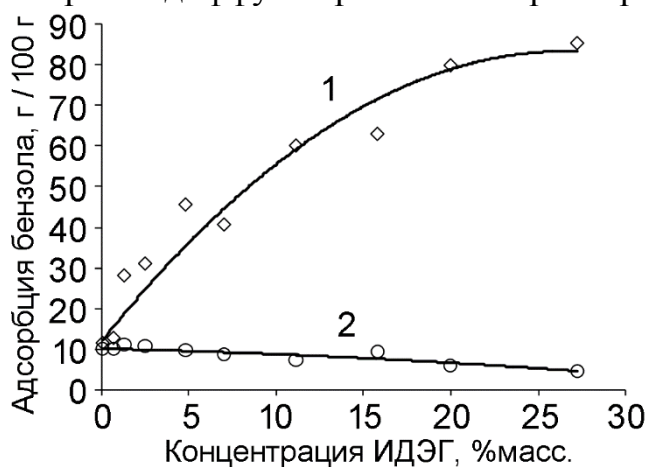


Рис. 24. Адсорбция бензола ксерогелями SiO_2 после термообработки (1 – при насыщении; 2 – после 48 часов десорбции)

Адсорбция бензола полученным материалом SiO_2 увеличивается с ростом содержания ПАВ, достигая 90 г/100 г адсорбента, что близко к значению для выпускаемого промышленно материала (рис. 24). С увеличением содержания ПАВ растет размер и общий объем пор, что ведет к увеличению адсорбции при капиллярном заполнении бензолом пор малого размера. Высокая адсорбция показывает, что гель SiO_2 , полученный гидролизом с ПАВ ИДЭГ – мезопористый.

Заключение

1. Разработана концепция управления ПАВ процессами формирования стеклоуглеродных, металлоксидных, а также композитных (металл/металлоксид – стеклоуглерод) наноматериалов. Установлено, что неионогенное ПАВ при высоких концентрациях выполняет роль растворителя по отношению как к олигомерам ФС, так и к оксигидроксидам металлов. При низких концентрациях основное действие ПАВ связано со снижением межфазного натяжения.

2. Впервые установлено существование в системе «вода – ФС – ИДЭГ» гексагональной ЖК фазы и определено расстояние между центрами цилиндрических мицелл (7,4 нм). Подобные ЖК фазы формируют морфологию оксигидроксилов, полученных в растворах, содержащих ПАВ.

3. Впервые физико-химически обоснованы процессы, протекающие при двухстадийном синтезе стеклоуглерода из ФС. Установлено, что микро- мезопористая морфология стеклоуглерода формируется на первой стадии – в реакции поликонденсации ФС. При этом определяющую роль играют три свойства растворителя и ПАВ: способность стабилизировать эмульсию, растворять олигомеры ФС и внедряться в набухший полимер. Такими свойствами обладают: ДБФ, ТЭГ и ИДЭГ. На второй стадии синтеза – при термолизе полимера – эти вещества удаляются в интервале температур 200...400 °С с сохранением однородной морфологии полимерного материала. Методами ТГ-ДСК установлено, что режим термообработки должен включать стадию медленного (со скоростью 1,5 К/мин до 600°С) и быстрого нагревания (со скоростью 6 К/мин от 600 до 950°С). По данным ЯМР¹Н выявлен первый порядок по ФС в реакции его поликонденсации, установлен лимитирующий этап реакции – диффузия молекул ФС в растворе; время до образования геля снижается с ростом концентрации триэтиленгликоля в растворе. Для получения микропористого стеклоуглерода рекомендованы растворы «ДБФ–ФС–ИДЭГ», «ТЭГ–ФС–ИДЭГ» и «ЭГ–ФС–ИДЭГ».

4. Впервые физико-химическими методами обоснована методика синтеза в растворах «ДБФ–ФС–ИДЭГ» фуранового полимера, из которого получен стеклоуглерод с развитой системой микро- и мезопор размерами от 1 до 50 нм. Высокая удельная поверхность этих углеродных наноматериалов – 1050 м²/г – важна для применения их в катализе и в качестве адсорбентов.

5. Установлена область концентраций компонентов и роль ПАВ в системе «ТЭГ–ФС–ИДЭГ» при формировании пористого материала с морфологией в виде связанных между собой зёрен стеклоуглерода. Обнаружены микропоры размером 1–2 нм, мезопоры – 5–50 нм, и макропоры размером от 0,1 до 6 мкм. Разработана модель пористости стеклоуглеродных материалов, содержащих две или три моды открытых пор, подтверждённая экспериментальными результатами. Высокая общая пористость этих материалов от 40 до 70 %, их прочность, эластичность, электропроводность и возможность придания им любых форм (пластины, цилиндры, трубки и пр.) позволяет применять эти материалы для изготовления деталей электрохимических, адсорбционных и каталитических аппаратов.

6. При помощи физико-химических методов разработаны подходы для получения нанокompозитов на стеклоуглеродной основе. Показано, что введение тита-

на в реакционную смесь в виде ТБТ способствует формированию наночастиц анатаза размерами от 5 до 15 нм при их концентрации 1–50 масс.% и равномерном распределении в стеклоуглероде. Такое строение обеспечивает прочность материала и надежную гальваническую связь частиц TiO_2 с проводящей матрицей, что делает композит перспективным фотовольтаическим материалом.

На основе полученных данных разработан оригинальный одностадийный метод синтеза композита металл/стеклоуглерод с наночастицами железа(III), кобальта(II), никеля, меди(II), серебра и золота(III) с размером металлических частиц от 10–20 нм до 5 мкм.

7. Впервые обнаружены новые закономерности формирования оксигидроксидов алюминия, хрома, железа и циркония в растворах ПАВ (ИДЭГ и НПП). Разработан двухстадийный метод получения нанодисперсных оксидов с применением ПАВ. Стадия синтеза оксигидроксидов алюминия, хрома(III), железа(III) и циркония реализована в двух вариантах: а) смешением растворов, содержащих ПАВ; б) синтезом путем направленной диффузии аммиака в раствор нитрата металла. Этим методом впервые получен оксигидроксид циркония с характерной столбчатой текстурой вдоль направления диффузии реагентов. Смешением растворов с последующим прокаливанием получен высокодисперсный ZrO_2 с удельной поверхностью $450 \text{ м}^2/\text{г}$.

8. На основании установленных закономерностей предложена физико-химическая модель синтеза оксигидроксидов в условиях направленной диффузии реагентов. Данный механизм позволяет объяснить формирование оксигидроксида вольфрама с морфологией трёхмерной сетки сферических оболочек диаметром 1–15 мкм. Внешнюю поверхность сфер образуют пластинчатые кристаллы толщиной от 5 до 900 нм, ориентированные перпендикулярно к поверхности сферы. Впервые получен оксид вольфрама(IV), унаследовавший морфологию исходного оксигидроксида.

9. Установлены физико-химические закономерности процессов, протекающих при двухстадийном получении высокопористых диоксидов титана и кремния гидролизом ТБТ и ТЭОС в водно-спиртовом растворе, содержащем неионогенные, анионоактивные или катионоактивные ПАВ. Установлено, что полнота протекания реакций гидролиза ТБТ и ТЭОС не превышает 80%. Выявлено, что ПАВ позволяет регулировать размер частиц и адсорбционные свойства материалов, синтезированных путем гидролиза.

Благодарности

Автор благодарит за помощь в работе над текстом диссертации к.х.н. Ю.С. Кузнецова, д.х.н. Т.П. Привалову и д.х.н. В.В. Авдина.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК России

1. **Жеребцов Д.А.**, Гаёва А.Е., Дьячук В.В., Михайлов Г.Г. Ячейка для приготовления растворов и одновременного исследования их электропроводности, све-

топропускания и вязкости // Приборы и техника эксперимента.– 2008.– Т. 51, № 2.– С. 169–172.

2. **Жеребцов Д.А.** Матричный синтез алюмогеля с наносотовой структурой // Коллоидный журнал.– 2009.– Т. 71, № 3.– С. 428–430.

3. **Жеребцов Д.А.**, Сюткин С.А., Первушин В.Ю., Кузнецов Г.Ф., Клещев Д.Г., Герман В.А., Викторов В.В., Колмогорцев А.М., Сериков А.С. Особенности превращения гидратированный диоксид титана – анатаз при гидротермальной обработке в водных растворах // Журн. неорг. химии.– 2010.– Т. 55, № 8.– С. 1271–1276.

4. **Жеребцов Д.А.**, Колмогорцев А.М., Викторов В.В., Дьячук В.В., Галимов Д.М., Сериков А.С., Михайлов Г.Г. Синтез нанодисперсного диоксида титана из тетра-бутоксититана // Журн. неорг. химии.– 2010.– Т. 55, № 12.– С. 1963–1969.

5. Сюткин С.А., **Жеребцов Д.А.**, Первушин В.Ю., Кузнецов Г.Ф., Клещев Д.Г., Герман В.А., Викторов В.В., Колмогорцев А.М., Сериков А.С. Превращения гидратированного диоксида титана при гидротермальной обработке // Журнал прикладной химии.– 2010.– Т. 83, № 7.– С. 1104–1108.

6. Колмогорцев А.М., **Жеребцов Д.А.** Формирование дисперсного диоксида титана с наноразмерной структурой в присутствии поверхностно-активных веществ // Башкирский химический журнал.– 2010.– Т. 17, № 4.– С. 48–54.

7. **Жеребцов Д.А.**, Галимов Д.М., Лашкул А.В., Дьячук В.В., Ляхдеранта Э., Михайлов Г.Г., Ойала И., Лайхо Р. Композитные материалы металл-углерод с наночастицами золота и серебра // Перспективные материалы.– 2011.– № 3.– С. 67–71.

8. Галимов Д.М., **Жеребцов Д.А.**, Дьячук В.В., Михайлов Г.Г. Мезопористый композитный углеродный материал на основе фурфуролового спирта и металлических/оксидных частиц // Перспективные материалы.– 2012.– № 2.– С. 83–89.

9. **Жеребцов Д.А.** Синтез оксидов вольфрама с ячеистой структурой // Коллоидный журнал.– 2012.– Т. 74, № 1.– С. 48–53.

10. **Жеребцов Д.А.**, Сапожников С.Б., Галимов Д.М. Эластичный стекло-углеродный материал с высокой удельной поверхностью // Перспективные материалы.– 2012.– № 6.– С. 87–89.

11. Avdin V.V., Krivtsov I.V., Dyachuk V.V., **Zherebtsov D.A.** Thermal behavior of the composite xerogels of zirconium oxyhydroxide and silicic acid // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.– 2012.– Vol. 109, no. 1.– P. 1261–1265.

12. **Жеребцов Д.А.** Свойства растворов, образованных водой, фурфуроловым спиртом и полиэтиленгликолем (10) эфиром изооктилфенола // Журн. прикл. химии.– 2012.– Т. 85, № 4.– С. 566–570.

13. Lahderanta E., Lashkul A.V., Lisunov K.G., **Zherebtsov D.A.**, Galimov D.M., Titkov A.N. Irreversible Magnetic properties of Nanocarbon // Journal of Nanoscience and Nanotechnology.– 2012.– Vol. 12, no. 12.– P. 9156–9162.

14. Krivtsov I.V., Ilkaeva M.V., Avdin V.V., **Zherebtsov D.A.** Properties and segregation stability of the composite silica-zirconia xerogels prepared via "acidic" and "basic" precipitation routes // Journal of Non-Crystalline Solids.– 2013.– Vol. 362.– P. 95–100.

15. **Zherebtsov D.A.**, Galimov D.M., Dyachuk V.V., Mikhailov G.G., Uchaev D.A., Sergeeva S.A. One-Pot Synthesis of Anatase/Carbon Nanocomposite // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*.– 2013.– Vol. 8.– P. 221–222.
16. Мирасов В.Ш., **Жеребцов Д.А.**, Клещев Д.Г., Михайлов Г.Г. Гидротермальный метод получения нанодисперсной “железной слюдки” // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*.– 2014.– Т. 57, № 2.– С. 33–38.
17. **Жеребцов Д.А.**, Сапожников С.Б., Галимов Д.М., Смолякова К.Р., Винник Д.А., Михайлов Г.Г., Вахитов М.Г. Синтез мезопористых стеклоуглеродных материалов // *Вестник ЮУрГУ, Серия “Химия”*.– 2014.– Вып. 6, № 1.– С. 28–33.
18. **Жеребцов Д.А.**, Сапожников С.Б., Галимов Д.М., Смолякова К.Р., Винник Д.А., Михайлов Г.Г., Вахитов М.Г. Структура и адсорбционные свойства микропористых стеклоуглеродных материалов // *Журнал физической химии*.– 2015.– Т. 89, № 5.– С. 824–829.
19. **Жеребцов Д.А.**, Галимов Д.М., Загорулько О.В., Фролова Е.В., Захаров В.Г., Михайлов Г.Г. Выбор условий для измерения размера макромолекул методом динамического рассеяния света // *Вестник ЮУрГУ, Серия “Химия”*.– 2015.– Вып. 7, № 1.– С. 20–29.
20. **Жеребцов Д.А.**, Галимов Д.М., Загорулько О.В., Фролова Е.В., Большаков О.И., Захаров В.Г., Михайлов Г.Г. Кинетика поликонденсации растворов фурфурилового спирта // *Журнал физической химии*.– 2016.– Т. 90, № 1.– С. 39–45.
21. **Жеребцов Д.А.**, Викторов В.В., Куликовских С.А., Белая Е.А., Галимов Д.М. Синтез золя нанодисперсного анатаза из тетрабутоксититана // *Неорганические материалы*.– 2016.– Т. 52, № 1.– С. 35–40.
22. **Жеребцов Д.А.**, Куликовских С.А., Викторов В.В., Учаев Д.А., Десяткина О.Ю., Янгильдина И.И., Белая Е.А., Колмогорцев А.М., Смолякова К.Р. Синтез нанодисперсного анатаза гидролизом тетрабутоксититана // *Журнал неорганической химии*.– 2016.– Т. 61, №11.– С. 1506–1514.
23. **Жеребцов Д.А.**, Шарлай Е.В., Янцен Р.Ф., Галимов Д.М., Сапожников С.Б., Понти М., Компан М.Е. Пористые стеклоуглеродные наноматериалы для электрохимических устройств // *Журнал физической химии*.– 2017.– Т. 91, №9.– С. 1588–1593.
24. Zakharchuk I., Komlev A.A., Soboleva E., Makarova T.L., **Zherebtsov D.A.**, Galimov D.M., Lähderanta E. Paramagnetic anatase titania/carbon nanocomposites // *Journal of Nanophotonics*.– 2017.– Vol. 11, no. 3.– article 032505 (8 pages).
25. **Zherebtsov D.A.**, Smolyakova K.R., Yantsen R.F., Morozov R.S., Zhivulin D.E., Zhivulin V.E., Eremyashev V.E., Vinnik D.A., Bartashevich E.V., Avdin V.V., Samodurova M.N., Hsu H.-S., Guo F.-W., Zakharchuk I.A., Lahderanta E., Pontie M. Anomalous resistivity of heavily nitrogen doped graphitic carbon // *Diamond and Related Materials*.– 2018.– Vol. 83, P. 75–79.
26. Посельская Ю.В., Белая Е.А., **Жеребцов Д.А.**, Викторов В.В., Тихонов С.С., Рябков Ю.И., Ковалев И.Н., Винник Д.А. Особенности термолиза нанодисперсного бемита, полученного гидролизом изопрропилата алюминия // *Неорганические материалы*.– 2018.– Т. 54, №12 С. 1308–1314.

II. Другие публикации

27. Патент РФ на изобретение № 2444550: Способ получения диоксида титана. **Жеребцов Д.А.**, Колмогорцев А.М., Сериков А.С., Викторов В.В. Приоритет: 4.05.2009.

28. Патент РФ на изобретение № 2600767: Способ получения диоксида титана. Викторов В.В., **Жеребцов Д.А.**, Куликовских С.А., Рябков Ю.И. Приоритет: 27.07.2015.

III. Монография

Жеребцов Д.А. Нанотехнологии и наноматериалы // Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2009.– С. 115.