

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

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»

диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
д.х.н., доцент Авдин В.В.

Челябинск

2019

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	9
ВВЕДЕНИЕ	10
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Самоорганизующиеся наноструктурированные системы.....	17
1.2. Упорядоченные жидкокристаллические фазы в системах «вода – ПАВ» и «вода – масло – ПАВ».....	17
1.3. Блок-сополимеры	24
1.4. Микроэмульсии и эмульсии.....	26
1.5. Методы матричного синтеза	29
1.5.1. Классификация методов матричного синтеза по природе наноматериалов	30
1.5.1.1. Матричный синтез стеклоуглеродных наноматериалов....	30
1.5.1.2. Матричный синтез оксидных и оксигидроксидных наноматериалов	34
1.5.1.3. Перспективные направления в методике синтеза наноматериалов	40
1.5.2. Классификация методов синтеза по типу исходных реагентов .	43
1.6. Выводы по главе 1	48
Глава 2. ВЫБОР КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ	
2.1. Наноструктурированные стеклоуглеродные материалы, оксиды и окси- гидроксиды: назначение и свойства	49
2.1.1. Мезопористый стеклоуглерод.....	49
2.1.2. Мезопористые оксидные и оксигидроксидные материалы.....	52
2.2. Исходные материалы для синтеза стеклоуглерода.....	52
2.2.1. Углеродсодержащие вещества.....	52
2.2.2. Растворители в системе «растворитель – ФС – ПАВ»	53
2.2.3. Поверхностно активные вещества	
2.2.3.1. Классификация и назначение ПАВ.....	54
2.2.3.2. Критерии выбора ПАВ – компонента системы для синтеза	54

2.2.4. Характеристика веществ и приготовление растворов	56
2.3. Исходные материалы для синтеза мезопористых оксидов и оксигидроксидов металлов	56
2.3.1. Органические и неорганические соединения металлов	56
2.3.2. ПАВ: критерии выбора.....	56
2.4. Исследуемые образцы: целевое назначение и форма.....	58
2.5. Выводы по главе 2	58
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ	
3.1. Методы исследования растворов.....	60
3.1.1. Измерительная ячейка для исследования свойств растворов	61
3.1.2. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы «вода – ФС – ИДЭГ». Исследование свойств растворов.....	64
3.1.2.1. Светопропускание.....	65
3.1.2.2. Электропроводность и вязкость.....	66
3.1.2.3. Поляризационный эксперимент	70
3.1.2.4. Рентгенофазовый анализ	73
3.1.2.5. Коэффициент преломления и плотность	73
3.1.2.6. Особенности строения растворов системы «вода – ФС – ИДЭГ» при температуре 20 °С	75
3.1.3. Основные выводы об информативности методов исследования растворов.....	76
3.2. Методы синтеза стеклоглеродных наноматериалов	
3.2.1. Синтез стеклоглерода на основе фурфуролового спирта.....	77
3.2.1.1. Исследование реакции поликонденсации ФС методом ЯМР ¹ H	77
3.2.1.2. Исследование термолиза фуранового полимера	80
3.2.1.3. Методика синтеза стеклоглеродных материалов.....	81
3.2.2. Особенности синтеза стеклоглерода на основе ПВС	83
3.2.3. Основные результаты по методике синтеза стеклоглеродных наноматериалов	84

3.3. Методы синтеза оксидных и оксигидроксидных наноматериалов.....	84
3.3.1. Синтез оксигидроксидных материалов золь-гель методом	85
3.3.2. Градиентный синтез оксигидроксида металла в растворах	87
3.3.3. Синтез оксигидроксида титана и оксида кремния в неводных рас- творах	87
3.3.4. Основные результаты по методике синтеза оксидов и оксигидрок- сидов.....	89
3.4. Методы исследования наноматериалов	89
3.4.1. Электронная микроскопия	89
3.4.2. Рентгенофазовый анализ	90
3.4.3. Термические исследования	90
3.4.4. Адсорбционные измерения	92
3.4.4.1. Адсорбция и десорбция азота	93
3.4.4.2. Адсорбция метиленового голубого	93
3.4.4.3. Адсорбция и десорбция бензола	95
3.4.5. Изменение размеров образца при прокаливании.....	98
3.4.6. Основные выводы о результативности методов исследования на- номатериалов	99
3.5. Выводы по главе 3	100
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ	
СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
4.1. Выбор растворителя для синтеза стеклоуглеродных материалов в системе «растворитель – ФС – ПАВ»	102
4.1.1. Особенности растворов «вода – ФС – ИДЭГ».....	102
4.1.2. Выбор компонентов для синтеза стеклоуглеродных материалов на основе системы «органический растворитель – ФС – ИДЭГ».....	103
4.2. Исследование свойств стеклоуглеродных материалов, синтезированных в системе «ДБФ – ФС – ИДЭГ».....	108
4.2.1. Физико-химические основы синтеза пористого стеклоуглерода..	108
4.2.2. Морфология мезопористого стеклоуглерода	112

4.2.3. Свойства стеклоуглеродных материалов в системе «ДБФ – ФС – ИДЭГ»	114
4.2.3.1. Адсорбционные измерения	114
4.2.3.2. Изменение размеров образца при прокаливании.....	117
4.2.3.3. Термические исследования стеклоуглеродных материалов	120
4.2.4. Основные результаты исследования стеклоуглерода, полученного в системе «ДБФ – ФС – ИДЭГ»	124
4.3. Исследование свойств стеклоуглеродных материалов, синтезированных в системе «ТЭГ – ФС – ИДЭГ»	125
4.3.1. Синтез и морфология материалов	125
4.3.2. Свойства стеклоуглеродных материалов	134
4.3.2.1. Адсорбционные измерения	134
4.3.2.2. Изменение размеров образца при прокаливании.....	139
4.3.2.3. Прочность стеклоуглеродных материалов	141
4.3.2.4. Электропроводность стеклоуглеродных материалов	142
4.3.3. Модель пористости стеклоуглерода	143
4.3.3.1. Влияние состава раствора на характеристики пористости стеклоуглеродного материала.....	144
4.3.3.2. Схемы расположения открытых пор в стеклоуглероде.....	148
4.3.4. Основные результаты синтеза и исследования стеклоуглеродных материалов в системе «ТЭГ – ФС – ИДЭГ»	150
4.4. Исследование свойств стеклоуглеродных нанокompозитов, синтезированных в системе «ТБТ – ФС – ИДЭГ»	151
4.4.1. Синтез и морфология стеклоуглеродного нанокompозита TiO ₂ /стеклоуглерод.....	152
4.4.2. Основные результаты синтеза композита TiO ₂ /стеклоуглерод..	155
4.5. Исследование свойств стеклоуглеродных композитов с наночастицами металлов.....	156
4.5.1. Свойства композитов с наночастицами Ag и Au, полученных в системе «вода – ПВС – ПАВ».....	156

4.5.1.1. Особенности синтеза мезопористых структур.....	156
4.5.1.2. Морфология нанокompозитов	160
4.5.1.3. Исследование свойств стеклоуглеродных нанокompозитов методами термического анализа.....	161
4.5.2. Свойства стеклоуглеродных материалов с наночастицами Fe, Co, Au, полученными в системе «ДБФ – ФС – ИДЭГ».....	163
4.5.3. Свойства композитов с наночастицами Fe и Co в стеклоуглероде; синтез в системе «ТЭГ – ФС – ИДЭГ».....	164
4.5.3.1. Физико-химические особенности синтеза композита ме- талл/стеклоуглерод.....	166
4.5.3.2. Морфология композита и структура наночастиц Fe и Co .	169
4.5.3.3. Термические исследования стеклоуглеродных нанокompозитов	172
4.5.4. Основные результаты синтеза композитов металл/стеклоуглерод.....	175
4.6. Выводы по главе 4.....	175
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИГИДРОКСИДОВ И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПАВ	
5.1. Исследование свойств нанодисперсного оксида циркония	178
5.1.1. Синтез оксигидроксида циркония в растворе «аммиак – нитрат цирконила – ПАВ»	178
5.1.1.1. Физико-химические основы синтеза оксигидроксида цирко- ния с ПАВ	179
5.1.1.2. Термическое разложение оксигидроксида циркония до ZrO_2	179
5.1.2. Градиентный синтез оксигидроксида циркония с ДПГ.....	182
5.1.2.1. Физико-химические основы градиентного синтеза	182
5.1.2.2. Термический анализ оксигидроксида циркония	184
5.1.3. Морфология нанодисперсного ZrO_2	186

5.1.4. Адсорбционные свойства нанодисперсного ZrO_2	189
5.1.5. Основные результаты исследования нанодисперсного оксида циркония	191
5.2. Исследование свойств нанодисперсного оксида вольфрама	192
5.2.1. Исследование управления процессами структурообразования оксигидроксида вольфрама при помощи ПАВ	192
5.2.1.1. Физико-химические основы синтеза оксигидроксида вольфрама с ПАВ	192
5.2.1.2. Морфология оксигидроксида вольфрама	195
5.2.1.3. Модель формирования оболочечной морфологии нанодисперсного оксигидроксида вольфрама	198
5.2.1.4. Адсорбция бензола оксигидроксидами вольфрама	200
5.2.2. Восстановление оксигидроксида вольфрама (VI) до WO_2	201
5.2.3. Результаты физико-химического исследования влияния ПАВ на процессы синтеза наноразмерного WO_2	204
5.3. Влияние ПАВ на формирование наноматериалов на основе TiO_2	205
5.3.1. Синтез наноматериалов гидролизом ТБТ в присутствии ПАВ..	205
5.3.1.1. Физико-химические основы синтеза оксигидроксида титана гидролизом ТБТ.....	205
5.3.1.2. Термическое разложение оксигидроксида титана до TiO_2 ...	207
5.3.2. Свойства наноматериалов на основе TiO_2	210
5.3.3. Основные результаты исследования процессов синтеза наноматериалов на основе TiO_2	214
5.4. Исследование свойств оксигидроксилов Al, Cr и Fe, синтезированных в растворах, содержащих ИДЭГ	214
5.4.1. Синтез оксигидроксилов алюминия, хрома(III) и железа(III) в растворах нитратов, содержащих ПАВ	215
5.4.1.1. Физико-химические основы синтеза оксигидроксилов.....	215
5.4.1.2. Термическая обработка оксигидроксилов алюминия, хрома(III) и железа(III).....	215

5.4.1.3. Методика синтеза оксигидроксидов металлов с ПАВ.....	217
5.4.2. Морфология оксигидроксидов алюминия, хрома(III) и железа(III)	217
5.4.3. Основные результаты исследования оксигидроксидов алюминия, хрома(III) и железа(III).....	220
5.5. Исследование свойств наноматериалов на основе SiO ₂ , синтезированных в растворах, содержащих ИДЭГ	220
5.5.1. Синтез SiO ₂ гидролизом ТЭОС в присутствии ПАВ	
5.5.1.1. Физико-химические основы синтеза SiO ₂	220
5.5.1.2. Термическая обработка силикагеля.....	221
5.5.2. Свойства наноматериалов на основе SiO ₂	223
5.5.3. Основные результаты исследования наноматериалов на основе SiO ₂	226
5.6. Выводы по главе 5	226
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	228
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	231

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АСМ – атомный силовой микроскоп
- ДБФ – дибутилфталат
- ДПГ – n-децилполиглюкозид
- ЖК – жидкий кристалл
- ИДЭГ – изооктилфенолдекаэтиленгликоль
- ИК – инфракрасная спектроскопия газообразных продуктов термолиза
- ЛЖК – лиотропный жидкий кристалл
- МС – масс-спектрометрия газообразных продуктов термолиза
- НПП – низкомолекулярный полипропиленоксид-полиэтиленоксид
- ПАВ – поверхностно активное вещество
- ПВС – поливиниловый спирт
- ПГК – полиоксиэтилированное (7) гидрогенизированное касторовое масло
- ППГ – полигидрокси (12) полистеарат глицерина
- ПЦС – полиоксиэтилированный (12) цетил-стеариловый спирт
- ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп
- СЕМ – сканирующий электронный микроскоп
- ТБТ – тетрабутоксититан $Ti(OBut)_4$
- ТЭГ – триэтиленгликоль
- ТЭОС – тетраэтоксисилан или $Si(OEt)_4$
- ФС – фурфуроловый спирт
-
- АABS – алкилбензолсульфонат аммония
- СТАВ – бромид цетилтриметиламмония $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$
- ЕО и РО – этиленоксид и пропиленоксид
- DSC – дифференциальная сканирующая калориметрия
- DTG – дифференциальная термогравиметрия
- TG – термогравиметрия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. 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 микро- и мезопористые 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 в этой области перспективным является 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 матрицы или 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. В настоящее время 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 диаграммы состояния систем «вода – фурфуриловый спирт (ФС) – изооктилфенолдекаэтиленгликоль (ИДЭГ)», образующих эмульсии и жидкокристаллические (ЖК) фазы при помощи оригинального метода измерения и аппаратного 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 нанокompозитов, 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 оксигидроксилов 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:

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, имеющего две или три моды открытых пор. Обоснована физико-химическая модель действия ПАВ, объясняющая их двойную 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 фурфуроливого 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 SiO₂ и TiO₂.

Практическая значимость:

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

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, нанокомпозита 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), соединенных друг с другом по всему объему материала.

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

1) нанодисперсных оксигидроксилов 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 материалов 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).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Самоорганизующиеся наноструктурированные системы

Многие наносистемы являются термодинамически неустойчивыми: они коагулируют или коалесцируют с последующим расслаиванием. Заслуживают внимания термодинамически устойчивые наносистемы; из них для синтеза наноматериалов особый интерес представляют *самоорганизующиеся наноструктурированные системы*, которые и рассмотрены в данном обзоре. К ним можно отнести *лиотропные жидкие кристаллы*, некоторые *блок-сополимеры* и *микроэмульсии*. Их морфология наследуется неорганическими наноматериалами, полученными с применением таких систем. В литературе для подобных наноматериалов утвердился термин «templated», т. е. «построенный по шаблону», задаваемому структурой другого вещества; метод и материалы называют «темплатными», а вещество, задающее морфологию – «темплатом». Достаточно точно передает содержание данного метода термин *матричный синтез*, который используется далее. Важной отличительной чертой самоорганизующихся наносистем является их однородность: единообразие формы наночастиц, узкое распределение наночастиц по размерам и высокая упорядоченность их взаимного расположения.

Для получения наноструктурированных материалов матричным синтезом в растворах ключевое значение имеют поверхностно-активные вещества; в связи с этим представляется необходимым изучение диаграмм состояния веществ с участием ПАВ.

1.2. Упорядоченные жидкокристаллические фазы в системах «вода – ПАВ» и «вода – масло – ПАВ»

Наряду с простыми диаграммами состояния с полной или ограниченной взаимной растворимостью жидкостей (типа вода – спирты), существуют такие системы «вода – ПАВ», в которых обнаруживаются *мезофазы*, по составу промежуточные между водой и чистым ПАВ. Эти фазы термодинамически устой-

чивы, обладают дальним порядком структуры и называются также лиотропными жидкими кристаллами. Известно более 20 различных пространственных групп [15], в которых могут кристаллизоваться ЖК.

Так как параметры данных структур лежат в диапазоне 5–50 нм, структуры ЖК изучают, в первую очередь, с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния [16, 17] (рисунки 1.1 и 1.2). Информацию о структуре двойных и тройных фаз получают по данным рассеяния света и поляризационной микроскопии (рисунки 1.3 и 1.4) [16, 18, 19], малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [16–21] и нейтронов [22], ЭПР [23], ЯМР [20, 24–25], электропроводности [20, 24, 26, 27] и вязкости [19, 28].

Растет число двойных диаграмм состояния «вода – ПАВ», в которых экспериментально обнаружены ЖК фазы [17, 31–34] (см. рисунки 1.2–1.5). В синтезе мезопористых матричных материалов наиболее часто используются следующие ПАВ: бромид цетилтриметиламмония $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ (ЦТАБ) [35], изооктил-фенолоктаэтиленгликоль $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_8H$ (Triton X-114) [36] и высокомолекулярные ПАВ: P123 [37], F127 [31, 38, 39] и L64 [38].

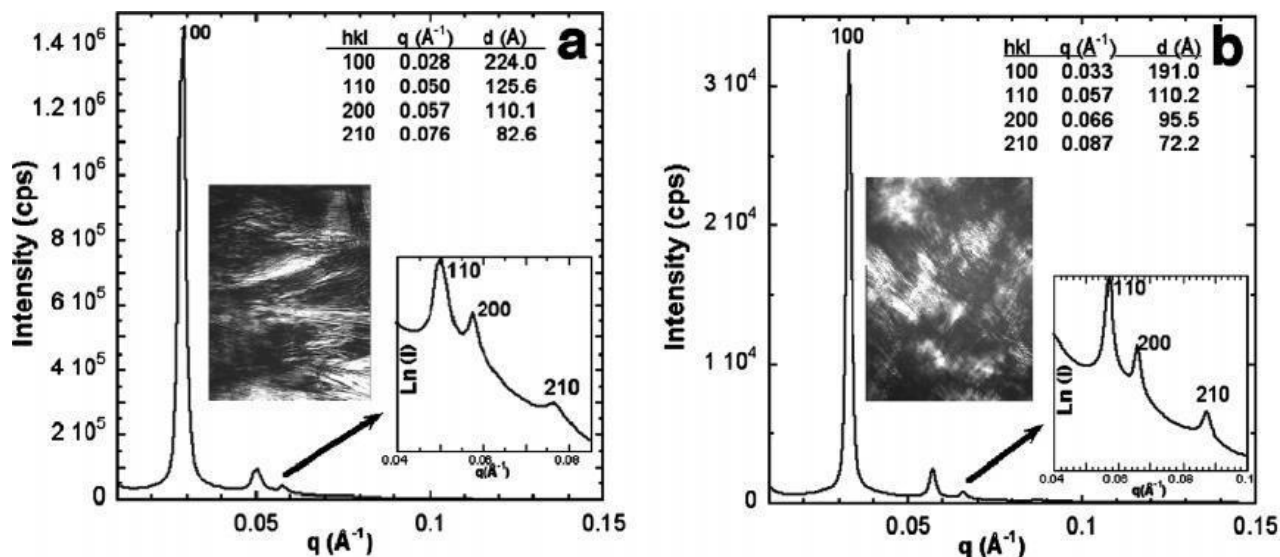


Рисунок 1.1 – Рентгенограммы малоуглового рентгеновского рассеяния мезофаз с различными ПАВ [16]: а, б – гексагональная фаза. На вставках – фотографии этих фаз (поляризационная микроскопия)

Обозначения фаз на рис. 1.2–1.8: L_α – ламеллярная фаза, H – гексагональная фаза, I и V – кубические фазы, Fl – изотропная жидкость, S – твёрдая фаза.

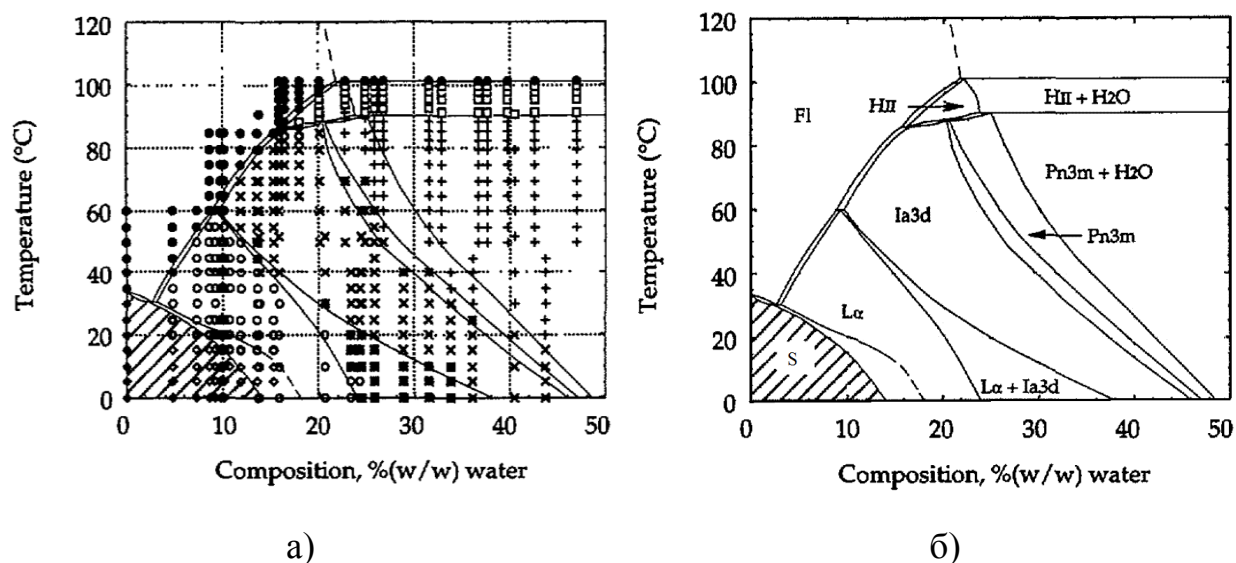


Рисунок 1.2 – Состав образцов и температуры съёмки рентгенограмм (а); диаграмма состояния «вода – моноолеилглицерат» [17] (б)

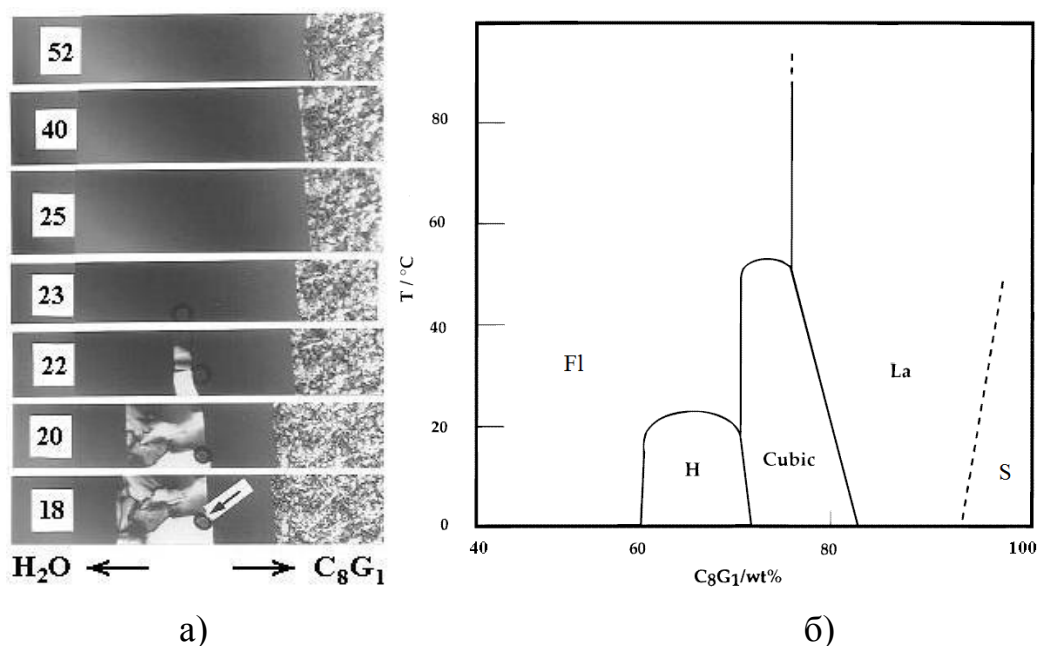


Рисунок 1.3 – Встречная диффузия воды и молекул н-октил- β -D-глюкозида C₈G₁ (ПАВ);

а) – поляризационная микроскопия; видны две двулучепреломляющие фазы: гексагональная H (в центре) и ламеллярная La (справа), между ними – изотропная кубическая фаза (cubic); слева – изотропный водный раствор (Fl); стрелкой отмечен пузырек воздуха; цифры на микрофотографиях – температура раствора T, °C; б) – диаграмма состояния «вода – н-октил- β -D-глюкозид» [29]

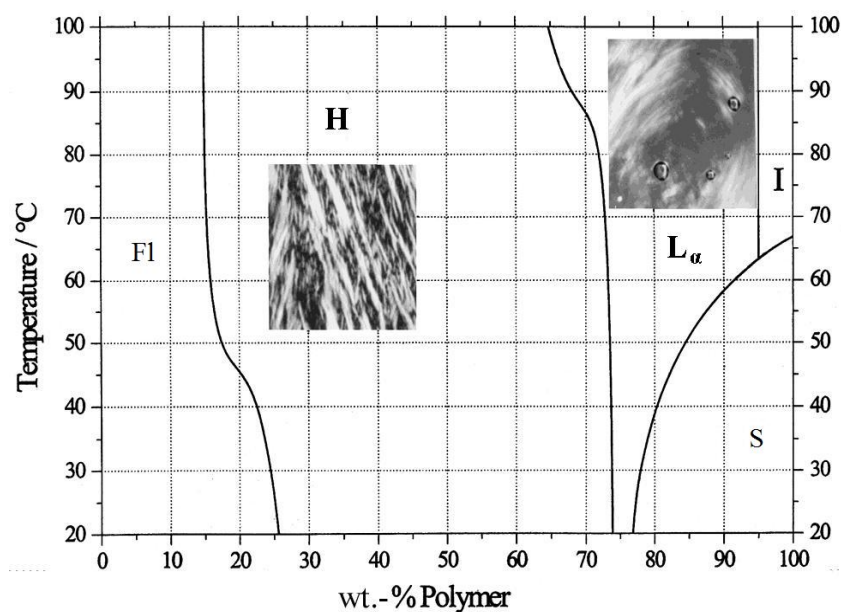


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния «вода – полибутадиен-блок-полиэтиленоксид» [30]

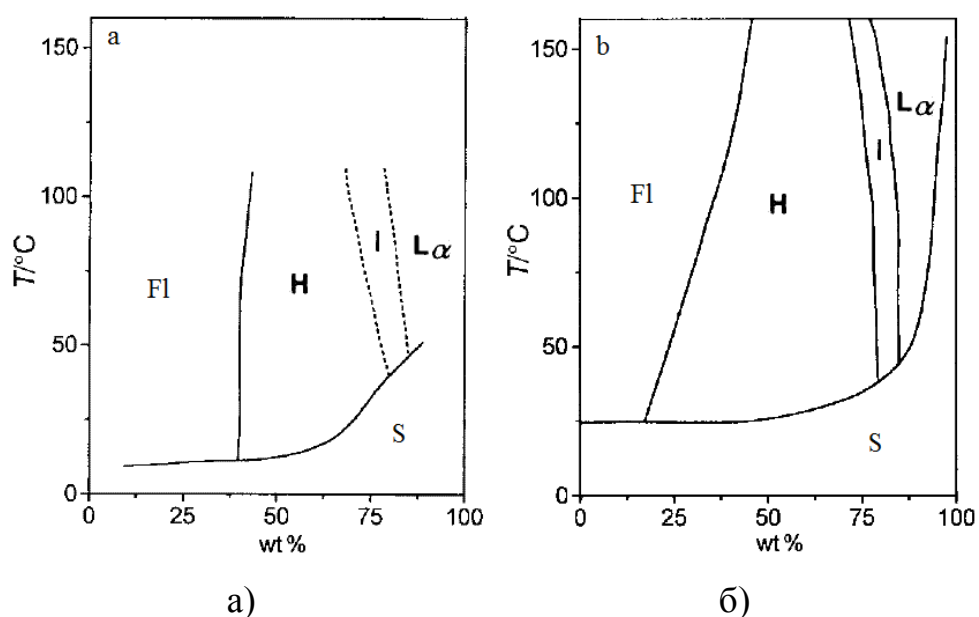


Рисунок 1.5 – Диаграммы состояния «вода – бромид тетрадецилтриметиламмония (а) и «вода – бромид цетилтриметиламмония» (б) [35]

Бромид цетилтриметиламмония – первый ПАВ, примененный для матричного синтеза, и в настоящее время используется наиболее часто. Это вещество имеет ряд преимуществ, которые отражены в его диаграмме состояния с водой (рисунок 1.5б). Во-первых, он образует жидкокристаллические фазы H, I, и L_{α} , устойчивые до температур $T \geq 150$ °C, что благоприятно для гидротермального синтеза и гидротермальной упрочняющей обработки полученных материалов.

Во-вторых, фаза Н – гексагональная, и мезопористые материалы, получаемые на её основе, имеют практически важную морфологию с открытой пористостью и высокой механической прочностью. Эта ЖК фаза – единственная равновесная с водным раствором, что важно для проведения синтеза при различных температурах, когда на разных этапах тип структуры не должен изменяться. В-третьих, широкая (30...50 % масс.) область гомогенности Н-фазы, указывает на её термодинамическую устойчивость, причём, концентрационные границы области незначительно изменяются с температурой. Наконец, образование этой фазы начинается уже при 20 % масс. ЦТАБ в воде, что, с одной стороны, обуславливает малый его расход, а с другой – обеспечивает обилие воды в межмицеллярном пространстве. Последнее, в случае матричного синтеза монолитных материалов, позволяет ввести в жидкокристаллическую Н-фазу больше реагентов для образования более плотного и механически прочного геля.

К настоящему времени исследован ряд изотермических сечений диаграмм тройных систем «вода – масло – ПАВ» [19, 40–49]. В этих системах также выявлены упорядоченные ЖК-фазы. Тройные системы (рисунки 1.6–1.8) отражают следующие особенности таких фаз:

- 1) в одной системе образуется несколько ламеллярных (L_α , L' , L_2), гексагональных (H_1 , H_2) и кубических (V_1 , V_2) фаз;
- 2) концентрационные области существования ЖК фаз более узкие;
- 3) имеются области совместного существования 2-х и даже 3-х ЖК фаз (см. рисунок 1.7).

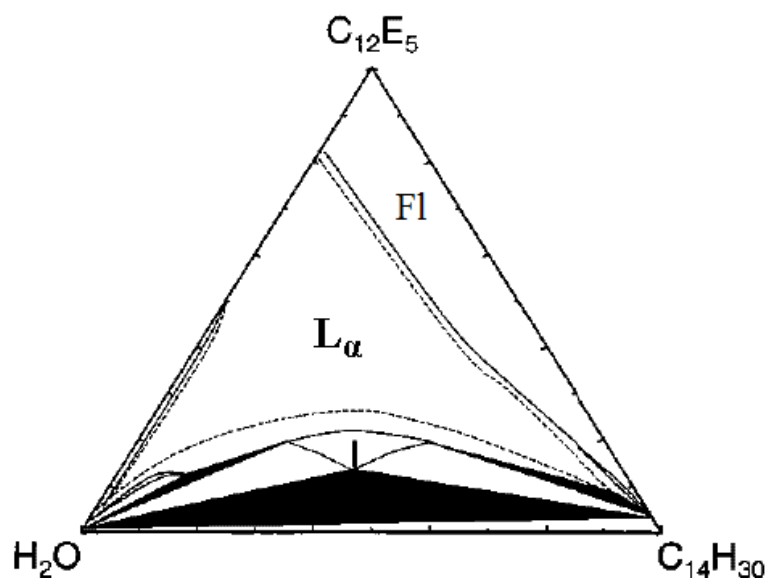


Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния системы «вода – $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_5OH$ – $C_{14}H_{30}$ »: изотермическое сечение при $47,5\text{ }^\circ\text{C}$ [48]

Возможные структурные варианты мезофаз в системе «вода – масло – ПАВ» в обобщенном виде представлены на рисунке 1.9.

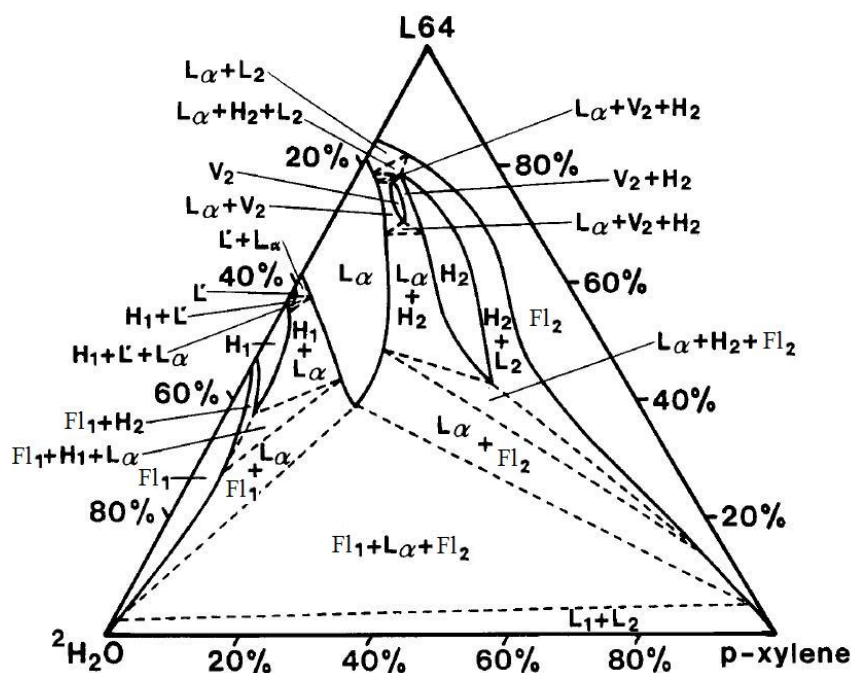


Рисунок 1.7 – Изотермическое сечение диаграммы состояния «вода – параксиллол – $EO_{13}PO_{30}EO_{13}$ », где EO и PO – этиленоксид и пропиленоксид (L64) при $25\text{ }^\circ\text{C}$ [43]

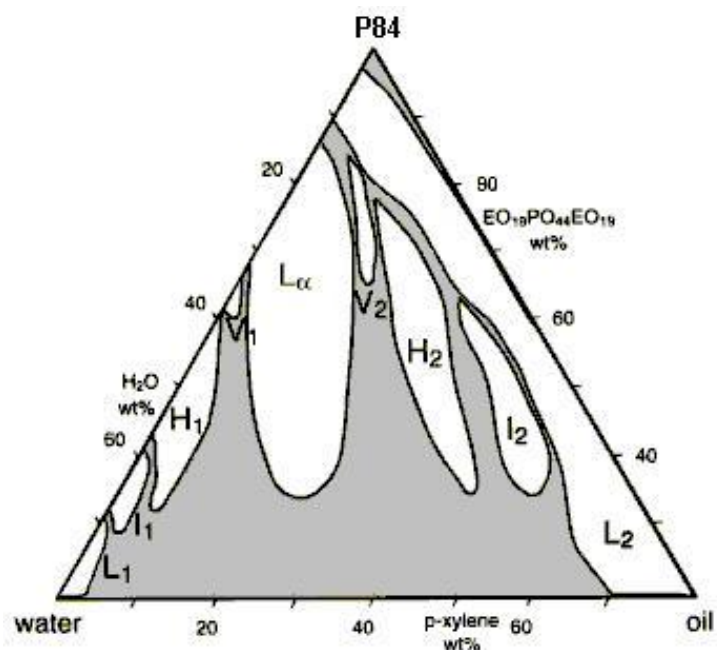


Рисунок 1.8 – Изотермическое сечение диаграммы состояния «вода – параксилол – $\text{EO}_{19}\text{PO}_{44}\text{EO}_{19}$ », где EO и PO – этиленоксид и пропиленоксид (P84) при 25 °C [46]

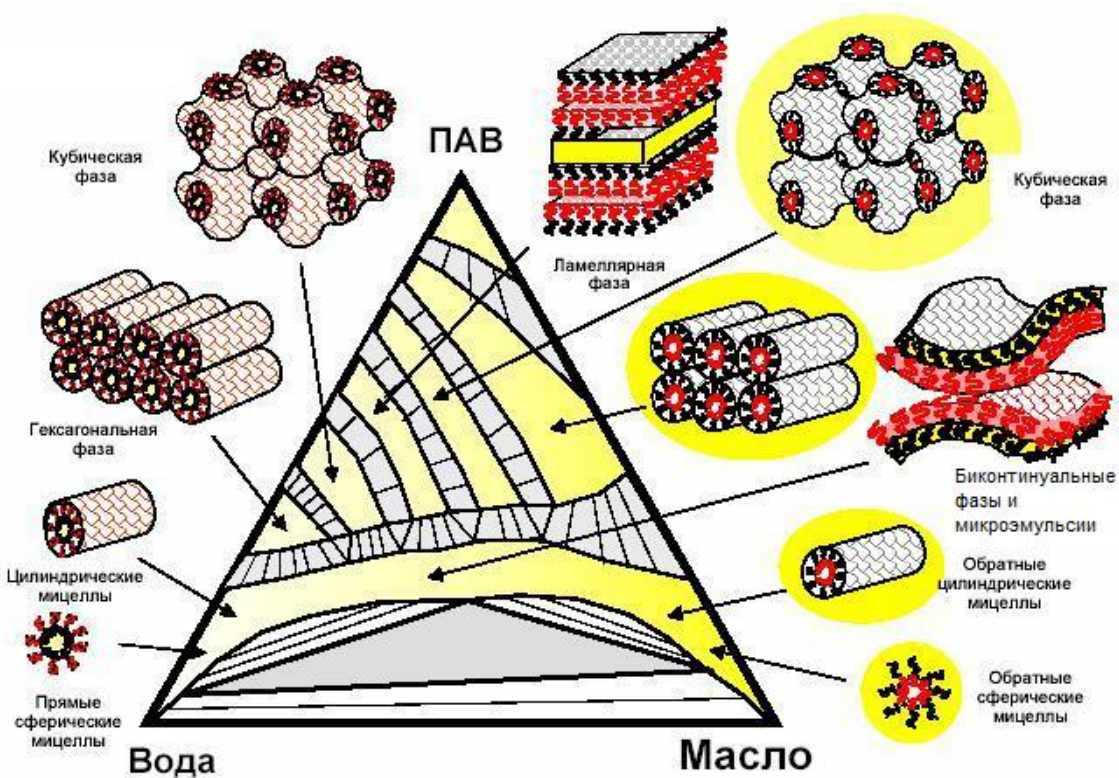


Рисунок 1.9 – Обобщенная схема сечения диаграммы систем «вода– масло – ПАВ» [46]

Отметим, что на обобщенной схеме диаграммы состояния (рис. 1.9) показано только несколько основных типов жидкокристаллических структур; общее число известных ЖК-фаз – более 20 [15].

Свойства гексагональной ЖК-фазы, которая образуется в системе «вода – ПАВ», где в роли ПАВ используют ЦТАБ или другие длинноцепочечные гомологи ЦТАБ, показывают высокую перспективность этой фазы в матричном синтезе неорганических наноматериалов. Отметим, что гексагональная ЖК фаза образуется не только с низкомолекулярными ПАВ (ЦТАБ, см. рисунок 1.5), но и с высокомолекулярными ПАВ, например, в системе «вода – полибутадиен-блок-полиэтиленоксид» (см. рисунок 1.4). Причем, в последнем случае область существования Н-фазы еще более широкая – как по концентрации, так и по температуре, что особенно важно для матричного синтеза наноматериалов. Другие блок-сополимеры, в частности, блок-сополимер пропиленоксида с этиленоксидом (плюроники) имеют более узкие области гомогенности ЖК фаз.

1.3. Блок-сополимеры

Со структурами лиотропных жидких кристаллов тесно связаны структуры блок-сополимеров. Между этими двумя классами веществ трудно провести границу: высокомолекулярные ПАВ (плюроники), являясь в водном растворе основой для образования лиотропных жидких кристаллов, сами являются блок-сополимерами. Разнородные блоки в блок-сополимере образуют микродомены из звеньев одного сорта, которые формируют специфическую надструктуру. На тенденцию к микросепарации доменов влияют многие факторы, прежде всего, молекулярная масса блоков, их соотношение и величина сродства друг к другу. Форма доменов в различных системах мономеров весьма сходна. Обобщенная диаграмма блок-сополимера, состоящего из звеньев двух мономеров А и В, показана на рисунке 1.10 в координатах $\chi N - f$, где f – объёмная доля мономера В, χ – параметр, характеризующий взаимодействие звеньев А и В, N – число звеньев в молекуле. На диаграмме нанесена область существования гомогенного раствора, над ней располагаются области фаз со сферическими (S, S'), ци-

линдрическими (С, С'), гироидными (G, G') и ламеллярной (L) морфологией. Между однофазными областями существуют узкие двухфазные переходные области, не показанные на рисунке. Размеры составляющих одного блока (диаметр цилиндра или сферы, толщина ламели) составляют от 5 до 300 нм.

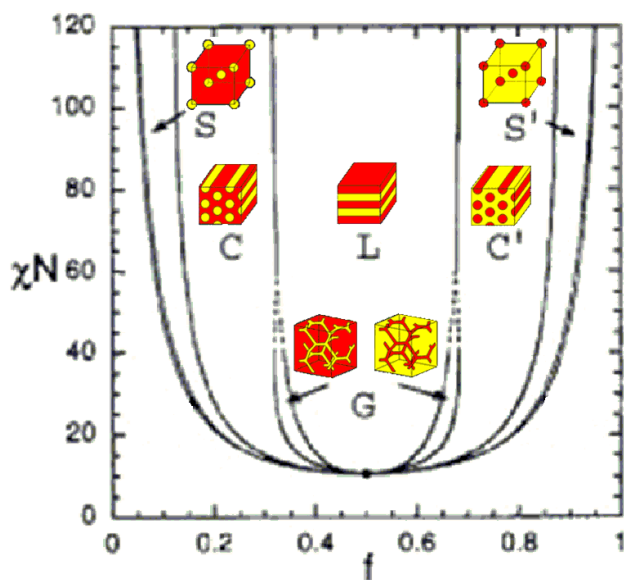


Рисунок 1.10 – Обобщенная структурная диаграмма блок-сополимеров [50]

Добавление небольшого количества растворителя к блок-сополимеру не разрушает его архитектуру, а приводит к увеличению объёма одного или обоих блоков – к их набуханию. В лиотропных жидких кристаллах также добавлением масла или воды можно увеличивать в определенных пределах размер мицелл: их диаметр и толщину – без изменения типа структуры. Как в случае лиотропных ЖК, так и для блок-сополимеров наблюдаются достаточно широкие области гомогенности. Однако при превышении концентрации растворителя в одной из микрофаз или при изменении температуры [51, 52] в блок-сополимере образуются домены новой формы [50, 53–59], чаще всего в очередности, соответствующей схеме на рисунке 1.10. Эта последовательность смены структуры с изменением состава: $S \rightarrow C \rightarrow G \rightarrow L$ и т. д., – практически такая же, как и в системах «вода – ПАВ» (см. рисунок 1.9, С. 24). Наряду с этим, и лиотропные жидкие кристаллы, и блок-сополимеры могут растворять в своей структуре по-

сторонние низкомолекулярные вещества; на этом основаны некоторые методы матричного синтеза наноматериалов.

Блок-сополимеры различного состава более перспективны для матричного синтеза, чем низкомолекулярные ПАВ ещё и в силу их способности сохранять свою архитектуру в разнообразных растворителях. Так, ЖК фазы на основе низкомолекулярных ПАВ при добавлении к ним небольшого количества этанола теряют дальний порядок и переходят в изотропную жидкость, а высокомолекулярные ПАВ более устойчивы к воздействию неводных растворителей. Ряд успешных синтезов мезопористых материалов был проведен на основе спиртовых растворов высокомолекулярных ПАВ с добавлением соединений металлов [39, 60–72].

Сополимеры с характерной формой доменов: полиизопрен-блок-полиэтиленоксида (ПИ-б-ПЭО) [73], полибутадиен-блок-полиэтиленоксида (ПБ-б-ПЭО) [74] и полигексилметакрилат-блок-полиэтиленоксида (ПГМА-б-ПЭО) [75] используют для матричного синтеза как неорганических, так и гибридных органо-неорганических материалов [53–58, 76].

1.4. Микроэмульсии и эмульсии

В системах «вода – масло – ПАВ» при рассмотрении возможных равновесных фаз привлекают внимание *микроэмульсии* – это многокомпонентные жидкие коллоидные системы: микрогетерогенные жидкости, характеризующиеся термодинамической устойчивостью. Обычно микроэмульсии образуются самопроизвольно в присутствии мицеллообразующих ПАВ при смешении двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью, в простейшем случае – воды и углеводорода. Микроэмульсии прозрачны или слабо опалесцируют; размер частиц дисперсной фазы обычно составляет ~10–100 нм.

На диаграмме состояния системы «вода – масло – ПАВ» (см. рисунок 1.9, С. 24) в треугольнике составов можно выделить область существования макроскопически однородной термодинамически устойчивой фазы от областей, где

система расслаивается. Эта однородная фаза может представлять собой либо гомогенную смесь всех компонентов, либо биконтинуальную микроэмульсию.

Таким образом, микроэмульсия представляет собой мицеллярную систему «вода – масло – ПАВ», которая в зависимости от условий: состав, температура, природа компонентов – способна равновесно сосуществовать с растворами на основе воды и масла. Для микроэмульсии предложено несколько моделей, из которых наибольшее распространение получила модель губчатой структуры с хаотическим распределением микрообластей воды и масла, разделенных тончайшими пленками (бислоями) ПАВ (рисунок 1.11).

Способность микроэмульсий поглощать большие объёмы воды, углеводов и неорганических соединений обусловила их перспективность в процессах синтеза наноматериалов. Ввиду большой научной и практической значимости тройные, а также более сложные системы типа «вода – масло – ПАВ» активно изучаются во всем мире и экспериментально [18, 41, 47, 74, 78–84], и теоретически [77, 85].

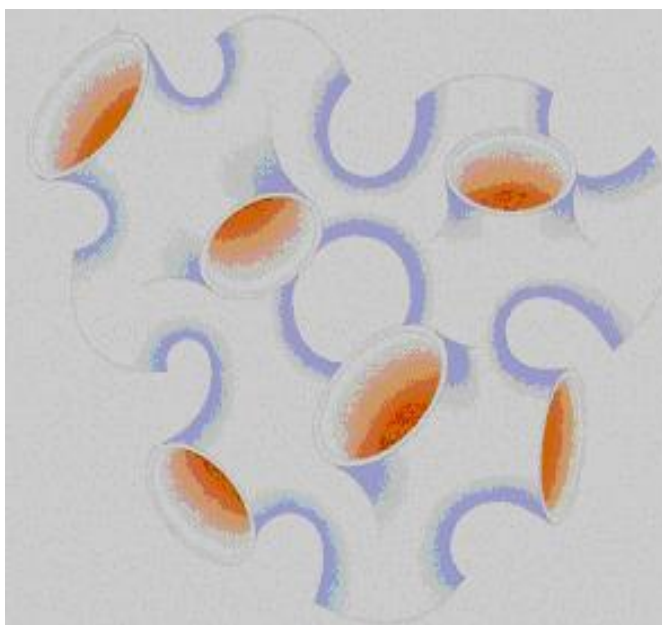


Рисунок 1.11 – Биконтинуальная модель микроэмульсии [77]

Эмульсия образуется при смешивании двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью и является термодинамически неустойчивой системой,

которая с течением времени расслаивается. В системе «вода – масло – ПАВ» эмульсия существует при малых концентрациях ПАВ, в области примыкающей к оси концентраций «вода – масло» (рис. 1.9). Эмульсии описываются моделью сферических монодисперсных невзаимодействующих микрокапель, равномерно распределённых в дисперсионной среде, а микроэмульсии не описываются сферической моделью.

В системах, состоящих из двух взаимно нерастворимых жидкостей типа «вода – масло», ненулевое поверхностное натяжение между двумя жидкостями обуславливает уменьшение энергии системы с уменьшением площади поверхности, их разделяющей. Это приводит к стремлению капель приобрести сферическую форму, а также к их слиянию. В обоих случаях уменьшается удельная, приходящаяся на единицу массы, площадь поверхности раздела фаз.

При добавлении третьего, поверхностно-активного компонента, в системе «вода – масло» обычно увеличивается взаимная растворимость компонентов и уменьшается значение межфазного натяжения. Межфазное натяжение достигает нуля при концентрации, соответствующей полному взаимному растворению компонентов [46]. При приближении к этой концентрации эмульсия не только не расслаивается, но наблюдается явление самопроизвольного эмульгирования при контакте жидкостей. В системах с очень низким межфазным натяжением на форму капель эмульсии оказывают влияние ранее не учитываемые слабые пространственные факторы, такие, как форма молекул, их ассоциация в предпочтительном направлении и сольватация. Размер капель, достигнув определённого значения – несколько нанометров – более не увеличивается, а сами капли организуются в фазу микроэмульсии.

Таким образом, в отношении упорядоченности структуры фаз микроэмульсии занимают промежуточное положение между жидкими кристаллами и эмульсиями: ЖК обладают трёхмерной периодичностью структуры с мицеллами сравнительно малого и одинакового размера (~10 нм). В микроэмульсии имеются такие же по размеру мицеллы, но в ней сохраняется только ближний

порядок. А эмульсии не упорядочены ни по размеру капель, ни по их расположению.

Эмульсии нередко образуются при матричном синтезе наноматериалов. Так, в процессе синтеза стеклоуглеродного материала, на стадии выделения из раствора жидкой фазы на основе полимера, эта фаза выделяется в виде эмульсии; соответственно, данную стадию синтеза называют эмульсионной полимеризацией мономера.

1.5. Методы матричного синтеза

Лиотропные жидкие кристаллы, а также блок-сополимеры, имеющие сходную с ЖК пространственную архитектуру, могут быть использованы как трехмерная матрица, в домены которой можно вводить дополнительные вещества и проводить с ними химические превращения, приводящие, в частности, к образованию твердых фаз. Твердыми фазами могут быть неорганические вещества, а также полимеры, которые наследуют морфологию исходной матрицы: жидкого кристалла, блок-сополимера или микроэмульсии. Вследствие этого метод создания таких материалов называется матричным (или темплатным) синтезом.

По типу матрицы можно выделить два вида матричного синтеза. Первый – матричный синтез наноматериалов из растворов с использованием низко- и высокомолекулярных ПАВ или блок-сополимеров, – его называют «soft template method», или матричный синтез с мягкой матрицей. Второй, исторически ранее разработанный матричный метод, предполагает использование в качестве матрицы твердых упорядоченных мезопористых материалов, например, опала. Этот материал пропитывают раствором фенолформальдегидной смолы, создающим в порах матрицы новую фазу полимера, после чего матрица удаляется путем растворения в HF [86]. Применением легко текучего фурфуролового спирта удается достичь заполнения даже очень мелких пор в кристаллической структуре цеолита.

Известные матричные способы получения мезопористых материалов можно классифицировать по двум признакам: 1) по природе наноматериалов; 2) по типу исходных компонентов.

1.5.1. Классификация методов матричного синтеза по природе наноматериалов

Среди объектов матричного синтеза наноматериалов выделяются две наиболее широкие категории веществ, для которых можно обобщить характерные особенности синтеза: стеклоуглеродные наноматериалы (п. 1.5.1.1), а также оксидные и оксигидроксидные наноматериалы (п. 1.5.1.2).

1.5.1.1. Матричный синтез стеклоуглеродных наноматериалов

Стеклоуглеродные матричные наноматериалы получают из растворов на основе органических растворителей – мономеров или олигомеров, и ПАВ – низко- или высокомолекулярных. Обобщая известные литературные данные, сформулируем задачи, возникающие при разработке матричного синтеза этих материалов.

1. Выбор ПАВ, органического растворителя, а также мономера или олигомера, образующих друг с другом трехкомпонентные растворы в широком диапазоне концентраций. На этапе планирования эксперимента по проведению синтеза достаточно, чтобы все три компонента образовывали попарно друг с другом растворы в широком диапазоне концентраций.

2. Определение диапазона соотношений количеств ПАВ, растворителя и мономера, при которых образуется в растворе или в матрице, после испарения растворителя, упорядоченная фаза: ЖК, домены блок-сополимера или микроэмульсия.

3. Инициирование образования твёрдой фазы полимера в объёме матрицы упорядоченной фазы; это осуществляют введением, например, гидролитического агента.

4. Преобразование твёрдой фазы полимера в стеклоуглерод (термолиз) и одновременное удаление упорядоченной матрицы с образованием микро- и мезопор путём прокаливания материала при температурах 800–1000 °С.

Стеклоуглерод, полученный таким образом, является упорядоченным наноматериалом с высокой пористостью и удельной поверхностью.

Большинство работ по матричному синтезу представляют собой попытки на основании литературных данных о составе реакционных смесей и условиях синтеза получить один-два образца при каких-либо модифицированных условиях. Лишь небольшая часть работ посвящена физико-химическому исследованию зависимостей «состав исходного раствора – свойство продукта» на ряде четырёх и более составов. И совсем немногие авторы [85, 87–89] связывают результаты синтеза наноматериалов с диаграммами состояния систем «вода – ПАВ» и «вода – масло – ПАВ», которые используются в синтезе наноматериалов.

Выбор ПАВ, органического растворителя и мономера. Для выработки стеклоуглеродного волокна используется полиакрилонитрил, волокна которого хорошо поддаются дополнительному упрочнению при вытяжке и графитизации при температурах 2500-2800 °С [90, 91]. Для получения сравнительно толсто-стенных (~3 мм) изделий из стеклоуглерода обычно берут термореактивные полимеры, в первую очередь, фурановые и фенолформальдегидные. Выбор этих смол основывается на высоких прочностных и эксплуатационных характеристиках получаемых стеклоуглеродных изделий.

В одной из первых работ по одностадийному синтезу углеродной нанопены на основе фурфуролового спирта [9] в качестве ПАВ использовали длинноцепочечные алифатические спирты $C_{16}H_{33}OH$, $C_{18}H_{37}OH$, $C_{20}H_{41}OH$ и $C_{22}H_{45}OH$.

Создание наноструктурированных полимеров с матрицей из термореактивных смол и SiO_2 оказалось возможным с помощью достаточно сложных манипуляций с блок-сополимерами: тетраэтоксисиланом и фенолформальдегидными олигомерами [5, 92]. Смолы при прокаливании превращаются в химически устойчивый композит SiO_2 -стеклоуглерод, удаление SiO_2 из которого осуществ-

ляют отмывкой плавиковой кислотой. Морфология полученного таким образом материала (рисунок 1.12) отличается высокой упорядоченностью открытых цилиндрических пор и развитой поверхностью. Такой мезопористый стеклоуглерод перспективен в качестве материала для электродов сверхвысокоёмких конденсаторов, топливных ячеек, а также в качестве адсорбентов.

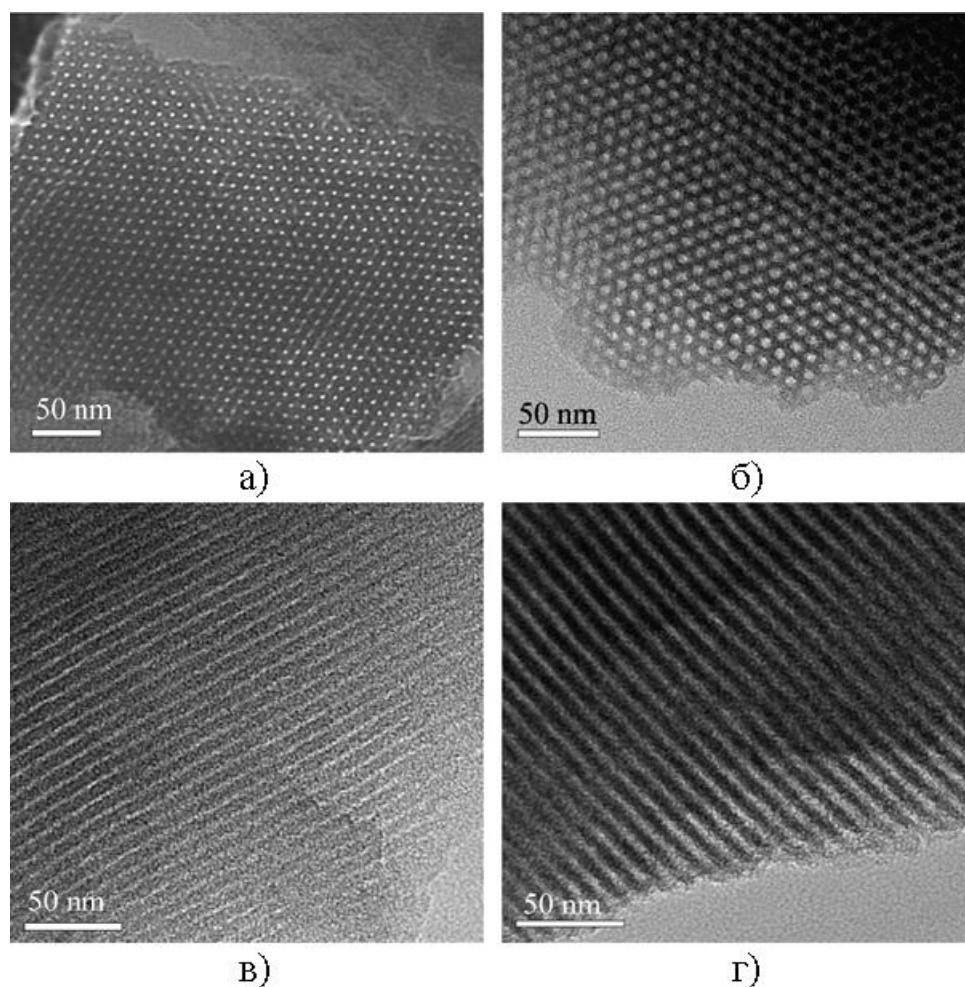


Рисунок 1.12 – ПЭМ-изображения мезопористого углерода, разрезанного поперек цилиндрических каналов (а, б), и вдоль каналов – (в, г)

Соотношение количеств исходных компонентов. Систематический поиск областей существования упорядоченных фаз на тройных диаграммах «вода – мономер – ПАВ» или в более общем случае – «растворитель – мономер – ПАВ» – до сих пор не проводился. Фрагментарно были исследованы системы с участием высокомолекулярных ПАВ «мономер – F127» и «мономер – P123», как

основа для получения упорядоченного мезопористого стеклоуглерода [86, 93–94]. Было показано, что в зависимости от соотношения количеств фенолоформальдегидной смолы и ПАВ, после проведения полимеризации и термолиза можно получить мезопористый стеклоуглерод с упорядоченной пористостью – гексагональной или кубической. В другом исследовании, посвященном синтезу углеродной нанопены, мономером являлся фурфуроловый спирт [9]. В качестве ПАВ эти авторы использовали длинноцепочечные алифатические спирты $C_{16}H_{33}OH$, $C_{18}H_{37}OH$, $C_{20}H_{41}OH$ и $C_{22}H_{45}OH$ в количестве 50 масс. %; ЖК фазы при этом получали на стадии смешения ПАВ и фурфуролового спирта.

Инициирование образования твёрдой фазы полимера. Особенностью получения углеродного волокна из полиакрилонитрила (ПАН) является необходимость окисления полимерного волокна кислородом воздуха при температурах 180–250 °С с целью пространственной сшивки цепей полимерных молекул и превращения их в неплавкий реактопласт [90–91]. Этот длительный процесс связан с диффузией молекулярного кислорода в объёме полимера, поэтому ПАН используется исключительно для изготовления тонких волокон, имеющих, в отличие от крупногабаритных изделий, достаточно малую глубину диффузии. Аналогичным образом, волокна каменноугольного пека длительно выдерживают при повышенных температурах на воздухе, что приводит к частичному окислению полициклических молекул, образованию между ними дополнительных мостиковых связей и формированию полимера [90–91].

В случае фенолоформальдегидных композиций используют щёлочь, которая катализирует их поликонденсацию, а в случае фурфурола и фурфуролового спирта используют сильную неорганическую кислоту [90]. При синтезе стеклоуглеродных изделий из фурфурола или фурфуролового спирта часто вводят фосфорную кислоту, дающую меньше пор, однако её применение загрязняет конечный продукт фосфором, что требует для его удаления более высоких температур прокаливания.

Термолиз и удаление матрицы. Для превращения полимеров в углерод осуществляют их медленное нагревание в инертной атмосфере до температур 800–

1300 °С. При этом из полимеров постепенно выделяются низкомолекулярные продукты термолитиза – вода, углекислый газ и др. – а структура полимера обогащается новыми сшивками. При температуре 1000 °С обугленный материал состоит, в основном, из углерода (90–97 масс. %) и примесей – соединений кислорода, водорода, азота и др. Для удаления примесей изделия прокаливают при температуре ~3000 °С [90].

Процесс удаления из полимеров летучих компонентов связан с их диффузией в объёме обугливаемого материала, что требует значительного времени (до нескольких недель при толщине стенки изделия 2–3 мм), поэтому плотный стеклоуглерод выпускают обычно в виде изделий с толщиной стенки до 3 мм. В случае получения микронных сфер из стеклоуглерода скорость его нагрева допустимо увеличить на несколько порядков, благодаря малости расстояний, преодолеваемых удаляемыми молекулами в толще полимера.

1.5.1.2. Матричный синтез оксидных и оксигидроксидных наноматериалов

Оксидные и оксигидроксидные матричные наноматериалы получают из водных растворов ПАВ и химических соединений металлов. На основе известных литературных данных сформулируем задачи, возникающие при разработке матричного синтеза этих материалов.

1. Выбор ПАВ, которые образуют устойчивые лиотропные ЖК в воде и, в то же время, совместимы с концентрированным раствором соединений металлов, дающих оксиды и оксигидроксиды в получаемом наноматериале. Обычно выбирают низко- и высокомолекулярные ПАВ (блок-сополимеры); причём, в случае блок-сополимера вместо воды нередко используют органические растворители.

2. Определение диапазона соотношений количеств ПАВ, воды и соединения металла, при которых образуется ЖК фаза.

3. Инициирование образования твёрдой фазы геля, которая состоит из соединений металла, включённого в матрицу ЖК; это осуществляется, например, введением растворов NH_3 или HCl .

4. Упрочнение неорганического геля в процессе мягкой гидротермальной обработки.

5. Удаление матрицы, например, промыванием образца водой или органическим растворителем, окислением или прокаливанием.

Рассмотрим данные, имеющиеся в литературе, по этим этапам матричного синтеза оксидов и оксигидроксидов.

1. Выбор ПАВ и исходного соединения металла. В обзоре [95] рассмотрены работы по матричному синтезу, которые привели к созданию материалов с открытой пористостью и высокой удельной поверхностью на основе оксидов и оксигидроксидов целого ряда элементов: Si [96], Al [36, 39, 42, 61, 69–70, 88, 97–98], Ti [61, 63, 68, 99–103], Zr [60–61, 63, 71–72, 99, 103–108], Hf [61], Nb [61, 109], Ta [61, 110], Mn [111], W [61], Sn [61] и Ce [112]. В том же обзоре приведены сведения о синтезе смешанных материалов с матрицей из SiO₂, на которую нанесено некоторое количество оксида другого металла: Al [113], V [114], Cr [115], Fe [471], Zr [67, 117], Zr, Mo и Ni [117], либо металлические частицы катализаторов – Ag [118], Pt или Pd [119–120].

Наиболее изучены из матричных наноматериалов мезопористые силикаты. В последние годы для их синтеза успешно используют два типа ПАВ: бромид цетилтриметиламмония и блок-сополимеры.

2. Соотношение количеств исходных компонентов. Опираясь на данные о диаграмме «вода – ПАВ» [17], где ПАВом является моноолеоилглицерин (рис. 1.2), авторы работы [88] исследовали тройную систему «вода – ПАВ – Al(NO₃)₃» (рис. 1.13, очерчена область существования биконтинуальной лиотропной ЖК фазы). После этого они смогли целенаправленно синтезировать в области существования кубической лиотропной ЖК фазы твёрдую мезопористую фазу на основе оксида алюминия. Однако такой систематический подход встречается весьма редко.

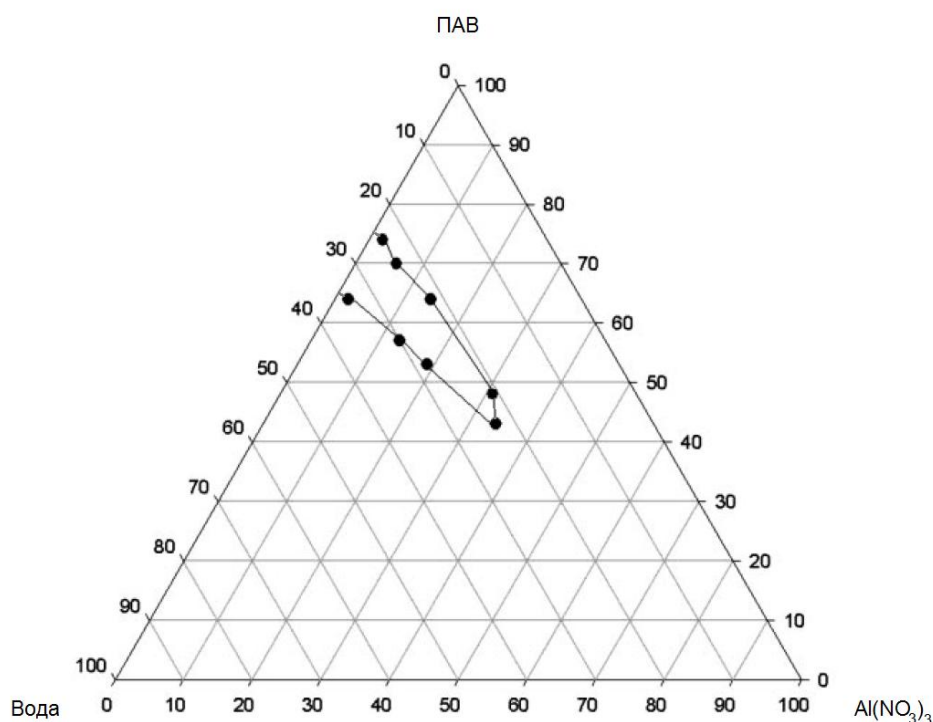


Рисунок 1.13 – Схема диаграммы «вода – ПАВ – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ » [88]

На рис. 1.14 представлена также и схема синтеза с применением блок-сополимера. Блок-сополимер ПИ-б-ПЭО растворяется в органическом растворителе, смешивается с эпоксидным мономером, содержащим триметокси-силановую группу, после чего растворитель испаряют, а мономер полимеризуют.

В зависимости от соотношения ПИ-б-ПЭО и эпоксиды можно получить различные структуры. В качестве дополнительного модифицирующего компонента используют алкоксиды алюминия. Далее материал гидролизуется во влажном воздухе. Две микрофазы, образующие теперь блок-сополимер – это почти чистый полиизопрен и полиэтиленоксид с эпоксидными олигомерами с силанольными группами, которые способны к поликонденсации с соседними силанольными группами. Высушенная и гидролизованная пленка блок-сополимера прокаливается на воздухе при температурах $300 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ с целью образования силикатного каркаса, наследующего морфологию блок-сополимера.

Другим перспективным ПАВ для матричного синтеза является полистирол-блок-полиэтиленоксид.

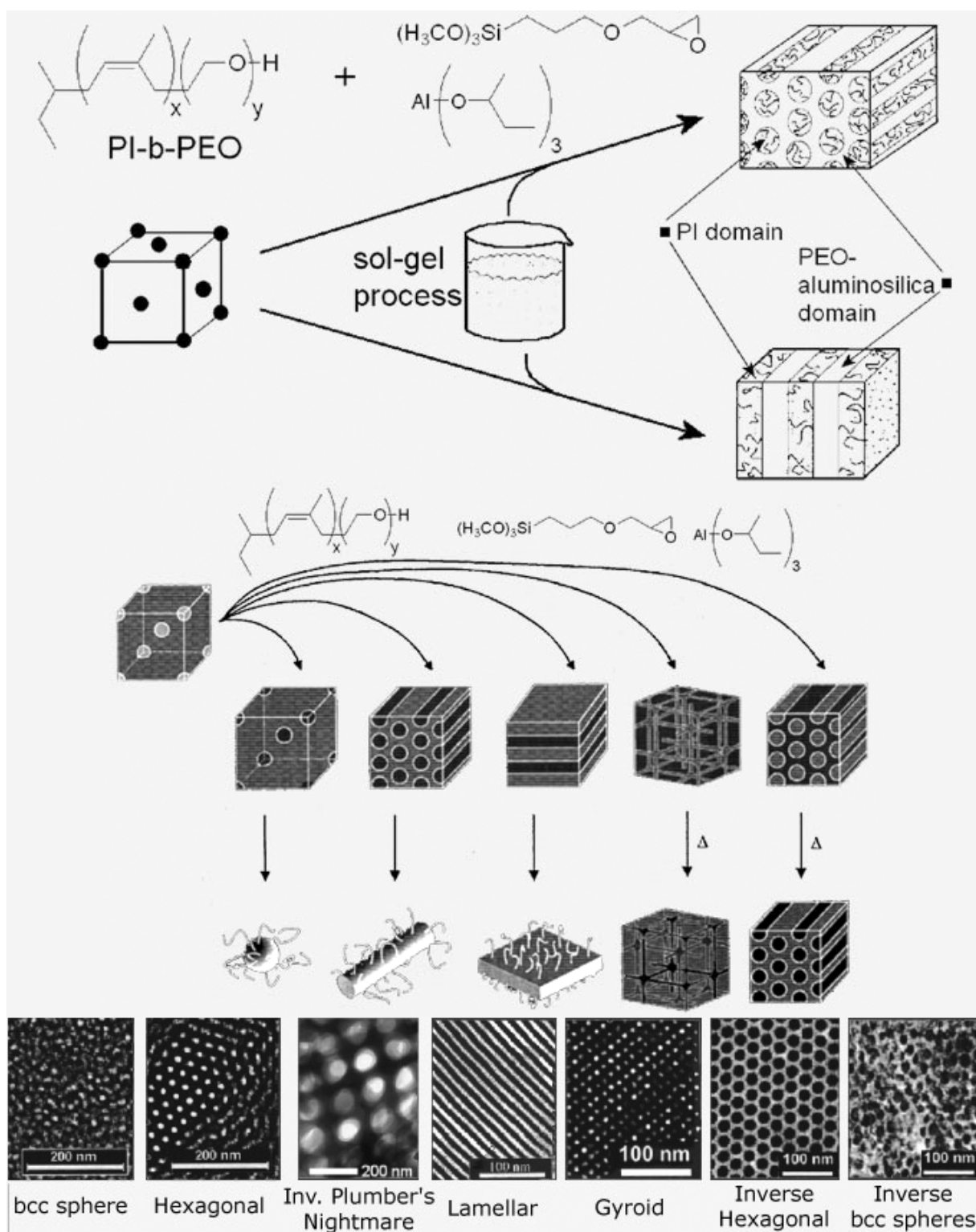


Рисунок 1.14 – Схема получения алюмосиликатных мезопористых материалов с помощью блок-сополимера полиизопрена и полиэтиленгликоля [54]; слева направо изменяется соотношение масс блоков полимера

3. Инициирование образования твёрдой фазы геля. Для получения твёрдой фазы оксида или оксигидроксида при матричном синтезе используют те же реа-

генты, что и при отсутствии матриц. Так, для гидролиза силиката натрия добавляют соляную кислоту, для гидролиза нитрата алюминия используют аммиак, а в случае гидролиза алкоксидов достаточно введения воды. Во всех случаях выбор реагентов обусловлен лёгкостью удаления его остатков и продуктов из пор. Удаление из пор проводится отмывкой, однако достичь практически полного удаления можно только прокаливанием. Поэтому большее предпочтение отдается соединениям, образующим продукты, летучие при сравнительно низких температурах. Этому условию удовлетворяют азотная кислота (в некоторых случаях и соляная) и аммиак. Соответствующие соли металлов выбирают также предпочтительно в виде нитратов и ацетатов (иногда – хлоридов).

Ряд авторов, особенно получавших плёнки, использует не просто смешивание ЖК фазы с раствором кислоты или щёлочи, а выдерживают пленку ЖК-фазы в парах летучей кислоты или аммиака. Преимущество такого подхода в том, что отсутствует перемешивание ЖК-фазы, которое сопровождается измельчением и искажением упорядоченных областей.

4. Упрочнение неорганического геля. Многие авторы склоняются к тому, что полученные при комнатной температуре гели увеличивают свою механическую прочность и температурную устойчивость в процессе старения в мягких гидротермальных условиях: при температурах 60...120 °С [121–122]. Механизм упрочнения межчастичных контактов в геле в этом процессе подобен таковому при прокаливании геля при температурах 150...200 °С. Вместе с тем, слишком высокая температура – более 150...250 °С для гидротермальной обработки, в сочетании с длительной выдержкой – приводит к превращению мезопористого оксигидроксида в плотные и крупно-кристаллические макропористые оксидные тела с потерей дальнего порядка мезопор [123]. Аналогично и прокаливание при 250...500 °С приводит к подобным результатам. Ввиду очень малых размеров зёрен материала и, соответственно высокой удельной поверхности, рекристаллизация зёрен начинается при гораздо более низких температурах, чем у крупных порошков.

Первые материалы типа МСМ-41 были получены специалистами по цеолитам в автоклавах при температурах до 150 °С. Многие последователи также прибегают к высоким температурам и давлениям. Однако, поскольку силикагель образуется и при более низкой температуре, большое число работ выполнено при комнатных температурах с использованием стандартной стеклянной посуды. Более того, при рассмотрении диаграмм состояния «вода – ПАВ» очевидно, что при температурах выше 100 °С многие ЖК фазы переходят в изотропную жидкость, а наибольшее число различных ЖК фаз образуется при низких температурах.

5. Удаление матрицы. Чтобы освободить поры полученного материала, по окончании матричного синтеза ПАВ обычно удаляют выжиганием или отмывкой с последующим выжиганием. Во втором случае качество материала выше, в первую очередь, по значению удельной поверхности, однородности пор по размеру, наличию дальнего порядка в расположении пор, т.е. по меньшему разрушению структуры.

Известно, что при сушке гелей большие капиллярные силы, действующие на стенки пор, вызывают сжатие и коллапс исходных агрегатов дисперсной фазы, что приводит к значительному уменьшению кажущегося объёма геля, иногда в десятки раз. При отмывке для уменьшения разрушений структуры присутствующую в порах воду (поверхностное натяжение около 72 мН/м), постепенно замещают жидкостью с меньшим поверхностным натяжением, например, этанолом (22,0 мН/м) или ацетоном (22,7 мН/м).

Тем не менее, значительная часть молекул ПАВ, веществ с высокой энергией адсорбции – не удаляется полностью из геля-сорбента. Поэтому остающиеся количества ПАВ окисляют до воды и CO₂ при нагревании геля на воздухе до температур 350–500 °С, иногда в течение нескольких суток.

С целью более эффективного удаления органических веществ из неорганического геля при сравнительно низких температурах (150–250 °С) иногда применяют обработку геля в атмосфере, содержащей озон. Ещё более радикальный способ отмывки пор наноматериала заключается в применении сверхкритиче-

ской сушки геля с последовательным замещением воды на спирт, спирта – на диэтиловый эфир, а последнего – на сжиженный углекислый газ.

1.5.1.3 Перспективные направления в методике синтеза наноматериалов.

Текстурирование наноматериалов

Имеется положительный опыт текстурирования лиотропных ЖК фаз и материалов, получаемых на их основе. Дальнейшее развитие данного направления связано с получением материалов с высокоориентированной текстурой.

Ориентация доменов термотропных жидких кристаллов при помещении их в постоянное электрическое или магнитное поле изучена достаточно подробно; в то же время, применительно к лиотропным ЖК делаются только первые шаги в этом направлении. Так, были предприняты малоуспешные попытки ориентирования мицелл ЖК механическим продавливанием через капилляр или вращением ЖК фазы в зазоре между ротором и статором [124–128], пропусканием постоянного электрического тока через термотропную ЖК фазу [129, 130]. Однако эти методы текстурирования ЖК фазы пока практически не используют для получения твёрдых наноматериалов с выраженной текстурой.

Приложением постоянного электрического поля напряженностью 150 В/мм к раствору ПАВ (хлорид цетилтриметиламмония)-ТЭОС-Н₂O, заключённому в капилляр сечением 1×1 мкм, удалось ориентировать гексагональную ЖК фазу и выделяющийся в ней гель SiO₂ в материал с величиной разориентации доменов менее 20° [131]. Так был получен текстурированный мезопористый силикагель, при этом в качестве масла использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС).

В работе [132] приложением сильного магнитного поля (11,7 Тл) удалось ориентировать гексагональную фазу в аналогичном растворе объёмом 3×5×10 мм с получением материала со степенью совершенства текстуры 78 %. Для ламеллярной фазы в 50 % масс. растворе перфтороктаноата калия, в капилляре диаметром 0,5 мм, удалось достичь высокой текстуры в относительно слабом поле 0,4 Тл [133].

Медленное охлаждение изотропного жидкого раствора до температуры существования жидкокристаллической фазы в сильном магнитном поле (1,4 Тл) способствует ориентированию всей массы ЖК вдоль поля [134]. Иногда прибегают к многократному нагреву и охлаждению на 0,5...1 °С при температуре плавления ЖК при постоянном воздействии поля. Известен случай, когда такой метод не привел к текстурированию материала, но длительная выдержка (в течение 2-х месяцев) в поле ЯМР-спектрометра привела к ориентации всего объёма (~5 мл) гексагональной ЛЖК фазы, даже при температуре на 26 К ниже точки её плавления [135].

При интенсивном перемешивании водного раствора силиката натрия и ПАВ, в процессе медленного гидролиза получены концентрические кольца из ЖК – «нити», диаметром 200...300 нм, вытянутой вдоль оси гексагональной фазы [96].

Модификация состава мезопористых материалов. Одно из интересных направлений синтеза – модификация блок-сополимера путём введения металлических элементов непосредственно в состав его цепи, возможно при использовании специальных мономеров. Так был получен полистирол-блок-полиферроценилэтилметилсилан с цилиндрическими доменами последнего в матрице из полистирола [136].

В отличие от термотропных, лиотропные ЖК позволяют модифицировать свой состав путём включения в их состав соли, кислоты, щёлочи или органического соединения в общем количестве до 70 % масс.

Другой вид модификации синтезированных мезопористых материалов предпринимают с целью их дальнейшего использования в качестве катализаторов. Так, полученный матричным синтезом мезопористый Al_2O_3 успешно модифицировали нанесением Cu_2O [137], оксидов ванадия [138], наночастиц Au [98], Pt [139], введением NiO [64]. На мезопористый ZrO_2 также наносили наночастицы Au [99,108], Pd [103,112], вводили Na_2O [71], MnO_2 [105], V_2O_5 [99], $WO_3/Fe_2O_3/Pt$ [3], H_2SO_4 [60,140]. На TiO_2 наносили Au и V_2O_5 [99], Pd [103].

Поверхность мезопористого SiO_2 (MCM-41) также модифицируют не только неорганическими соединениями, но и прививаемыми к ней органическими группами. Так, его поверхность с помощью обработки триметилхлорсиланом покрывают $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -группами, что придаёт ей гидрофобность [41]. Обзор оксидных мезопористых материалов дан в работах [119-120], а материалов на основе Al_2O_3 – в работе [139].

Имеются также сообщения о матричном синтезе оксидов и оксигидроксидов двух элементов: алюмосиликатных [142], алюмотитанатных [65, 143], алюмоцирконатных [144], цирконосиликатных [145], титаносиликатных [142], титаноцирконатных [101], церийцирконатных [112,146], титанофосфатных материалов [147].

Оригинальный вариант матричного синтеза осуществлен для получения мезопористой платины [87] на основе гомогенной гексагональной фазы. Создавая ЖК-фазу с высокой концентрацией H_2PtCl_4 , авторы осуществили электрохимическое восстановление платины на золотом катоде. Полученная платиновая губка с порами диаметром $(2,50 \pm 0,15)$ нм и толщиной стенок $(2,5 \pm 0,2)$ нм (рис. 1.15), в виде плёнки толщиной 300 нм, сохранила структуру жидкого кристалла, в котором она росла.

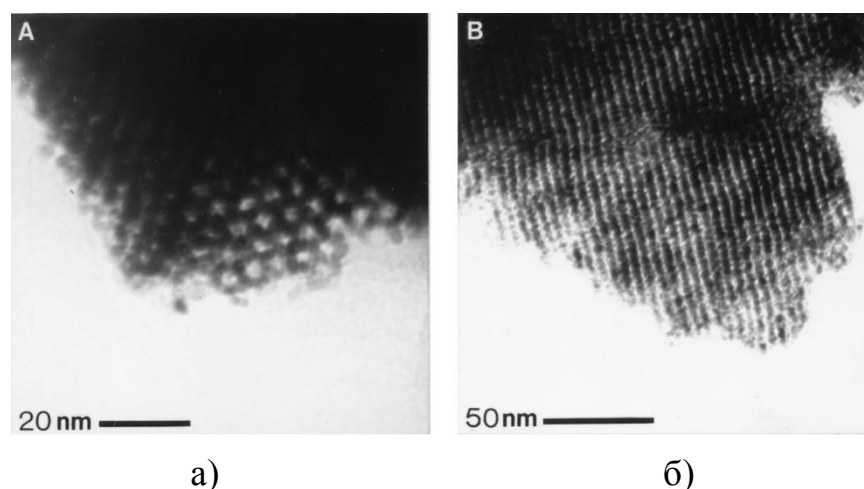


Рисунок 1.15 – Платиновая губка (просвечивающая электронная микроскопия):
а) вид вдоль каналов, б) вид поперёк каналов

Таким образом, гальваническое осаждение благородных металлов может служить новым методом подтверждения структурных характеристик жидкокристаллической фазы, в которой был получен катодный осадок.

1.5.2 Классификация методов синтеза по типу исходных реагентов

Синтез стеклоуглеродных наноматериалов. Первые стеклоуглеродные материалы были получены в 1930-х годах путём обугливания прессованных изделий из высокочистых тонкодисперсных волокон целлюлозы [148]. В настоящее время основную часть углеродных волокон и изделий из стеклоуглерода изготавливают только из синтетических смол. Выбор этих полимеров обусловлен качеством получаемых из них изделий: высокими прочностными и эксплуатационными свойствами. Основным материалом для выработки стеклоуглеродного волокна является полиакрилонитрил (ПАН), волокна которого хорошо поддаются дополнительному упрочнению при вытяжке и графитизации при температурах 2500...2800 °С [90]. Использование производных целлюлозы имеет и в настоящее время промышленное значение для получения углеродных нитей – вискозного волокна и каменноугольного, или нефтяного пека. Они заметно дешевле синтетических полимеров, однако получаемые из них волокна уступают последним по прочности.

Для получения толстостенных изделий из стеклоуглерода применяют обычно терморезистивные фенолоформальдегидные и фурановые полимеры. В процессах химической технологии такие безпористые материалы получают, как правило, из следующих компонентов:

- 1) Раствор фенолоформальдегидной смолы новолачного типа в фурфуроле [149].

- 2) Фенолоформальдегидные смолы резольного типа; для них установлены оптимальные отношения фенола к формальдегиду: 1,45 – 1,6. С увеличением содержания формальдегида повышается количество трёхмерных связей в стеклоуглероде, однако, избыточный формальдегид растворяет часть смолы и при-

водит к образованию метилольных групп, не создающих поперечные связи в полимере [150].

3) Катехиноформальдегидные смолы позволяют получить стеклоуглерод с улучшенными механическими свойствами [150].

4) Сополимеры, например, фурфуриловый спирт – фенолоформальдегидная смола [150]. Эта смола имеет наименьшие потери массы при пиролизе.

5) Фурфуриловый спирт с ортофосфорной кислотой в качестве отвердителя [150].

Наряду с использованием указанных компонентов смол, известны отдельные случаи применения в химической промышленности вместо формальдегида других альдегидов, например, терефталевого, а вместо фенола – нафтола или гидрохинона.

Синтез оксидных и оксигидроксидных наноматериалов. По типу исходных веществ, необходимых для образования твёрдой фазы, синтез можно разделить на проводимый из солей и из алкоксидов (алкоголятов). В первом случае источником твёрдой фазы является соль соответствующего элемента: силикат натрия, алюминат натрия, сульфат алюминия, хлорид цирконила, нитрат марганца и др. При реакции с кислотой, щёлочью или раствором аммиака выделяются необходимые оксид или оксигидроксид, а в качестве побочного продукта – соль натрия или аммония. При последующей очистке и удалении этой соли могут возникать дополнительные сложности. Например, при промывке водой гель может пептизировать, кроме того, многократная промывка требует много времени, а достигнутая чистота все равно может оказаться недостаточной и негативно повлиять на свойства материала.

В силу этих причин во многих случаях авторы стремятся использовать металлоорганические соединения, например, $\text{Si}(\text{OEt})_4$ [45, 115, 142, 151–159], $\text{Si}(\text{OMe})_4$ [35, 45, 89, 160, 161], $\text{Si}(\text{OBut})_4$ [162], $\text{Ti}(\text{OBut})_4$ [68, 100, 102], $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ [63, 65–66, 99, 101, 143, 147], $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ [103], $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ [98, 113, 144], $\text{Al}(\text{Osec-But})_3$ [36, 39, 64, 65, 69–70, 138, 143], пентаэтилтанталат [110], $\text{Zr}(\text{OPr})_4$ [60, 63, 71–72, 99, 103–104, 108, 117, 144], $\text{Zr}(\text{OBut})_4$ [101]. Продуктами гидро-

лиза данных эфиров являются соответствующие спирты, легко удаляемые из материала при сушке.

Определенным ограничением для использования данных веществ служит слишком высокая скорость реакции их с водой, приводящая к разогреву раствора, вплоть до кипения, а также к слишком быстрому (за доли секунды), выпадению получаемых гелей. При этом не успевает сформироваться сравнительно медленно образующаяся высокоупорядоченная мицеллярная матрица и, в результате этого, в материале отсутствует дальний порядок. В ряде случаев удается понизить скорость гидролиза разбавлением раствора нейтральным растворителем, обычно этанолом, однако это снижает устойчивость мицеллярной ЖК структуры вплоть до образования изотропного раствора. В некоторых случаях альтернативой служит замена алкоголятов с короткими алкильными радикалами (метильными и этильными) на более устойчивые радикалы: бутильные, трет-бутильные, фенильные. Иногда применяют растворимые в воде исходные соединения, уникальные для каждого элемента, например, $(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_3]$ – для синтеза мезопористого ZrO_2 [145].

Альтернативой алкоксидам могут быть хлориды металлов: TiCl_4 , ZrCl_4 , SnCl_4 , TaCl_5 , WCl_6 и другие, которые легко гидролизуются до оксигидроксида под действием воды при проведении синтеза, например, в растворе этанола в воде [61]. Но в неводных растворителях многие низкомолекулярные ПАВ чаще всего образуют изотропные растворы, без образования ЖК фаз. Поэтому в таких случаях обычно используют высокомолекулярные ПАВ в сочетании как с водой, так и с органическими растворителями. Однако, единого решения для всех материалов нет, и в каждом случае необходимы индивидуальные исследования.

Уникальный гибридный органическо-неорганический материал на основе SiO_2 создан матричным синтезом с использованием ПАВ, воды и 1,2-бис(триметоксисилил)этана [163, 164] и 1,4-бис(триэтоксисилил)бензола [106]. Структура кремнийкислородного скелета этого материала включает прочно связанные с ним группы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ или бензольное (пара-фениленовое) коль-

цо $-C_6H_4-$. Такой материал окисляется до SiO_2 только при температурах выше $400\text{ }^\circ\text{C}$ [106]. При использовании 3-аминопропилтриэтоксисилана получен материал с привитой аминоалкильной группой [159]. Медленное (более 20 час) проведение синтеза позволило авторам работы [163] получить материал с высокоупорядоченной структурой; она представлена на рис. 1.16 чёткими картинками электронной микроскопии, рентгеновской и электронной дифракции.

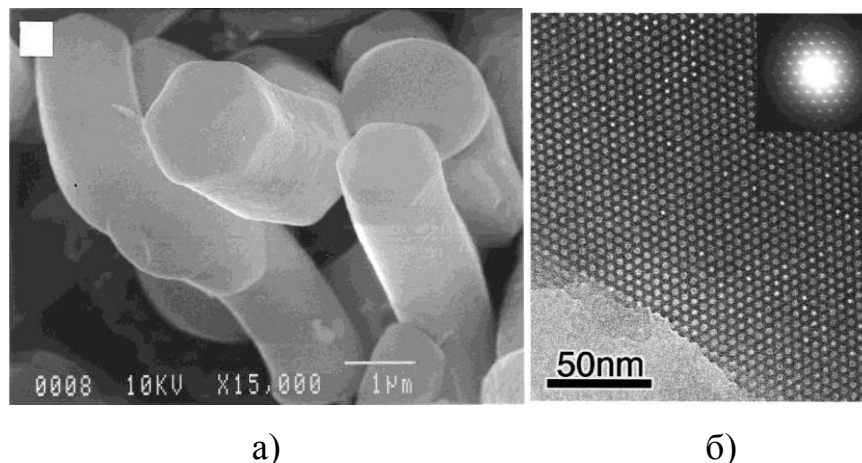


Рисунок 1.16 – СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения гексагонально упорядоченного наноматериала; на вставке на рис. б) – картина электронной дифракции [163]

Для данного материала характерна ступень на кривой адсорбции (рис. 1.17), которая соответствует конденсационному заполнению пор одинакового диаметра. Гексагональная структура этого материала аналогична полученной ранее в мезопористом МСМ-41, так как в обоих случаях использовали ПАВ, создающее в водных растворах гексагональные ЖК.

Морфология материала, представленного на рис. 1.16, характеризуется зёрнами размером около 1 мкм. Как показывает анализ составов реакционных смесей, эти зернистые образцы получены в растворах с низким содержанием ПАВ (1...5 %масс.) [163], в то время как для алюмосиликатных материалов, полученных в растворах с 10–75 % масс. ПАВ, характерна монолитная морфология [160]. Фазовая диаграмма «вода – ПАВ» (см. рис. 1.9) с очевидностью, показывает, что первая группа материалов получена в двухфазной области «изотропный раствор + ЖК», причем при малом содержании ЖК-фазы и обычно при не-

прерывном перемешивании. А вторая – при высокой концентрации ПАВ – в области, близкой к однофазной, и без перемешивания в процессе гелирования. Применение перемешивания и наличие однофазного лиотропного жидкого кристалла, отчасти, взаимно исключают друг друга, поскольку вязкость большинства ЖК фаз настолько высока, что применение мешалок, например, магнитных, невозможно. К тому же выпадение геля в межмицеллярном пространстве ещё больше повышает вязкость ЖК фазы.

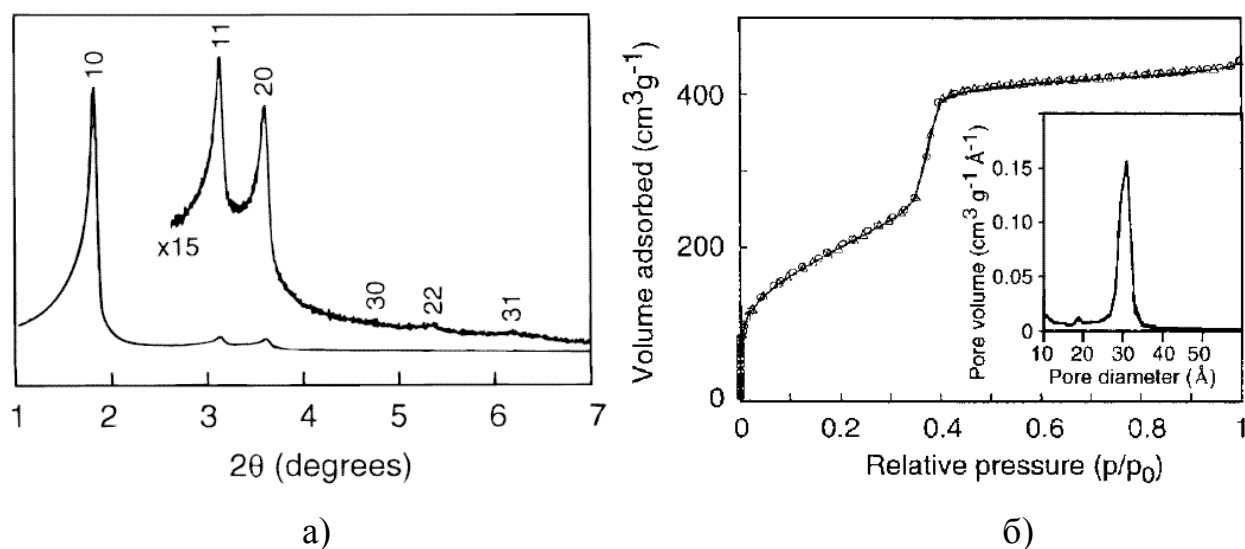


Рисунок 1.17 – Рентгенограмма (а) и изотерма низкотемпературной адсорбции азота (б) гибридного органическо-неорганического материала [163];
на вставке – кривая распределения пор по размеру

Другая причина применения разбавленных растворов состоит в том, что мезопористые материалы предназначены, чаще всего, для использования в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей катализаторов. Для этих целей предпочтительна мелкозернистая ($\sim 1\text{--}50$ мкм), а не монолитная форма продукта, обеспечивающая наличие крупных пор и более быстрый доступ жидкостей и газов в пространство между зёрнами. Более того, относительно высокая монодисперсность получаемых осадков позволяет отказаться от операций размола и отсева по фракциям.

1.6. Выводы по главе 1

1. С целью создания пористого вещества с заданным размером и формой пор, на стадии его синтеза *с помощью ПАВ возможно управлять морфологией и текстурой* получаемых наноматериалов – и органических, и неорганических. В настоящее время данное направление находится в начале своего развития. С одной стороны, разнообразие наноматериалов и методов их синтеза, а с другой – немногочисленные и разрозненные экспериментальные работы в этой области – не позволили создать методологию синтеза наноматериалов с применением ПАВ. Вместе с тем необходимость такой методологии вызвана требованиями химической технологии к новым наноматериалам.

2. Обзор литературных источников показал, что диаграмм состояния тройных систем с участием ПАВ построено сравнительно мало; структуры лиотропных жидких кристаллов на основе ПАВ исследованы недостаточно. Сравнительно мало сведений о создании стеклоуглеродных мезопористых материалов из растворов с участием ПАВ и полимеров или мономеров, способных при термоллизе превращаться в стеклоуглерод.

3. Малоисследованы наноматериалы, получаемые с участием ПАВ в синтезе неорганических соединений – оксидов и оксигидроксидов. Практически отсутствуют сведения о влиянии концентрации ПАВ на морфологию и свойства получаемых оксидных, оксигидроксидных и стеклоуглеродных наноматериалов. Мало изучены способы синтеза и свойства композитных наноматериалов на основе стеклоуглерода и наночастиц металлов или оксидов металлов.

4. Все этапы матричного синтеза, особенно связанные с выбором компонентов, в том числе ПАВ, и их концентраций, на современном уровне развития исследований не могут быть предсказаны. Поэтому требуется специальное экспериментальное изучение как совокупности исходных веществ для синтеза наноматериалов, так и свойств композитных наноматериалов; причем, ряд свойств необходимо контролировать уже на различных стадиях синтеза вещества.

ГЛАВА 2. ВЫБОР КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ

В п. 2.1 данной главы намечена перспектива использования синтезируемых наноматериалов в практике научных исследований, а также для решения задач химической технологии. Требования, предъявляемые к компонентам систем для синтеза стеклоуглеродных материалов, рассмотрены в п. 2.2, а для оксидов и оксигидроксидов – в п. 2.3.

2.1. Наноструктурированные стеклоуглеродные материалы, оксиды и оксигидроксиды: назначение и свойства

Мезопористые вещества являются перспективными материалами для нанoeлектроники, оптики и медицины. Размер пор мезопористых материалов позволяет жидкостям и газам легко проникать вглубь материала, что обуславливает их применение в качестве электродов в электролитических конденсаторах и топливных ячейках, а также элементов высокочастотной электроники и газовых сенсоров. В процессах химической технологии нанодисперсные и высокопористые вещества обычно применяют в качестве сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов.

2.1.1. Мезопористый стеклоуглерод

Требования к свойствам стеклоуглеродных материалов диктуются их назначением. Например, углеродные наноструктуры, абсорбирующие водород, позволяют успешно решать проблему его безопасного хранения при создании водородного транспорта.

Формование изделий из полимерной массы предоставляет возможность выбора формы при использовании стеклоуглерода в качестве высокотемпературного конструкционного материала. Стеклоуглерод применяют также для изготовления химически стойкой посуды, используемой при температурах до 500 °С, как в бескислородной атмосфере, так и на воздухе. Так, тигли из стеклоуглерода, вместо платиновой посуды, кратковременно используют даже для

работ с расплавами карбонатов натрия и калия, в частности, при щелочном вскрытии горных пород на воздухе, где при 900 °С потеря массы стеклоуглерода составляет лишь ~10 % за 20 минут.

Высокая чистота, обусловленная чистотой исходных полимеров, делает стеклоуглерод привлекательным для работ с высокочистыми материалами. Контейнеры, трубы, пробирки и другие изделия из стеклоуглерода используют при получении монокристаллов особо чистых веществ, в качестве нагревателей и излучателей, катодов и анодов в электрохимическом производстве, а также для плавления люминофоров, фторфосфатных и других стекол. Стеклоуглерод имеет хорошую совместимость с живой тканью, что обуславливает перспективу его использования в медицине.

Стеклоуглерод отличается изотропностью свойств, малой и преимущественно закрытой пористостью, обеспечивающей высокую газонепроницаемость, высокой электро- и теплопроводностью. Малый коэффициент термического расширения позволяет проводить быстрый разогрев до высоких температур и резкую закалку изделий. Плотность непористого стеклоуглерода составляет 1,5...1,9 г/см³ [150], что ниже плотности графита (2,15 г/см³) [90, 150].

Стеклоуглерод рентгеноаморфен, в нём имеются области и с преимущественно графитоподобной, и с преимущественно алмазоподобной упорядоченностью, заполняющие пространство между искривленными листами графена (рис. 2.1).

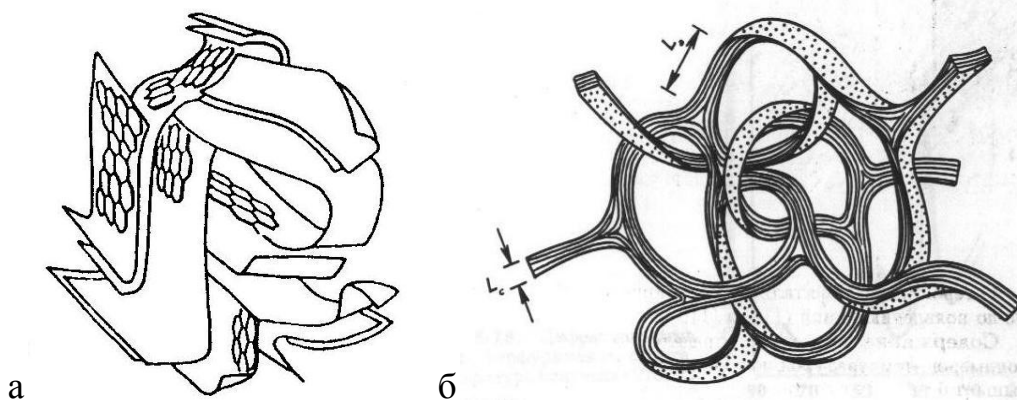


Рисунок 2.1 – Модель стеклоуглерода как «комка мятой бумаги» (а) и модель переплетенных лент (б)

Удельная площадь листа графена с обеих сторон равна $2650 \text{ м}^2/\text{г}$. Эта величина может служить ориентиром для лучших углеродных адсорбентов, имеющих аналогичную модель строения, но с более рыхлой морфологией, состоящей преимущественно из однослойных графеновых листов с крупными порами между ними. Удельная площадь внешней поверхности однослойных нанотрубок стремится к половине от этого значения – $1325 \text{ м}^2/\text{г}$.

Полимерные материалы нашли промышленное применение при производстве стеклоглерода в немалой степени благодаря тому, что при их переработке выход углерода по отношению к массе исходного полимера составляет 40...65%. Этот фактор влияет не только на экономичность производства, но и на уменьшение размеров (усадку) и на сопутствующее искажение формы конечных изделий. Тем не менее, для неконструкционных применений продолжается поиск новых полимеров и комбинаций на их основе, дающих меньший выход стеклоглерода, но имеющих высокие эксплуатационные качества. Примером таких применений могут служить адсорбенты [4–7], молекулярные сита [6], мембраны [8], катализаторы [10], носители катализаторов [6], электродные материалы для химических источников тока [11, 12] и конденсаторов высокой ёмкости [13, 227], и другие электротехнические применения [14].

Путём сложных манипуляций с высокомолекулярными ПАВ, ТЭОСом и фенолформальдегидными олигомерами можно создать наноструктурированные полимеры с матрицей из термореактивных смол и оксида кремния, которые при прокаливании превращаются в химически устойчивый композит $\text{SiO}_2/\text{стеклоглерод}$. Промывая его плавиковой кислотой, можно удалить SiO_2 и получить мезопористый углерод [5, 92] – материал для электродов сверхвысокоёмких конденсаторов, топливных ячеек. Мезопористые стеклоглеродные материалы исследуются также для применения в качестве мембран [154], сенсоров влажности [152, 156], диэлектрических покрытий в электрических и оптических микросхемах [162, 228].

2.1.2. Мезопористые оксидные и оксигидроксидные материалы

Среди оксидных материалов оксид титана TiO_2 привлекает внимание исследователей множеством применений – пигменты, сенсорные материалы, солнцезащитные экраны, сенсориализаторы в солнечных элементах, фотокатализаторы, катализаторы для нейтрализации оксидов азота в выхлопных газах и катализаторы для очистки воды, дезодорации и очистки воздуха, антибактериальной обработки, а также для процессов поликонденсации и селективных реакций изомеризации в органическом синтезе.

При облучении TiO_2 УФ излучением в присутствии паров воды образуются радикалы $\text{OH}\cdot$ и $\text{O}_2^{\cdot-}$, которые активно взаимодействуют со всеми органическими веществами, в том числе с маслами, загрязняющими стекла зданий и автомобилей. Во время дождя окисленные частицы органической грязи легко смываются со стекла. Фотокаталитические свойства оксида титана проявляются эффективнее, если он нанесён в виде наночастиц.

Наночастицы TiO_2 можно использовать для получения водорода разложением воды под действием солнечного света с КПД $\sim 7\%$; для этого разработан материал, состоящий из нанотрубок TiO_2 и поглощающий до 97% УФ излучения.

2.2. Исходные материалы для синтеза стеклоуглерода

2.2.1. Углеродсодержащие вещества

Первые стеклоуглеродные материалы были получены в 1930-х годах путём обугливания прессованных изделий из высокочистых тонкодисперсных волокон целлюлозы [148]. Использование производных целлюлозы (вискозного волокна) и каменноугольного или нефтяного пека для получения углеродных нитей до сих пор имеет промышленное значение, однако основную часть углеродных волокон и изделий из стеклоуглерода изготавливают из синтетических смол и полимеров. Вискоза и пек заметно дешевле синтетических полимеров, однако получаемые из них волокна уступают последним по прочности.

Наиболее часто для производства изделий из стеклоуглерода применяются несколько видов полимеров [90, 150]:

- 1) раствор фенолоформальдегидной смолы в фурфуроле;
- 2) катехиноформальдегидные смолы;
- 3) сополимер фурфурилового спирта и фенолоформальдегидной смолы;
- 4) фурфуриловый спирт (ФС).

ФС выбран нами как основа для создания стеклоуглеродных наноматериалов, поскольку он обладает рядом преимуществ:

1) Это однокомпонентное исходное вещество, и его использование не требует дополнительного исследования влияния соотношения реагентов, как, например, фенола и формальдегида на структуру и свойства получаемого стеклоуглерода.

2) ФС – маловязкая полярная жидкость, которая хорошо смешивается с большинством неионогенных ПАВ и органических растворителей; этот факт предоставляет больше возможностей в выборе этих компонентов растворов для синтеза стеклоуглеродных материалов.

3) Полимер, получаемый на основе ФС, имеет высокий выход стеклоуглерода, достигающий 60...65 % масс.

2.2.2. Растворители в системе «растворитель – ФС – ПАВ»

Для осуществления синтеза стеклоуглерода из фурановых полимеров использовали тройную систему «растворитель – ФС – ПАВ». При выборе компонента-растворителя исходили из его роли в 2-х стадиях процесса синтеза.

На 1-й стадии синтеза в реакции поликонденсации ФС необходима малая растворимость полимера в растворе, чтобы обеспечить выделение наночастиц образующегося полимера в отдельную фазу. Кроме того, необходимо растворить воду, а также ФС и олигомеры – короткие цепи фурановых полимеров, которые образуются в реакции поликонденсации ФС (4.1), что позволяет избежать расслоения раствора на начальном этапе синтеза.

На 2-й стадии синтеза – в процессе термической обработки фуранового полимера – растворитель, как и другие компоненты раствора, должен быть удалён путём испарения из геля полимера до начала его термолиза.

В диссертации выбор растворителя выполняли по результатам специального эксперимента, результаты которого изложены в главе 4, п. 4.1.2. В качестве растворителей были испытаны следующие вещества: вода, изоамиловый спирт, этиловый спирт, олеиновая кислота, октан, декан, диметилформаид, диметилсульфоксид, ацетонитрил, ацетон, ацетилацетон, дибутилфталат (ДБФ), этиленгликоль и триэтиленгликоль (ТЭГ). На основании этого эксперимента для синтеза мезопористых стеклоуглеродных материалов выбраны органические растворители ДБФ и ТЭГ.

2.2.3. Поверхностно активные вещества

По данным ряда исследований, обзор которых приведен в 1-й главе, применение ПАВ в синтезе нанодисперсных материалов позволяет изменять морфологию материалов и регулировать размер частиц и пор материала.

2.2.3.1. Классификация и назначение ПАВ

Из трёх типов ПАВ – катионактивные, анионактивные и неионогенные – последние являются наиболее универсальными благодаря следующим особенностям. Во-первых, неионогенные ПАВ растворимы как в большинстве органических растворителей, так и в водных растворах солей металлов, которые использованы для синтеза наноматериалов в данной диссертационной работе. Во-вторых, что важно для синтеза всех наноматериалов, на стадии термической обработки полимеров и гелей неионогенные ПАВ разлагаются на летучие компоненты – CO_2 и H_2O – не оставляя неорганических остатков. Наряду с этим, большинство неионогенных ПАВ при температуре 1-й стадии синтеза наноматериалов, равной $\sim 20^\circ\text{C}$, являются жидкостями, что облегчает приготовление растворов для синтеза материалов.

2.2.3.2. Критерии выбора ПАВ – компонента системы для синтеза

Эти критерии, которым должно удовлетворять ПАВ, всецело определяются его назначением и ролью в процессах двухстадийного синтеза: при образовании

полимера в растворе и при последующем получении стеклоуглерода в процессе термоллиза фуранового полимера.

Для синтеза стеклоуглерода в растворах трехкомпонентной системы «органический растворитель – ФС – ПАВ» выбор поверхностно-активного вещества определялся следующими критериями.

1. Первое из необходимых требований это вещество должно обладать способностью к взаимной растворимости со всеми компонентами исходного раствора для синтеза стеклоуглеродных материалов, в том числе, с кислотой – катализатором реакции поликонденсации ФС.

2. Второе условие при подборе ПАВ определяется его предназначением на 1-й стадии синтеза. По мере протекания реакции поликонденсации ФС основной задачей ПАВ является формирование термодинамически устойчивой межфазной границы между раствором на основе фуранового полимера и раствором на основе низкомолекулярных компонентов системы. В этом случае капли полимера будут достаточно дисперсными. Они образуют эмульсию, что предотвращает макроскопическое расслоение системы.

3. На 2-й стадии синтеза стеклоуглеродных материалов – в процессе термической обработки фуранового полимера – ПАВ, наряду с другими компонентами системы – органическим растворителем, водой, кислотой-катализатором – должен быть максимально полно удален из полимерного геля с образованием в нем микропор. Желательно, чтобы летучие компоненты испарялись в период, когда полимерный каркас уже жёсткий, т. е. в конце сшивки фуранового полимера, протекающей в интервале температур 150...200 °С. В этом случае в стеклоуглероде формируются самые мелкие поры размером 1...2 нм. В связи с этим, предпочтительная температура кипения ПАВ ~200...250 °С.

Таким образом, в ходе синтеза одна из основных задач ПАВ сводится к его влиянию на размер будущих зёрен стеклоуглерода и на количество пор в зёрнах.

Из числа неионогенных ПАВ рассмотренным выше критериям наиболее полно удовлетворяет изооктилфенолдекаэтиленгликоль (ИДЭГ), который ис-

пользован в диссертационной работе при синтезе всех стеклоуглеродных материалов.

2.2.4. Характеристика веществ и приготовление растворов

Для приготовления исследуемых растворов использовали фурфуроловый спирт квалификации «ХЧ», растворители ДБФ и ТЭГ классификации «Ч» и ИДЭГ, содержащий более 80 % масс. основного вещества. Основная примесь в ИДЭГ – этиленгликоль и его олигомеры. Содержание неорганических компонентов в ИДЭГ, которое определили с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора ARL ADVANT'X, мало (масс. %): 0,099 Na, 0,035 P, 0,011 Mg, 0,0089 Ca, 0,0072 S.

Погрешность концентрации приготовленных растворов заданного состава не превышала 1 % масс.

2.3. Исходные материалы для синтеза мезопористых оксидов и оксигидроксидов металлов

2.3.1. Органические и неорганические соединения металлов

Оксигидроксиды синтезировали путём гидролиза водных растворов солей металлов. В случае оксигидроксидов Zr, Al, Cr и Fe использовали их нитраты: $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, а гидролитический агент – раствор аммиака или его пары. При синтезе оксигидоксида вольфрама использовали вольфрамат натрия Na_2WO_4 и пары соляной кислоты.

Оксигидроксиды Ti и Si получали гидролизом органических прекурсоров – тетрабутоксититана (ТБТ) $Ti(OC_4H_9)_4$ и тетраэтоксисилана (ТЭОС) $Si(OC_2H_5)_4$ – водным раствором этанола (12 % масс. воды в этаноле), содержащим различные количества ПАВ.

2.3.2. ПАВ: критерии выбора

Критерии, которым должно удовлетворять ПАВ, отличаются от критериев выбора ПАВ для синтеза полимеров и определяются его назначением и ролью в

процессах 2-х стадийного синтеза: 1) на стадии образования оксигидроксида металла в ходе реакции гидролиза в растворе и 2) в последующем процессе термического разложения оксигидроксида металла с образованием его оксида.

Для синтеза дисперсных оксидных и оксигидроксидных материалов в растворах трехкомпонентной системы «растворитель – оксигидроксид металла – ПАВ» выбор ПАВ определялся следующими критериями.

1. Первое необходимое требование к ПАВ – чтобы это вещество обладало способностью к взаимной растворимости с компонентами исходного раствора для синтеза оксигидроксида: нитратом или органическим соединением металла.

2. Второе условие при подборе ПАВ определяется его поведением и предназначением в течение 1-й стадии синтеза – в ходе реакции гидролиза, и состоит в следующем:

1) Не препятствовать выпадению осадка оксигидроксида металла, т. е. не растворять синтезируемый оксигидроксид.

2) Обладать взаимной растворимостью с другим продуктом реакции гидролиза обмена (5.1) (глава 5, п. 5.1.1.1) – нитратом аммония или хлоридом натрия.

3) Растворяться в воде, или в другом органическом растворителе, чтобы быть максимально полно удаленным при промывании им осадка оксигидроксида.

4) Способствовать формированию более дисперсных наночастиц при синтезе оксигидроксидов металлов.

3. На 2-й стадии синтеза – в процессе термического разложения оксигидроксида, ПАВ, как и другие компоненты системы: вода, растворитель, с необходимостью должен быть максимально полно удален из геля оксигидроксида без образования неорганических остатков в синтезируемом материале.

Указанным выше критериям удовлетворяют следующие неионогенные ПАВ: ИДЭГ, ДПГ, НПП, ПГК, ПЦС, ППГ.

2.4. Исследуемые образцы: целевое назначение и форма

По форме образцов можно выделить монолитные (bulk) материалы, синтез которых завершается образованием геля в сосуде, и на образцы, подготовленные для специальных физических измерений. В последнем случае необходимый образец в виде плёнки или покрытия получают, например, кратковременным погружением подложки в золь.

Форма образца определяется его целевым назначением. Так, плёночные образцы на подложке удобны при их исследовании в следующих случаях: 1) в качестве катализатора или носителя катализатора; 2) как материалы для электродов электрохимических устройств: конденсаторов, аккумуляторов, топливных элементов; 3) при измерении прочностных характеристик материала.

Монолитные образцы формируются естественным образом в процессе синтеза материалов. Синтез с этой целью проводится обычно в обширной области составов системы на достаточно большой серии образцов, для которых результат синтеза (морфология геля, его усадка, возможное растрескивание и т. п.) заранее не известен. В связи с этим, монолитные образцы, безусловно, предпочтительны при разработке новых способов синтеза и их методик.

В данной диссертационной работе исследовали только монолитные образцы, которые получали в цилиндрических склянках.

2.5. Выводы по главе 2

1. 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 описаны далее в главах 4 и 5.

2. Общие требования для всех компонентов системы следующие:

1) Образование гомогенных растворов в исходном состоянии – перед 1-й стадией: реакции поликонденсации ФС, либо реакции гидролиза при синтезе оксигидроксидов.

2) Возможность удаления из синтезированного материала в процессе его термообработки всех остатков, с сохранением морфологии материала.

3. Специфические требования к растворителю и ПАВ продиктованы их участием и ролью в процессе синтеза и в формировании морфологии и свойств синтезируемого материала. Основное из них – способствовать формированию однородной морфологии и высокой пористости фуранового полимера в синтезе стеклоуглеродных материалов, либо более дисперсных наночастиц при синтезе оксигидроксидов металлов.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью разработки новых методов синтеза наноматериалов с применением ПАВ, необходимо апробирование современных экспериментальных методов исследования как свойств исходных растворов, так и морфологии и свойств материала на всех стадиях синтеза. В связи с этим в данной главе рассмотрено решение следующих задач.

1) Выбор и разработка методик исследования растворов компонентов для синтеза (п. 3.1).

2) Изучение кинетики 1-й стадии синтеза стеклоглерида – поликонденсации ФС – и термическое исследование фуранового полимера (п. 3.2).

3) Разработка методики синтеза оксидных и оксигидроксидных материалов с применением ПАВ (п. 3.3).

4) Анализ информативности методов электронной микроскопии, рентгенофазовых и адсорбционных исследований получаемых мезопористых материалов (п. 3.4).

3.1. Методы исследования растворов

Получение упорядоченных пористых наноматериалов основано на использовании структурированных растворов, содержащих ЖК фазы или микроэмульсии. Но лишь небольшая часть работ посвящена физико-химическому исследованию зависимостей «свойство продукта – состав исходного раствора»; только некоторые авторы, например, [85, 87–89], связывают результаты синтеза наноматериалов с диаграммами состояния «вода – ПАВ» и «вода – масло – ПАВ», которые используются в синтезе.

Для данного исследования структурного состояния исходных растворов необходимо определить концентрационные и температурные области существования упорядоченной ЖК фазы либо микроэмульсий. Многие ЖК фазы с ростом температуры переходят в изотропную жидкость. Обычно большее число различных ЖК фаз образуется при сравнительно низких температурах. Поэтому исследовали свойства растворов при температуре 20 °С.

Для реализации этой цели использовали совокупность экспериментальных методов измерения физико-химических свойств растворов, которые осуществили в специально сконструированной ячейке (п. 3.1.1). Установка предназначена для комплексного исследования растворов, результаты которого позволяют обоснованно делать выводы о строении диаграмм состояния, о границах гомогенных и гетерогенных областей.

Заключение об информативности использованных методов выполнили на основании проведенного исследования свойств растворов системы «вода – фурфуроловый спирт – ИДЭГ» (п. 3.1.2).

3.1.1. Измерительная ячейка для исследования свойств растворов

При построении диаграмм состояния необходимо измерение ряда свойств растворов – оптических, электрических и других. Обычно для этого готовят серии растворов с определенным шагом по концентрации – 1...2 % масс. Чаще всего раствор готовят в аппарате с мешалкой, а затем переливают его в ячейку специализированного прибора, например, кондуктометра. Другую часть приготовленного раствора переливают в кювету фотоколориметра, третью часть – в вискозиметр и т. д. Все эти операции повторяют с каждым из серии растворов, что приводит к нерациональному расходованию реактивов и времени.

Для изучения диаграммы состояния системы «вода – ИДЭГ – ФС» разработана оригинальная измерительная ячейка [168]. Конструкция ячейки показана на рис. 3.1. Эффективность этой ячейки в том, что она позволяет готовить растворы и сразу проводить их характеризацию по трем параметрам: электропроводности, светопропусканию и вязкости. Ячейка особенно удобна для построе-

ния диаграмм состояния в тех системах, где образуются эмульсии и ЖК фазы. Относительная погрешность измерения электропроводности и светопропускания составляет 5...10%, вязкости – 10...20%.

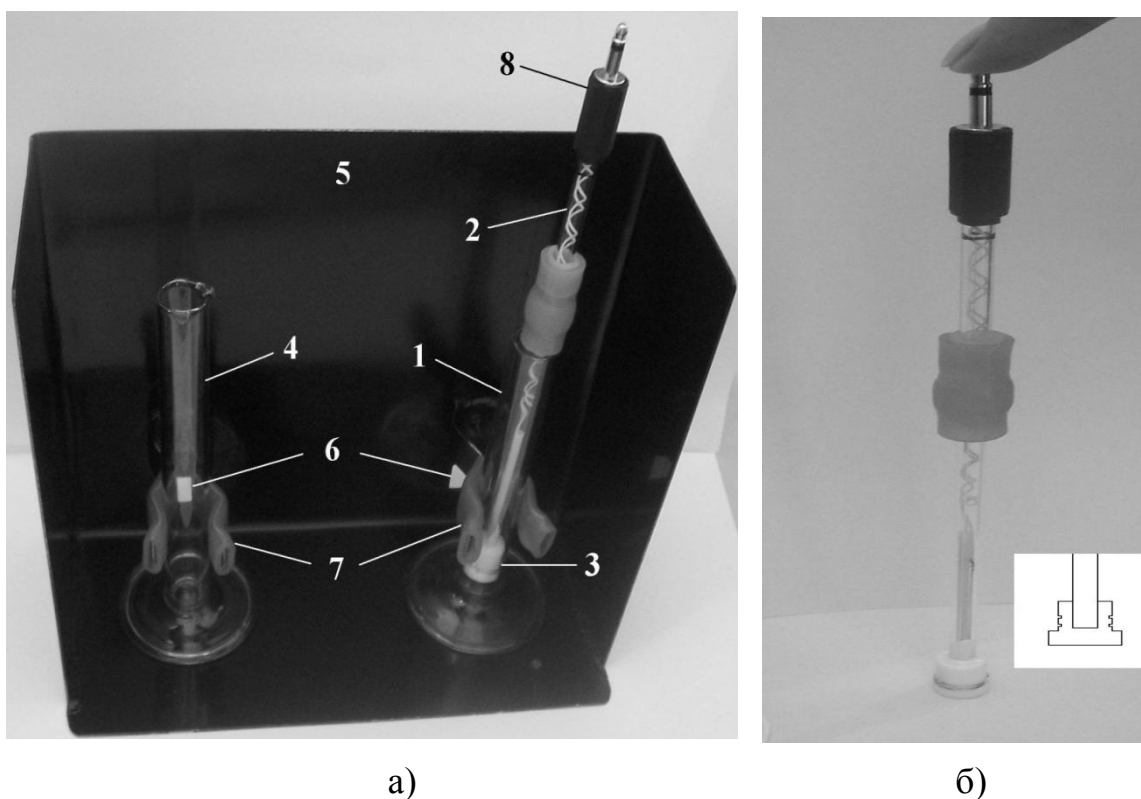


Рисунок 3.1 – Конструкция измерительной ячейки:

а) общий вид ячейки, б) вид поршня, 1 – измерительный цилиндр, 2 – поршень, 3 – кондуктометрическая головка, 4 – цилиндр сравнения, 5 – экран с окнами 6 для фотоколориметра, 7 – упругие зажимы, 8 – коаксиальный разъем кондуктометра; на вставке – схема кондуктометрической головки

Ячейка для исследования свойств раствора состоит из измерительного цилиндра 1 (обозначения – по рис. 3.1), в котором находится раствор, и цилиндра сравнения 4, заполненного дистиллированной водой. Оба цилиндра помещены в фотоколориметр, источник света которого расположен за экраном 5, имеющим окна 6 для пропускания света. В измерительном цилиндре размещены два датчика: кондуктометрическая головка 3 и поршень 2 для определения вязкости раствора. Поршень состоит из кварцевой трубки, в верхней части которой за-

креплен разъем 8 для кабеля кондуктометра, а в нижней части – платиновая головка 3, соединенная с разъемом витой парой медных проводников.

Конструкция головки поршня [168], выполненная в виде фторопластового цилиндра с проточками, в которых уложена платиновая проволока датчика кондуктометра, в измерительной ячейке имеет еще два назначения. Первое – при измерении вязкости методом Пуазейля она должна обеспечить ламинарное обтекание падающей головки исследуемым раствором. Второе назначение – на стадии приготовления раствора она должна осуществить перемешивание и гомогенизацию жидкости. Решение обеих задач обеспечивается при зазоре 0,1 мм между головкой и цилиндром.

Электрическое сопротивление раствора между платиновыми проволоками датчика измеряли с помощью кондуктометра переменного тока. Калибровку ячейки выполняли по растворам KCl с концентрацией 0,0001...0,01 % масс. [173–174]. Светопропускание раствора измеряли с помощью двухлучевого фотоколориметра ФЭК-56. Упругие зажимы обеспечивали воспроизводимое закрепление мерных цилиндров относительно светового потока. После установки в фотоколориметр при измерении светопропускания вся ячейка покрывалась светозащитным колпаком. Определение вязкости раствора выполняли методом Пуазейля, измеряя время свободного падения поршня в измерительном цилиндре с раствором. Калибровку ячейки провели по жидкостям, вязкость которых измерили на вискозиметре Гепплера.

Раствор готовили в этом же измерительном цилиндре с вынутым поршнем. Конструкция ячейки позволяет, после исследования свойств раствора определенной концентрации, провести необходимую добавку одного или нескольких компонентов, гомогенизировать раствор и выполнить измерения для раствора нового состава. В частности, так можно делать измерения растворов ~200 составов в диапазоне от 0 до 60 масс. % второго компонента. По мере необходимости можно также отбирать малые объёмы растворов для измерения других свойств, например, коэффициента преломления. Отметим, что измерение

свойств эмульсии происходит в процессе её образования или через несколько секунд после получения эмульсии, что исключает её коалесценцию.

Экспериментальная установка с данной измерительной ячейкой позволяет комплексно исследовать системы растворов и обоснованно делать выводы о строении диаграмм состояния растворов, границах гомогенных и гетерогенных областей. Данная измерительная ячейка успешно использована для исследования диаграммы состояния системы «вода – ФС – ИДЭГ» [169].

3.1.2. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы «вода – ФС – ИДЭГ». Исследование свойств растворов

Создание углеродных материалов, содержащих мезопоры, связано с исследованием трехкомпонентных систем типа «вода – масло – ПАВ». Такие тройные системы в определенном диапазоне концентраций могут обладать микрогетерогенным строением, что требует построения их диаграмм состояния.

В работе исследовали растворы трёх двойных систем: «ФС – вода», «ИДЭГ – вода» и «ФС – ИДЭГ», а также два сечения тройной системы: «ИДЭГ – раствор 52 % масс. ФС в воде» и «ИДЭГ – раствор 2 % масс. ФС в воде». Составы композиций показаны на схеме диаграммы состояния, приведённой на рис. 3.2. На данном рисунке составы исследованных композиций (пять линий) обозначены точками; области существования ЖК фаз залиты черным; двухфазные области ограничены пунктиром; Э – область эмульсий. Результаты определения светопропускания, электропроводности и вязкости представлены далее в параграфах 3.1.2.1-3.1.2.2.

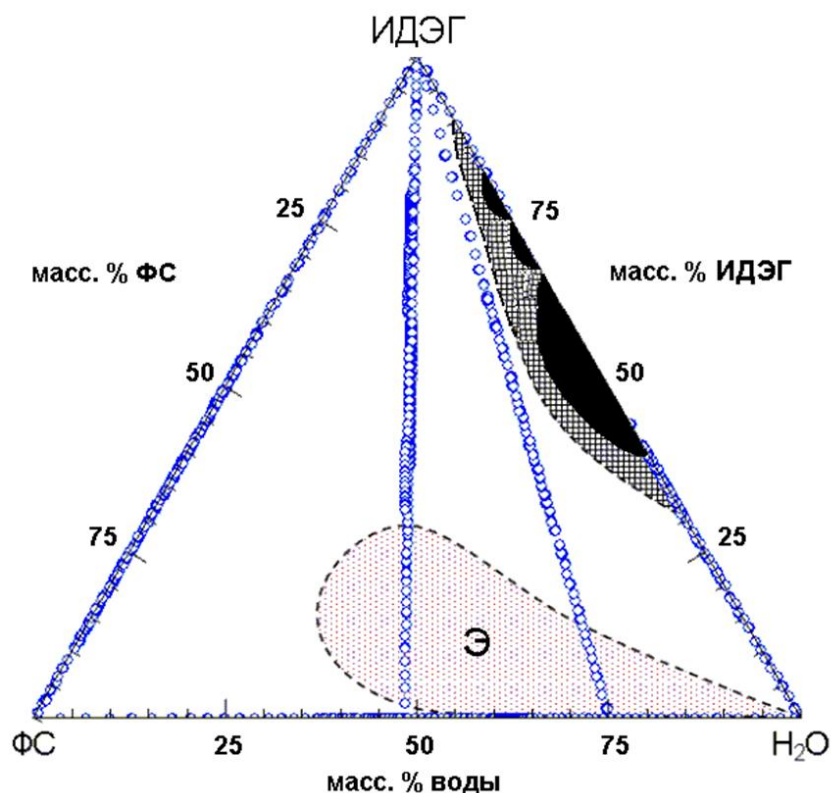


Рисунок 3.2 – Схема изотермического сечения диаграммы состояния системы «вода – ФС – ИДЭГ» при температуре 20 °С.

3.1.2.1. Светопропускание

Светопропускание – степень прозрачности жидкости, равная доле энергии проходящего света, в эксперименте определяется наиболее доступно и просто. Зависимости светопропускания от концентрации компонентов растворов представлены на рисунке 3.3 [169].

Светопропускание неводных растворов ФС – ИДЭГ практически линейно изменяется с содержанием ИДЭГ (кривая 2). Это свидетельствует о том, что исследуемые растворы близки к идеальным во всей области составов.

Водные растворы ФС (кривая 1) также имеют широкую область идеальности, но при малых концентрациях ФС (от ~5 до 34 % масс.) выявлено снижение светопропускания, характерное для эмульсий. Эта область расслаивания раствора, из-за ограниченной растворимости ФС в воде, найдена при температуре 20 °С, а выше 30 °С компоненты системы «вода – ФС» неограниченно взаимно растворяются.

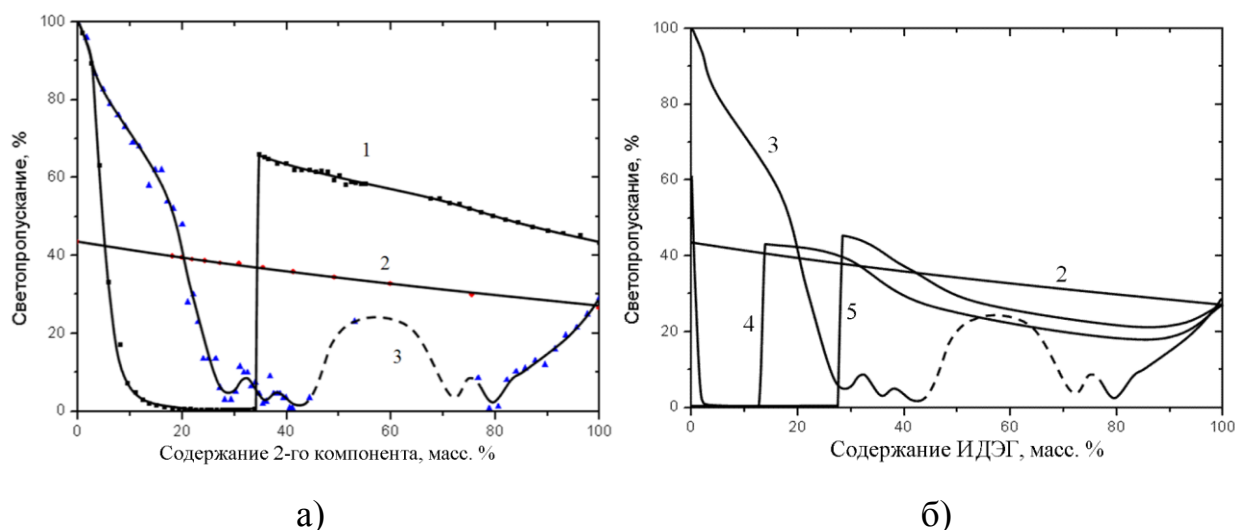


Рисунок 3.3 – Светопропускание растворов при температуре 20 °С:
 а) двойные системы: 1 – «вода – ФС», 2 – «ФС – ИДЭГ», 3 – «вода – ИДЭГ»;
 б) тройные системы: 4 – «25 % масс. раствор ФС в воде – ИДЭГ», 5 – «рас-
 твор 52 % масс. ФС в воде – ИДЭГ»

В тройной системе «вода – ФС – ИДЭГ» (кривые 4 и 5 на рис. 3.3) аналогичное резкое снижение прозрачности растворов показывает, что область сосуществования двух жидкостей в виде эмульсий простирается до ~28 % масс. ИДЭГ. На схеме диаграммы состояний (рисунок 3.2) эта область эмульсий ограничена пунктиром и обозначена символом Э. Вне области эмульсий кривые 4 и 5 светопропускания трехкомпонентных растворов имеют вид, подобный кривой 1 для растворов «вода – ФС», типичный для идеальных растворов.

В системе «вода – ИДЭГ», компоненты которой сильно взаимодействуют друг с другом, образуя различные фазы, на кривой 3 рис. 3.3 светопропускание также обнаруживает широкий минимум в области от 30 до 80 % масс. ИДЭГ. Этот минимум связан с образованием в растворе ЖК фаз, которые выявлены далее при измерении ряда свойств растворов. В отличие от эмульсий, для которых светопропускание близко к нулю, водные растворы ИДЭГ с концентрацией 30...80 % масс. относительно прозрачны, а их высокое светорассеяние обусловлено наличием доменной жидкокристаллической структуры с хаотично расположенными доменами.

3.1.2.2. Электропроводность и вязкость

Концентрационные зависимости *электропроводности* растворов двух- и трёхкомпонентных систем представлены на рисунке 3.4 [169].

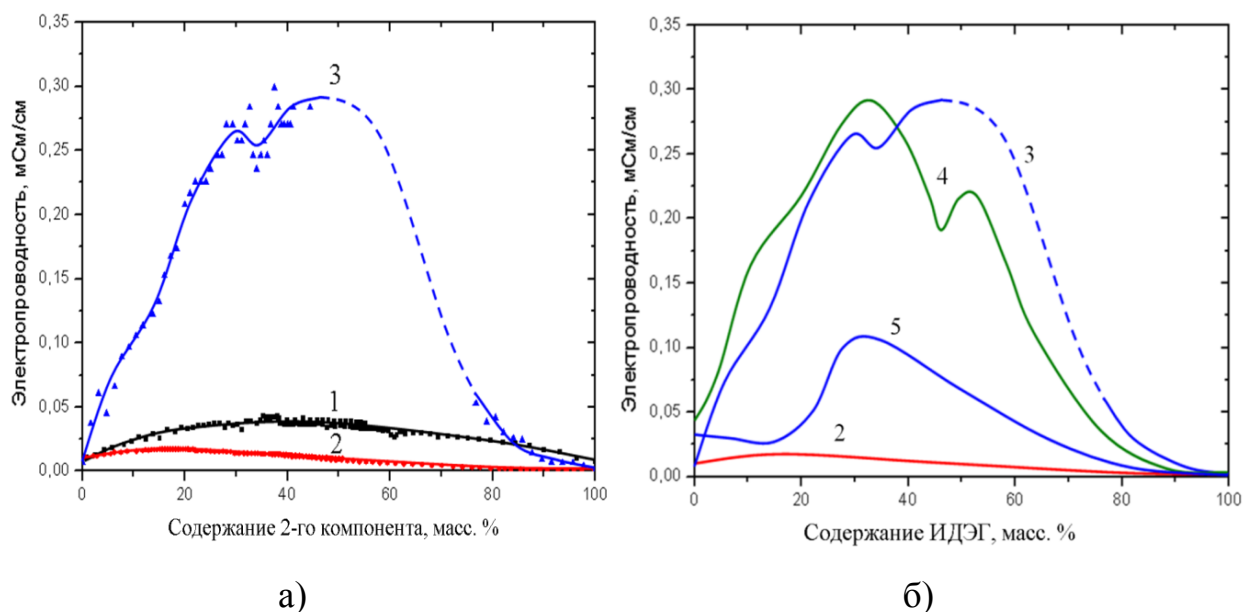


Рисунок 3.4 – Изотермы электропроводности растворов, записанные при температуре 20 °С

а) – двухкомпонентные системы: 1 – «вода – ФС», 2 – «ФС – ИДЭГ», 3 – «вода – ИДЭГ»; б) – трёхкомпонентные системы: 4 – «25 % масс. водный раствор ФС – ИДЭГ», 5 – «25 % масс. водный раствор ФС – ИДЭГ»

В области эмульсий (область Э на рисунке 3.2) на изотермах электропроводности переломы не выявлены из-за близости величин электропроводностей растворов. Так, например, в системе «вода – ФС» электропроводность эмульсий практически не отличается от электропроводности гомогенных растворов. Тем не менее, на квазибинарном сечении «52 % масс. водный раствор ФС – ИДЭГ» граница двухфазной зоны на изотерме электропроводности (кривая 4 на рисунке 3.4 б) проявляется минимумом вблизи концентрации 14 % масс. ИДЭГ.

На изотермах электропроводности систем «вода – ФС» и «ФС – ИДЭГ» (кривые 1 и 2) имеется пологий максимум, характерный для большинства растворов органических жидкостей [170]. Электропроводность растворов вода –

ФС при концентрации ~ 40 % масс. ФС имеет максимальное значение, превышающее электропроводность компонентов в 5 раз. В системе «ФС – ИДЭГ» аналогичный максимум электропроводности сдвинут в сторону фурфурилового спирта, вязкость которого на три порядка ниже, чем ИДЭГ: электропроводность раствора в максимуме кривой в 2 раза выше, чем для ФС. Этот рост электропроводности растворов при добавлении к воде и ФС вязкого неионогенного ПАВ – ИДЭГ – обусловлен наличием в нём примесей NaCl и Na₂CO₃; данные примеси, повышающие электропроводность, намного сильнее диссоциируют в воде, чем в ФС. По этой причине изотермы электропроводности двойных растворов «вода – ИДЭГ» и тройных растворов имеют более сложный характер, чем для двойных растворов, содержащих ФС.

Вязкость растворов системы «ФС – ИДЭГ» и «вода – ФС» (рисунок 3.5) [169] монотонно возрастает с концентрацией ИДЭГ. Такие зависимости характерны для растворов слабо взаимодействующих органических жидкостей [170].

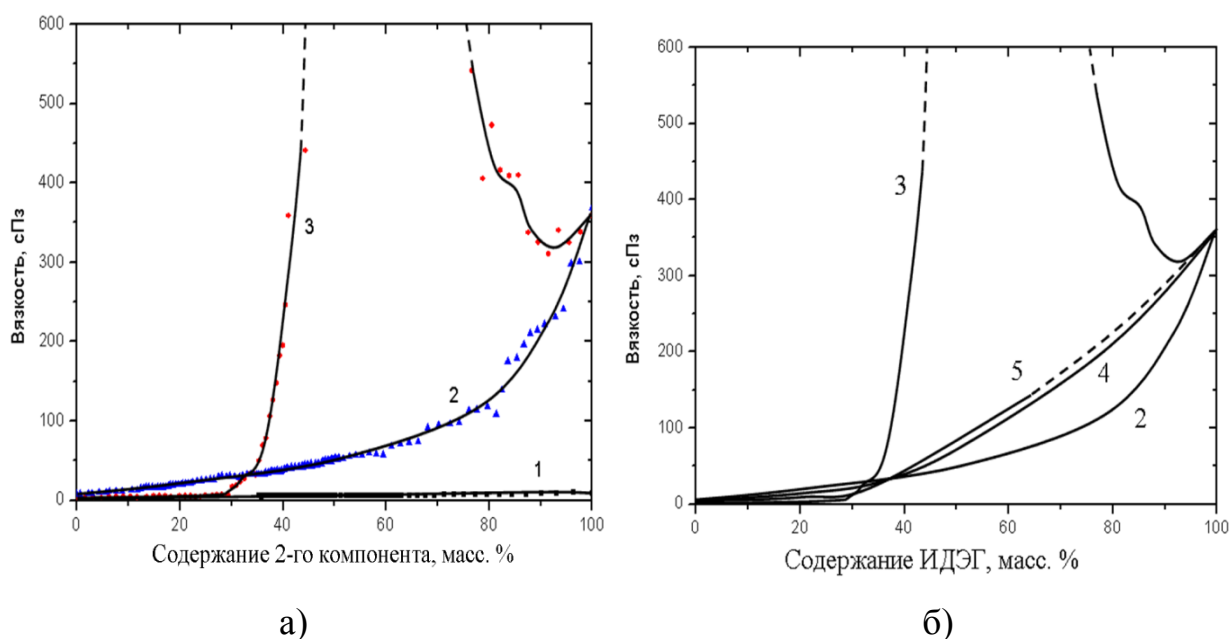


Рисунок 3.5 – Изотермы вязкости растворов при температуре 20 °С

а) двойные системы: 1 – «вода –ФС», 2 – «ФС – ИДЭГ», 3 – «вода – ИДЭГ»; б) тройные системы: 4 – «25 % масс. водный раствор ФС – ИДЭГ», 5 – «52 % масс. водный раствор ФС – ИДЭГ»

Увеличение содержания ИДЭГ до 29 % масс. приводит к росту вязкости водного раствора в 3 раза, а раствора ФС – в 4,5 раз. Более медленный рост вязкости водных растворов можно объяснить упорядочением молекул ПАВ в воде в мицеллы: вытянутые молекулы ПАВ упакованы в сферические мицеллы, что меньше увеличивает вязкость водного раствора, чем раствора ФС без мицелл.

Изотерма вязкости растворов «вода – ИДЭГ» (кривая 1 на рисунке 3.5) имеет характерную особенность: увеличение концентрации ПАВ (ИДЭГ) в растворе с 29 до 40 % масс. приводит к резкому росту вязкости – почти в 100 раз, а в области составов 40...75 масс. % ПАВ растворы становятся настолько вязкими, что не удастся их исследовать. Это свидетельствует о существенном изменении структуры растворов, которое связано с образованием ЖК фаз. Кроме того, в интервале 80...90 % масс. ИДЭГ на изотерме вязкости отчётливо различимо «плечо», по-видимому, также связанное с образованием мезофаз. Характер этих фаз определен далее в двух экспериментах: поляризационном и рентгенофазовом.

Отсутствие резких аномалий на изотермах вязкости трёхкомпонентных растворов говорит о том, что в них не образуются мезофазы при 20 °С.

Произведение «вязкость·электропроводность» содержит дополнительную информацию о структуре растворов, поскольку и вязкость, и электропроводность растворов являются структурно чувствительными свойствами и изменяются антибатно. Произведение этих величин в нашем эксперименте определяется достаточно точно, так как их измерение проводили в одной ячейке одновременно, и растворы имели одинаковый состав и температуру. Поэтому исключалась погрешность, связанная с влиянием температуры, которая обычно довольно высока при отдельных измерениях вязкости и электропроводности растворов.

Концентрационные зависимости произведения «вязкость·электропроводность» (рис. 3.6) растворов систем «ФС – ИДЭГ» и «вода – ФС» (кривые 1 и 2) имеют вид кривой с пологим максимумом, что характерно для слабозаимодействующих жидкостей, какими являются данные компоненты. В отличие от них,

для растворов «вода – ИДЭГ» (кривая 3) особенности вязкости и электропроводности выражены более чётко на изотермах произведения этих величин.

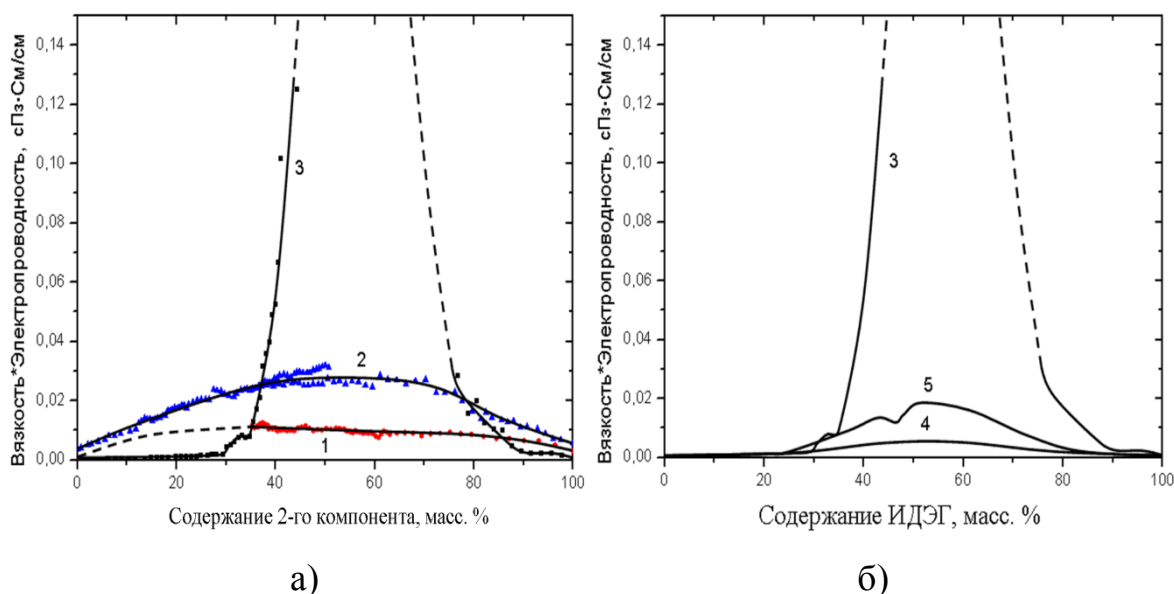


Рисунок 3.6 – Произведение вязкости и электропроводности растворов: а) двойные системы: 1 – «ФС – ИДЭГ», 2 – «вода – ФС», 3 – «вода – ИДЭГ», б) тройные системы: 4 – «25 % масс. водный раствор ФС– ИДЭГ», 5 – «52 % масс. водный раствор ФС – ИДЭГ»

Для трёхкомпонентной системы «25 % масс. водный раствор ФС – ИДЭГ» на изотерме произведения вязкости и электропроводности (кривая 4) при ~46 % масс. ИДЭГ наблюдается локальный минимум, который указывает на некоторое упорядочение жидкой фазы.

В целом, следует отметить, что на изотермах зависимостей вязкости и электропроводности от концентрации растворов области существования ЖК отчётливо проявляются как высокими значениями вязкости растворов, так и характерным изменением хода изотерм.

3.1.2.3. Поляризационный эксперимент

Основной целью поляризационного эксперимента с растворами системы «вода – ИДЭГ» является поиск концентрационных областей, в которых образуются жидкокристаллические фазы.

Для исследования оптических свойств растворов были проведены два поляризационных эксперимента при протекании взаимной диффузии чистых компонентов: микроскопический анализ в тонком слое и макроскопический вариант встречной диффузии – в вертикально расположенном цилиндре. Оптический микроскоп широко используется для анализа строения жидких кристаллов, как для раствора определённого состава, так и в условиях встречной диффузии компонентов раствора, образующих лиотропные ЖК. Преимуществом метода встречной диффузии является возможность наблюдения ЖК фаз в широком диапазоне концентраций в условиях одного эксперимента.

В микроскопическом эксперименте на предметное стекло наклеивали полимерную пленку толщиной 100 мкм, имеющую в центре прямоугольную прорезь 5×10 мм. Эта прорезь образует стенки кюветы, по краям которой наносили 2 капли исследуемых жидкостей и покрывали их вторым предметным стеклом. В области контакта капель начинался процесс встречной диффузии, в результате чего ширина диффузионной зоны с течением времени увеличивалась, заполняя весь объём кюветы за трое суток.

Результаты микроскопического исследования системы «вода – ИДЭГ» через 2 ч после начала диффузии представлены на рисунке 3.7. При большем увеличении (рис. 3.7в) хорошо различимы столбчатые домены растущих жидких кристаллов.

Как показал микроскопический поляризационный эксперимент, трёхкомпонентные образцы не обладали оптической активностью.

Макроскопический поляризационный эксперимент (рисунок 3.8) проводили в вертикальном мерном цилиндре.

Данный эксперимент более прост в аппаратурном осуществлении, а полученные результаты надежнее, благодаря большей длительности процесса диффузии – более 14 суток. В результате удаётся более подробно наблюдать характер образования промежуточных фаз. Так, через 14 суток на границе водной и органической фаз образовались две чётко различимые зоны растворов 3 и 4, вращающих плоскость поляризации света. Зоны этих двух мезофаз разделены

тонким слоем третьей фазы, не вращающей плоскость поляризации; данная фаза видна на снимке 3.8в.

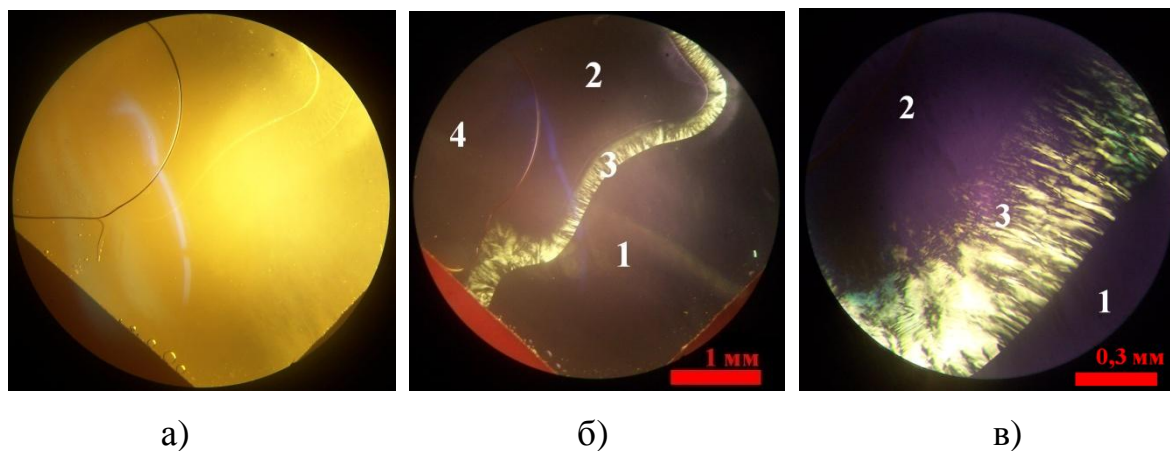


Рисунок 3.7 – Встречная диффузия в системе «вода – ИДЭГ»

а) оси поляризатора и анализатора параллельны; б), в) оси поляризаторов перпендикулярны. 1 – ИДЭГ, 2 – вода; 3 – диффузионная область, в которой существует ЖК фаза, вращающая плоскость поляризации света; 4 – воздушный пузырёк

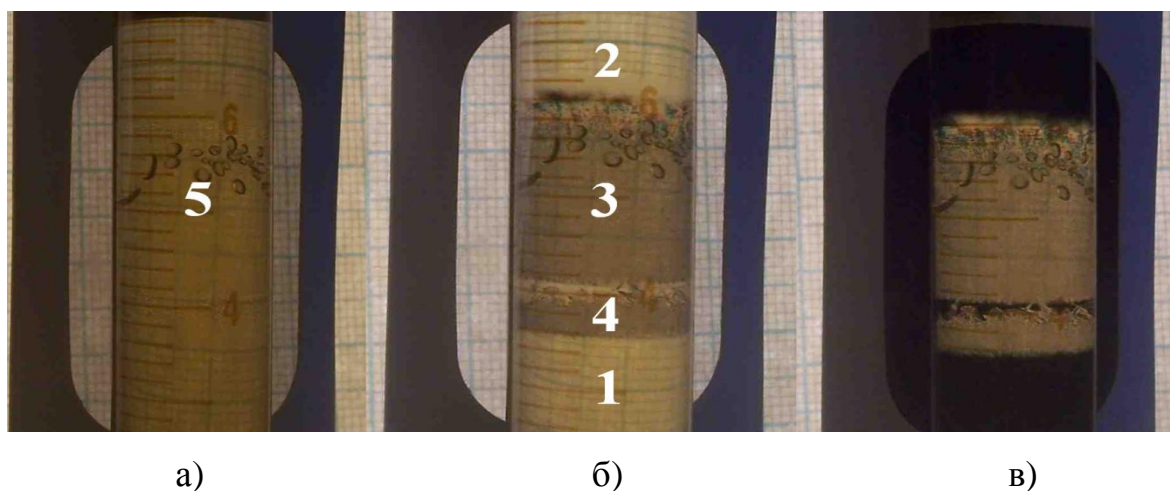


Рисунок 3.8 – Встречная диффузия компонентов системы «вода – ИДЭГ»

а) без поляризатора, б) николи параллельны, в) николи скрещены; 1 – ИДЭГ; 2 – вода; 3 и 4 – ЖК фазы, вращающие плоскость поляризации света; 5 – пузырьки воздуха

Таким образом, при температуре 20 °С в растворах системы «вода – ИДЭГ» существуют две ЖК оптически активные фазы; кроме того, разделяющая их фа-

за, по-видимому, также является упорядоченной. Мезофаза, близкая по составу к чистому ИДЭГ, при повышении температуры до 25 °С расплавилась, перейдя в изотропную жидкость. Вторая оптически активная жидкокристаллическая фаза является более устойчивой к нагреванию; так, для водного раствора с 50 % масс. ИДЭГ её температура плавления оказалась 48 °С.

3.1.2.4. Рентгенофазовый анализ

Для определения структуры наиболее устойчивой к нагреванию ЖК фазы, содержащей 50 % масс. ИДЭГ, использовали рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV (излучение Cu K α) в режиме малоуглового рассеяния.

Согласно полученным данным (рисунок 3.9), в водном растворе, содержащем 50 % масс. ИДЭГ при температуре 20 °С существует гексагональная ЖК фаза; расстояние между центрами цилиндрических мицелл в этой ЖК фазе равно 7,41 нм [169]. В области меньших и больших углов рентгеновские рефлексы отсутствуют, что указывает на однофазность исследованного раствора. Структура данной жидкокристаллической фазы определена впервые.

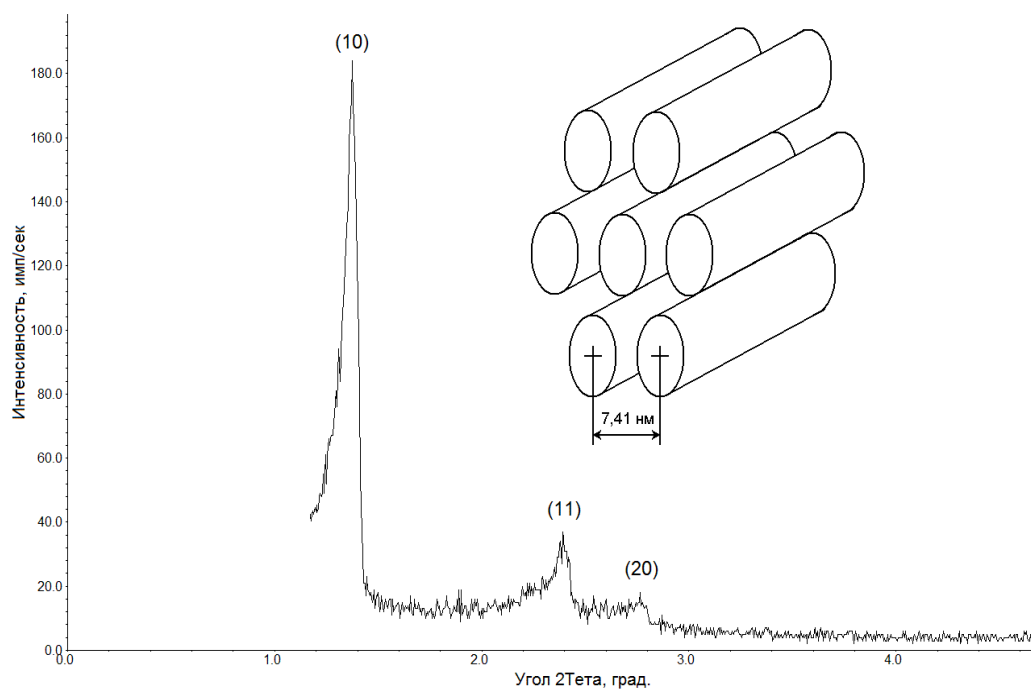


Рисунок 3.9 – Малоугловая рентгенограмма гексагональной ЖК фазы и модель упаковки мицелл

3.1.2.5. Коэффициент преломления и плотность

Коэффициенты преломления n_D^{20} , измеренные при 20 °С, для воды, ИДЭГ и ФС соответственно равны 1,334, 1,485 и 1,487. В растворах системы «ФС – ИДЭГ» величина n_D^{20} практически линейно изменяется с концентрацией (кривая 2 на рис. 3.10); максимальное отклонение от аддитивности не превышает 0,001 – для раствора, содержащего ~40 % масс. ИДЭГ. Для растворов вода – ИДЭГ (кривая 1) положительные отклонения от аддитивности величины n_D^{20} достигают максимума (0,011) при ~75 % масс. ИДЭГ. Трёхкомпонентные системы «25 % масс. водный раствор ФС – ИДЭГ» (кривая 3) и «52 % масс. водный раствор ФС – ИДЭГ» (кривая 4) обнаруживают ещё более сильные отклонения от аддитивности, равные ~0,016 при ~70 % масс. ИДЭГ.

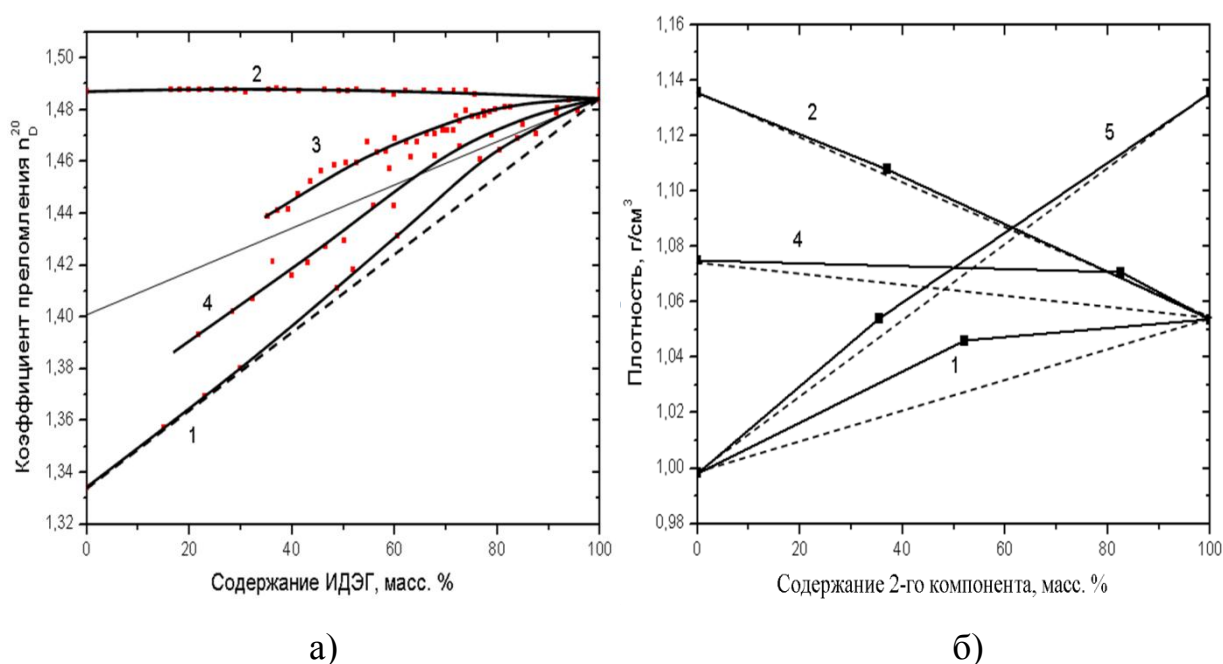


Рисунок 3.10 – Коэффициент преломления (а) и плотность (б) растворов при температуре 20 °С

1 – «вода – ИДЭГ», 2 – «ФС – ИДЭГ», 3 – «25 % масс. водный раствор ФС – ИДЭГ», 4 – «52 % масс. водный раствор ФС – ИДЭГ», 5 – «вода – ФС»

Интенсивность взаимодействия компонентов раствора между собой отчётливо отражается на зависимости их пикнометрической плотности от концентрации (рис. 3.10б). Так, при образовании раствора «ФС – 37,1 % масс. ИДЭГ»

контракция (уменьшение объёма при смешении) составляет лишь 0,33%. Для раствора «вода – 35,5 % масс. ФС» – 1,07%, а в растворе «вода – 52,1 % масс. ИДЭГ» – 1,88%. При образовании тройного раствора (8,4 % масс. воды – 9,0 % масс. ФС – 82,6 % масс. ИДЭГ) объём уменьшился на 1,40 %, что также свидетельствует о сильном взаимодействии компонентов [169]. Сравнивая значения контракции в двойных растворах, можно сделать вывод, что и в тройном растворе основной вклад в уменьшение объёма системы вносит взаимодействие молекул воды и ИДЭГ.

Известно, что для растворов двух жидкостей наблюдается зависимость между их плотностью и коэффициентом преломления [171], в большинстве случаев это линейная зависимость. Полученные для ряда растворов тройной системы данные рефрактометрии и пикнометрии также взаимно дополняют друг друга. В частности, из анализа графиков, показанных на рисунке 3.10, можно ожидать, что максимальная контракция будет наблюдаться для растворов в центральной области треугольника составов системы «вода – ФС – ИДЭГ».

3.1.2.6. Особенности строения растворов системы «вода – ФС – ИДЭГ» при температуре 20 °С

Исследование совокупности структурно чувствительных свойств растворов системы «вода – ФС – ИДЭГ» приводит к следующему заключению.

Светопропускание растворов системы «ФС – ИДЭГ» практически линейно зависит от состава, что свидетельствует о близости этих растворов к идеальным во всей области концентраций ФС. К такому же выводу приводит анализ концентрационных зависимостей ряда свойств: электропроводности, вязкости, коэффициента преломления света и плотности этой двойной системы. Напротив, в системе «вода – ИДЭГ», компоненты которой сильно взаимодействуют друг с другом и образуют промежуточные фазы, все свойства растворов обнаруживают сильные отклонения от аддитивности. В области концентраций 29...90 % масс. ИДЭГ в воде на изотермах вязкости наблюдаются аномалии, характерные также для электропроводности и светопропускания (Рис. 3.3-3.5).

3.1.3. Основные выводы об информативности методов исследования растворов

Рассмотрим возможности методов в плане информативности измеряемых свойств растворов. Сравнительно простой и надежный эксперимент по измерению светопропускания позволил наметить области структурного упорядочения: и область мезофаз, и область эмульсий, прилежащую к оси растворов «ФС – вода». Наличие эмульсии в этой двойной системе показывает её тенденцию к расслоению. Эта область ограниченной смешиваемости в системе «ФС – вода» располагается от 1 до 34 % масс. ФС при 20 °С, но при температурах выше 30 °С компоненты неограниченно растворяются друг в друге. В тройной системе область расслоения простирается до 28 % масс. ИДЭГ – эта область эмульсий Э на рисунке 3.2 показана пунктиром.

Области существования ЖК фаз отчётливо проявляются и на изотермах вязкости – высокими значениями вязкости растворов. Поляризационный эксперимент, проведенный в процессе встречной диффузии компонентов системы «вода – ИДЭГ», надёжно выявляет ЖК фазы, вращающие плоскость поляризации света. Детальную информацию о характере упорядочения ЖК фазы даёт рентгенофазовый анализ: в нём впервые установлено существование гексагональной жидкокристаллической фазы; расстояние между центрами цилиндрических мицелл в этой ЖК фазе равно 7,41 нм.

Таким образом, по оптическим данным и по результатам измерений вязкости, электропроводности и светопропускания растворов системы «вода – ФС – ИДЭГ», вблизи оси растворов вода – ИДЭГ при температуре 20 °С возможно существование трёх гомогенных ЖК фаз: в интервале 40...70 % масс. ИДЭГ – гексагональная фаза, а при 77...82 % масс. – ламеллярная. Третья ЖК фаза, промежуточная по составу, не обладает оптической активностью; по-видимому, она относится к кубической сингонии. Примерные области существования этих фаз обозначены на схеме диаграммы состояния чёрными полями (рисунок 3.2).

В литературе описана диаграмма состояния системы «вода – Triton X-100» [135]. Два ПАВ: ИДЭГ и Triton X-100, – имеют одинаковый химический состав и близкую структуру, но отличаются содержанием как изомеров октильного

радикала, так и изомеров положения углеводородного радикала относительно фенольной группы. Кроме того, возможно различие этих ПАВ в дисперсии распределения молекул по числу полиэтиленгликольных звеньев, а также по содержанию примесей. Как следствие этого, температуры плавления ИДЭГ и Triton X-100 различны: соответственно 25 °С и 6 °С. Наши данные о ЖК фазах в системе «вода – ИДЭГ» вполне согласуются с диаграммой системы «вода – Triton X-100», имеющей при температуре 5 °С область гексагональной фазы от 39 до 60 % масс. ПАВ и область для ламеллярной фазы – 64...72 % масс. [135].

Таким образом, исследование структуры и свойств растворов системы «вода – ФС – ИДЭГ» показали, что эта система не перспективна для синтеза упорядоченных стеклоглеродных наноматериалов, так как в ней ЖК фазы существуют лишь при низком содержании ФС, недостаточном для синтеза полимера на его основе. Тем не менее, имеется возможность увеличения концентрации ФС в составе ЖК матрицы при более низкой температуре раствора, например, в интервале от 0 до 10 °С. Данное исследование представляет также интерес для создания смазочно-охлаждающих жидкостей.

3.2. Методы синтеза стеклоглеродных наноматериалов

3.2.1. Синтез стеклоглерода на основе фурфуролилового спирта

Синтез стеклоглерода в растворах систем «органический растворитель – ФС – ИДЭГ» осуществляется в две стадии:

1) Образование полимера посредством протекания реакции поликонденсации ФС; эту стадию инициировали введением одной из сильных кислот – серной или соляной.

2) Преобразование полимера в стеклоглерод путем термообработки материала в интервале температур 20...970 °С.

3.2.1.1. Исследование реакции поликонденсации ФС методом ЯМР¹H

С целью разработки методики осуществления 1-й стадии синтеза фуранового полимера провели экспериментальное исследование кинетики реакции поли-

конденсации ФС с использованием методов динамического рассеяния света (DLS) [230] и ЯМР¹H [172]. Наблюдали изменение интенсивности сигнала от протонов метиленовой группы ФС (рисунок 3.11).

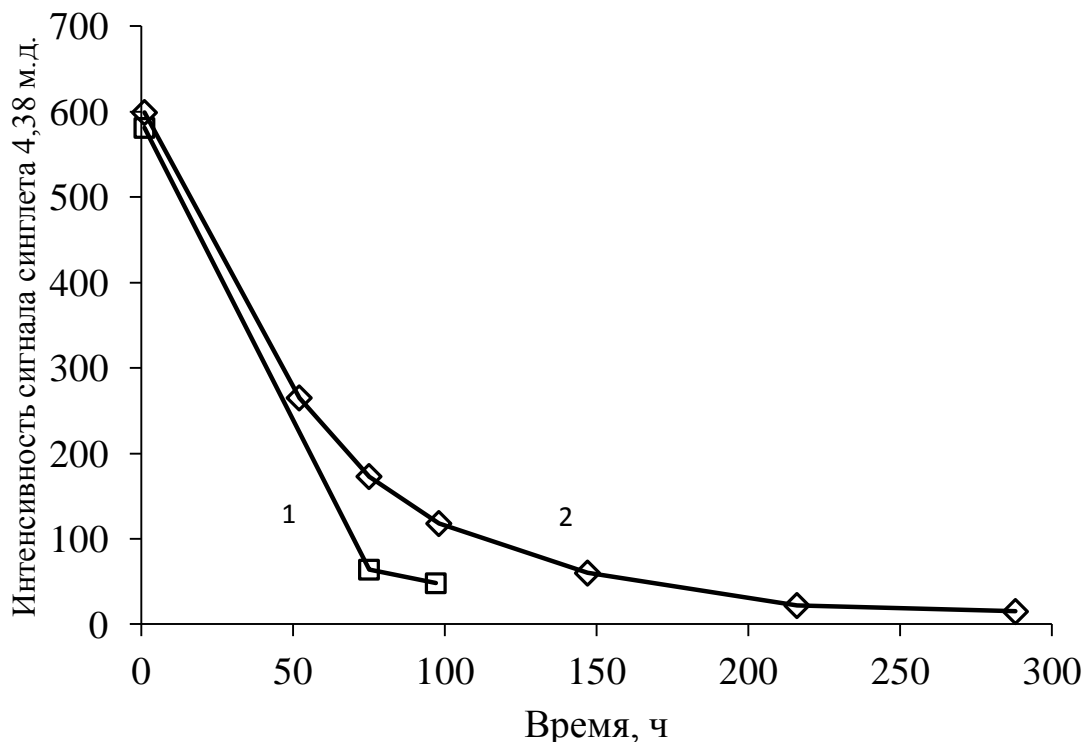


Рисунок 3.11 – Кинетика изменения сигнала характеристичных протонов ФС в растворах «ФС – ТЭГ» (кривая 1) и «ФС – ИДЭГ» (кривая 2)

Так как интенсивность этого сигнала ЯМР пропорциональна концентрации ФС, полученные результаты, представленные на рисунке 3.11, показывают изменение концентрации ФС по мере протекания реакции его поликонденсации. Выявлено, что скорость реакции в растворах «ФС – ТЭГ» с малой вязкостью (кривая 1) в 2,0 раза выше, чем в растворах системы «ФС – ИДЭГ» (кривая 2), имеющих более высокую вязкость. Сравнивая это двукратное превышение константы скорости реакции поликонденсации ФС с различием в вязкости этих растворов в 1,7...2,4 раза в ходе поликонденсации [172], можно заключить, что именно процесс диффузии является лимитирующим в кинетике данной реакции. Данные ЯМР, приведенные на рисунке 3.11, в полулогарифмических ко-

ординатах имеют вид прямой линии, которая соответствует первому порядку реакции поликонденсации по ФС.

Отметим, что завершение реакции поликонденсации в процессе синтеза удобно контролировать по точке гелирования раствора, которая соответствует времени практически полного превращения мономера в полимер. Точка гелирования, найденная по наблюдению текучести полимера (рисунок 3.12) [172], согласуется как с данными ЯМР, так и с гравиметрическим определением массы полимера, которое выполняли периодически по ходу реакции поликонденсации ФС.

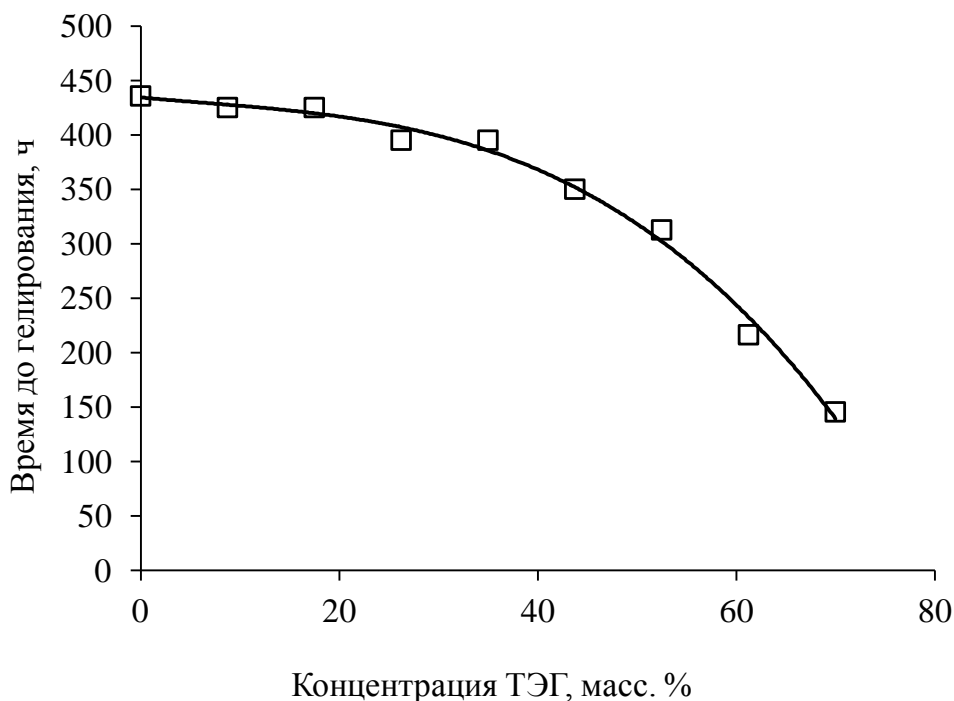


Рисунок 3.12 – Зависимость времени гелирования при поликонденсации ФС от концентрации растворов «ФС – ТЭГ – ИДЭГ» (30 % масс. ФС)

Наряду с ЯМР-сигналом от протонов метиленовой группы ФС, провели анализ совокупности сигналов от других протонов, в том числе, входящих в молекулы воды, ТЭГ и ИДЭГ, а также фуранового полимера. Этот анализ позволяет заключить, что компоненты системы ТЭГ и ИДЭГ не вступают в реакцию с ФС в ходе его поликонденсации.

3.2.1.2. Исследование термолитза фуранового полимера

Термическая обработка фуранового полимера необходима для решения двух задач: первая – получение пористого стеклоуглерода, и вторая, не менее важная – удалить из материала другие компоненты системы: воду, растворитель и ПАВ.

С целью выбора режима термической обработки фуранового полимера выполнили комплексное термическое исследование образца, синтезированного в растворе 30 % масс. ФС, 70 % масс. ТЭГ. Полимер, полученный поликонденсацией ФС, промыли водой и просушили при температуре 300 °С для того, чтобы устранить влияние на результаты термического анализа ТЭГ, который оставался в образце после синтеза. Благодаря этому оказалось возможным исследовать процесс термолитза чистого фуранового полимера.

Результаты термического исследования фуранового полимера представлены на рисунке 3.13. В интервале температур 25...265 °С из полимера удаляется адсорбированная вода. При дальнейшем нагреве образца до температуры ~1000 °С происходит собственно термолитз фуранового полимера: его разложение в бескислородной атмосфере с выделением углекислого газа и воды. Защита от окисления кислородом воздуха обеспечивалась применением засыпки образцов полимеров древесным углем, совместно с использованием лабиринтного затвора, что в совокупности не препятствовало удалению летучих продуктов термолитза. Потеря массы образца при этом составила ~40 % масс., что близко к теоретическому для реакции термолитза (4.2); тепловой эффект этой реакции незначителен. По результатам данного термического исследования фуранового полимера был выбран режим его термообработки (3.2.1.3).

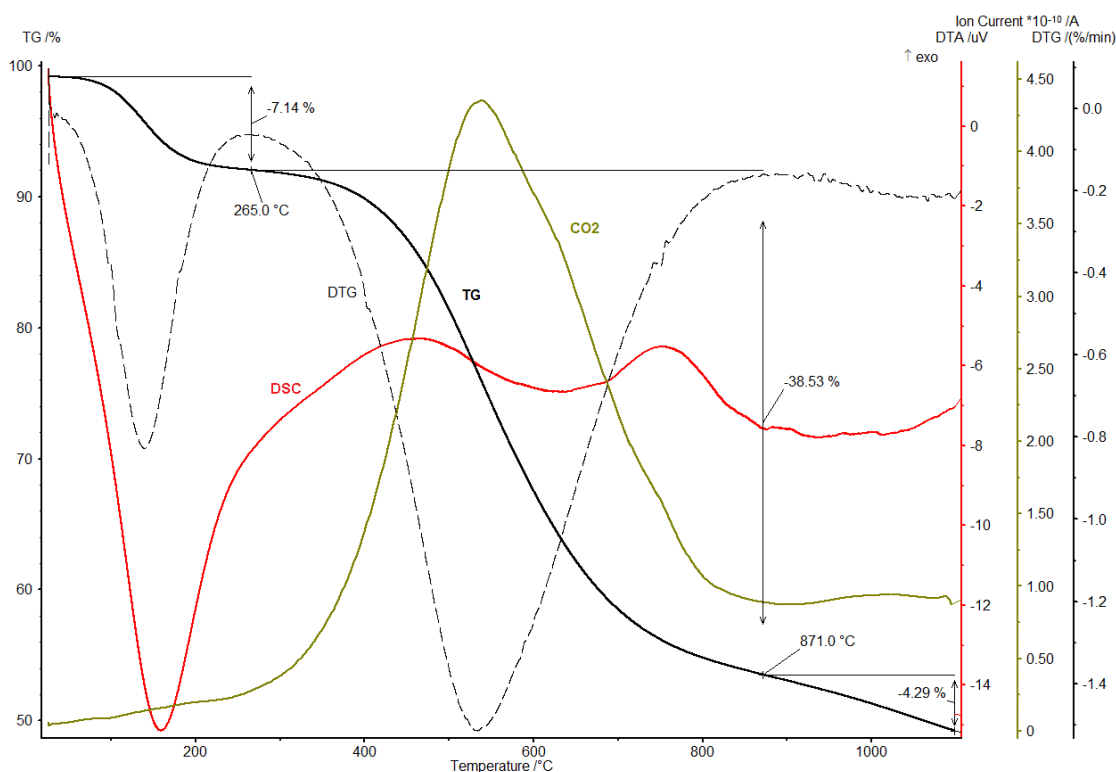


Рисунок 3.13 – Термоаналитические кривые (TG-DTG-DSC) и масс-спектрометрическая кривая для 44 м.ч. (CO₂) фуранового полимера

3.2.1.3. Методика синтеза стеклоуглеродных материалов

1-я стадия – получение фуранового полимера в реакции поликонденсации ФС. Физико-химические основы процесса поликонденсации ФС рассмотрены в главе 4, п. 4.2. Для катализа реакции поликонденсации ФС в раствор компонентов системы «ТЭГ – ФС – ИДЭГ» добавляли соляную кислоту, а в системе «ДБФ – ФС – ИДЭГ» – 37 % масс. раствор толуолсульфокислоты (ТСК) в бутаноле. Количество катализатора уменьшали по мере роста концентрации ФС в растворе, чтобы длительность процесса поликонденсации была практически одинакова во всех растворах. Так, концентрация катализатора в готовом растворе с 20 % масс. ФС была 0,2 % масс. ТСК, а для чистого ФС её увеличили до 1,5 % масс. ТСК. Отклонение концентрации компонентов в готовых растворах от заданных значений не превышала 1 %. Степень протекания реакции поликонденсации контролировали по вязкости и по окраске раствора; при температуре 20 °С гелирование раствора наступало по истечении ~30 суток.

2-я стадия: получение стеклоуглеродного материала термообработкой полимера. Термическая обработка фуранового полимера необходима для решения двух задач: первая – осуществить разложение полимера с образованием стеклоуглерода по реакции (4.2) (п. 4.2.1, С. 110). Вторая, не менее важная – удалить из материала другие компоненты системы: воду, ПАВ, органический растворитель и катализатор (кислоту).

Для выбора режима термообработки провели термический анализ фуранового полимера (п. 3.1.2.2). Термообработку фуранового полимера осуществляли следующим образом: последовательный ступенчатый нагрев от температуры 20 °С до температур 50, 100 и 150 °С с выдержкой при каждой температуре в течение 24-х часов, а заключительную изотермическую выдержку при 970 °С проводили в течение 1 ч (рисунок 3.14).

Такой режим термической обработки фуранового полимера позволяет осуществить последовательное протекание следующих процессов: удаление из полимера воды, кислоты, органического растворителя (ДБФ, ТЭГ и других), а также ПАВ – в первых трёх изотермических выдержках. Собственно термолиз полимера происходит в процессе 15-ти часового нагрева в интервале температур 150...970 °С. Слишком быстрый нагрев полимера в этом интервале температур может привести к вспучиванию и растрескиванию материала потоком выделяющихся низкомолекулярных продуктов разложения.

Максимальная температура изотермической выдержки при термообработке выбрана равной 970 °С с целью получить стеклоуглерод с содержанием остаточного водорода и кислорода не более 5 % масс. [90]. Известно также, что после изотермической выдержки при температуре ~1000 °С в течение 20–30 мин. выделение газов практически прекращается [90, 150].

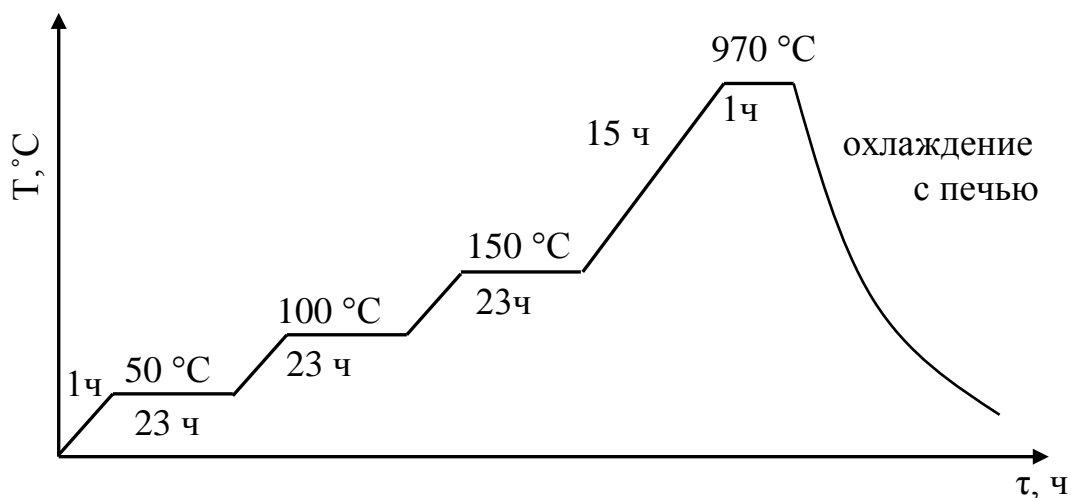


Рисунок 3.14 – Схема термообработки фуранового полимера

3.2.2. Особенности синтеза стеклоуглерода на основе ПВС

Синтез стеклоуглерода на основе поливинилового спирта (ПВС) осуществляли в системе «вода – ПВС – ПАВ». В отличие от синтеза стеклоуглерода в растворах на основе фурфурилового спирта, в случае ПВС нет необходимости в 1-й стадии – получения полимера, так как ПВС является полимером. Термолиз полимера на основе ПВС проводили с целью удаления всех летучих компонентов исходной системы и для получения твёрдых образцов стеклоуглерода.

Раствор нитрата металла добавляли в исходный раствор. Воду из растворов удаляли испарением: сначала при комнатной температуре на воздухе в течение 7 суток, а затем – в сушильном шкафу при 150 °C в течение 3-х суток. После этого режим термообработки был такой же, как для фурановых полимеров: образцы без доступа кислорода нагревали со скоростью 50 °C/ч до 970 °C и прокаливали при этой температуре в течение часа. В результате такой термообработки получали композит стеклоуглерода с наночастицами металла.

3.2.3. Основные результаты по методике синтеза стеклоуглеродных наноматериалов

Известен метод создания микросфер диаметром 45 мкм из пористого стеклоуглеродного материала, получаемого путем распылительной сушки раствора полимеризующейся смеси ФС, ТСК, ацетона и органического растворителя, имеющего высокую температуру кипения [90]. При разбрызгивании такого раствора в потоке горячего воздуха капли быстро теряют ацетон и одновременно полимеризуются. Дальнейшая термообработка приводит к образованию пористых стеклоуглеродных сфер, применяемых в качестве носителей катализаторов в органическом синтезе. Но данный метод синтеза из растворов ограничен получением только порошков и его авторы не использовали возможности ПАВ.

Одна из основных задач, которой посвящена данная диссертационная работа – исследование влияния ПАВ на морфологию пористого стеклоуглеродного материала. Решение этой задачи экспериментальным путём потребовало выполнения следующих методических разработок.

1. Исследование 1-й стадии синтеза в растворах – реакции поликонденсации ФС, путем измерения в ходе реакции свойств растворов: вязкости, электропроводности и оптической плотности, а также методами динамического рассеяния света и ЯМР¹H-спектроскопии. Это исследование выявило, что реакция поликонденсации имеет первый порядок по ФС, а лимитирующим этапом в кинетике данной реакции является диффузия молекул ФС в растворе.

2. Для обоснования режима 2-й стадии синтеза – термообработки полимера – выполнили термические исследования фуранового полимера. По его результатам установили температурные интервалы процессов удаления летучих компонентов и реакции термолиза.

3.3. Методы синтеза оксидных и оксигидроксидных наноматериалов

Для оксигидроксидов металлов известен метод их получения путём гидролиза растворов соли металла аммиаком. В предложенной нами методике отличительной чертой является введение ПАВ в одинаковой концентрации, как в рас-

твор соли металла, так и в раствор аммиака. При этом практически исключается неоднородность раствора по концентрации ПАВ, что позволяет получать более однородный оксигидроксидный наноматериал.

В синтезе оксидов Ti и Si из растворов на основе ТБТ и ТЭОС известен метод их гидролиза водно-спиртовым раствором; в нашей методике в эти растворы вводили ПАВ с целью модификации морфологии и свойств получаемых наноматериалов.

В диссертационной работе осуществлен 2-х стадийный метод получения дисперсного оксида металла:

1-я стадия – синтез оксигидроксида в растворе, содержащем нитрат металла и ПАВ;

2-я стадия – термическое разложение оксигидроксида металла с образованием его оксида.

Методика эксперимента реализована в двух вариантах:

- а) смешением растворов, содержащих ПАВ (золь-гель технология);
- б) диффузией аммиака из газовой фазы в раствор – градиентный синтез.

3.3.1. Синтез оксигидроксидных материалов золь-гель методом

В связи с тем, что в системе «вода – ИДЭГ» в области концентраций 30...90 % масс. ИДЭГ образуются лиотропные ЖК фазы (глава 3.1), которые проявляются на изотермах вязкости и электропроводности растворов, измерили электропроводность полученных гелей (рисунок 3.15). Величина электрического сопротивления геля увеличивается с ростом концентрации ПАВ, из-за увеличения вязкости и снижения концентрации нитрата аммония. Электрическое сопротивление бинарных растворов «аммиак – ПАВ» и «нитрат цирконила – ПАВ» отличается от сопротивления гелей на 20-30 %: выше и ниже, чем геля, соответственно. На кривой электрического сопротивления геля вблизи концентрации 15 % масс. ИДЭГ наблюдается излом, который, по-видимому, связан с образованием ЖК фазы в геле.

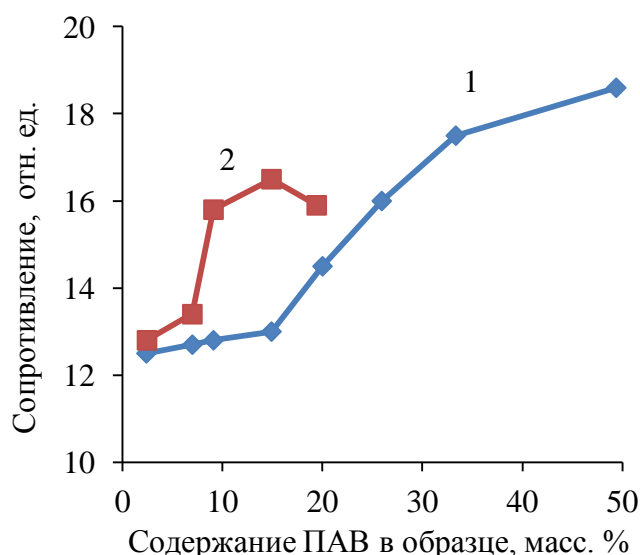


Рисунок 3.15 – Электрическое сопротивление гелей оксигидроксида циркония, содержащих ПАВ – ИДЭГ (1) или НПП (2)

Методика приготовления растворов. В раствор нитрата металла (Al, Cr, Fe, Zr) вводили ПАВ (от 2 до 50 % масс.), аналогично готовили раствор аммиака с такой же концентрацией ПАВ, затем равные объёмы этих растворов смешивали при температуре 22 °С для получения геля оксигидроксида металла. Следующая стадия синтеза – очистка осадка оксигидроксида промыванием его водой с целью удаления побочных продуктов реакции и ПАВ. Завершающий этап синтеза – удаление воды из геля оксигидроксида металла при его термообработке в атмосфере воздуха.

Термическое разложение оксигидроксида металла. Режим термообработки оксигидроксида металла подбирали на основании результатов термического исследования, которые представлены в главе 5 для оксигидридов того или иного металла. Как правило, для термообработки оксигидридов применяли следующий режим: последовательный ступенчатый нагрев от комнатной температуры до температур 50, 100, 150 и 400 °С с выдержкой при каждой температуре в течение 24-х часов. Такой режим позволяет осуществить последовательное протекание ряда процессов: удаление адсорбированных молекул воды,

химически связанной воды, нитрата аммония, ПАВ, а также осуществить кристаллизацию аморфного оксида.

Максимальная температура изотермической выдержки при термообработке выбралась равной 350...400 °С, а длительность этой выдержки – от 2-х часов до 10 суток. Такой выбор максимальной температуры и длительности выдержки обеспечивает завершение указанных выше процессов. Более высокая температура термообработки привела бы к нежелательному изменению морфологии материала: к зарастанию микропор, сглаживанию микрошероховатости и к укрупнению дисперсных зерен оксида металла. В результате этого уменьшается удельная поверхность оксидного материала и, как следствие, снижается его адсорбционная способность и каталитическая активность.

3.3.2. Градиентный синтез оксигидроксида металла в растворах

Рассмотрим методику градиентного синтеза на примере получения оксигидроксида циркония путём диффузии аммиака в раствор нитрата цирконила. По мере продвижения фронта реакции со скоростью ~0,5 мм/ч в объём раствора, растёт толщина слоя геля оксигидроксида циркония. При этом уменьшается градиент концентрации аммиака и, в результате, снижается скорость его диффузии, а, соответственно, и скорость реакции образования оксигидроксида. По достижении толщины слоя геля ~2 мм начинается его синерезис: происходит уплотнение геля, что сопровождается появлением в нём трещин, заполненных синеретической жидкостью. Часть жидкости остается и в межзёрненном пространстве, но после термообработки геля вся жидкость удаляется из материала, образуя мезопоры или макротрещины.

3.3.3. Синтез оксигидроксида титана и оксида кремния в неводных растворах

Алкоксиды металлов (в отличие от их солей) легко гидролизуются водой, что позволяет избавиться при гидролизе от введения в исходный раствор соли металла растворов аммиака или гидроксидов щелочных металлов. При этом ис-

ключается загрязнение оксигидроксидов солями аммония или щелочных металлов.

При контакте воды и ТБТ на границе раздела этих двух жидкостей мгновенно образуется тонкая пленка нерастворимых продуктов гидролиза, вследствие чего интенсивного развития реакции гидролиза не происходит. Следовательно, для проведения контролируемого гидролиза ТБТ в гомогенной среде необходимо добавить в данную систему растворитель, который хорошо растворял бы и воду, и ТБТ. Нами исследованы в качестве растворителей два органических соединения: бутиловый и этиловый спирт.

Предварительные опыты выявили, что ТБТ весьма ограниченно (~2 % масс.) растворим в бутиловом спирте. В исследовании системы «EtOH – вода – ТБТ» нами установлено, что при добавлении к ТБТ раствора этилового спирта, содержащего 3,4 % масс. H_2O , система проходит стадию образования золя: с течением времени она становится все более вязкой, а через несколько суток превращается в полупрозрачный гель. При увеличении концентрации воды до 10 % масс. реакция гидролиза протекает на порядок быстрее (несколько часов). Более высокое содержание воды: 20...80 % масс., – приводит к быстрому (~1 с) выпадению оксигидроксида титана в виде неоднородного осадка и к разогреванию системы до 30...70 °С. Данный эксперимент показал, что этиловый спирт, как растворитель, позволяет варьировать содержание ТБТ и воды в растворе в следующих пределах: 1...5 % масс. H_2O и 10...30 % масс. ТБТ. По этим результатам для синтеза оксигидроксида титана далее взят в качестве исходного раствор квазитройной системы «ТБТ – (этанол с 3,4 % масс. воды) – ПАВ»; причём, сначала готовили раствор ПАВ в ТБТ, а затем добавляли водный раствор спирта.

Аналогично для тетраэтоксисилана был выбран в качестве растворителя этанол с 12 % масс. воды, в который вводили заданное количество ИДЭГ в интервале концентраций от 0 до 27 % масс. без нарушения гомогенности системы.

3.3.4. Основные результаты по методике синтеза оксидов и оксигидроксидов

1. Отличительной чертой предложенных методик является введение ПАВ в одинаковой концентрации, как в раствор соли металла, так и в раствор аммиака, что исключает неоднородность раствора по концентрации ПАВ и позволяет получать более однородный оксигидроксидный наноматериал.

2. Разработан метод получения нанодисперсных оксидов металлов, состоящий из двух стадий: 1) синтез оксигидроксида металла в растворе, содержащем ПАВ; 2) термическое разложение оксигидроксида с образованием кристаллического оксида.

3. Стадия синтеза оксигидроксида путём гидролиза его растворов осуществлена в двух вариантах: а) смешением растворов соли металла и аммиака; б) градиентным синтезом – в условиях встречной диффузии реагентов.

4. При синтезе оксидов титана и кремния из этанольных растворов алкоксидов этих элементов, в данные растворы вводили ПАВ с целью модификации морфологии и свойств получаемых наноматериалов.

3.4. Методы исследования наноматериалов

Как стеклоуглеродные, так и оксидные наноматериалы имеют немало общих характеристик, которые определяются с помощью одних и тех же методов и инструментов, поэтому их удобно рассмотреть в данной главе.

3.4.1. Электронная микроскопия

Морфологию стеклоуглеродных и оксидных наноматериалов исследовали с помощью сканирующих электронных микроскопов Jeol JSM-7001F с разрешением 1,2 нм, Jeol JSM-6460LV, разрешение 20 нм и просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения Jeol JEM-2100F, разрешение 0,14 нм.

В большинстве случаев с помощью сканирующих микроскопов были исследованы поверхности свежих сколов материалов. С целью повышения проводимости поверхности оксида, снижения адсорбции электронов на поверхности и

получения более чёткого изображения, на поверхность оксидных материалов наносили слой золота ~3 нм с помощью магнетронной пушки Quorum Q150R ES. Просвечивающая электронная микроскопия проводилась преимущественно на частицах порошка; его получали помолом исследуемого стеклоуглеродного или оксидного наноматериала, а затем помещали на медную сетку держателя.

И сканирующие, и просвечивающие микроскопы оснащены дополнительными анализаторами элементного состава, в частности, рентгенофлуоресцентными спектрометрами Oxford INCA X-max 20 и Oxford INCA X-max 80. Это позволило исследовать состав полученных материалов, в том числе, получить сведения о составе структурных элементов композитных материалов: наночастиц металлов размером ~10 нм.

3.4.2. Рентгенофазовый анализ

Наличие кристаллических фаз и их тип в образцах стеклоуглеродных нанокompозитов, а также в оксигидроксидных и оксидных наноматериалах, определяли рентгенофазовым анализом на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV. В случае обнаружения 2-х фаз по данным рентгенофазового анализа оценивали соотношение этих фаз. Каждую фазу идентифицировали с помощью Международной кристаллографической базы ICSD.

По уширению пиков рентгенограммы рассчитывали размер областей когерентного рассеяния излучения, в частности, наночастиц TiO₂.

3.4.3. Термоаналитические исследования

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и дифференциальной термогравиметрии получали с помощью прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter. Нагрев проводили со скоростью 10 °С/мин в интервале комнатная температура...1000 °С. Продувочный газ – воздух или аргон, скорость подачи газа – 25 мл/мин., тигли – корундовые, ёмкостью 50 мкл с крышкой, имеющей отверстие для газообмена.

Одновременно с термическими исследованиями выполняли анализ газов, выделяющихся при нагреве, подавая газовый поток по подогреваемым капиллярам в газовый блок ИК спектрометра Bruker Tensor 27 и квадрупольный масс-спектрометр QMS 403C Aëolos.

Результаты комплексного термического исследования обычно представляли в виде термоаналитических кривых (рисунок 3.13), совместно с данными масс-спектрометрии и ИК спектроскопии. В ряде случаев результаты ИК спектроскопии были представлены двумя способами (рисунки 4.14-4.15, С. 122): 1) совместно с термоаналитическими кривыми в виде числа Грам–Шмидта (Gram Schmidt); 2) на трёхмерной поверхности в координатах «время – волновое число – оптическая плотность». При этом ось времени пропорциональна оси температур, вследствие высокой линейности роста температуры с течением временем в ходе анализа (за исключением начального участка – первых 5 минут). Число Грам–Шмидта – это величина, определяющая суммарную интенсивность всех пиков ИК спектра в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹.

Применение ИК и масс-спектрометров в ряде случаев оказывается единственным способом, позволяющим определять характер процессов, происходящих последовательно при термолизе оксигидроксидных материалов. Кроме того, спектрометрические методы позволяют определять соответствующий состав исходных материалов, в частности, получаемых на основе тетрабутоксититана.

В случае исследования стеклоуглеродных материалов термический анализ проводили на воздухе, и благодаря этому, предоставляется возможность выявить различие скорости окисления материалов, имеющих разную пористость. При нагреве образца до температуры ~1000 °С достигается полное окисление углерода, что позволяет определять массу неорганического остатка. В исследовании оксидных и оксигидроксидных материалов термический анализ также проводили на воздухе, с целью определения температурных интервалов, в которых удаляются ПАВ, а также физически и химически связанная вода.

3.4.4. Адсорбционные измерения

Измеряя адсорбцию молекул, можно получать информацию об удельной поверхности и о пористой структуре адсорбента. В диссертационной работе адсорбционные свойства пористых материалов исследовали с помощью адсорбции трёх различных адсорбатов: азота, метиленового голубого (МГ), и бензола.

Наиболее инструментально простые методы: адсорбция паров бензола из газовой фазы и адсорбция МГ из водного раствора – остаются и сегодня удобным средством контроля удельной поверхности различных адсорбентов. Адсорбция бензола и МГ используются для анализа активированных углей [4, 148, 166, 167, 175–177], целлюлозы [178], глин [179, 180], силикагеля [141, 181] и цеолитов [182–184]. Как и молекула азота, молекула бензола относительно малополярная, инертная и поэтому механизмы адсорбции этих молекул сходны, вследствие чего для большинства материалов существует прямая корреляция между адсорбцией этих веществ.

Адсорбция азота при температуре 77 К является в настоящее время основным и наиболее надежным методом определения площади поверхности дисперсного материала. Это обусловлено тем, что молекулы азота N_2 сравнительно малы, инертны и проникают в поры любых размеров. Изотермы адсорбции и десорбции азота позволяют вычислять площадь поверхности, средний размер и объём мезопор.

Адсорбция МГ, благодаря особенностям его молекул, более эффективна для исследования пористой поверхности стеклоуглеродных материалов. Плоская форма и наличие ароматического цикла, размер которого близок к параметру ячейки графита, обеспечивает прочную адсорбцию молекулы МГ из раствора на поверхности стеклоуглерода. При адсорбции катиона МГ из водного раствора покрытие поверхности адсорбентом только монослойное. В отличие от МГ, адсорбция молекул бензола и азота может сопровождаться заполнением поверхности, большим, чем монослойное.

Совместное применение методов адсорбции этих адсорбатов позволяет точнее охарактеризовать материал адсорбента, как по площади, так и по объёму пор.

3.4.4.1. Адсорбция и десорбция азота

В настоящее время адсорбция азота при температуре 77 К является основным методом исследования поверхности пористого материала. Измерение адсорбции азота проводят при температуре кипения жидкого азота, что позволяет получать изотермы адсорбции в диапазоне давлений от минимально возможного значения до давления насыщенных паров.

Ряд образцов был нами исследован этим методом с помощью анализатора поверхности ASAP 2020. Полученные при этом изотермы адсорбции и десорбции азота представлены в главе 4, п. 4.3.2.1 (С. 134); там же приведены характеристики пористости стеклоуглеродных наноматериалов, определенные по адсорбции азота: средний размер пор, распределение объёма пор по размерам, а также удельная поверхность нанодисперсного материала. Эту величину вычисляют по изотерме адсорбции газа образцом с использованием одной из классических моделей: БЭТ, Ленгмюра, Фрейндлиха и других.

Этот универсальный и надежный метод даёт наиболее полную информацию о поверхности исследуемого материала, но время, которое требуется на анализ одного образца, составляет несколько суток. В связи с этим, имеется необходимость в других адсорбционных методах: адсорбции бензола и МГ. Поэтому одна из методических задач, поставленных в данной работе: разработать методику анализа для поисковых исследовательских работ, в которых требуется сравнивать результаты для большой серии образцов. Наряду с этим, методика должна отличаться инструментальной простотой и малыми затратами времени.

3.4.4.2. Адсорбция метиленового голубого

Согласно методике [148], навеску стеклоуглерода заливали небольшими порциями 0,15 % масс. водного раствора МГ до прекращения обесцвечивания

раствора в течение ~3-х минут. Известно, что для активированного углеродного волокна при 27 °С насыщение поверхности молекулами МГ достигалось за 2–3 суток [86], поэтому адсорбция МГ в нашем эксперименте несколько занижена. Заметим, что это не является существенным при сравнительном анализе адсорбционных свойств группы образцов углеродных мезопористых материалов.

С целью определения удельной поверхности адсорбента ($S_{уд}$), в данном адсорбционном эксперименте измеряли массу адсорбированного МГ ($m_{МГ}$), измеряя объём раствора, пошедшего на титрование. С учетом плоской формы молекулы МГ (рисунок 3.16), ее площадь составляет $1,6 \text{ нм}^2$ [185].

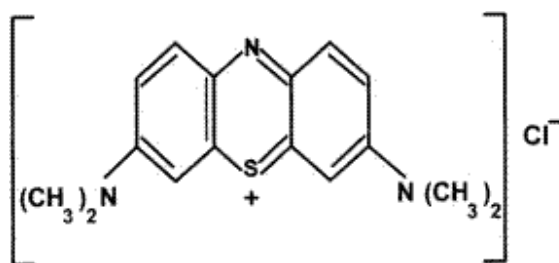


Рисунок 3.16 – Структурная формула молекулы метиленового голубого

Оценку величины $S_{уд}$, с учётом монослойного заполнения её молекулами МГ, выполняли по следующей формуле:

$$S_{уд} = 1,6 \cdot 10^{-18} \cdot (m_{МГ}/M_{МГ}) N_A / m, \text{ м}^2/\text{г адсорбента}, \quad (3.1)$$

где $M_{МГ}$ – молярная масса метиленового голубого, N_A – число Авогадро, m – масса навески стеклоуглерода, в граммах.

Площадь, занимаемая на поверхности адсорбента молекулой МГ, на порядок больше, чем соответствующая величина для молекулы азота – $0,16 \text{ нм}^2$ [167]; поэтому многие поры остаются недоступными для более крупных молекул метиленового голубого. Так, по данным [86], полученных сравнением адсорбции молекул МГ и азота, выявлено, что удельная поверхность, определённая по МГ – это $0,2 \dots 0,7$ от удельной поверхности, определённой по азоту, что связано с размерами пор адсорбента.

3.4.4.3. Адсорбция и десорбция бензола

Для исследований адсорбции паров бензола стеклоуглеродными материалами нами разработана модифицированная методика [190].

С целью создания оптимальных условий насыщения бензолом поверхности исследуемого адсорбента, в качестве источника паров бензола использовали раствор бензола (около 70 % мол.) в вакуумном масле марки ВМ-4. Давление паров масла при температуре 25 °С не превышает 10^{-5} Па, поэтому масло является не летучим инертным растворителем. Парциальное давление паров бензола над данным раствором составляет $0,7 P_0$, где P_0 – давление насыщенных паров над чистым бензолом. Бензол имеет сравнительно высокое давление насыщенного пара при температуре 25 °С – 13 кПа, благодаря чему его диффузия и адсорбция протекают достаточно быстро. Выбранное давление паров бензола, равное $0,7P_0$, позволяет избежать его конденсации на исследуемом образце и на стенках сосуда.

Предварительно просушенные в вакууме навески 20–30 образцов в стеклянных склянках помещали в эксикатор с парами бензола при температуре 25 °С (рисунок 3.17).

Известно, что при той же температуре, в условиях принудительной циркуляции смеси бензола с азотом, для гранул адсорбента размером 1–2 мм адсорбционное равновесие достигалось в течение суток [167]. В нашем эксперименте с материалом, измельченным до размера $\sim 0,2$ мм, равновесие устанавливается сравнительно быстро: так, уже после 16 ч выдержки в эксикаторе масса адсорбированного бензола достигает $\sim 0,97$ от массы бензола после двух суток выдержки образца ($m_{\text{бзл}}$). Через двое суток склянки взвешивали и по увеличению массы образца определяли массу адсорбированного бензола – $m_{\text{бзл}}$ и удельную адсорбцию бензола: $\omega_{\text{бзл}} = (m_{\text{бзл}}/m)$, в граммах бензола на 1 г адсорбента.

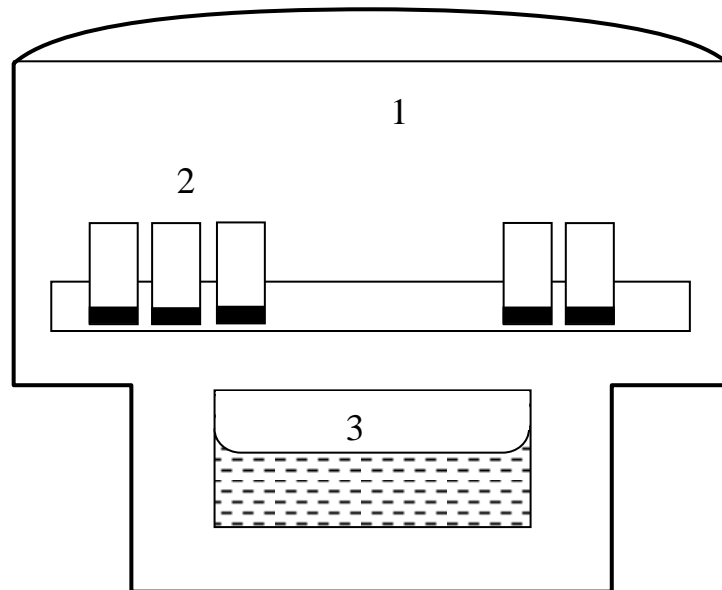


Рисунок 3.17 – Схема установки по насыщению образцов материала парами бензола: 1 эксикатор, 2 склянки с образцами, 3 сосуд с раствором бензола в масле

Адсорбция молекул газов, в частности, азота и бензола, зависит от площади поверхности и доступности пор адсорбента. Этот экспериментальный факт позволяет оценить удельную поверхность адсорбента по величине удельной адсорбции газа ω с использованием следующей формулы:

$$S_{\text{уд}} = 2,5 \cdot 10^3 \omega_{\text{бзл}}, \quad (3.2)$$

где $2,5 \cdot 10^3$ – эмпирический коэффициент, который определили на основании корреляции между удельной поверхностью углеродных материалов, и удельной адсорбцией бензола этими материалами (рисунок 3.18). Здесь величину $S_{\text{уд}}$ рассчитывали по адсорбции азота с использованием модели БЭГ.

Удельную поверхность адсорбента $S_{\text{уд}}$ можно оценить по такому же уравнению, что и для МГ (3.1), полагая, что молекула бензола на поверхности углеродного материала занимает площадь, равную $0,41 \text{ нм}^2$ [186]. Такая оценка даёт соотношение $S_{\text{уд}}$ по бензолу равна $1,2 \cdot S_{\text{уд}}$ по МГ, которое показывает, что среднее по всей поверхности стеклоуглерода заполнение бензолом превышает монослойное покрытие.

Значения адсорбции бензола и МГ на поверхности стеклогуглеродных материалов, согласно экспериментальным данным (рисунок 3.19), коррелируют друг с другом. В соответствии с формулами (3.1) и (3.2) связи площади поверхности материала $S_{уд}$ с величинами адсорбций $\omega_{МГ}$ и $\omega_{бзл}$, корреляция должна быть линейной. Отклонение от линейности в области малых адсорбций может быть связано с наличием в материале весьма малых пор (~ 1 нм), так как эффективный размер молекулы МГ соизмерим с диаметром пор, то такие поры практически недоступны для молекулы МГ, к тому же гидратированной в водном растворе. Другая вероятная причина отклонений от линейности – особенности кинетики пропитки микропор раствором МГ.

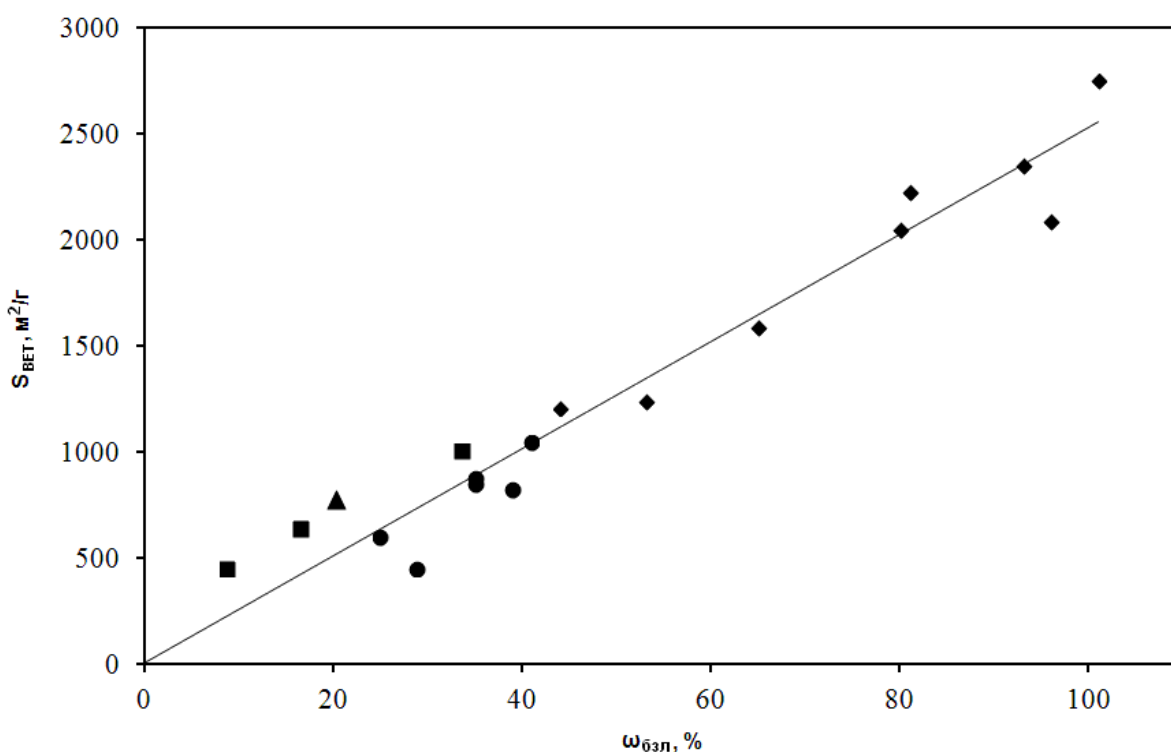


Рисунок 3.18. – Корреляция между удельной площадью S_{BET} углеродных материалов и удельной адсорбцией бензола этими материалами. ◆ – [175], ■ – [176], ▲ – [166], ● – наши данные

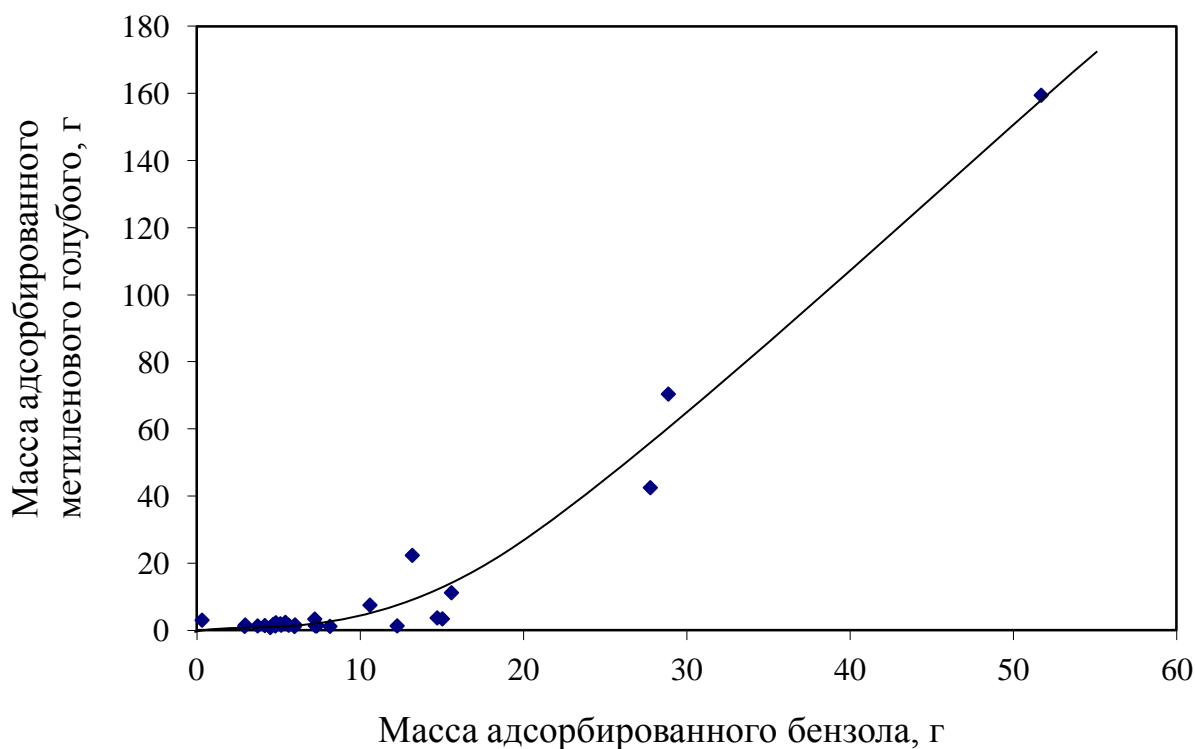


Рисунок 3.19. – Корреляция между удельной адсорбцией МГ и бензола; значения ω на 100 г адсорбента

3.4.5. Изменение размеров образца при прокаливании

Усадка – это уменьшение линейных размеров и объёма образца материала вследствие сушки, уплотнения, затвердевания, прокалывания и других процессов. Усадка стеклоуглерода возникает вследствие удаления из материала образца летучих компонентов системы – кислоты, воды, ПАВ и органического растворителя – в процессе сушки, уплотнения и термолиза полимера. Линейную усадку материала определяют, как относительное уменьшение линейных размеров, а по величине линейной усадки рассчитывают объёмную усадку материала.

Линейную усадку определяли по измерениям диаметра образца до и после термообработки при диаметре образцов 12...52 мм, измеренном с погрешностью $\pm 0,2$ мм; относительная погрешность измерения значения усадки составила 1...3 %.

Значение линейной усадки стеклоуглеродных материалов определяли, в том числе, для разработки режима термической обработки фуранового полимера.

Выполнили измерения размеров образца при его нагреве: после выдержки в течение суток при температуре 150 °С и после прокаливания в течение часа при 970 °С. Измерили начальный диаметр образца при температуре 20 °С (до термообработки) и после изотермических выдержек. После изотермической выдержки при 150 °С линейная усадка была лишь ~10 %, а после прокаливания при 970 °С она возросла до 40–50 %.

Исследуемые образцы после обжига представляют собой стеклоуглерод с различным количеством пор. Причём, открытая пористость стеклоуглеродного материала позволяет летучим продуктам беспрепятственно покидать образец в процессе термообработки, что обуславливает устойчивость материала к растрескиванию. Усадка при термолизе полимера сопровождается появлением механических напряжений, которые вызывают растрескивание отдельных образцов материала и разрушение их при прокаливании. В таких случаях с помощью опытной зависимости усадки от состава исходного раствора в серии образцов (рисунок 4.12 в п. 4.2.3.2 главы 4 на С. 120) возможно определить усадку растрескавшегося образца и оценить общую пористость этого материала.

3.4.6. Основные выводы о результативности методов исследования наноматериалов

1. Растровые и просвечивающие электронные микроскопы являются незаменимым инструментом при исследовании морфологии как стеклоуглеродных, так и оксидных наноматериалов.

2. Рентгенофазовый анализ позволяет выявить кристаллические фазы в исследуемых материалах и определить размер областей когерентного рассеяния в этих фазах.

3. Термоаналитические (TG-DTG-DSC) исследования материалов, дополненные ИК спектроскопией и масс-спектрометрией газообразных продуктов термолиза, позволяют определять характер физико-химических процессов при термолизе полимеров и оксигидроксидов, а также состав продуктов гидролиза. По результатам этих исследований установлена последовательность и темпера-

турные интервалы процессов, которые необходимы для определения режимов термообработки дисперсных материалов.

4. Адсорбционные методы являются необходимыми в арсенале исследования свойств пористых материалов. Сравнительная диагностика этих методов, применительно к стеклоуглеродным пористым материалам, выполнена с использованием трёх 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 вычислять средний размер и объём мезопор.

5. Адсорбция бензола – незаменимый метод исследования микро- и мезопористых материалов. Разработанная нами оригинальная методика позволяет оперативно выполнять поисковые исследовательские работы. Она даёт возможность сравнения результатов в большой серии образцов, отличается инструментальной простотой и малыми затратами времени.

3.5. Выводы по главе 3

1. В плане информативности измеряемых структурно-чувствительных свойств растворов экспериментальные методы имеют следующие приоритеты. Измерение светопропускания отличается простотой и надежностью и позволяет наметить области структурного упорядочения в растворах: мезофаз и эмульсий. Изотермы вязкости и электропроводности выявляют области ЖК фаз; поляризационный эксперимент обнаруживает ЖК фазы, вращающие плоскость поляризации света. Рентгенофазовый анализ даёт детальную информацию о характере упорядочения ЖК фазы.

2. Совокупность ряда методов реализована в разработанной нами оригинальной измерительной ячейке, которая позволяет готовить растворы и измерять их светопропускание, электропроводность и вязкость. Ячейка удобна для построения диаграмм состояния систем, особенно таких, в которых образуются эмульсии и ЖК фазы.

3. В исследовании синтеза пористого стеклоуглерода с применением ПАВ необходимую информацию дают те же методы: измерение вязкости и оптической плотности растворов, а также динамическое рассеяние света и ЯМР¹H-спектроскопия. Этими методами экспериментально выявлено, что реакция поликонденсации имеет первый порядок по ФС, а лимитирующим этапом в кинетике данной реакции является диффузия молекул ФС в растворе; определено влияние состава раствора на время гелирования – длительность первой стадии синтеза стеклоуглерода.

4. Термоаналитические (TG-DTG-DSC) исследования материалов дают информацию о механизме физико-химических процессов, протекающих на всех стадиях синтеза: от анализа свойств исходных веществ до изменений состава полимера в процессе термолиза, а также в реакциях гидролиза и термического разложения оксигидроксидов. По результатам таких исследований определён режим термообработки – заключительной стадии синтеза всех дисперсных материалов.

5. Разработан метод создания нанодисперсных оксидов металлов в растворе, содержащем ПАВ; 1-я стадия синтеза оксигидроксида осуществлена в двух вариантах: а) гидролизом раствора соли металла при помощи водного аммиака по золь-гель технологии и б) градиентным синтезом. Кристаллический оксид получен на 2-й стадии синтеза путём термического разложения оксигидроксида.

6. Методы электронной микроскопии, рентгенофазовый анализ и измерение адсорбционных характеристик вещества – эти три подхода составляют необходимый экспериментальный набор для исследования морфологии и физико-химических свойств материалов. Эти методы успешно применялись нами при разработке методов синтеза всех материалов – от мезо- до макропористого стеклоуглерода, в том числе нанокомпозитов TiO₂/стеклоуглерод и оксидов с наночастицами металлов.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В последние два десятилетия растёт интерес к созданию микро- и мезопористых углеродных материалов, [4, 6, 7, 10, 14, 90, 150, 165–167]. Изучению влияния ПАВ на синтез таких материалов в растворах, посвящена данная глава. Рассмотрены данные предварительного эксперимента, проведённого с целью выбора компонентов растворов (п. 4.1). Исследована морфология и свойства пористого стеклоуглерода, полученного в системах «ДБФ – ФС – ИДЭГ» (п. 4.2), «ТЭГ – ФС – ИДЭГ» (п.4.3), нанокompозита TiO_2 (п. 4.4) и стеклоуглеродных композитов с наночастицами металлов (п. 4.5).

4.1. Выбор растворителя для синтеза стеклоуглеродных материалов в системе «растворитель – ФС – ПАВ»

Цель исследования исходных растворов для синтеза – определить влияние компонентов на морфологию и свойства стеклоуглеродных материалов на основе фурановых смол. Для этого были испытаны тройные системы, содержащие следующие компоненты:

1) в качестве растворителей – вода, изоамиловый спирт, этиловый спирт, олеиновая кислота, октан, декан, ацетон, диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетонитрил (АН), ацетон, ацетилацетон, дибутилфталат (ДБФ), этиленгликоль (ЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ);

2) в качестве основы для получения стеклоуглерода – фурфуроловый спирт;

3) в качестве ПАВ – изооктилфенолдекаэтиленгликоль (ИДЭГ).

4.1.1. Особенности растворов «вода – ФС – ИДЭГ»

Результаты исследования, полученные нами для системы «вода – ФС – ИДЭГ» [169], перспективной для синтеза микропористых стеклоуглеродных материалов, подробно рассмотрены в главе 3, п. 3.1.2, С. 65. Здесь акцентируем внимание только на основных моментах. Исследование структурно-

чувствительных свойств растворов системы «вода – ФС – ИДЭГ» приводит к следующим заключениям.

Выявлены области структурного упорядочения: область мезофаз и область эмульсий, прилежащая к оси растворов ФС – вода. Наличие эмульсии в этой двойной системе показывает её тенденцию к расслоению. Эта область ограниченной взаимной растворимости в системе «вода – ФС» – от 1 до 34 % масс. ФС при 20 °С. Однако, при температурах выше 30 °С компоненты неограниченно взаимно растворяются. В тройной системе область расслоения простирается до 28 % масс. ИДЭГ.

Исследование структуры и свойств растворов системы «вода – ФС – ИДЭГ» показали, что в ней ЖК фазы существуют лишь при низком содержании ФС, недостаточном для синтеза полимера на его основе. По этой причине данная система не перспективна для синтеза *упорядоченных стеклоуглеродных наноматериалов*.

Тем не менее, имеется возможность увеличения концентрации ФС в составе ЖК матрицы при более низкой температуре раствора, например, в интервале от 0 до 10 °С. Другой путь – увеличение ионной силы окружающего мицеллы раствора, с целью уменьшения склонности системы к гомогенизации с ростом содержания ФС. Последнее возможно при добавлении в систему небольшого количества сильного электролита, например, хлорида аммония. Но решение этого вопроса требует специального исследования. Более надежным и перспективным представляется поиск других, *неводных растворителей* для синтеза мезопористых стеклоуглеродных материалов; решению этой задачи посвящен следующий раздел.

4.1.2. Выбор компонентов для синтеза стеклоуглеродных материалов на основе системы «органический растворитель – ФС – ИДЭГ»

Известно, что полимеры на основе ФС при нагреве в защитной атмосфере до 900 °С превращаются в непористый стеклоуглерод с выходом по массе до 65%

[187, 188]. С целью получения стеклоуглеродного материала, содержащего открытые мезопоры с развитой поверхностью, наиболее перспективной для синтеза является трёхкомпонентная система «органический растворитель – ФС – ПАВ».

Для образования наночастиц полимера в растворе необходима малая его растворимость, так как высокая растворимость приводит к образованию более крупных частиц. Малая растворимость не обязательно должна быть таковой изначально. Например, растворимость фенола и формальдегида в воде достаточно высокая, однако по мере образования олигомеров и полимеров фенолформальдегидных смол, имеющих меньше гидрофильных групп OH- и НОСН_2- , их растворимость в воде быстро падает, что вызывает образование эмульсии. Эмульсионная полимеризация широко используется в производстве полимеров, в частности, поливинилацетата, водозэмульсионных красок и латексов. Во всех перечисленных случаях образование эмульсии начинается со стадии образования гомогенного раствора мономера в воде.

Подробно изученные фенолформальдегидные смолы хорошо растворимы в ароматических углеводородах, хлорсодержащих растворителях и кетонах. В отношении фурановых смол, получаемых из ФС, такая информация в литературе отсутствует, но можно предполагать, что эти смолы, родственные фенолформальдегидным, также растворяются в этих жидкостях.

В данной диссертационной работе выбор растворителя и концентрации компонентов системы для синтеза пористого стеклоуглерода осуществляли экспериментальным путем: получение материалов и исследование их морфологии и свойств. С этой целью были испытаны следующие компоненты:

- 1) ФС – основа стеклоуглеродного материала (от 20 до 100 % масс.);
- 2) растворители – вода, изоамиловый спирт, этиловый спирт, олеиновая кислота, октан, декан, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил, ацетон и ацетилацетон, дибутилфталат (ДБФ), этиленгликоль и ТЭГ (от 0 до 80 % масс.);
- 3) ПАВ – ИДЭГ (от 0 до 80 % масс.);

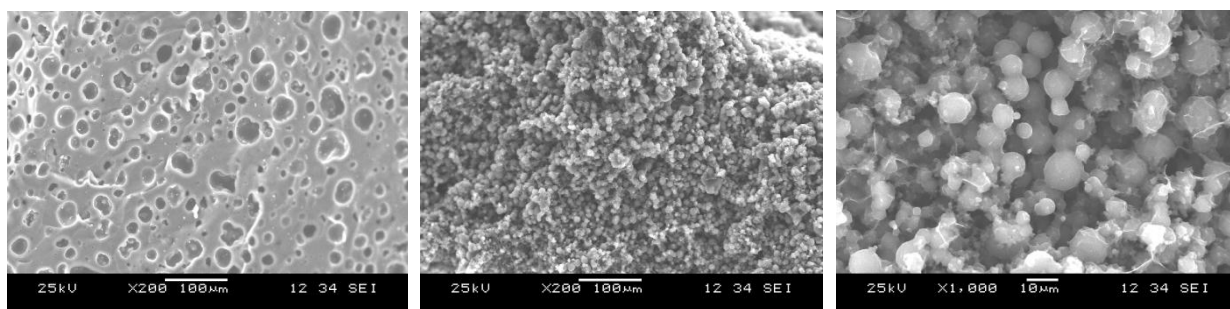
4) катализатор поликонденсации: соляная, серная и фосфорная кислоты, а также толуолсульфокислота (ТСК) – (от 1 до 5 % масс.).

Для синтеза стеклоглерида использовали 35 растворов; далее при анализе результатов синтеза приведены составы исходных растворов. Но следует учесть, что в реакции поликонденсации на 100 г ФС выделяется 18,3 г воды, поэтому все растворы на заключительной стадии поликонденсации ФС содержали значительное количество воды. Поликонденсацию ФС инициировали добавлением сильной кислоты, а полученный полимер прокачивали без доступа воздуха, повышая температуру до 970 °С. Расслоение образцов на стадии поликонденсации ФС или появление крупных трещин в процессе термообработки указывало на непригодность растворителя или состава смеси. Заключение об эффективности растворителя выполняли по результатам исследования морфологии и адсорбционных свойств полученных стеклоглериодных материалов.

По данным электронной микроскопии на рисунках 4.1 и 4.2 представлена морфология различных образцов: монолитных, содержащих крупные замкнутые поры, а также поры, включающие в себя микросферы. На снимке 4.1 в видны сферические капли полимера.

Эти исследования, в частности, показали, что морфология полученного стеклоглерида отражает особенности строения двухфазной системы «жидкость, содержащая полимер – низкомолекулярная жидкость»: тип эмульсии, а также структуру границы раздела фаз (рисунки 4.1 б и 4.2 б).

Развитая поверхность зёрен стеклоглерида получена в динамике роста капель эмульсии полимера при введении ДБФ в состав исходного раствора. ДБФ растворяет как ФС, так и его олигомеры, так как все эти вещества имеют в своём составе ароматическую группу. Морфология зёрен материала, представленная на рис. 4.2 в, показывает, что ДБФ на стадии поликонденсации ФС влияет на развитие шероховатости поверхности растущих капель эмульсии полимера. По этой причине, с целью получения стеклоглерида с высокой удельной площадью поверхности, далее исследовали синтез из растворов ДБФ.

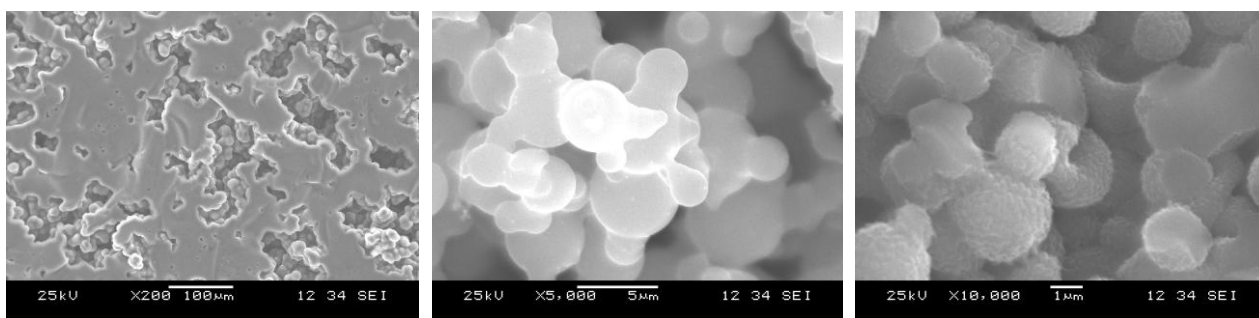


а)

б)

в)

Рисунок 4.1. – Морфология стеклоуглеродных материалов, полученных из эмульсий двух типов: а) «вода в масле»; исходный раствор 94 % масс. ФС и 1 % масс. HCl в воде; б) и в) «масло в воде»; исходный водный раствор: ФС – 18, ИДЭГ – 12, ДБФ – 23, HCl – 1 % масс.



а)

б)

в)

Рисунок 4.2. – Морфология стеклоуглерода, полученного из раствора, содержащего (а, б) 95 % масс. ФС и 5 % масс. воды; (в) 65 масс. % ФС и 34 % масс. ДБФ

На рис. 4.2 а на плотном стеклоуглероде видны мелкие поры, наследованные от раствора эмульсии «вода в масле»; эмульсия типа «масло в воде» проявилась выделением капель полимера в крупных (~100 мкм) порах. На рис. 4.2 б при большем увеличении видны эти же зёрна стеклоуглерода в крупных порах.

На основании исследования морфологии стеклоуглеродных материалов, полученных синтезом в разнообразных растворах, были сделаны следующие заключения:

1) Алифатические растворители – олеиновая кислота, декан, октан и изоамиловый спирт, а также вода – плохо растворяют олигомеры фурановых смол, которые образуются при поликонденсации ФС. Результатом этого является расслоение растворов на начальных стадиях синтеза, даже в присутствии ПАВ. Получаемый при этом полимер, а затем и стеклоуглеродный материал имеет грубодисперсную морфологию с отсутствием микропор. По этой причине растворители данного класса использовать для синтеза нецелесообразно.

Полярные растворители – диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил, ацетон, ацетилацетон и этанол – также не показали себя с хорошей стороны; они также давали плотный стеклоуглеродный материал.

2) ДБФ, молекула которого имеет в своем составе ароматическую группу, хорошо растворяет фурановую смолу – ароматический полимер, но не растворяет воду, что тоже приводит к расслоению раствора на полимерную и водную фазу. Но в то же время, синтез с ДБФ позволяет получить микропористый стеклоуглерод с высокой удельной поверхностью. Поэтому одна из функций ИДЭГ (или другого ПАВ) в данном случае – растворить воду, которая образуется в процессе поликонденсации ФС. Для этой цели предпочтительное значение имеют в составе ПАВ длинные этиленгликольные цепи; поэтому такие вещества, как ИДЭГ, могут выступать как в роли ПАВ, так и в качестве растворителя полимера.

3) Молекулы ТЭГ, благодаря этиленгликольным звеньям, хорошо растворяют воду, а также короткие цепи фурановых полимеров, которые образуются на ранних стадиях поликонденсации ФС. Тем самым использование ТЭГ в качестве растворителя позволяет избежать расслоения раствора на начальном этапе синтеза, а при дальнейшей поликонденсации выделяющиеся капли эмульсии полимера оказываются устойчивыми к слиянию. В результате получаемый стеклоуглеродный материал отличается высокой однородностью размера углеродных микросфер, что важно, в частности, для материала фильтров.

4) Сравнение действия кислот, использованных для катализа, показало, что соляная кислота способствует образованию более пористого стеклоуглерода, чем серная и фосфорная кислоты, а также ТСК.

На основании этого эксперимента для синтеза микро- и мезопористых стеклоуглеродных материалов в данной диссертационной работе выбраны следующие системы с использованием органического растворителя: «ДБФ – ФС – ИДЭГ» и «ТЭГ – ФС – ИДЭГ».

4.2. Исследование свойств стеклоуглеродных материалов, синтезированных в системе «ДБФ – ФС – ИДЭГ»

В диссертации разработана методика синтеза микро- и мезопористых стеклоуглеродных материалов в системах «ДБФ – ФС – ИДЭГ» и «ТЭГ – ФС – ИДЭГ». Синтез стеклоуглерода в растворах «органический растворитель – ФС – ПАВ» осуществляется в две стадии:

1) Образование полимера посредством протекания реакции поликонденсации ФС; эту стадию инициировали введением сильной кислоты – серной или соляной.

2) Термолиз фуранового полимера – преобразование полимера в стеклоуглерод путём термообработки материала в интервале температур 20...970 °С.

4.2.1. Физико-химические основы синтеза пористого стеклоуглерода

Трёхкомпонентная система, в которой ФС является основой стеклоуглерода, ДБФ – растворителем, а ИДЭГ используется в роли ПАВ, выбрана для изучения влияния условий синтеза на свойства получаемого стеклоуглеродного материала [189]. Все три компонента – ароматические жидкости, структурные схемы которых приведены на рисунке 4.3, взаимно растворяются в любых соотношениях и образуют прозрачные растворы.

Для катализа реакции поликонденсации ФС (4.1) в раствор компонентов системы «ДБФ – ФС – ИДЭГ» добавляли раствор ТСК в бутаноле. Поликонденсация ФС при температуре 20 °С происходила в течение ~30 суток.

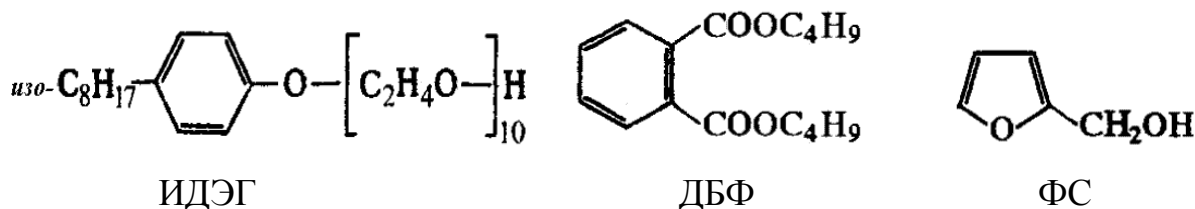


Рисунок 4.3 – Структурные формулы компонентов раствора, используемых для синтеза стеклоуглеродных материалов

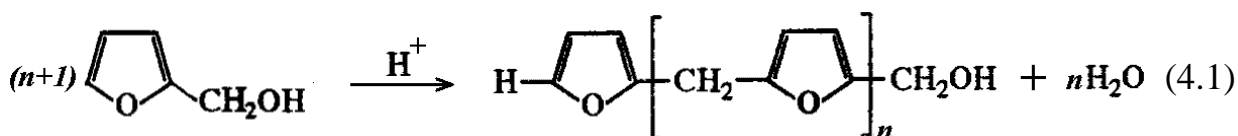
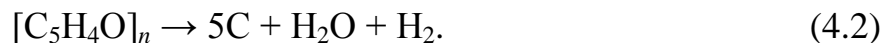


Рисунок 4.4. – Схема реакции поликонденсации ФС с получением фуранового полимера

Фурановый полимер промывали дистиллированной водой, а затем подвергали термообработке. Термическая обработка фуранового полимера необходима для решения двух задач: первая – получение пористого стеклоуглерода, и вторая – удаление из материала других компонентов системы: воды, растворителя и ПАВ. Суммарная реакция, протекающая при термолизе полимера, может быть представлена следующим уравнением:



Согласно уравнению реакции поликонденсации (4.1), теоретический выход полимера из ФС составляет 81,6 % масс. А теоретический выход стеклоуглерода из полимера, в соответствии с уравнением (4.2), достигает 75,0 % масс.

С целью выбора режима термообработки фуранового полимера выполнили термическое исследование образца; его предварительно промыли водой и просушили при температуре 150 °С. Результаты термоаналитического исследования этого полимера представлены на рисунке 4.5. В интервале температур

25...212 °С из полимера удаляется адсорбированная вода. При дальнейшем нагреве до температуры ~1000 °С происходит собственно термолитз фуранового полимера – его разложение в бескислородной атмосфере с выделением воды и углекислого газа. Потеря массы образца при этом составила ~35 % масс., что близко к теоретическому по реакции термолитза (4.2). По результатам данного термического исследования фуранового полимера, был выбран режим его термообработки.

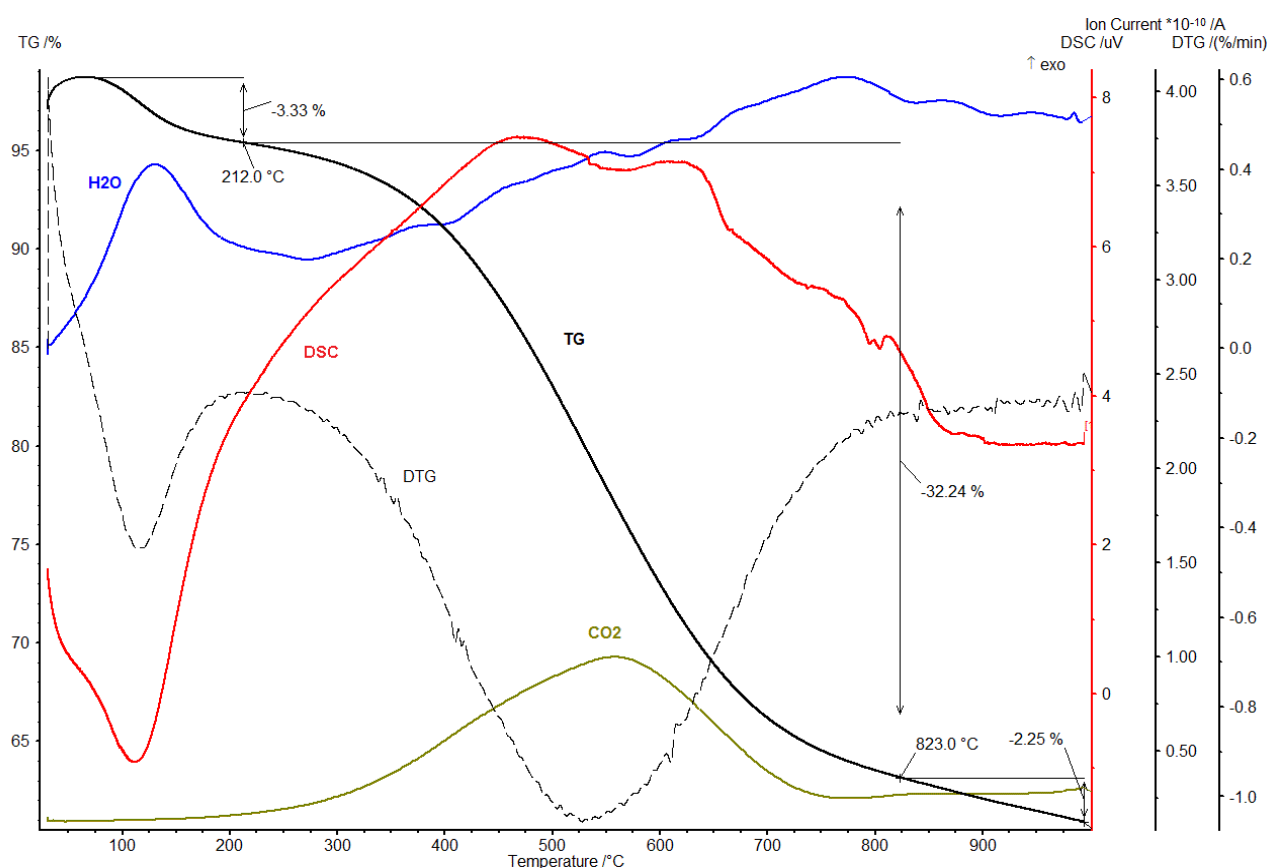


Рисунок 4.5. – Кривые термического анализа (TG, DTG, DSC) и масс-спектрометрии (кривые ионного тока для 18 (H₂O) и 44 (CO₂) м.ч.) фуранового полимера

В соответствии с полученными термоаналитическими данными термообработку фуранового полимера осуществляли следующим образом: последовательный ступенчатый нагрев от 20 °С до температур 50, 100, 150 °С с выдержкой при каждой температуре в течение 24-х часов, а заключительная изотермическая выдержка при 970 °С – в течение 1-го часа. Этот режим позволяет осу-

посредством последовательного протекания следующих процессов: удаление из полимера воды, кислоты, органического растворителя (ДБФ, ТЭГ и других), а также ПАВ – в первых трёх изотермических выдержках. Собственно термолит полимер происходит в процессе 15-ти часового нагрева в интервале температур 150...970 °С.

Составы исследованных растворов, отмеченные точками на рисунке 4.6, покрывают все поле тройной диаграммы от чистого ФС до разбавленных растворов, содержащих ~20 % масс. ФС. Изученные растворы принадлежат следующим бинарным системам и квазибинарным сечениям:

- ФС – (100 % масс. ДБФ),
- ФС – (75 % масс. ДБФ + 20 % масс. ИДЭГ),
- ФС – (50 % масс. ДБФ + 50 % масс. ИДЭГ),
- ФС – (20 % масс. ДБФ + 80 % масс. ИДЭГ),
- ФС – (100 % масс. ИДЭГ).

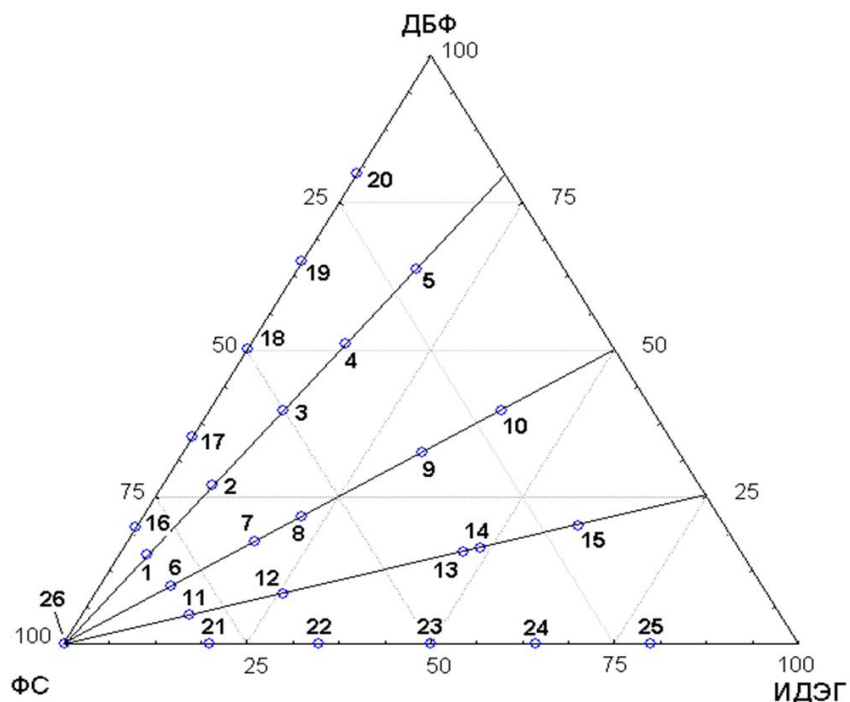
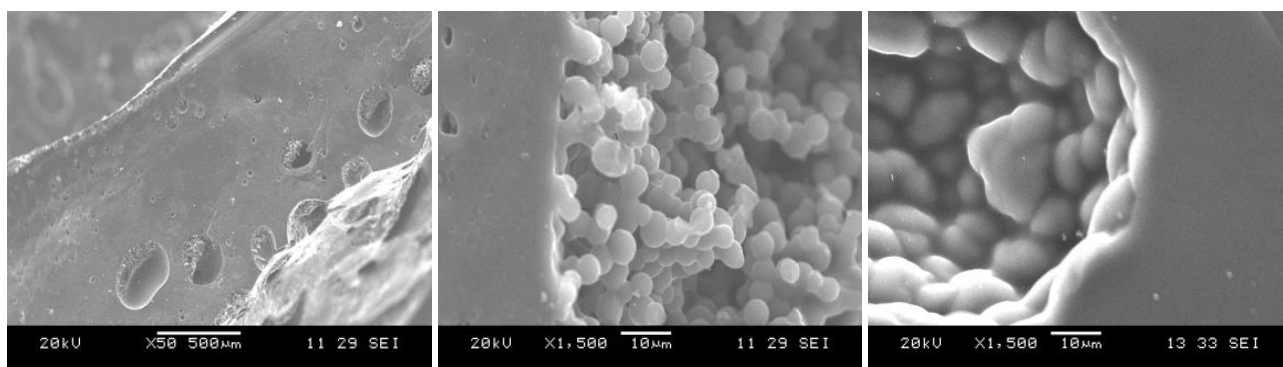


Рисунок 4.6. – Составы растворов для синтеза стеклогуглеродных материалов, % масс.; цифра обозначает номер образца

В реакции поликонденсации ФС выделяется 18,3 % масс. воды. Вода растворяется в ИДЭГ, но не растворяется в ДБФ и олигомерах ФС. Соответственно, выделение капель воды более заметно при синтезе из растворов с преобладающим содержанием компонентов ДБФ и ФС и при малом количестве ПАВ. Расслоение растворов, вследствие выделения воды в процессе поликонденсации ФС, отразилось на микроструктуре стеклоглеродных материалов, представленной на рисунке 4.7.



а)

б)

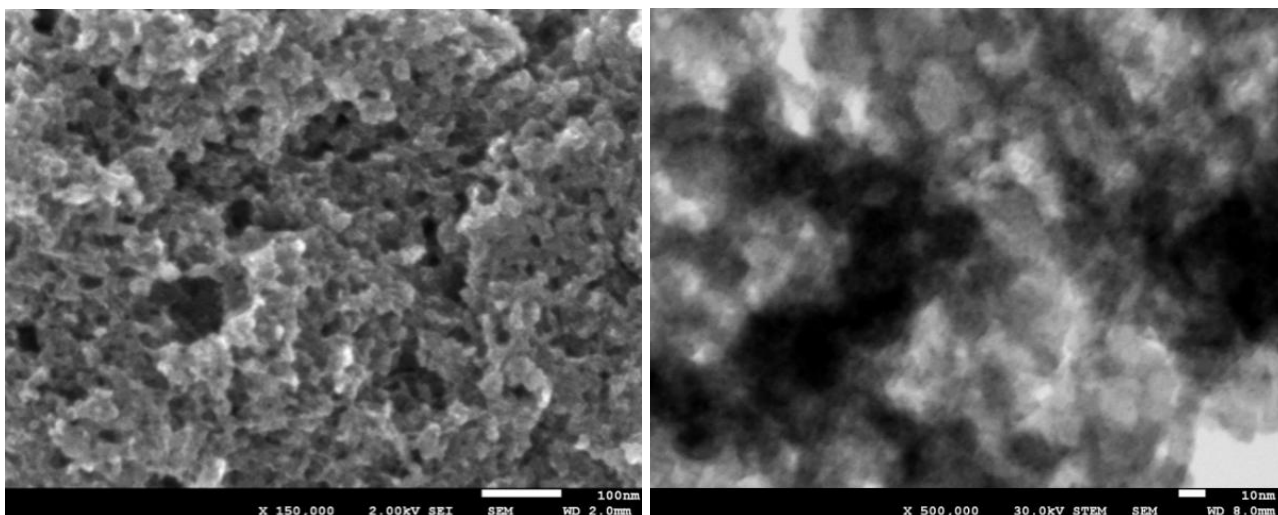
в)

Рисунок 4.7. – Морфология стеклоглеродных материалов, полученных в растворах с высоким содержанием ФС и ДБФ

а), б) 10 % масс. ПАВ; в) без ПАВ: плотный стеклоглерод с расслоением при выделении полимера; на снимках б) и в) видно расслоение в области капли разбавленного раствора

4.2.2. Морфология мезопористого стеклоглерода

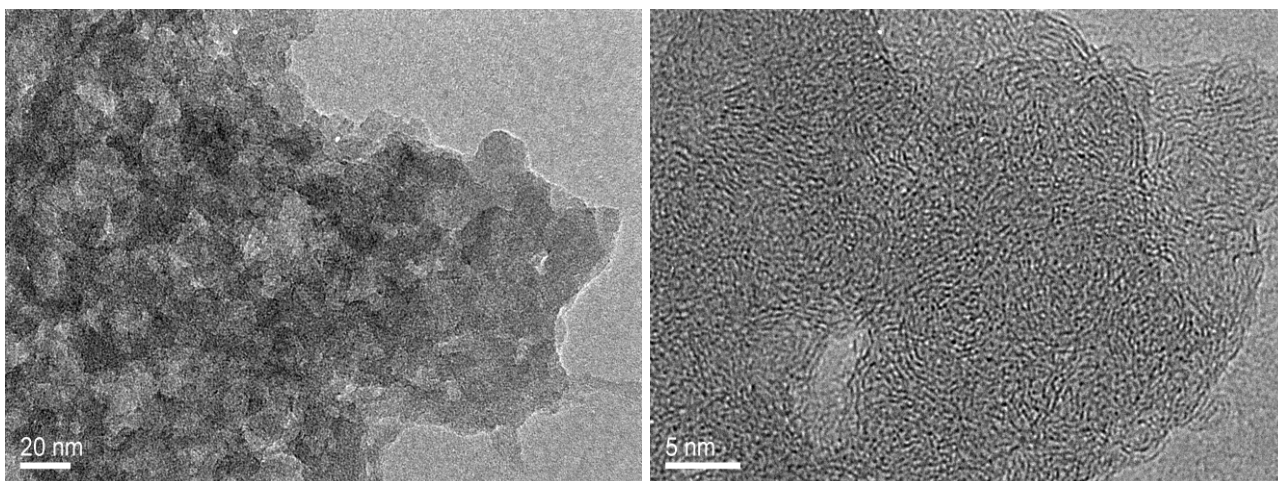
Исследование морфологии стеклоглеродных материалов на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения позволило рассмотреть объекты размером менее 50 нм. Наряду с этим, исследование отдельных образцов на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (рисунки 4.8 и 4.9) и данные по адсорбции бензола свидетельствуют о наличии более мелких пор [189].



а)

б)

Рисунок 4.8. – Морфология стеклоуглеродного материала, полученного в растворе (20 масс. % ФС – 80 масс. % ИДЭГ) по данным электронной микроскопии: а) СЭМ, б) ПЭМ



а)

б)

Рисунок 4.9. – Морфология стеклоуглеродного материала, полученного из раствора (20 % масс. ФС, 64 % масс. ДБФ и 16 % масс. ИДЭГ) по результатам просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения; на снимке б) при высоком увеличении удается различить графеновые слои

Электронно-микроскопическое наблюдение морфологии стеклоуглерода (рисунок 4.8) показывает наличие пор размером от 1 до 50 нм. На СЭМ-изображении (рисунок 4.8 а) морфология выглядит как пористая губка, в то

время как на ПЭМ-изображении (рисунок 4.8 б) материал имеет сходство с пеной или с коллективом тонкостенных оболочек толщиной ~1 нм. Именно просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения отражает оболочечный характер материала, в то время как по изображению, полученному на СЭМ внутреннюю область зёрен можно ошибочно принять за монолитную.

Стеклоуглеродный наноматериал, синтезированный из раствора, содержащего 20 % масс. ФС и 80 % масс. ИДЭГ, по данным электронной микроскопии, имеет поры 1–50 нм (рисунок 4.8). В отличие от него, стеклоуглерод, полученный синтезом из раствора с невысоким содержанием ПАВ – 16 % масс. ИДЭГ – является более плотным, с незначительным количеством пор, диаметр которых 5–20 нм (рисунок 4.9). Это различие морфологии синтезированных стеклоуглеродных наноматериалов проявляется далее в его адсорбционных свойствах: для этих материалов существенно различна скорость обмена адсорбированными молекулами бензола с газовой фазой.

4.2.3. Свойства стеклоуглеродных материалов в системе «ДБФ – ФС – ИДЭГ»

4.2.3.1. Адсорбционные измерения

Известно, что существенную роль в адсорбции на поверхности твёрдого тела играют два фактора: удельная поверхность тела и его пористость, т. е. объём пор. Поэтому, измеряя адсорбцию газов, можно получить информацию об удельной поверхности и пористой структуре твёрдого тела.

Совместное применение методов адсорбции МГ, азота и бензола позволяет точнее охарактеризовать материал как по площади пор, так и по объёму пор. Оценка удельной поверхности стеклоуглерода по величине адсорбции бензола в большинстве случаев завышена по сравнению со значениями, найденными по адсорбции азота, а по адсорбции МГ – занижена (глава 3, п. 3.4.4).

Данные по значению *адсорбции бензола*, представленные на рисунке 4.10 в виде трехмерной диаграммы состав – свойство, можно аппроксимировать по-

верхностью, подчеркивающей быстрый рост значения адсорбции по мере уменьшения концентрации ФС в исходном растворе. Влияние ИДЭГ и ДБФ на адсорбционные свойства стеклоглерида практически одинаково – оба компонента системы увеличивают адсорбцию бензола. Это приводит к выводу, что для образования развитой системы микро- и мезопор с высокой удельной поверхностью имеют значение, в первую очередь, близкие физические и химические свойства ИДЭГ и ДБФ.

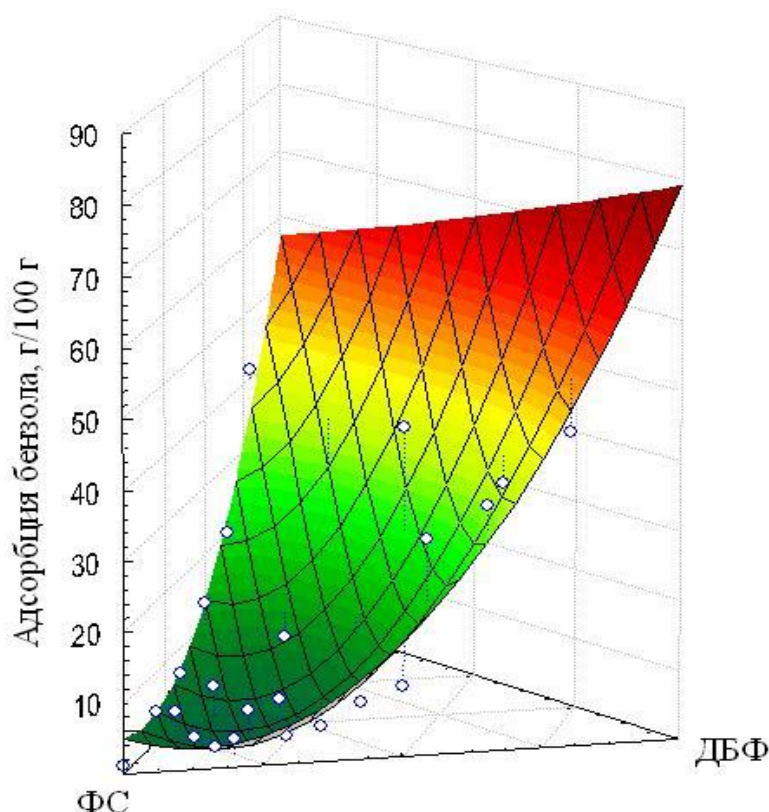


Рисунок 4.10. – Адсорбция бензола стеклоглеридами микро- и мезопористыми материалами, синтезированными в системе «ДБФ – ФС – ИДЭГ»

Действительно, оба вещества являются ароматическими соединениями, что обуславливает высокую растворимость в них олигомеров ФС. Благодаря этому, при поликонденсации ФС данные вещества остаются в составе фазы набухшего полимера. Физические свойства ИДЭГ и ДБФ также близки: температуры кипения обеих жидкостей $\sim 240^\circ\text{C}$, что выше, чем температура превращения олигомеров ФС в жёсткий трёхмерный полимерный каркас. Это препятствует раз-

вitiю нежелательного процесса синерезиса: превращения сетки полимерного геля в плотный стеклоуглерод при термообработке геля.

С целью активирования поверхности стеклоуглерода путём её окисления, ряд образцов дополнительно выдерживали в течение 2-х часов при 1100 °С в условиях ограниченного доступа воздуха. Процесс активирования поверхности наноматериала привёл к увеличению адсорбции бензола в 2–2,5 раза – до 18–22 г/100 г адсорбента. Этот эффект известен и для углеродных материалов [86, 148].

Наряду с измерением адсорбции бензола, изучали динамику его десорбции в процессе изотермической выдержки насыщенного бензолом стеклоуглерода при температуре 20 °С в течение 24 и 48 часов. Скорость десорбции бензола из образца с более крупными порами (морфология показана на рисунке 4.8) в 2–3 раза выше, чем для материала с мелкодисперсной структурой (морфология представлена на рисунке 4.9). Эти данные показывают роль пор в кинетике массообмена стеклоуглерода с газовой фазой.

Адсорбция метиленового голубого мезопористым стеклоуглеродом измерена с использованием экспресс-методики Кинле и Бадера [148]. Удельная поверхность образцов, рассчитанная по адсорбции МГ, коррелирует с величиной, найденной по адсорбции бензола (рисунок 4.11).

Однако, достижение равновесия при адсорбции МГ требует большего времени, чем 10–15 минут – по экспресс-методике, поэтому данные по адсорбции МГ занижены.

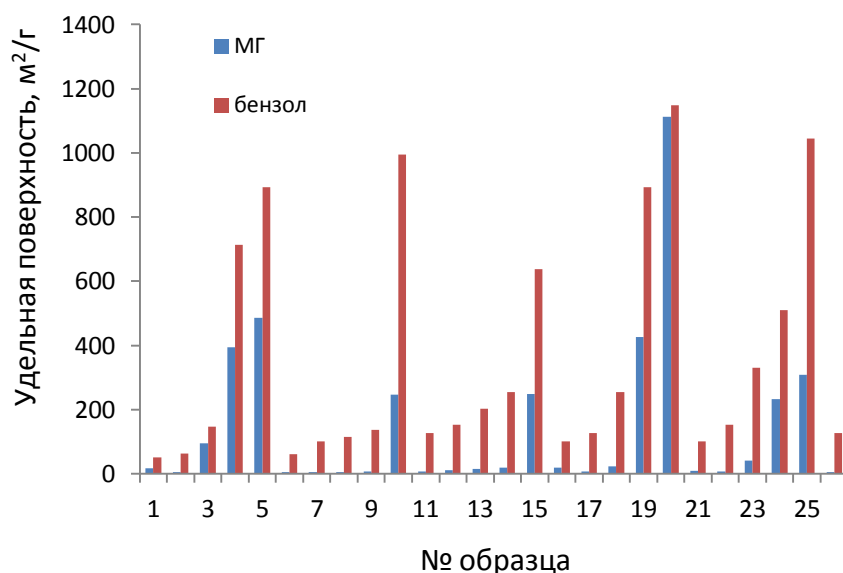


Рисунок 4.11. – Удельная поверхность материалов, найденная по адсорбции бензола и МГ; составы исходных растворов для образцов показаны на рис. 4.6

Адсорбция азота при температуре 77 К является в настоящее время основным методом определения удельной поверхности дисперсного материала. Ряд образцов исследовали с помощью анализатора поверхности ASAP 2020. Измерения удельной поверхности по адсорбции азота показали совпадение со значениями, полученными по адсорбции бензола, в пределах погрешности измерений. Для образца стеклоуглерода №25 более точное измерение удельной поверхности методом адсорбции азота подтвердило оценки удельной поверхности, сделанные на основании экспериментов по адсорбции бензола, соответственно равные 1043 ± 16 и 1050 ± 40 м²/г.

4.2.3.2. Изменение размеров образца при прокаливании

Согласно данным термогравиметрического анализа, максимальная скорость потери массы при термоллизе происходит в интервале температур 300...600 °С (при скорости нагрева 1–10 °С/мин.) [150]. Потеря массы связана с отщеплением молекул воды и водорода от полимерного каркаса фурановой смолы, а для полимеров, полученных с использованием ИДЭГ и ДБФ, – ещё и с испарением этих веществ при 250–300 °С [191]. С повышением скорости нагрева удельная

скорость потери массы возрастает. Слишком быстрый нагрев может привести к вспучиванию и растрескиванию материала потоком выделяющихся низкомолекулярных продуктов разложения. После изотермической выдержки при температуре ~ 1000 °С в течение 20–30 мин. выделение газов практически прекращается [90, 150].

Исследуемые материалы после термообработки представляют собой стеклоуглерод с различным количеством пор. Плотность полученных нами пористых стеклоуглеродных материалов, измеренная по массе и геометрическим размерам образцов, составляет 0,56...0,74 г/см³. Используя значение плотности непористого стеклоуглерода, равное 1,5 г/см³ [90, 91], можно оценить пористость полученных материалов – она составляет от 50 до 70 %. Столь высокие значения обусловлены, в том числе, и наличием множества макропор, образовавшихся после испарения воды, ИДЭГ и ДБФ.

Линейная усадка близкого по строению фенолформальдегидного полимера (21 %) [90] практически не отличается от усадки фуранового полимера (20 %), в связи с практически одинаковым выходом стеклоуглерода при прокаливании полимеров (~ 60 %). Выявлено увеличение усадки стеклоуглеродных материалов при снижении концентрации ФС в исходном растворе (рисунок 4.12).

График на рисунке 4.12 отражает увеличение усадки по мере разбавления ФС низкомолекулярными компонентами. Действительно, разбавленный полимер можно рассматривать как гель, при прокаливании подверженный синерезису под действием капиллярных сил и уменьшению объёма. Основным препятствием усадке служит жёсткость трёхмерного каркаса полимера. Различие в величине поверхностного натяжения компонентов раствора ИДЭГ и ДБФ, степень сшивки цепей полимера и размер пор – таковы основные факторы, влияющие на усадку полимера при прокаливании.

Вместе с тем, для всех исследованных материалов, например, для образца №18, содержащего только ФС и ДБФ, и образцов №№ 6 и 9 (80 и 30 % масс. ФС), в которых ПАВ : ДБФ = 1 : 1, наблюдается единая зависимость усадки от количества ФС в растворе. Это свидетельствует о близкой прочности сеток по-

лимера и об одинаковом механизме его термоллиза в случае различного соотношения ИДЭГ и ДБФ в исходном растворе. В процессе нагрева при термообработке в интервале температур 100 ... 300 °С сначала испаряются низкомолекулярные компоненты – вода, ПАВ и ДБФ – что приводит к синерезису полимерного геля и его уплотнению, характер которого зависит от прочности сетки полимерных цепей.

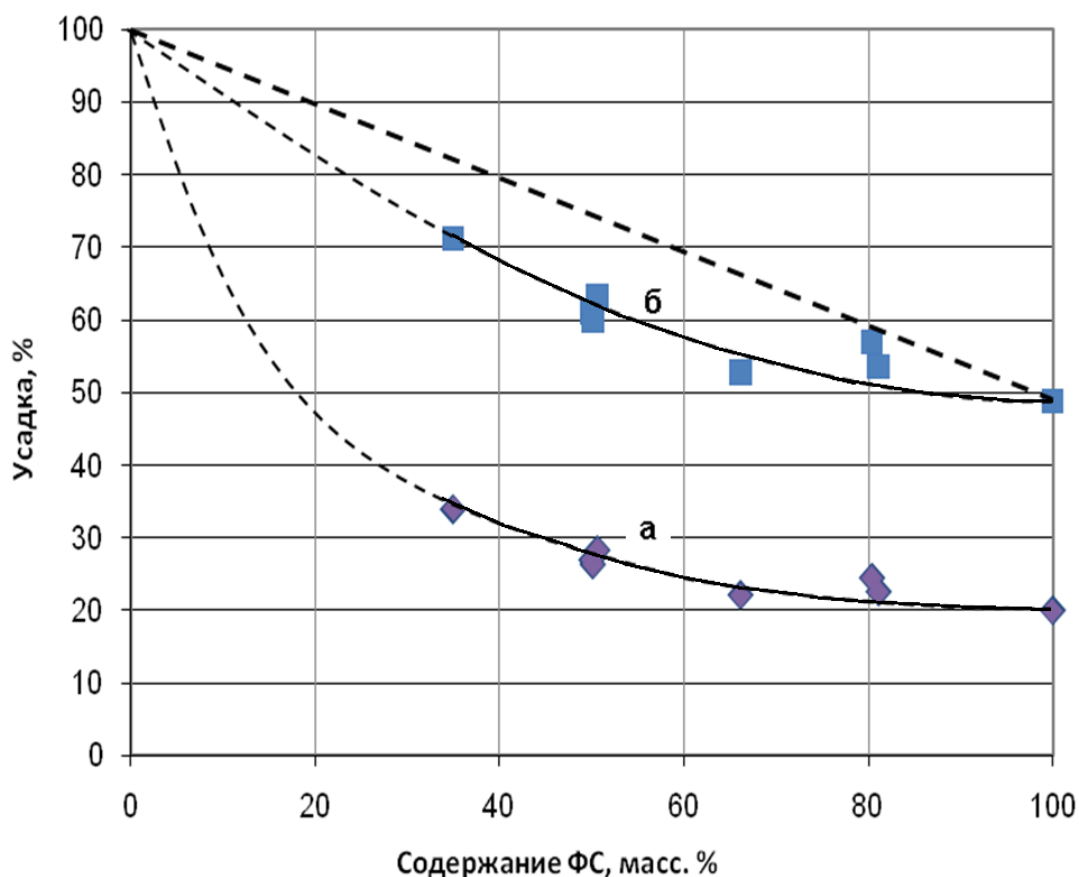


Рисунок 4.12.– Зависимость линейной (а) и объёмной (б) усадки стеклоуглеродных материалов после прокаливания при 970 °С от содержания ФС в растворе

Собственно термоллиз – разложение фуранового полимера с образованием стеклоуглерода – протекает при более высоких температурах: 300 ... 700 °С. При этом происходит завершение сшивки цепей полимера путем раскрытия двойных связей фуранового цикла, и последующее отщепление молекул воды и

водорода с образованием углеродного каркаса. Этот механизм формирования структуры стеклоуглерода одинаков для всех составов исходного раствора.

Прямая линия для объёмной усадки (пунктир на рисунке 4.12) относится к модели усадки при образовании непористого стеклоуглерода; меньшая, по сравнению с этой моделью, усадка свидетельствует об образовании пор в объёме материалов. Сравнивая эти результаты измерения усадки с резким увеличением удельной площади поверхности образцов, содержащих 35 % масс. ФС и 50 % масс. ФС (рисунок 4.10), можно заключить, что при малой концентрации ФС в растворе в полученном наноматериале преобладают микропоры, а при более высоком содержании ФС – макропоры. Это подтверждают электронно-микроскопические исследования (морфология показана на рисунках 4.7–4.9).

Важный для практики вывод из зависимости, показанной на рисунке 4.12 состоит в том, что даже сильное разбавление ФС в растворе не приводит к значительному уменьшению размеров образца. Благодаря этому, изделия, которые можно изготовить литьём данной полимеризующейся массы, при прокаливании не будут чрезмерно коробиться или растрескиваться.

4.2.3.3. Термоаналитические исследования стеклоуглеродных материалов

С целью детального исследования адсорбционных свойств и морфологии полученного микро- и мезопористого стеклоуглерода, а также его устойчивости к окислению при нагревании на воздухе, проведен комплексный термический анализ образца, предварительно насыщенного парами бензола.

Использовали методы TG, DTG и DSC. Одновременно с термоаналитическими исследованиями проводили ИК спектроскопию и масс-спектрометрию газов, образующихся при термоллизе. Полученные зависимости для образца, синтезированного в растворе 35 % масс. ФС, 65 % масс. ДБФ, приведены на рисунках 4.13 и 4.14.

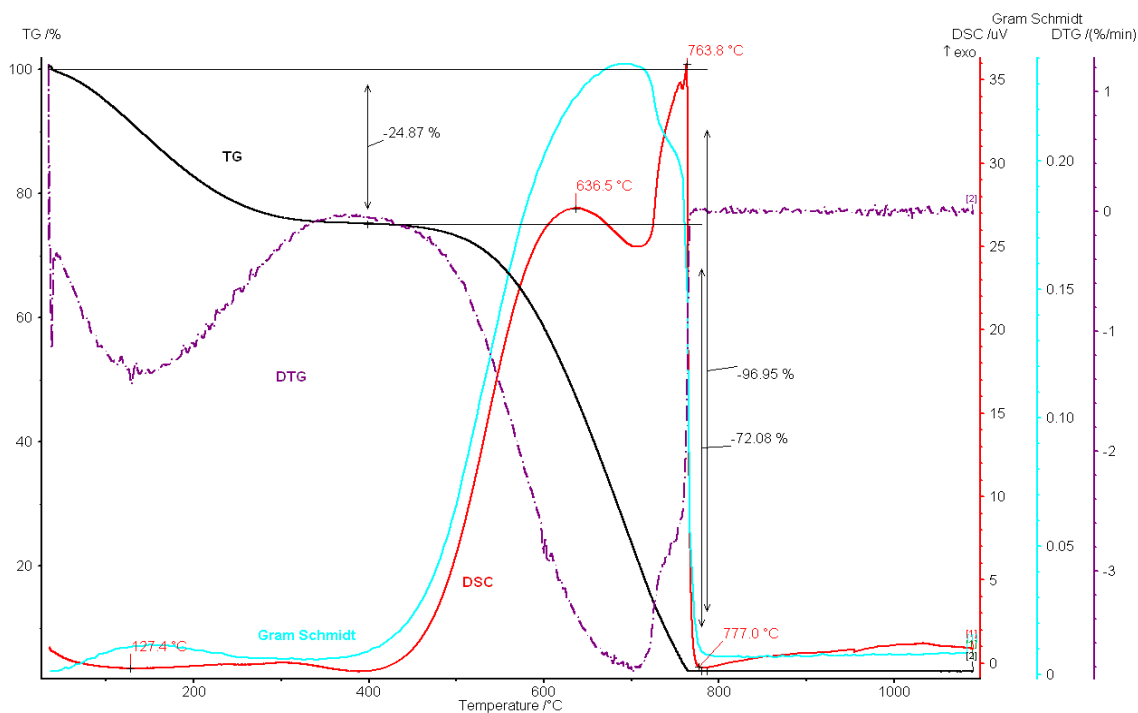


Рисунок 4.13. – Данные термоаналитического (TG, DTG, DSC) исследования и интегрального ИК спектроскопического сигнала (Gram Schmidt) образца, синтезированного в растворе ФС с 65 % масс. ДБФ

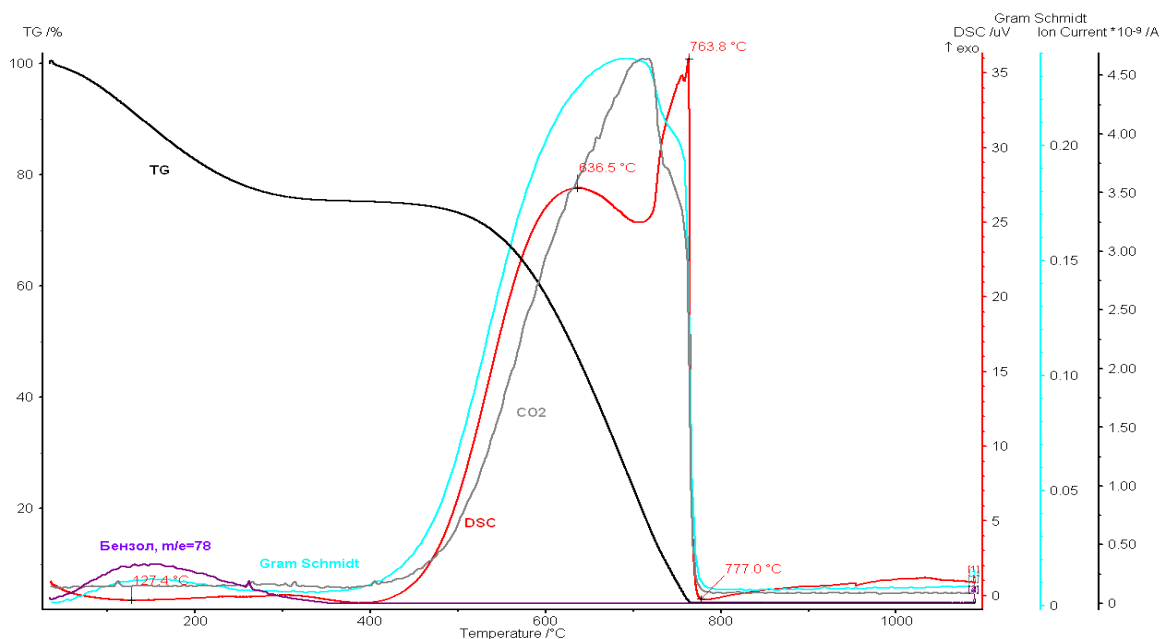


Рисунок 4.14. – Данные термоаналитического (TG, DTG, DSC) исследования, интегрального ИК спектроскопического сигнала (Gram Schmidt) и масс-спектрометрии газообразных продуктов термолитиза (кривые ионного тока для CO_2 (44 м.ч.) и бензола (70 м.ч)) образца, синтезированного в растворе ФС с 65 % масс. ДБФ

Пики выделения тепла приходятся на интервал потери массы образцом от 40 до 85 %. Первый пик экзотермического эффекта, вызванный горением стеклоуглерода, наблюдается при 636,5 °С. Второй пик, который наблюдается при температуре 763,8 °С, по-видимому, связан с развитием реакции газификации углерода и окислением образовавшегося СО на платиновом столике держателя тиглей. Выделение углекислого газа отражается на суммарной ИК спектроскопической кривой (число Грам–Шмидта) в виде широкого максимума вблизи температуры 700 °С (рисунок 4.13). Эта кривая ИК спектра по форме хорошо коррелирует со скоростью уменьшения массы образца на кривой DTG.

Данные результаты позволяют заключить, что процессы, протекающие при нагреве на воздухе микропористого стеклоуглерода, состоят из двух последовательных стадий, отражающих особенности морфологии материала.

Стадия I: в интервале температур 30...350 °С происходит десорбция (испарение) бензола с поверхности пор образца, которая сопровождается потерей 24,87 % массы образца и небольшим поглощением тепла.

Стадия II: в интервале 400...777 °С постепенное увеличение выделения тепла является следствием протекания реакций горения:



Выделение из образца на первой стадии поглощённого ранее бензола подтверждается масс-спектроскопическим сигналом бензола с максимумом вблизи 150 °С (рисунок 4.14). Количество выделившегося бензола, по данным термогравиметрии, соответствует адсорбции 33,2 г/100 г адсорбента, что близко к результату гравиметрического измерения адсорбции бензола этим образцом: 35 г/100 г адсорбента. Десорбция бензола завершается лишь по достижении ~350 °С, что свидетельствует о прочном удержании молекул бензола в микропорах.

Процесс окисления углерода интенсивно протекает при температурах выше 400 °С и сопровождается масс-спектроскопическим пиком CO_2 вблизи 720 °С. Отметим, что интервал температур окисления данного микропористого стеклоуглерода практически совпадает с температурным интервалом окисления других аллотропных форм углерода: графит, алмаз, сажа и углеродные нанотрубки, который найден нами в аналогичном термоаналитическом исследовании.

В связи с тем, что на рисунках 4.13 и 4.14 данные ИК спектроскопии показаны в виде интегральной величина – числа Грам–Шмидта – для детального изучения процессов, протекающих при нагреве микропористого материала, результаты ИК спектроскопического анализа выделяющихся газов представлены также на рисунке 4.15 в виде трёхмерной зависимости.

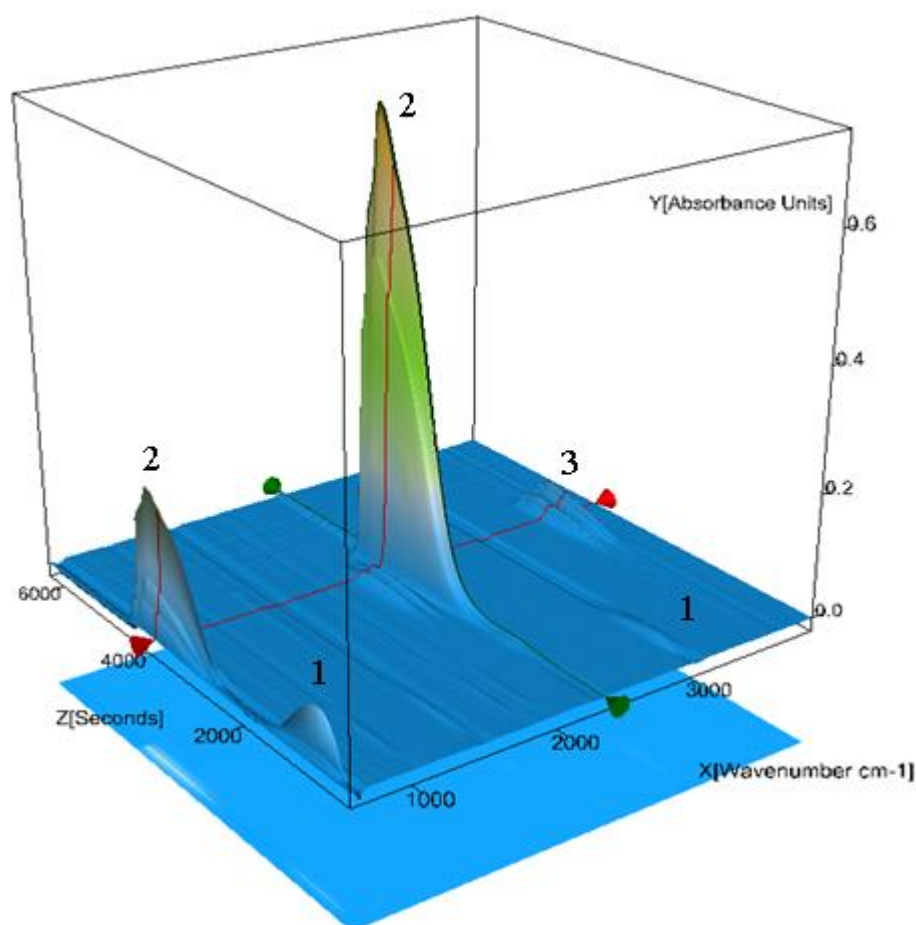


Рисунок 4.15. – Результаты ИК спектроскопического измерения состава газов, выделяющихся при нагревании образца микропористого стеклоуглерода:

1 – бензол; 2 – углекислый газ; 3 – вода

На трёхмерной поверхности в координатах «время – волновое число – оптическая плотность» чётко выделяются характерные ИК спектры бензола и CO_2 . Вследствие линейного роста температуры со временем в ходе анализа (за исключением начального участка около 5 минут), ось времени пропорциональна оси температур. Отметим, что температуры пиков десорбции молекул бензола ($\sim 150^\circ\text{C}$) и выделения углекислого газа (720°C) наблюдаемых на спектроскопических кривых рисунков 4.13 и 4.15, одинаковы. Это подтверждает предложенную выше двухстадийную модель процессов, протекающих при нагревании микропористого стеклоуглерода.

Отметим, что при горении стеклоуглерода, наряду с углекислым газом, наблюдается выделение заметного количества паров воды – пики 3 на рисунке 4.15. Это согласуется с известным фактом наличия в стеклоуглероде остаточного водорода: 0,1–1 % масс., даже после длительной выдержки при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ [150]. Данный эксперимент показывает перспективу использования примененного инструментального комплекса для определения содержания остаточного водорода в стеклоуглероде.

4.2.4. Основные результаты исследования стеклоуглерода, полученного в системе «ДБФ – ФС – ИДЭГ»

1. Впервые синтезом в растворах системы «ДБФ – ФС – ИДЭГ» получен стеклоуглеродный материал с развитой системой мезопор и высокой удельной поверхностью.

2. По результатам электронно-микроскопических исследований и адсорбции бензола и азота полученные стеклоуглеродные материалы могут быть отнесены к мезопористым наноматериалам с размером пор от 1 до 50 нм.

3. Выявлено, что высокотемпературная активация стеклоуглерода медленным окислением приводит к увеличению адсорбции бензола и удельной поверхности материала в 2...2,5 раза. Установлено, что увеличение размера пор приводит к ускорению процессов адсорбции/десорбции бензола из газовой среды.

4. Установлено увеличение линейной усадки стеклоуглерода при прокаливании образцов по мере уменьшения содержания ФС в исходном растворе, достигающее 34 % при 35 % масс. ФС.

5. Показана возможность определения содержания водорода в составе стеклоуглерода с помощью методов ИК спектроскопии и масс-спектрометрии молекул газов, выделяющихся в процессе термического анализа материала.

4.3. Исследование свойств стеклоуглеродных материалов, синтезированных в системе «ТЭГ – ФС – ИДЭГ»

4.3.1. Синтез и морфология материалов

Как показал эксперимент с различными растворителями (п. 4.1.2), применение ТЭГ в синтезе стеклоуглерода перспективно благодаря его способности растворять ароматические соединения. Предельные углеводороды практически нерастворимы в гликолях, а растворимость ароматических углеводородов увеличивается по мере возрастания молекулярной массы гликоля. Данный раздел посвящен получению микро- и мезопористого стеклоуглерода в растворах системы «ТЭГ – ФС – ИДЭГ» [192], все компоненты которой взаимно растворяются в любых соотношениях с образованием прозрачных растворов.

Для исследования выбрали растворы, составы которых указаны точками на поле треугольника составов системы (рисунок 4.16). Такой выбор растворов позволил равномерно и достаточно плотно покрыть все поле концентрационного треугольника, с целью исследования составов от чистого ФС до растворов, содержащих 30 масс. % ФС.

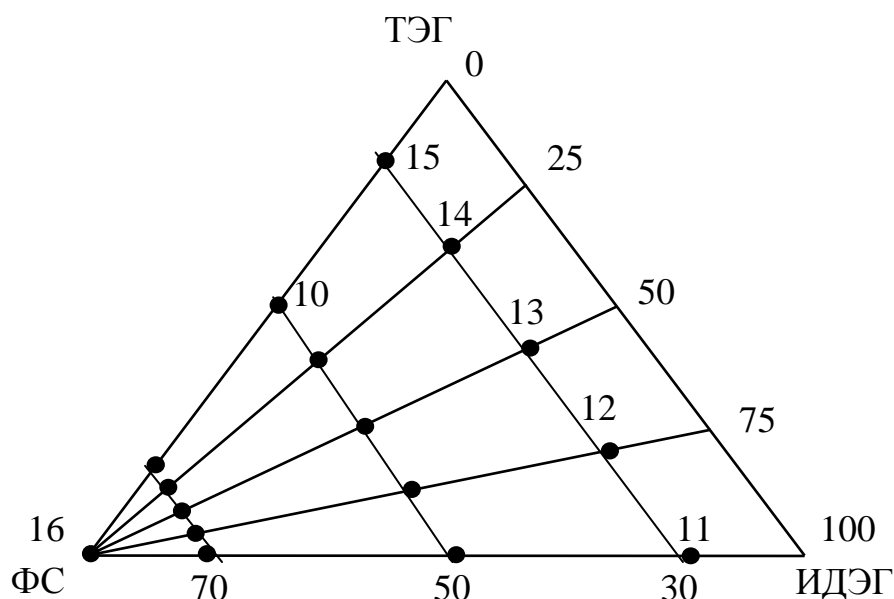


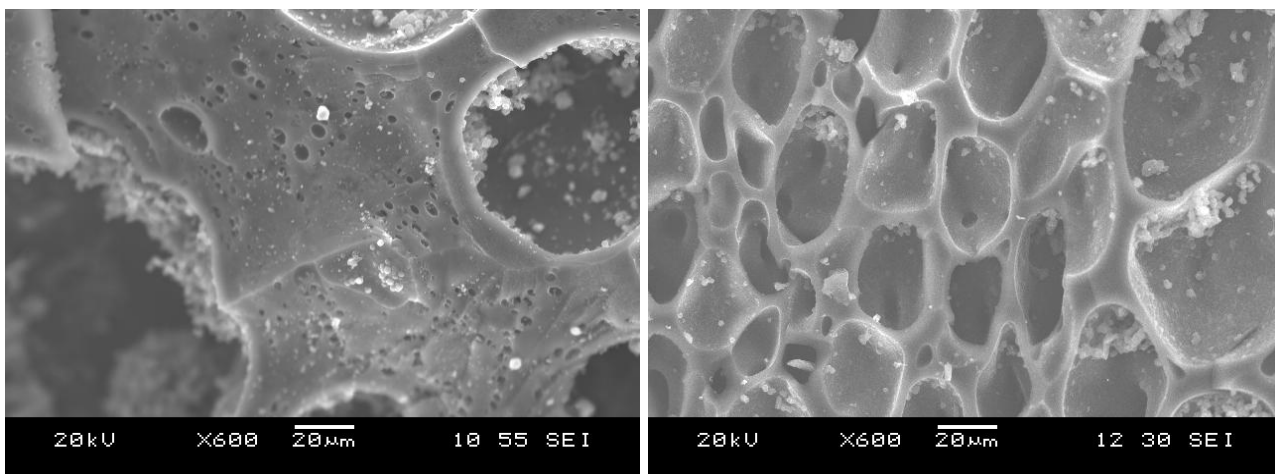
Рисунок 4.16 – Схема сетки составов образцов, % масс. Числа – номера образцов, в тексте эти образцы обозначены S1...S16

Последовательность операций синтеза не отличалась от таковой в растворах с ДБФ (п. 4.2.1). Но для катализа реакции поликонденсации ФС в данной системе с ТЭГ использовали серную кислоту; её количество возрастало от ~0,1 % масс. для чистого ФС до 2 % масс. – для раствора с 30 % масс. ФС. После добавления катализатора растворы выдерживали при температуре ~20 °С в течение 18 суток для завершения реакции поликонденсации ФС. Затем образцы полимера подвергали термообработке, температурно-временной режим которой описан в п. 4.2.1.

Выход стеклоуглерода практически не изменялся для всех исследованных составов растворов. Это свидетельствует, о том, что реакция поликонденсации ФС идет до полного превращения мономера в полимер при любом соотношении концентраций компонентов системы.

Область концентраций компонентов системы, в которой был успешно реализован синтез мезопористого стеклоуглерода, определили на основании исследования морфологии полученных материалов – по данным электронной микроскопии, представленным на рисунках 4.17–4.20. Вне этой области нахо-

дятся образцы, имеющие крупные замкнутые поры (рисунок 4.17); они получены в растворах, с концентрацией ФС 50 % масс. и более, а по содержанию ТЭГ – менее 35 % масс. В этих растворах реализуется обратная эмульсия типа вода в масле – маслом является полимерная фаза. Увеличение содержания ТЭГ способствует переходу от обратной эмульсии к прямой эмульсии – масло в воде.



а)

б)

Рисунок 4.17. Морфология стеклоуглеродных материалов, полученных в растворах с малым содержанием ТЭГ:

а) состав: 70 % масс. ФС, 30 % масс. ПАВ, 0% ТЭГ (образец S1);

б) состав: 30 % масс. ФС, 52 % масс. ПАВ, 18 % масс. ТЭГ (образец S12)

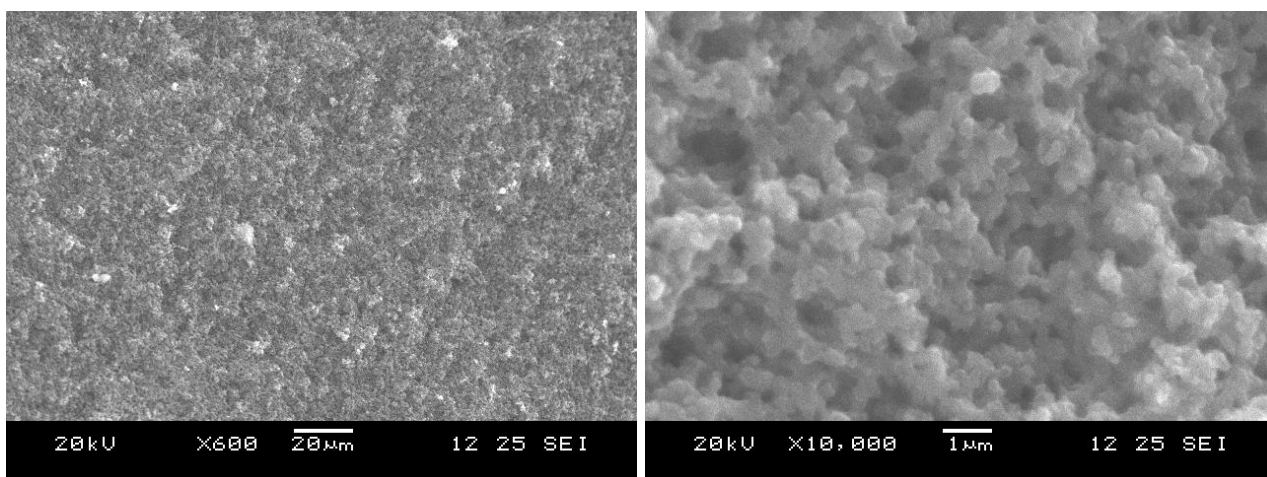
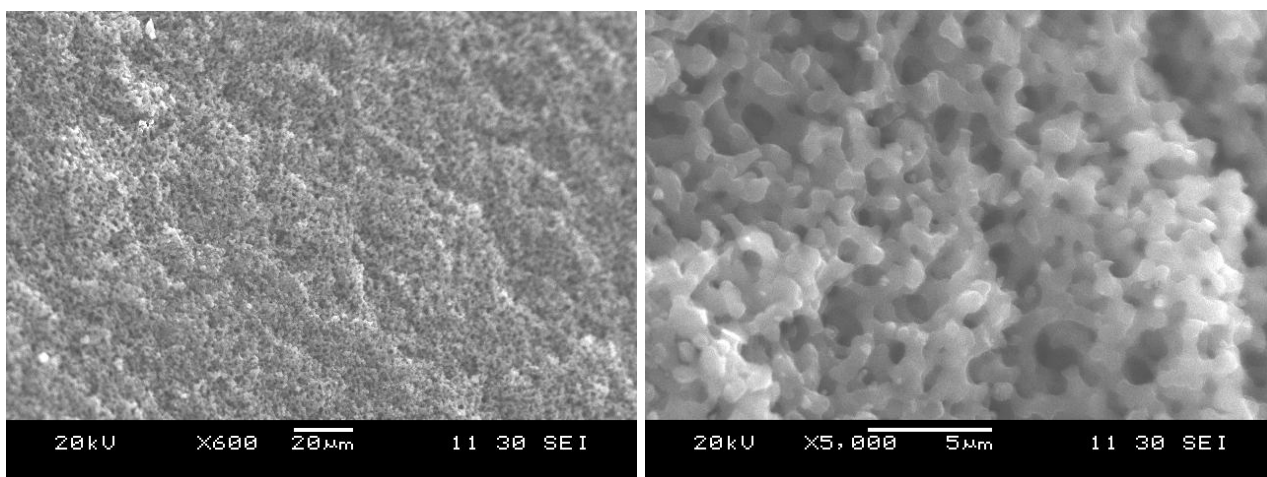


Рисунок 4.18. – Морфология стеклоуглеродного материала, полученного в растворе, содержащем 30 % масс. ФС, 35 % масс. ИДЭГ и 35 % масс. ТЭГ (образец S13) при разных увеличениях



а)

б)

Рисунок 4.19 – Морфология стеклоуглеродного материала, полученного в растворе, содержащем 30 % масс. ФС, 17 % масс. ИДЭГ и 53 % масс. ТЭГ (образец S14) при разных увеличениях

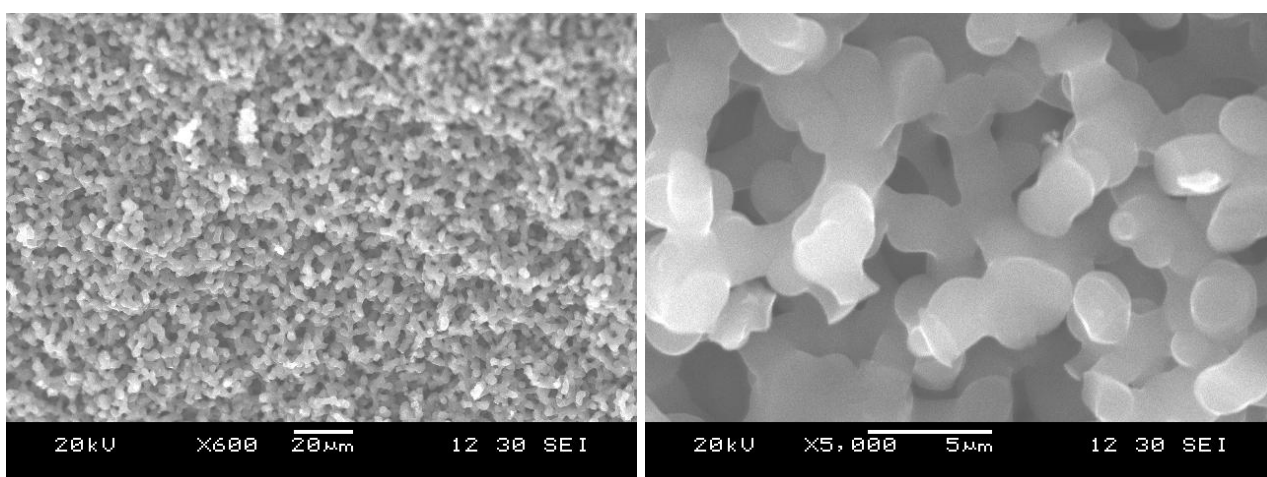


Рисунок 4.20 – Морфология стеклоуглеродного материала, полученного в растворе, содержащем 30 % масс. ФС, 70 % масс. ТЭГ (без ПАВ, образец S15) при разных увеличениях

Мезопористый стеклоуглерод с морфологией в виде трехмерной сетки зерен, связанных между собой мостиками (рисунки 4.18-4.20), получен в растворах с концентрацией 30 масс. % ФС, содержащих ТЭГ от 35 до 70 масс. %: образцы S13, S14 и S15. Причем, введение ПАВ в раствор приводит к снижению размера зерен стеклоуглерода (образец S14, рисунок 4.19), по сравнению с материалом, полученным в отсутствие ПАВ (образец S15, рисунок 4.20).

Сравнение морфологии материала образцов S14 и S15, представленной на рисунках 4.19 и 4.20 при увеличении $\times 5000$ раз, показывает роль ПАВ в формировании высокодисперсной структуры мезопористого стеклоуглерода. В отсутствие ПАВ в исходном растворе (рисунок 4.20 б) размер зерна и мостиков больше в ~ 10 раз, чем при содержании 17 % масс. ИДЭГ (рисунок 4.19 б).

СЭМ-изображения морфологии стеклоуглеродного материала позволяют оценить размер зёрен стеклоуглерода: так в образце S14 (рисунок 4.19 б) диаметр зерна ~ 1 мкм. Для материала с зёрнами такого размера оценили удельную площадь поверхности, считая зерна и мостики микросферами. Площадь поверхности зерна равна $\sim 3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$, его масса $\sim 0,7 \cdot 10^{-12} \text{ г}$ (при плотности стеклоуглерода $1,5 \text{ г/см}^3$ [90]), тогда удельная поверхность зерна $\sim 4 \text{ м}^2/\text{г}$. Экспериментальное определение удельной поверхности образца S14 по адсорбции азота даёт значение $344 \text{ м}^2/\text{г}$ (далее в таблице 4.1). Полученная разница в два порядка между значением удельной поверхности материала, определённой методом адсорбции азота и вычисленной по модели плотных зёрен, приводит к заключению, что материал зерна не является плотным, но, в свою очередь, содержит значительное количество микропор, причем, доступных для адсорбции молекул азота.

Таблица 4.1 – Характеристики пористости стеклоуглеродных наноматериалов, полученных синтезом в растворах ФС – ИДЭГ – ТЭГ

Номер образца	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$		Наиболее вероятный размер пор, нм
		по Гурвичу	Микропоры	
S13	226	0,13	0,11	1,1
S14	344	0,19	0,16	1,0
S15	127	0,10	0,05	1,4

С целью уточнения области концентраций растворов, в которой образуется стеклоуглерод с морфологией в виде открытой трёхмерной сетки, проведен до-

полнительный эксперимент по синтезу из растворов, составы которых показаны на рисунке 4.21. Кроме 27 указанных составов, исследовали растворы, имеющие исходный состав образцов с номерами С10...С18, в которые добавляли ~0,2 % масс. углеродных нанотрубок; эти образцы далее обозначены С28...С36.

Небольшое отличие в условиях синтеза состояло в том, что вместо серной кислоты для катализа реакции поликонденсации ФС в данной серии составов использовали соляную кислоту. Это обусловлено тем, что она легко удаляется из материала при прокаливании. Серная кислота в тех же условиях синтеза образует более прочные связи с полимером, а после прокаливании остается в стеклоуглероде в составе группировок, содержащих атомы серы.

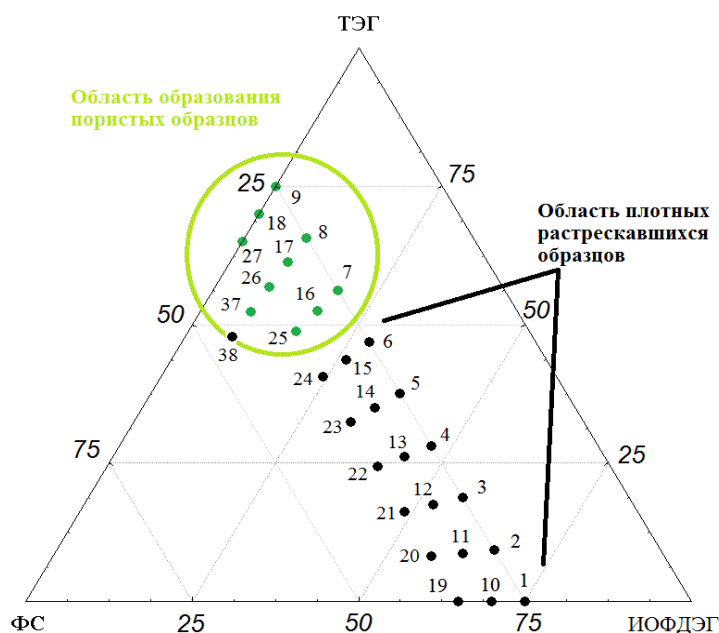


Рисунок 4.21 – Схема сетки состава растворов (% масс.) для синтеза образцов; числами обозначены номера образцов, в тексте эти образцы обозначены С1...С38

Результаты электронно-микроскопического исследования полученных стекло-углеродных материалов представлены на рисунках 4.22–4.25. Образец С24 – сравнительно плотный, непористый стеклоуглерод, его морфология показана на рисунке 4.22. Мезопористый стеклоуглерод с описанной выше морфологией в виде трёхмерной сетки зёрен, представлен на рисунках 4.23–4.25. Рельеф по-

верхности зерна и примыкающего к нему мостика, приведенный на рисунке 4.25 б, показывает, что поверхность и зерна, и мостика весьма развитая; по строению она подобна морфологии этого образца на снимке а) при меньшем в 50 раз увеличении. Таким образом, в трёхмерной сетке зёрен стеклоглериода «мостиковые» элементы структуры, в свою очередь, также имеют каркасную структуру, как и объём материала, но размер пор в материале мостика на порядок меньше.

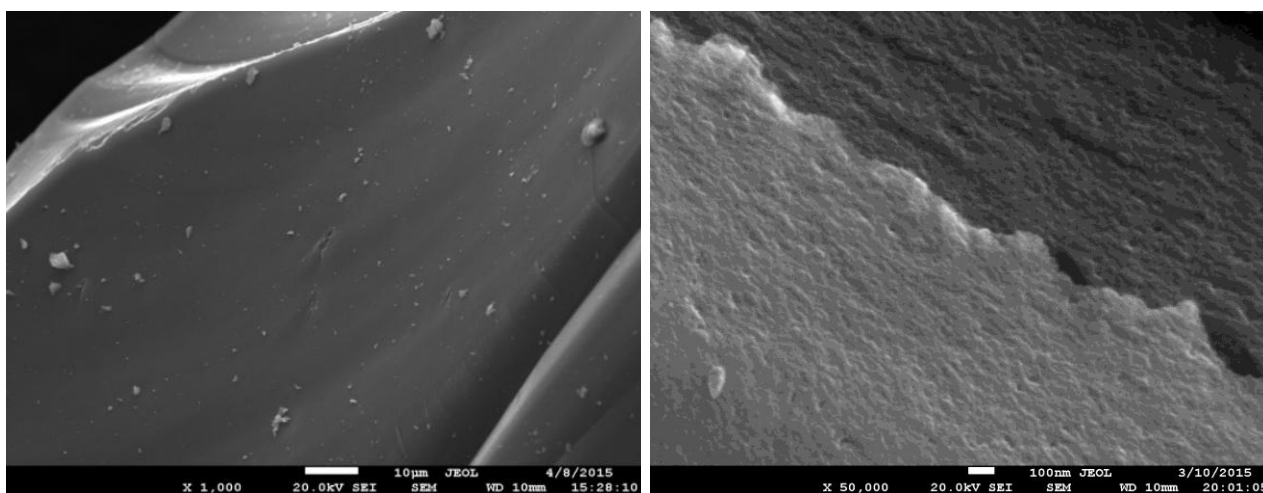


Рисунок 4.22 – Морфология плотного стеклоглериодного материала (образец С24)

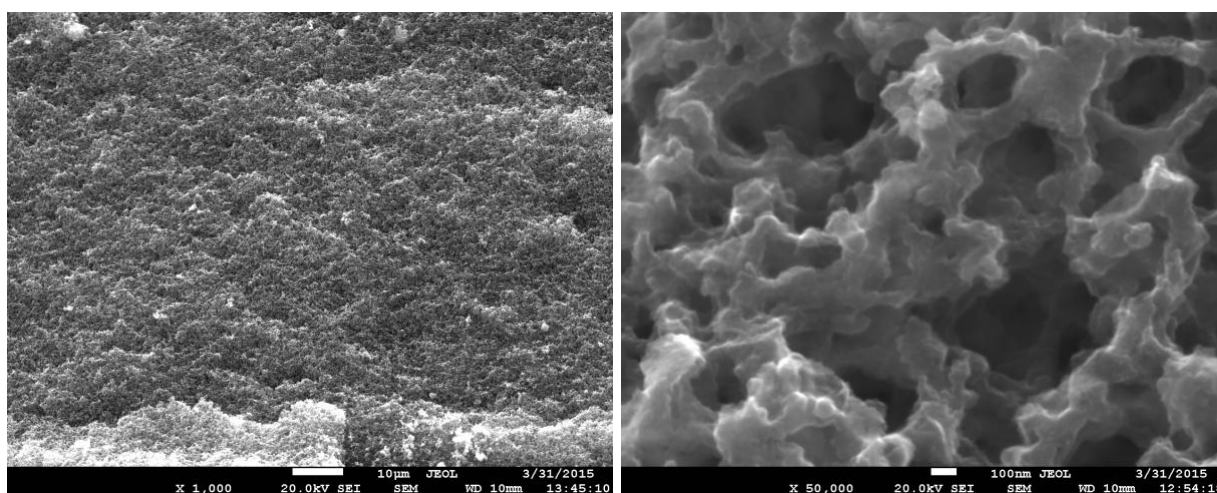
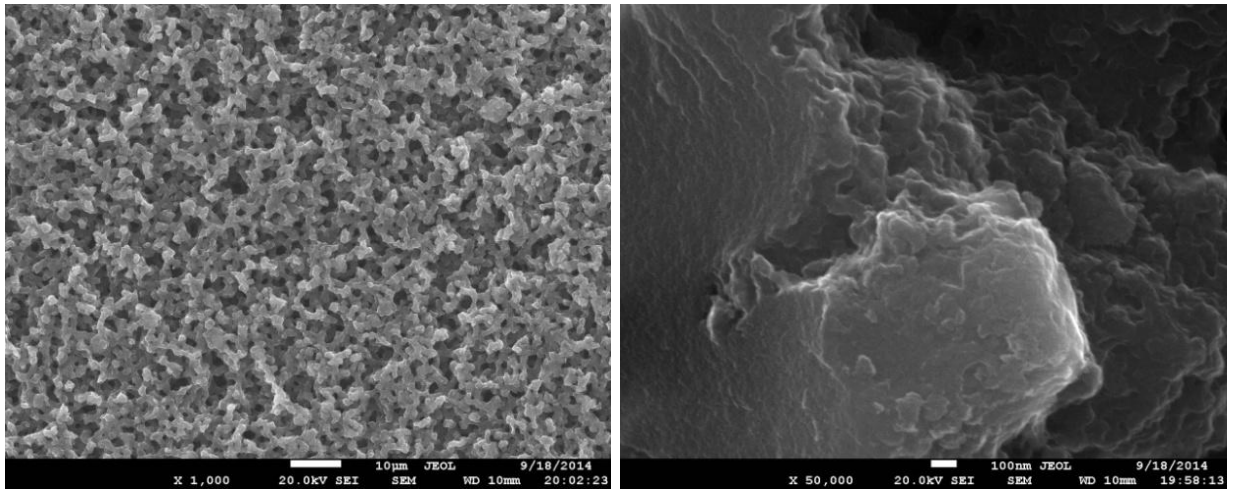


Рисунок 4.23 – Морфология стеклоглериодного материала (образец С25)

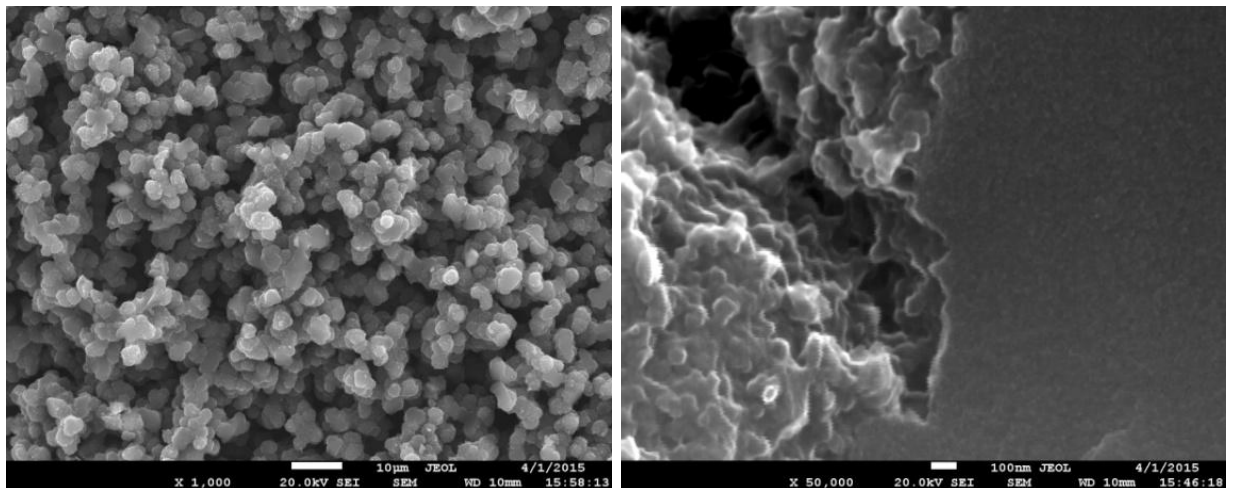


а)

б)

Рисунок 4.24 – Морфология стеклоуглеродного материала (образец С26)

В левой части снимка б) виден поперечный скол зерна стеклоуглеродного материала



а)

б)

Рисунок 4.25 – Морфология стеклоуглерода (образец С27), без ПАВ; на снимке б) – скол зерна, виден рельеф поверхности зерна и примыкающего к нему мостика

Это повторение морфологии трёхмерной каркасной сетки отражает формирование морфологии материала на стадии образования полимерного геля: сначала в растворе образуются капли эмульсии, которые после термообработки становятся зёрнами. А оставшийся водный раствор с весьма малой концентрацией ФС, который также представляет собой эмульсию типа масло в воде, полимеризуется в виде такой же трёхмерной сетки, но более миниатюрной. Отметим, что описанная морфология материала выявлена и в образце С27, синтези-

рованном в растворе, не содержащем ПАВ (35 % масс. ФС, 65 % масс. ТЭГ). Но для образца С26, с 12 % масс. ПАВ в растворе близкого состава, размер зёрен и пор существенно меньше (рисунки 4.24 и 4.25).

Образцы С25, С26, С27 с морфологией трёхмерной сетки зёрен показывают ширину интересующей нас области составов исходных растворов (рисунок 4.21). А образцы С24 (состав: 35 ФС, 25 ПАВ, 40 ТЭГ % масс.) и С38 (содержит 45 ФС, 7 ПАВ, 48 ТЭГ % масс.), имеющие морфологию плотного стеклоглерода, ограничивают эту область составов со стороны наибольшего содержания ФС – основы стеклоглерода. Выявленная таким образом концентрационная область растворов для синтеза микро- и мезопористого стеклоглерода в системе «ТЭГ – ФС – ИДЭГ» показана на схеме сетки состава растворов (рисунок 4.21).

Для микро- и мезопористого стеклоглерода с морфологией в виде трёхмерной сетки зёрен были исследованы свойства: адсорбционные, прочностные и электрические. Далее представлены результаты этих исследований.

4.3.2. Свойства стеклоглеродных материалов

4.3.2.1. Адсорбционные измерения

Диаграмма *адсорбции бензола* образцами, синтезированными в системе «ТЭГ – ФС – ИДЭГ», представлена на рисунке 4.26 [192]. Образцы S13, S14 и S15 с открытой пористостью обладают как высокой адсорбционной способностью, так и высокой скоростью массообмена с газовой фазой в процессе десорбции бензола. На рисунке 4.27 показана зависимость адсорбции бензола от состава исходного раствора с различным содержанием ФС. Для образцов, с массовой долей ТЭГ в растворе от 0,5 до 1 при 30 % масс. ФС характерна высокая адсорбция бензола и морфология в виде трёхмерной сетки зёрен стеклоглерода.

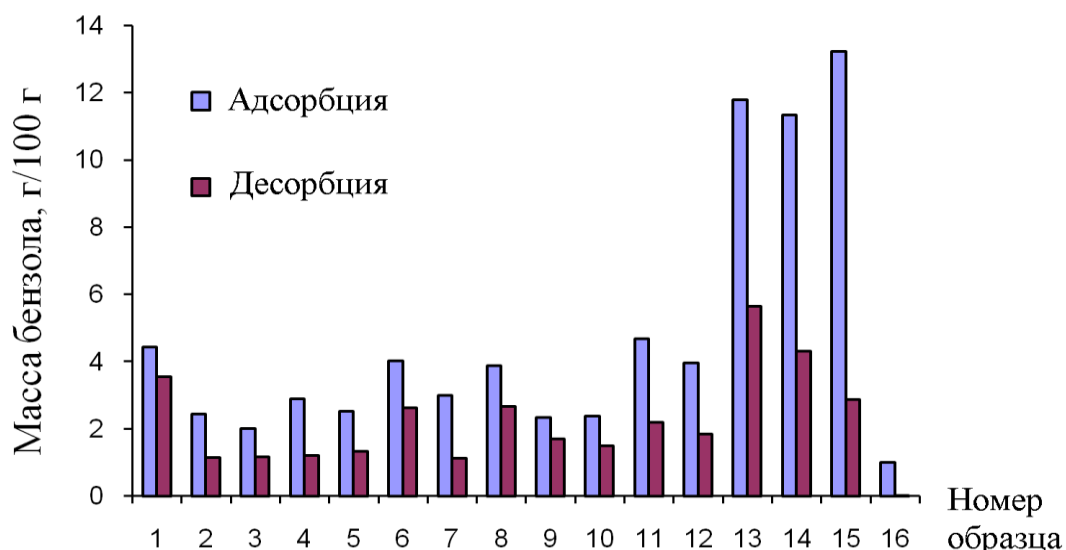


Рисунок 4.26 – Адсорбция бензола стеклоуглеродом при максимальном насыщении, и после десорбции в течение 48 ч над силикагелем (образцы S1...S16)

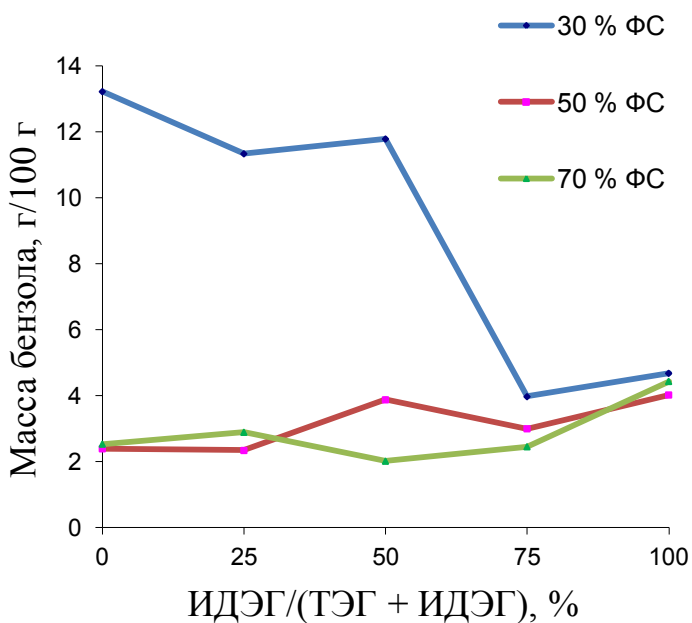


Рисунок 4.27 – Зависимость адсорбции бензола образцами S1...S15 от массовой доли ИДЭГ в исходном растворе, при различном содержании ФС, % масс.

Адсорбция бензола (рисунок 4.28) на образцах С7, С25 и С34 наибольшая и остаточное количество бензола высокое, даже после длительной выдержки, что указывает на большой объем микропор размером 1–2 нм. Напротив, для образ-

цов C9, C27 и C36 характерна и низкая адсорбция бензола, и быстрая десорбция при выдержке. Сопоставление с данными растровой электронной микроскопии (рисунки 4.23–4.25) показывает, что в образцах второй группы преобладают крупные поры, ответственные за массообмен стеклоуглерода с газовой фазой.

Изотермы адсорбции азота для образцов S13, S14, S15 получены с помощью прибора ASAP 2020. Образцы предварительно обезгажены при давлении 67 Па и температуре 150 °С в течение 2-х часов. Начальные участки изотерм адсорбции (рисунок 4.29) – область 0 ... 0,1 P/P₀ весьма крутые; резкий рост адсорбции азота свидетельствует о заполнении самых малых пор (~1–2 нм) и большом количестве этих микропор. Увеличение адсорбции азота в области больших давлений: 0,9 ... 0,99 P/P₀, обусловлено заполнением адсорбатом пор большего размера (5 ... 50 нм). Таким образом, адсорбция азота выявляет бимодальную пористость полученных стеклоуглеродных наноматериалов.

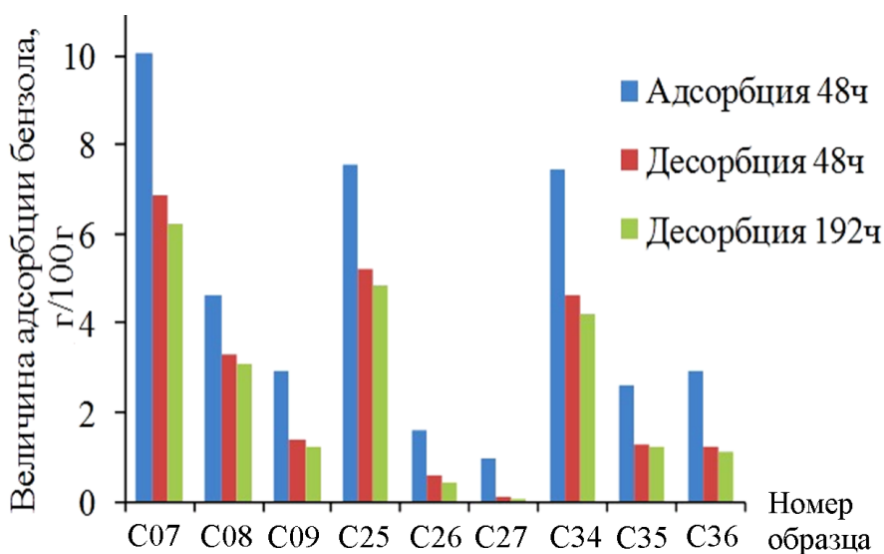


Рисунок 4.28 – Адсорбция бензола стеклоуглеродом (образцы C7...C36)

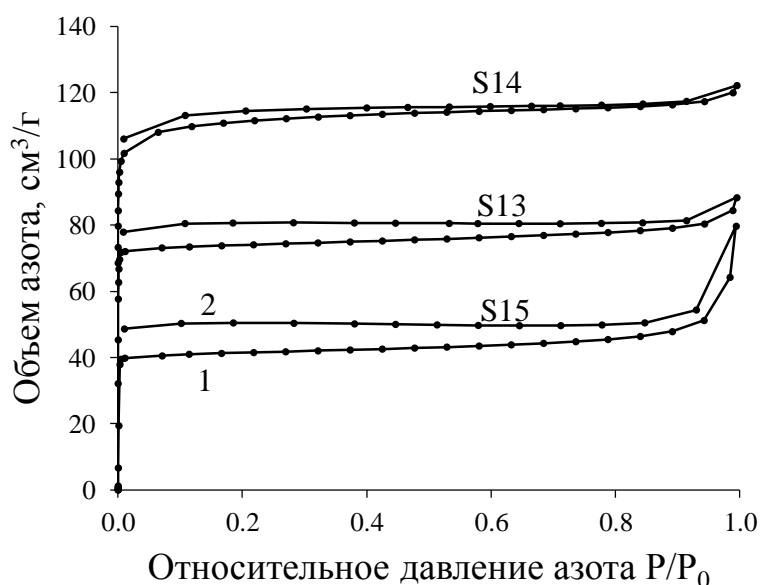


Рисунок 4.29 – Изотермы адсорбции азота образцами S13... S15 мезопористого стеклоглерида: кривая 1 – при повышении давления азота P до P_0 – давления насыщенного пара; кривая 2 – при уменьшении P

Результаты по адсорбции азота показывают, что образцы S13...S15 с мелкозернистой морфологией отличаются от других также и более высокой адсорбцией азота. Характеристики пористости стеклоглеридных наноматериалов, определённые по адсорбции азота, приведены в таблице 4.1 [190]. В соответствии с уменьшением размера зёрен стеклоглерида увеличивается удельная поверхность материала. Удельный объём микропор определяли по методу Дубинина–Радушкевича, а наиболее часто встречающийся диаметр пор оценили методом Хорвата–Кавазое.

Оценка удельной поверхности стеклоглерида по данным адсорбции бензола даёт близкие значения ($\sim 270 \text{ м}^2/\text{г}$) [190]. Некоторое различие в удельной поверхности, определённой по адсорбции азота (табл. 4.1, С. 130) и бензола, может быть следствием специфической адсорбции бензола на стеклоглерида, а также капиллярного заполнения микро- и мезопор бензолом.

Изотермы адсорбции азота для группы образцов C1...C38 представлены на рисунке 4.30. Характерный крутой подъём изотерм вблизи давления P_0 для образцов C16, C25, C34 (рисунки б, в, г) соответствует заполнению азотом

крупных мезопор; на других образцах относительное количество таких пор мало.

Характеристики пористости стеклоуглеродных наноматериалов, определенные по адсорбции азота, приведены в таблице 4.2. Значения среднего размера пор, найденные методом БЭТ, свидетельствуют о преобладании в материалах мезопор размером от 5 до 30 нм. Рассчитанные распределения объема пор по размеру представлены на рисунке 4.31. Данные адсорбции азота свидетельствуют о наличии в образцах микропор размером менее 2 нм. Образцы С16...С18 отличаются значительно меньшим объемом микропор (по рисунку 4.31), что согласуется также с данными адсорбции бензола (рисунок 4.28). Это позволяет заключить, что бензол при адсорбции заполняет не только все микропоры, но и мезопоры (от 2 до 50 нм).

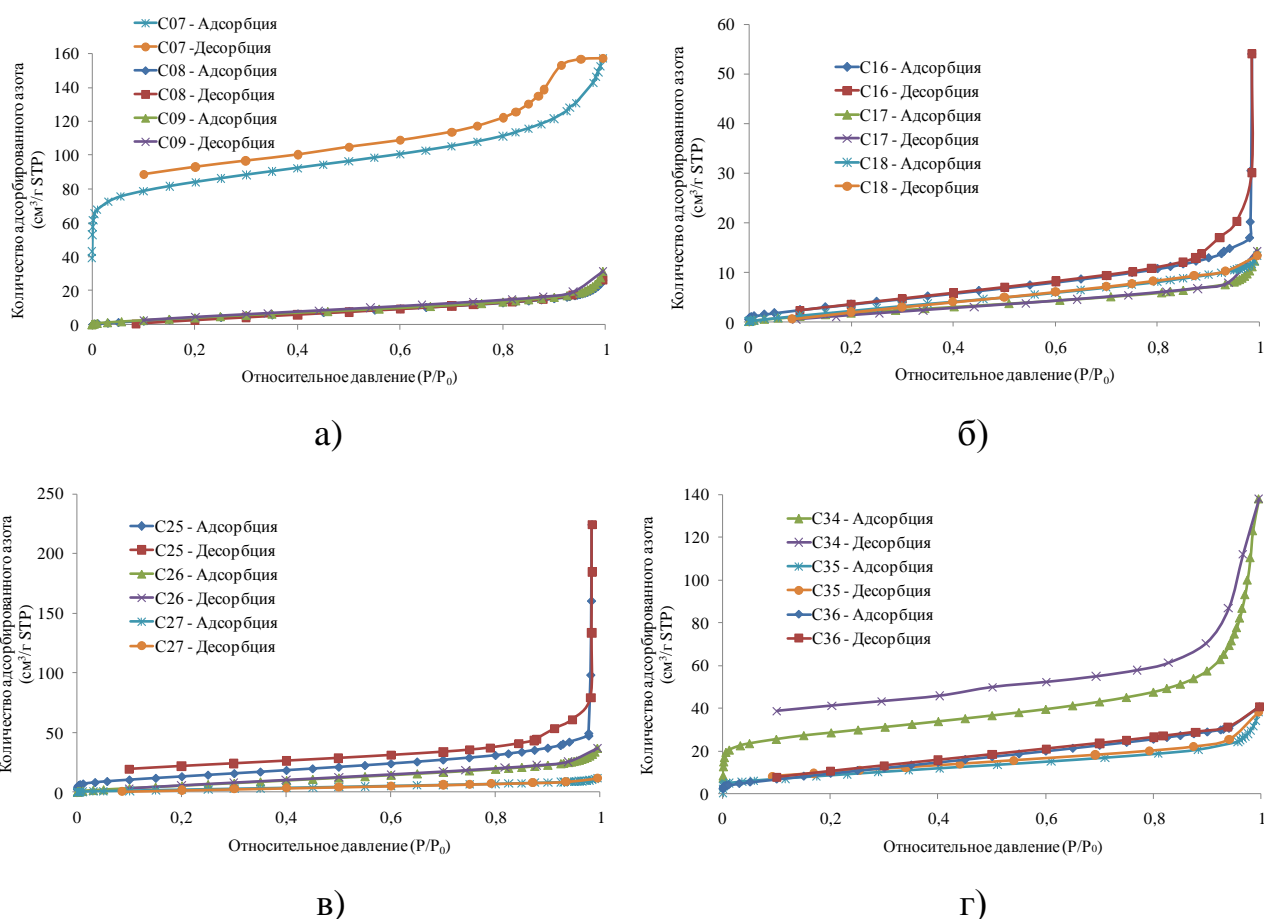


Рисунок 4.30 – Изотермы адсорбции азота микропористым стеклоуглеродом: при росте давления азота до P_0 (адсорбция) и при снижении P (десорбция) для образцов: а) С07–С09; б) С16–С18; в) С25–С27; г) С34–С36

Таблица 4.2 – Пористость стеклоглеродных наноматериалов в системе
«ТЭГ – ФС – ИДЭГ»

Номер образца	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор размером до 350 нм, см ³ /г	Средний размер пор, нм
C07	251	0,243	7,0
C08	21,6	0,041	7,5
C09	22,8	0,049	8,6
C16	17,1	0,084	19,6
C17	9,5	0,022	9,3
C18	14,5	0,024	5,6
C25	50,4	0,348	30,6
C26	32,6	0,057	7,0
C27	12,5	0,018	5,8
C34	90,4	0,214	9,5
C35	32,8	0,059	7,2
C36	42,7	0,063	5,9

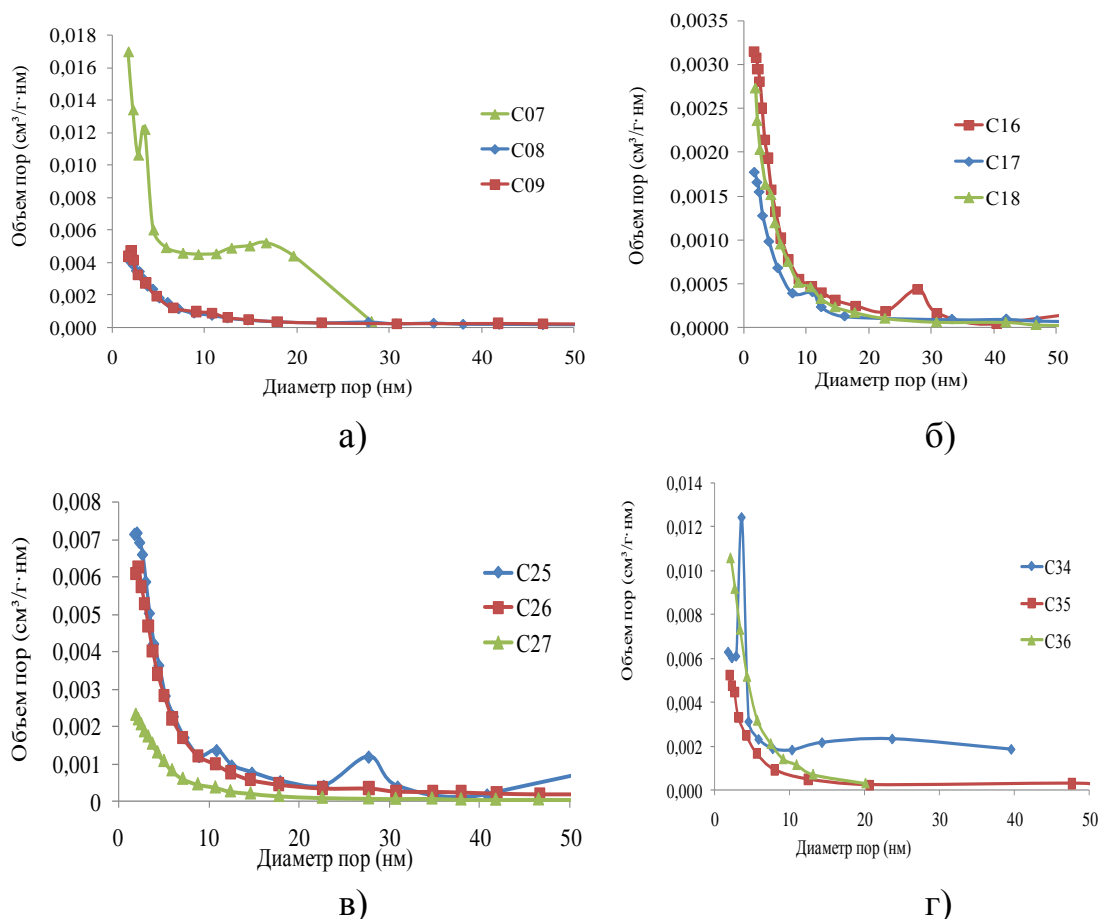


Рисунок 4.31 – Распределение объема пор по размерам в мезопористом стеклоглероде для образцов: а) – C07...C09; б) – C16...C18; в) – C25...C27; г) – C34...C36

4.3.2.2. Изменение размеров образца при прокаливании

В группе образцов С1...С27 можно отметить, что образцы стеклоуглерода с бимодальной пористостью имеют наименьшую усадку (рисунок 4.32). Данные образцы получены в области составов исходного раствора с достаточно высоким содержанием ТЭГ, эта область показана на схеме рисунка 4.21. Результаты, представленные на рисунке 4.32, показывают, что усадка образцов увеличивается с уменьшением содержания ФС в растворе, что согласуется с аналогичными данными для материала, полученного в системе «ДБФ – ФС – ИДЭГ» (рисунок 4.12, С. 120) и для образцов группы S1...S16.

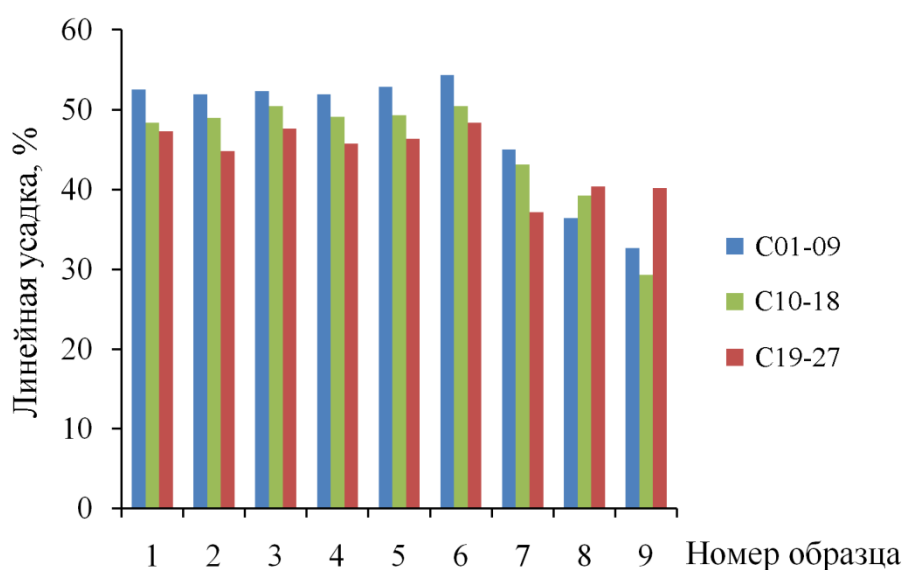


Рис. 4.32. Влияние состава исходного раствора на линейную усадку стеклоуглерода: образцы С1...С27

Усадка при термолизе полимера сопровождается появлением механических напряжений, которые в большинстве образцов вызывают растрескивание и разрушение при прокаливании. Тем не менее, образцы S13, S14 и S15 сохранили форму и не имели трещин, благодаря упругим свойствам трёхмерной сетки зёрен стеклоуглерода, позволяющей выдерживать без разрушения более высокие деформации. Кроме того, открытая пористость трёхмерной сетки позволяет летучим продуктам беспрепятственно покидать образец в процессе термообработки, что обуславливает устойчивость материала к растрескиванию.

Температура кипения ТЭГ на ~ 50 °С ниже температуры кипения ИДЭГ, поэтому по мере нагревания в интервале температур 150...250 °С в образцах увеличивается содержание ИДЭГ, который, по-видимому, хорошо растворяет полимер. При дальнейшем нагревании происходит испарение ИДЭГ, что приводит к образованию плотного полимера. Такой механизм процессов при термообработке полимерного геля объясняет получение непористого стеклоглерода во всем диапазоне составов исходного раствора, при любом соотношении количеств ТЭГ и ИДЭГ, кроме области, показанной на рисунке 4.21.

4.3.2.3. Прочность стеклоглеродных материалов

Прочность материалов исследовали на разрывной машине Instron 5882 при нагружении на сжатие плоскопараллельных образцов толщиной 3 мм и площадью 45 мм² [193]. Предельная прочность материала образца S13, модуль упругости и упругая деформация при разрушении приведены в таблице 4.3. Для сравнения исследован монолитный непористый стеклоглерод.

Таблица 4.3 – Механические свойства стеклоглеродных материалов

Образец	Прочность, МПа	Деформация при разрушении, %	Модуль упругости, ГПа
S13	60	1,8	3,1
непористый стеклоглерод	570	2,7	21,6

Для образцов С1...С27 синтез в растворах с отношением ТЭГ/(ТЭГ+ИДЭГ) менее 60 %, дает непористый и непрочный стеклоглерод с макротрещинами (рисунок 4.33). При переходе от образца С07 к С09 (без ИДЭГ) прочность на сжатие уменьшается, в соответствии с ростом пористости стеклоглерода.

Рельеф поверхности макротрещин позволяет заключить, что трещины в этих образцах образовались в процессе термообработки; причем, при нагреве в интервале температур 150...300 °С, где интенсивно испаряются летучие компо-

ненты геля фуранового полимера. Причиной возникновения трещины является превышение силы давления паров над прочностью фуранового полимера, пластифицированного ИДЭГ.

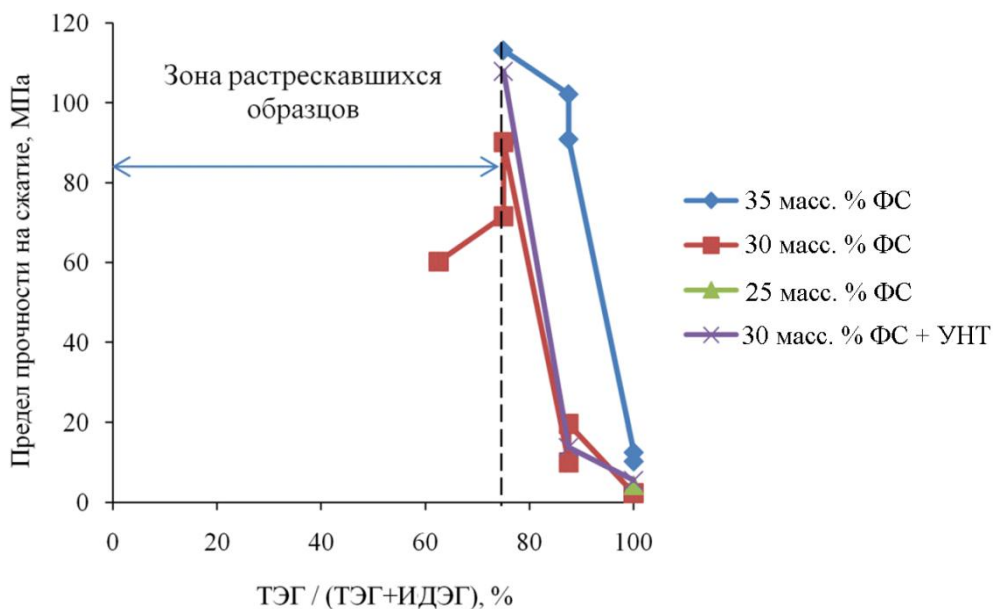


Рисунок 4.33 – Прочность на сжатие образцов С1...С27 в зависимости от массовой доли ТЭГ в исходном растворе; УНТ – углеродные нанотрубки (0,1 % масс.)

4.3.2.4. Электропроводность стеклоуглеродных материалов

Электрическое сопротивление постоянному току для массивного образца стеклоуглерода измеряли двухэлектродным методом при расстоянии между электродами 2,5 мм. Измеренное таким образом электрическое сопротивление синтезированных стеклоуглеродных материалов сравнительно плавно изменяется при варьировании состава исходного раствора, вне зависимости от резкого перехода от плотной морфологии материала к пористой (рисунок 4.34). Тем не менее, прослеживается прямая корреляция между электрическим сопротивлением и пористостью стеклоуглеродного материала.

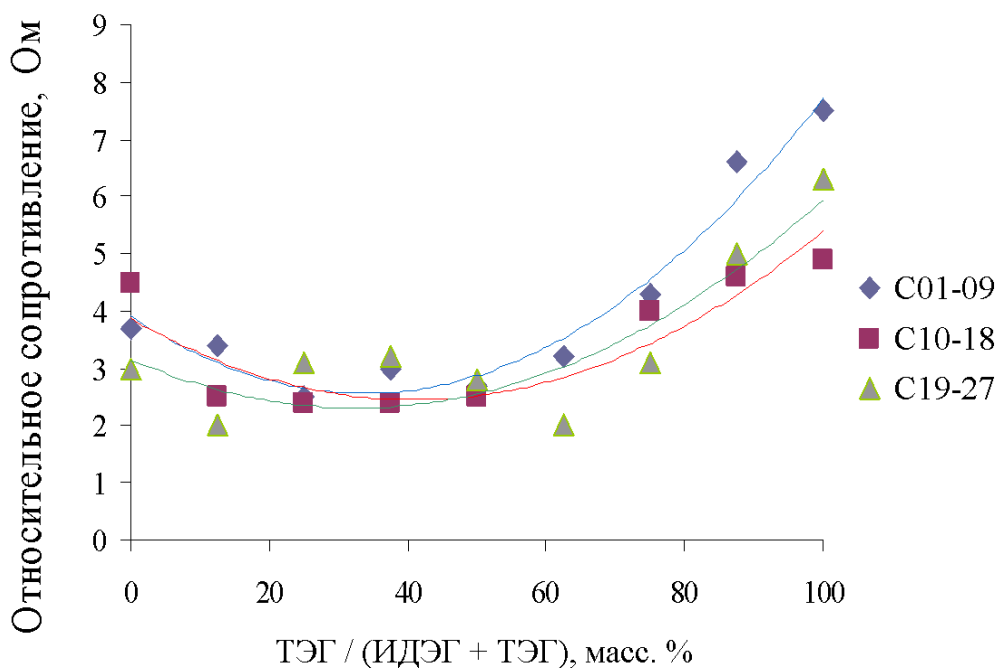


Рис. 4.34. Электрическое сопротивление стеклоуглерода в зависимости от массовой доли ТЭГ в растворе

Сопоставляя основные характеристики структурированного стеклоуглерода: адсорбционные свойства, прочность и электропроводность, можно выделить область составов исходных растворов, которая позволяет получать материалы с наилучшей совокупностью свойств. В системе «ТЭГ – ФС – ИДЭГ» такая область определена соотношением компонентов раствора ТЭГ/(ТЭГ+ИДЭГ) от 75 до 80 % масс.

4.3.3. Модель пористости стеклоуглерода

Характер изотерм адсорбции азота стеклоуглеродом (рисунок 4.28) указывает на существование двух видов пор: микропоры достаточно малого размера ~1...2 нм и мезопоры сравнительно большого размера – 5...50 нм. Таким образом, адсорбция азота выявляет *бимодальную пористость* стеклоуглеродных наноматериалов. Оценка вклада пор каждой моды в общую пористость наноматериала определяется соотношением объемов пор.

4.3.3.1. Влияние состава раствора на характеристики пористости стеклоуглеродного материала

Размер пор в стеклоуглеродных материалах образцов С07...С36 выявляли двумя методами: по электронно-микроскопическому изображению морфологии материала и по адсорбционным измерениям. По электронно-микроскопическому изображению сколов материала (на рисунках 4.24-4.25, С. 133) определили средний размер крупных макропор. Его приближённо оценили, как расстояние между зёрнами углерода в трёхмерной сетке. Размер пор, согласно этой оценке, лежит в интервале от 0,1 до 6,0 мкм; зависимость размера этих макропор от состава раствора для синтеза материала представлена на рисунке 4.35 кривыми 1-4. Методом низкотемпературной адсорбции азота рассчитан средний размер мезопор и небольших макропор в диапазоне от 1 до 350 нм (таблица 4.2, С. 139). Зависимость размера этих пор от состава раствора показана на рисунке 4.35, кривые 5-8.

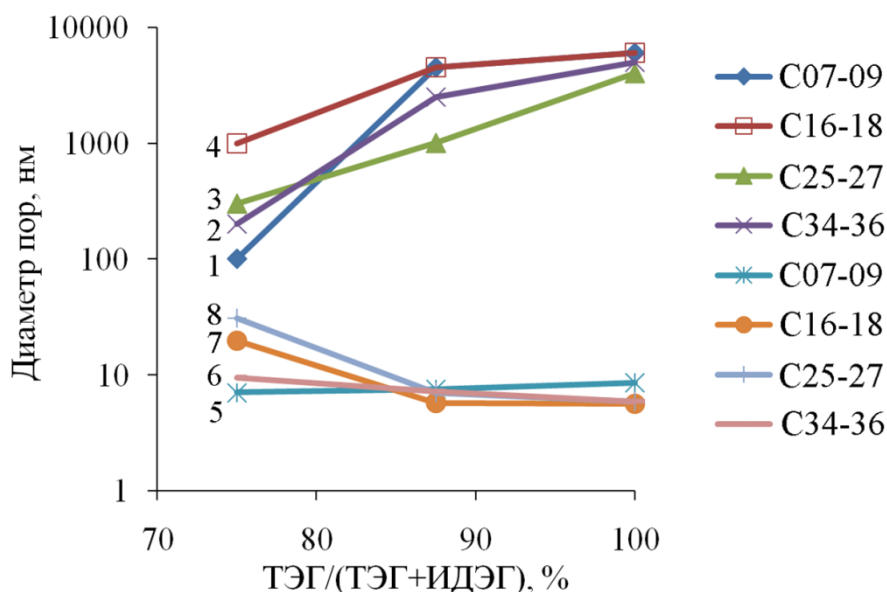


Рисунок 4.35 – Зависимость размера пор стеклоуглеродного материала от состава раствора для синтеза: кривые 1-4 – макропоры; кривые 5-8 – мезопоры

Влияние состава раствора для синтеза на характеристики пористости материала отражает коэффициент $K=(ТЭГ/(ТЭГ+ИДЭГ))$, то есть отношение концен-

трации растворителя ТЭГ к сумме концентраций ТЭГ и ПАВ – ИДЭГ. Увеличение концентрации ТЭГ в исходном растворе приводит к снижению в 2–5 раз размера мезопор (рисунок 4.35). Зависимость размера макропор от состава раствора иная: с ростом содержания ТЭГ в растворе размер макропор возрастает в 10–50 раз.

Механизм влияния состава раствора и роль ПАВ становится понятным, если учесть, что формирование пористой морфологии стеклоуглерода начинается на 1-й стадии синтеза фуранового полимера – в реакции поликонденсации ФС, с момента образования эмульсии. Причиной выделения капель эмульсии является малая растворимость олигомеров ФС в ТЭГ, в сравнении с ИДЭГ, успешно растворяющим как олигомеры, так и полимер. Так, при $K = 1$ (то есть в системе без ПАВ) взаимная растворимость компонентов пренебрежимо мала и эмульсия представляет собой взвесь в растворе весьма крупных капель фуранового олигомера; в этом случае в полученном стеклоуглероде преобладают макропоры. В другом предельном случае: $K = 0$ (система «ФС – ПАВ») фурановый олигомер полностью растворим в ИДЭГ и эмульсия не образуется; в этом случае результатом синтеза является непористый стеклоуглерод.

Эмульсия образуется и в области растворов с отношением концентраций $K = 0,75–1,0$. В отличие от $K = 1$, при увеличении содержания ИДЭГ растёт взаимная растворимость компонентов в фазах эмульсии. Так, при $K = 0,75$ в составе дисперсионной среды остаются низкомолекулярные компоненты ТЭГ+ИДЭГ (в соотношении $\sim 3:1$) и ~ 10 % масс. полимера, а выделяются из раствора капли высокомолекулярной фазы на основе полимера. Но содержание полимера в этой фазе (капле) ~ 70 % масс., а остальное в ней – низкомолекулярные компоненты, которые будут удалены из капель при термообработке геля на 2-й стадии синтеза. С учётом того, что на этой стадии капли полимерного геля преобразуются в зёрна стеклоуглерода, а в местах локализации летучих веществ (как внутри капель, так и вне их) остаются поры, проявляется зависимость размера пор и их расположения в зерне от состава исходного раствора.

Основная роль ИДЭГ в формировании морфологии материала состоит в следующем: как любое ПАВ, в термодинамическом аспекте, ИДЭГ радикально снижает энергию межфазных границ и тем самым способствует зарождению более мелких капель эмульсии и их устойчивости. Это и приводит к образованию мелкозернистой морфологии, о чём свидетельствует снижение на порядок размера зёрен стеклоглерида при введении ПАВ в раствор для синтеза.

Второй аспект влияния тех же компонентов – ТЭГ и ИДЭГ – кинетический. Скорость реакции поликонденсации ФС в этих растворах лимитируется диффузией молекул ФС в растворе, а затем в дисперсионной среде. Исследование свойств системы «ТЭГ – ФС – ИДЭГ» в процессе поликонденсации ФС [172] показало, что вязкость среды возрастает на 1 – 2 порядка по мере развития реакции. По результатам динамического рассеяния света установлено, что образование пространственной сетки полимера путем сшивки олигомеров ФС начинается в заключительном периоде реакции, когда среднее число звеньев в молекуле полимера достигает $\sim 10^5$ [172]. Таким образом, от зарождения капель эмульсии до завершения реакции поликонденсации проходит еще $\sim 0,7\tau_r$ (τ_r – время гелирования). В течение этого промежутка времени может происходить как диффузионный рост капель, так и их слияние. Отметим, что τ_r в растворах с $K = 1$ в ~ 3 раза меньше, чем с ИДЭГ, где $\tau_r = 300$ ч (п. 3.2.1.1, С. 78) [172].

Вторая характеристика микропористого стеклоглериодного материала – объём пор, а также распределение объёма пор по размерам. Для определения суммарного объёма пор использовали общую пористость стеклоглериода, усреднённую по всем порам, независимо от их размера, и найденную по плотности материала. Оценка плотности полученных стеклоглериодных материалов (рисунок 4.36) показывает, что образцы с бимодальной пористостью имеют сравнительно малую плотность, тогда как плотность образцов, полученных в растворах с высоким содержанием ИДЭГ, близка к плотности непористого стеклоглериода ($1,5 \text{ г/см}^3$), полученного без добавления растворителя или ПАВ.

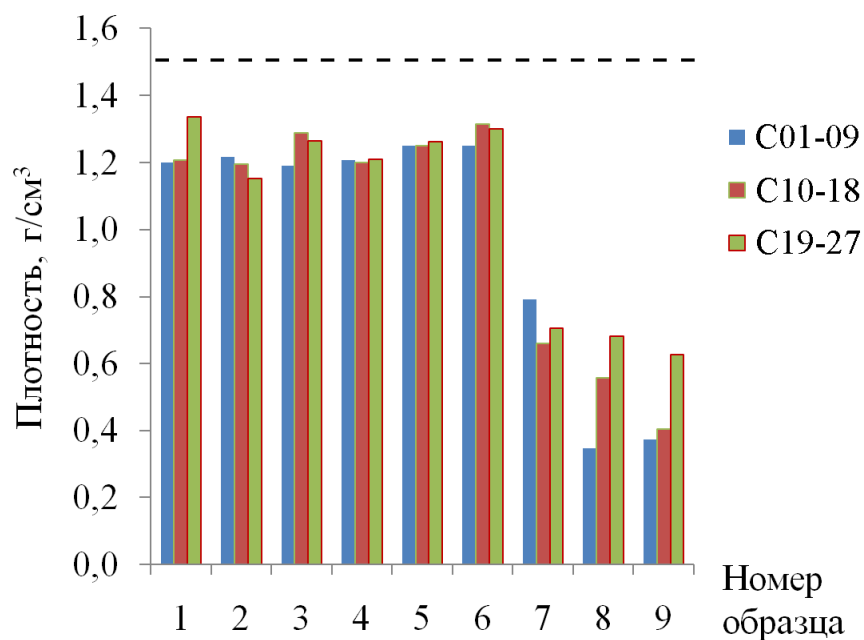


Рисунок 4.36 – Влияние состава раствора для синтеза образцов C01...C27 на плотность стеклоуглеродного материала

Для образцов C1...C27 стеклоуглеродного материала по данным измерения их массы и объема вычислили плотность каждого образца (рисунок 4.36), а также его общую пористость, учитывая, что истинная плотность стеклоуглерода равна $1,5 \text{ г/см}^3$. Найденные таким способом значения общей пористости (рисунок 4.37) являются достаточно высокими – 50...80 % для двенадцати образцов в области составов, выделенной на рисунке 4.21 (С. 131).

Таким образом, суммарный объем пор нашли по данным плотности (рисунок 4.36), объем микро- и мезопор рассчитали по результатам адсорбции азота (рисунок 4.31, С. 139), а объем макропор определили, как разность этих двух величин. Зависимости удельного объема этих видов пор от состава раствора показаны на рисунке 4.38: кривые 1–4 – для крупных пор диаметром 1-5 мкм; кривые 5-8 – для пор менее 350 нм. Увеличение концентрации ТЭГ в растворе приводит к уменьшению объема пор диаметром менее 350 нм примерно в 5 раз, а удельный объем крупных макропор при этом увеличивается в 3 раза.

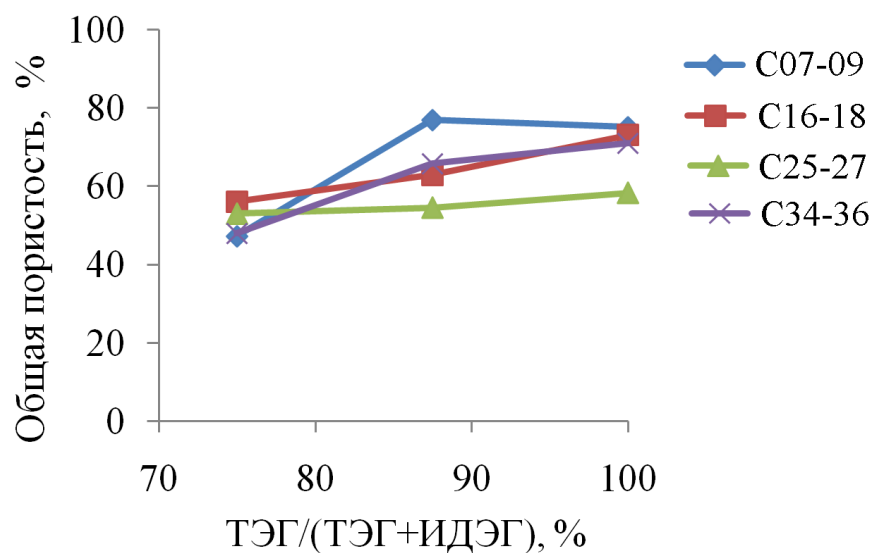


Рисунок 4.37 – Зависимость общей пористости стеклоуглеродных материалов от состава раствора для синтеза образцов C07...C36

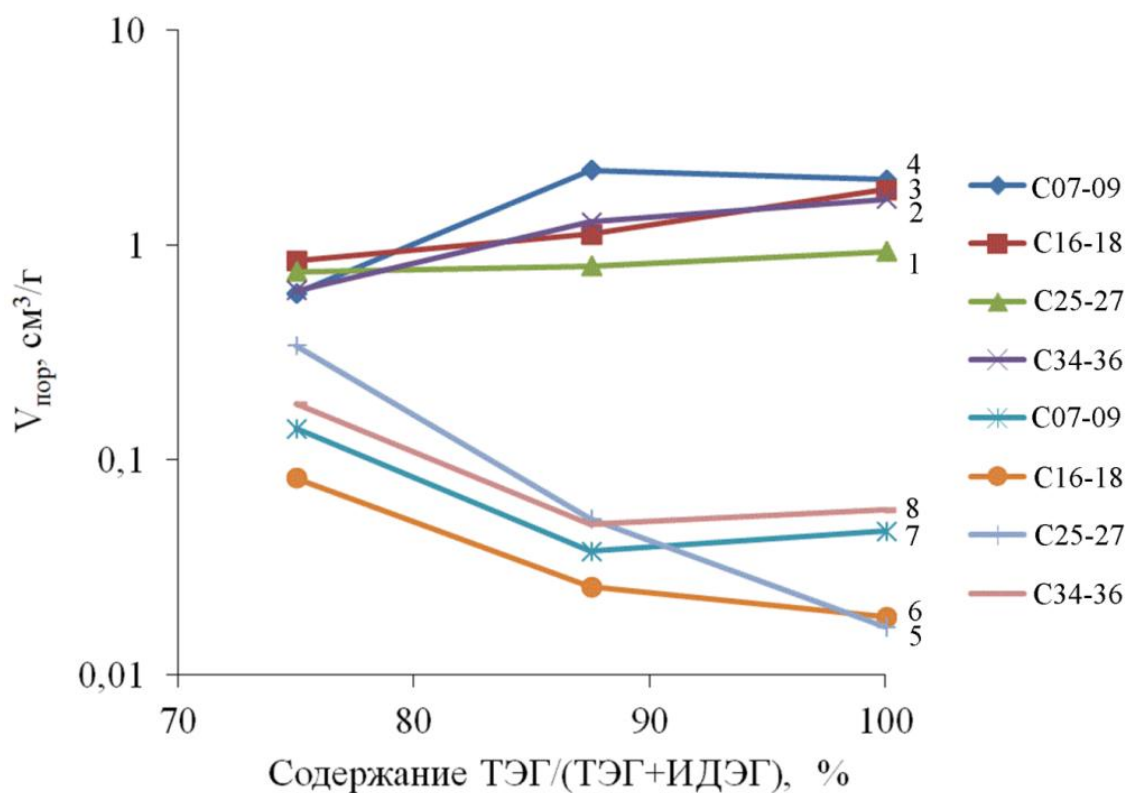


Рисунок 4.38 – Влияние состава раствора на объём пор стеклоуглеродного материала: 1–4 крупные макропоры 1–5 мкм; кривые 5–8 поры менее 350 нм

Сравнительно большой объём самых малых пор в стеклоуглероде при $K = 0,75$ обусловлен высокой растворимостью, как низкомолекулярных компо-

нентов в каплях полимера, так и полимера – в дисперсионной среде. Благодаря этому компоненты ТЭГ и ИДЭГ остаются в фазе полимера после 1-й стадии синтеза, а их последующее испарение при термообработке материала приводит к большому объёму пор.

В заключение отметим, что отношение концентраций компонентов в растворе для синтеза $K = \text{ТЭГ}/(\text{ТЭГ}+\text{ИДЭГ})$ примечательно тем, что от него зависит как длительность 1-ой стадии синтеза, так и целый ряд физико-химических свойств пористого стеклоглерида, в том числе морфология материала и характеристики его пористости.

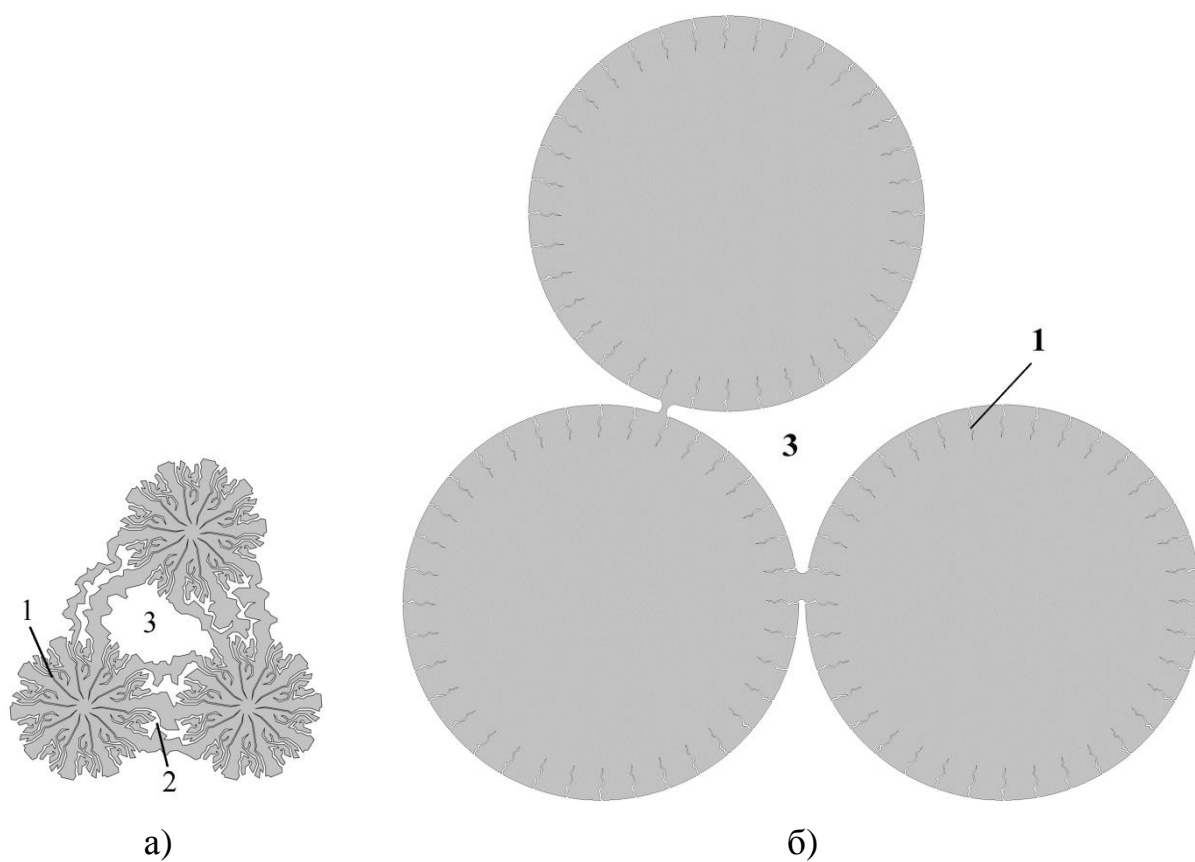
4.3.3.2. Схемы расположения открытых пор в стеклоглериде

На основании проведённых исследований морфологии и адсорбционных свойств материалов предложена следующая тримодальная модель структурированного стеклоглерида. Все поры в стеклоглериде можно разделить на 2 группы: внутризёрные – поры малого размера – и межзёрные – макропоры. Для первой группы пор характер пористости зёрен стеклоглерида, полученного синтезом в системе «ТЭГ–ФС–ИДЭГ», показан на рисунке 4.39.

По расположению и размеру *малых пор* в материале с морфологией вида трёхмерной сетки, в свою очередь, можно выделить как материал с бимодальной пористостью (рисунок 4.39 б), так и стеклоглерида, имеющий 3 моды пор (рисунок 4.39 а). Поры малого размера – первой и второй моды, проявляются в изотермах адсорбции азота, соответственно на начальных и конечных участках кривых. Поры существенно большего размера располагаются в трёхмерном каркасе материала между зёрнами и соединяющими их мостиками – это поры наибольшей моды – 3-ей на схеме а), либо 2-ой – на схеме б) рисунка 4.39.

Распределение объёма пор по модам в образцах стеклоглерида С07 и С09, представленное на рисунке 4.40, оценили по результатам адсорбции азота, объём макропор выделили из суммарного объёма пор вычитанием объёма микро- и мезопор. При этом в образцах с бимодальной пористостью соотношение объёмов пор 1-ой и 2-ой мод близко к 1:10, а в случае материала с тремя мода-

ми пор распределение суммарного объёма пор по модам 2:1:4. Распределение пор по размерам для остальных 10 образцов является промежуточным между этими крайними случаями.



Рисуно 4.39 – Схема расположения пор в стеклоуглеродном материале с морфологией в виде трёхмерной сетки зёрен (1 – микропоры, 2 – мезопоры, 3 – макропоры): а) тримодальная пористость, образец С07; б) бимодальная пористость, образец С09

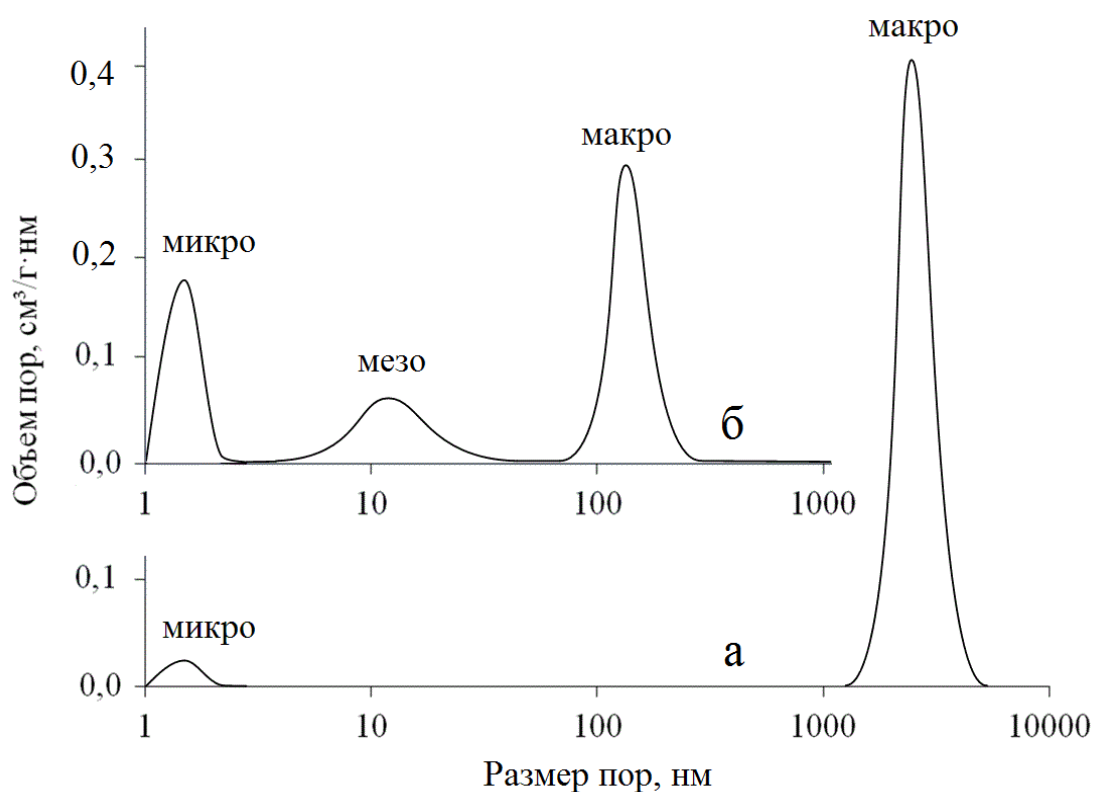


Рисунок 4.40 – Распределение пор по размерам, согласно тримодальной модели: а) бимодальное; б) тримодальное

4.3.4. Основные результаты синтеза и исследования стеклоуглеродных материалов в системе «ТЭГ – ФС – ИДЭГ»

1. Исследованы полимеры, синтезированные в растворах системы «ТЭГ – ФС – ИДЭГ» с использованием серной или соляной кислоты в качестве катализатора процесса поликонденсации ФС. Исследованы пористые наноматериалы со специфической морфологией в виде трехмерной сетки зерен стеклоуглерода, соединенных мостиками. Выявлена роль ПАВ (ИДЭГ) в формировании мелкодисперсной структуры: введение в исходный раствор 17 масс. % ПАВ снижает на порядок размер элементов структуры стеклоуглерода.

2. Экспериментально определена область концентраций компонентов системы, позволяющая получать пористый материал с морфологией трёхмерной сетки зёрен стеклоуглерода: 25...35 % масс. ФС, 50...75 % масс. ТЭГ и 0...20 % масс. ИДЭГ.

3. Определены пористые характеристики стеклоуглерода по результатам адсорбции азота и по данным электронно-микроскопического исследования морфологии материала. Выявлены 3 вида пор: микропоры размером 1...2 нм, мезопоры – 5...50 нм и макропоры – 0,1...6 мкм. Установлено влияние состава исходного раствора для синтеза на размеры пор различных мод. Наилучшая совокупность физико-химических свойств исследуемого структурированного стеклоуглерода – площади пор, их размера и механической прочности материала – соответствует соотношению компонентов ТЭГ/(ТЭГ+ИДЭГ) = 0,75...0,80.

4. Предложена модель пористости стеклоуглеродного материала, имеющего 2 или 3 моды открытых пор. Выполнены оценки распределения объёма пор по этим модам. В частности, в образцах с бимодальной пористостью соотношение объёмов пор 1-ой и 2-ой мод составляет около 1:10, а в случае материала с тремя модами пор распределение суммарного объёма пор по модам: 2:1:4.

4.4. Исследование свойств стеклоуглеродных нанокompозитов, синтезированных в системе «ТБТ – ФС – ИДЭГ»

Наночастицы диоксида титана – широкозонного полупроводника – привлекают интерес исследователей фотокаталитических и фотоэлектрических свойств материалов [194–199]. Наибольшей активностью обладают материалы, состоящие из наночастиц TiO_2 малого размера (3...20 нм). Но перенос электронов в таких устройствах, как правило, весьма замедлен ввиду высокого электрического сопротивления между частицей и субстратом [195–196]. Для повышения эффективности работы фотоэлектрических систем с наночастицами TiO_2 необходимо обеспечить перенос заряда от этих частиц к электродам. Углеродные материалы, обладающие высокой электропроводностью, могут успешно выполнять эту роль для наночастиц диоксида титана [195, 197–199].

Работы в данном направлении начаты U. Wiesner с соавт., которые используют блок-сополимеры для получения наночастиц TiO_2 в мезопористой углеродной матрице [197]. Альтернативным способом получения нанокompозитных пленок TiO_2 /стеклоуглерод является осаждение кластеров в высо-

ковакуумной установке из сверхзвукового молекулярного пучка с последующим ультрафиолетовым облучением композита [198]. В другом методе используют покрытие золев TiO_2 пористого углеродного носителя: углеродных нанотрубок или активированного угля [195, 199], но этот приём имеет серьёзные проблемы, главная из которых – слабая механическая и гальваническая связь между частицей и подложкой.

В связи со сложностью технологической реализации рассмотренных методов получения композитов TiO_2 , в диссертационной работе в качестве матрицы для наночастиц TiO_2 использован стеклоуглеродный материал.

4.4.1. Синтез и морфология стеклоуглеродного нанокompозита

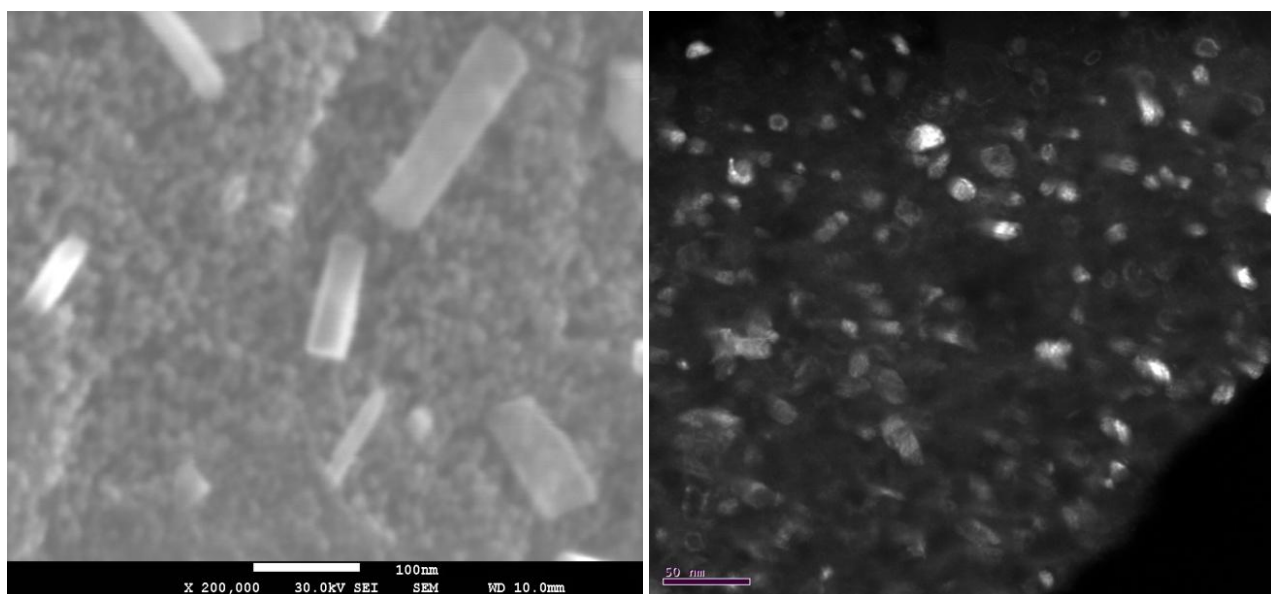
TiO_2 /стеклоуглерод

В работе предложен новый метод синтеза нанокompозита TiO_2 /стеклоуглерод, содержащего наночастицы анатаза в стеклоуглероде [202]. Отличительной чертой метода синтеза стеклоуглеродного композита, содержащего частицы TiO_2 , является введение титана в исходный раствор в виде органического соединения.

Для синтеза нанокompозита использовали ФС, тетрабутоксититан и неионогенное ПАВ – ИДЭГ. Все три вещества представляют собой прозрачные жидкости, которые растворимы друг в друге в любых соотношениях. Содержание компонентов в растворе для синтеза композита, массовых долей: 1-60 ТБТ, 30 – ФС и 10 – ИДЭГ. Для инициирования полимеризации ФС добавляли раствор толуолсульфокислоты (36 масс. %) в бутиловом спирте. Вода, которая выделяется в реакции поликонденсации ФС, участвует далее в реакции гидролиза ТБТ до оксигидроксидных наночастиц.

Полученный неорганo-органический полимер медленно нагревали в инертной атмосфере до 970 °С до образования композита стеклоуглерода с наночастицами анатаза. Предварительные эксперименты показали возможность получения нанокompозитов, содержащих от 1 до 50 % масс. TiO_2 , с использованием тех же исходных веществ в различных соотношениях.

Усадка материала в процессе обжига в интервале температур 150... 970 °С составила ~20 % и привела к образованию трещин, распространяющихся в объеме композита. Внутри этих трещин небольшая часть (1-2 %) TiO_2 образовала более крупные кристаллы рутила (рисунок 4.41 а). По данным сканирующей электронной микроскопии размер кристаллов анатаза составляет 5...15 нм. Просвечивающая электронная микроскопия также показала наличие в матрице стеклоглерида кристаллов TiO_2 размером 5...15 нм при расстояниях между частицами ~3...10 нм (рисунок 4.41 б).



а)

б)

Рисунок 4.41 – Морфология материала с наночастицами анатаза в матрице стеклоглерида по данным электронной микроскопии:

- а) на СЭМ-изображениях видны частицы анатаза размером от 5 до 15 нм;
- б) на ПЭМ-изображениях видно, что в композите наночастицы TiO_2 размером от 5 до 15 нм находятся на расстояниях 3...10 нм

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей на дифрактометре Rigaku Ultima IV подтвердило присутствие кристаллов TiO_2 , средний размер которых 7,7 нм (рисунок 4.42). Рентгенофазовый анализ, выполненный с помощью того же прибора, приводит к среднему размеру кристаллов анатаза 5,9 нм (рисунок 4.43), а массовое соотношение количеств анатаза и рутила соответствует 98:2.

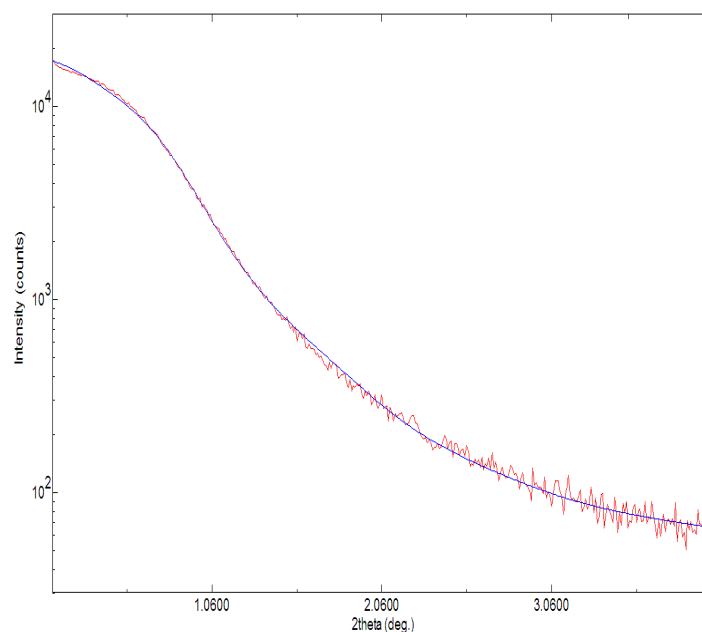


Рисунок 4.42 – Малоугловое рентгеновское рассеяние на наночастицах анатаза в стеклоглеродной матрице: красная линия – эксперимент, синяя – расчет

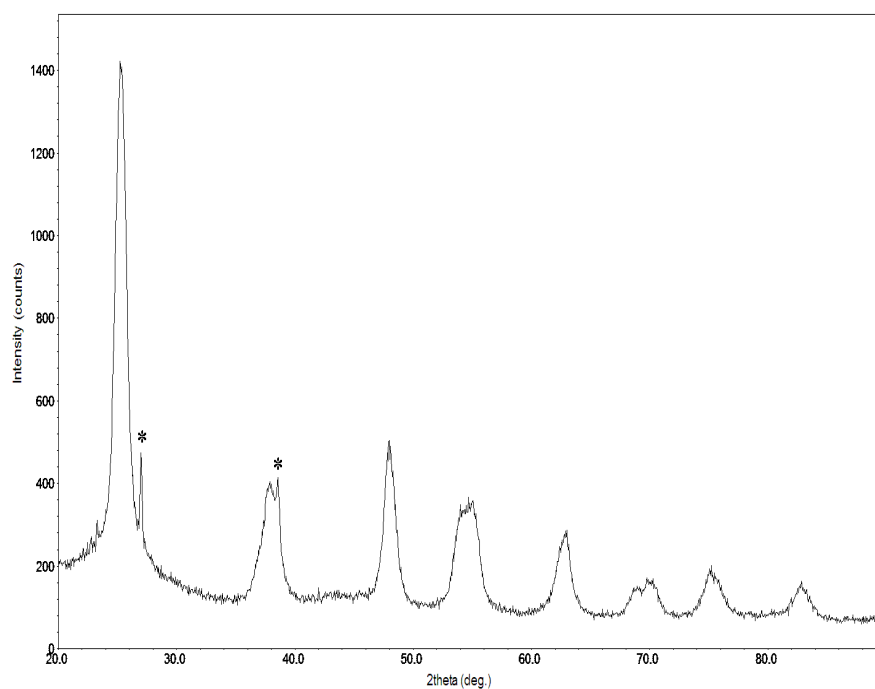


Рисунок 4.43 – Рентгенограмма композита TiO_2 /стеклоглерод от наночастиц анатаза в стеклоглеродной матрице; звездочкой отмечены пики рутила

Рентгенофлуоресцентный анализ композита показал наличие углерода, кислорода и титана, при этом содержание TiO_2 в нанокompозите составило ~50 % масс. Это значение согласуется с данными измерения потери массы ком-

позита в ходе термического анализа (TG-DSC): в результате сгорания углерода при нагревании на воздухе в интервале температур 550...700 °С потеря массы композита равна 49 % масс.

В процессе термического анализа реализовалось также полное превращение наночастиц анатаза в крупнокристаллическую фазу рутила, что подтвердил рентгенофазовый анализ. Это превращение метастабильного анатаза в термодинамически стабильный рутил произошло в течение сравнительно малого времени – около 20 мин. в интервале температур 900...1000 °С. С другой стороны, во время синтеза композита TiO_2 /стеклоуглерод в течение часа без доступа воздуха при 970 °С в рутил перекристаллизовалось весьма малое количество – только 2 % масс. анатаза; причем, это были наночастицы TiO_2 , которые выросли до кристаллов в трещинах. Таким образом, углеродная матрица композита существенно стабилизирует наночастицы анатаза. Этот экспериментальный факт показывает перспективность использования полученного стеклоуглеродного композита с наночастицами анатаза в процессах катализа и фотокатализа, в том числе, при достаточно высоких температурах.

4.4.2. Основные результаты исследования композита TiO_2 /стеклоуглерод

1. Исследованы композитные материалы на основе стеклоуглерода, наполненные в объёме равномерно распределенными наночастицами диоксида титана в фазе анатаза, полученные по оригинальной методике в системе «ТБТ – ФС – ИДЭГ», основанной на введении титана в исходный раствор в виде органического соединения. Метод сравнительно прост в реализации, осуществлён с использованием доступных реагентов и позволяет получать нанокompозиты в широком интервале концентраций TiO_2 : от 1 до 50 масс. %.

2. Получен композитный материал TiO_2 /стеклоуглерод, который сочетает малый размер частиц TiO_2 (5...15 нм), сохраняющегося в форме анатаза при прокаливании композита до 700 °С, с прочной механической и гальванической связью между наночастицами TiO_2 и матрицей стеклоуглерода.

4.5. Исследование свойств стеклоуглеродных композитов с наночастицами металлов

Стеклоуглеродные материалы с распределенными в них наночастицами металлов перспективны как катализаторы химических реакций. Предложенной отличительной особенностью синтеза таких материалов является введение металлов в исходный раствор в виде органических или неорганических соединений.

4.5.1. Свойства композитов с наночастицами Ag и Au, полученных в системе «вода – ПВС – ПАВ»

Данная система, в которой поливиниловый спирт (ПВС) является основой для получения стеклоуглерода, представляет интерес для создания композитов с наночастицами металлов. При обжиге без доступа воздуха ПВС превращается в стеклоуглерод с выходом до 21 % углерода от массы ПВС [90, 200, 201]. То обстоятельство, что ПВС образует гомогенные растворы с водными растворами солей большинства металлов, позволяет использовать эти растворы для синтеза композитных наноматериалов.

4.5.1.1. Особенности синтеза мезопористых структур

В отличие от синтеза в растворах на основе ФС, где 1-ой стадией является получение полимера в реакции поликонденсации ФС, в случае использования ПВС необходимость в этой стадии отсутствует. Для получения из раствора твёрдых образцов стеклоуглерода достаточно удалить воду и провести термическую обработку – термолиз материала образца.

Температура начала термолиза ПВС с образованием стеклоуглерода и воды лежит в интервале 160...170 °С, наиболее интенсивно термолиз протекает в диапазоне 260...280 °С [201], а температура плавления ПВС ~220-240 °С [200-201]. Однако, эти температуры, согласно литературным данным, существенно зависят от молярной массы и числа ОН-групп в ПВС. В связи с этим необходимо детальное термическое исследование ПВС с целью уточнения температуры

его плавления ($T_{пл}$), чтобы в режиме термообработки материала выдержка при температуре $T \leq T_{пл}$ обеспечила сшивание цепей полимера в жёсткую пространственную сетку и тем самым предотвратила плавление ПВС и потерю пористости материала.

В связи с этим для чистого ПВС с молекулярной массой 100-150 а.е.м. предварительно провели термический анализ, результаты которого представлены на рисунках 4.44–4.46. Согласно данным термического анализа, можно отметить эндотермический пик DSC при 193 °С – перед началом окисления ПВС на воздухе (рисунок 4.44). Этот пик соответствует плавлению ПВС, поскольку наблюдается практически без потери массы.

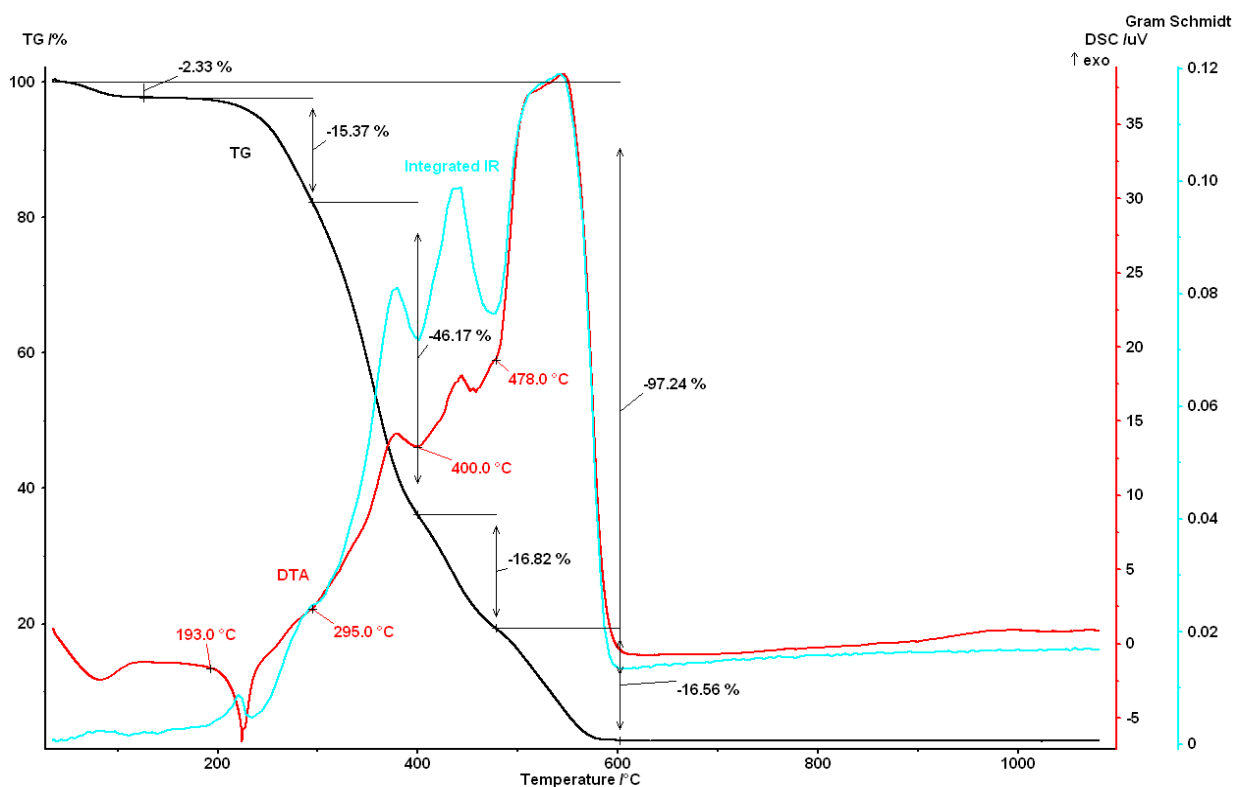


Рисунок 4.44 – Термические исследования чистого ПВС на воздухе и интегральная интенсивность ИК сигнала (Gram Schmidt)

В интервале температур 250...500 °С ПВС разлагается с образованием воды и горючих продуктов; на это указывает выделение тепла и уменьшение массы образца; причём результаты масс-спектрометрического анализа продуктов термоллиза ПВС (рисунок 4.45) показывают, что основные летучие компоненты:

вода и CO_2 выделяются синхронно. При дальнейшем повышении температуры происходит горение стеклоуглерода, которое завершается по достижении $600\text{ }^\circ\text{C}$.

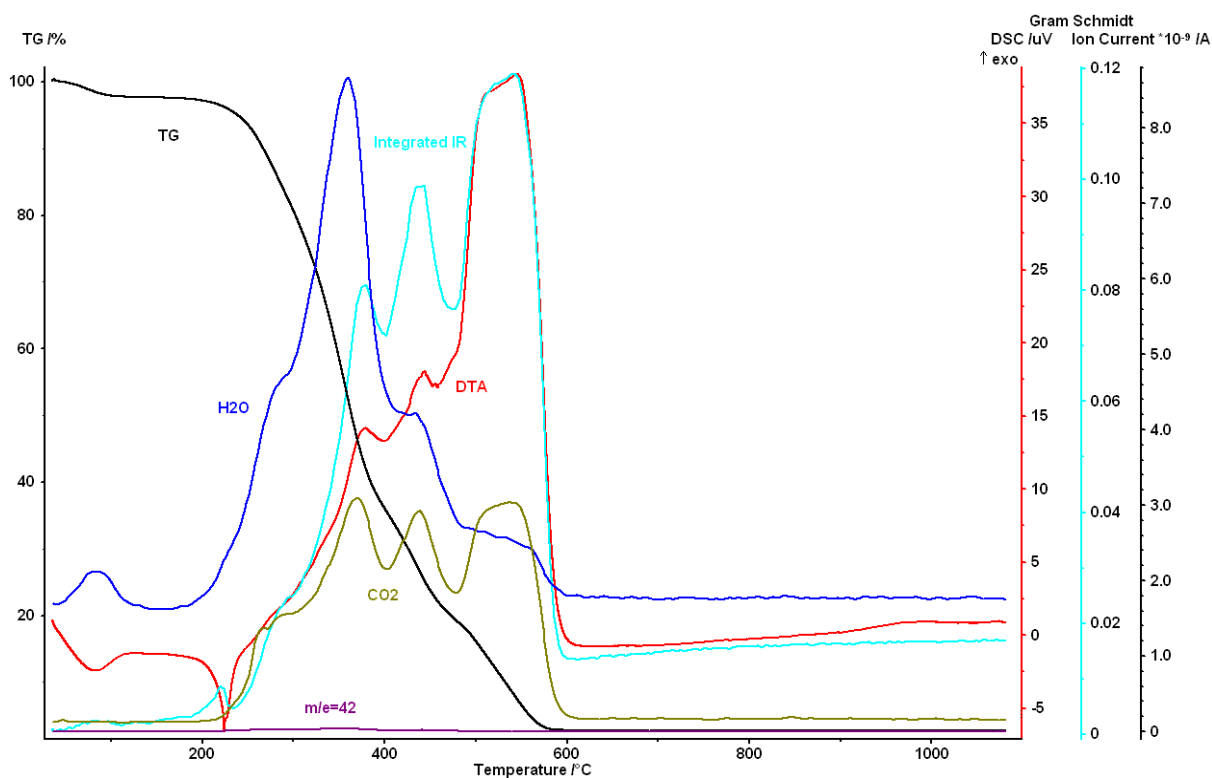


Рисунок 4.45 – Термограмма нагрева чистого ПВХ на воздухе, совмещенная с масс-спектрометрическими данными

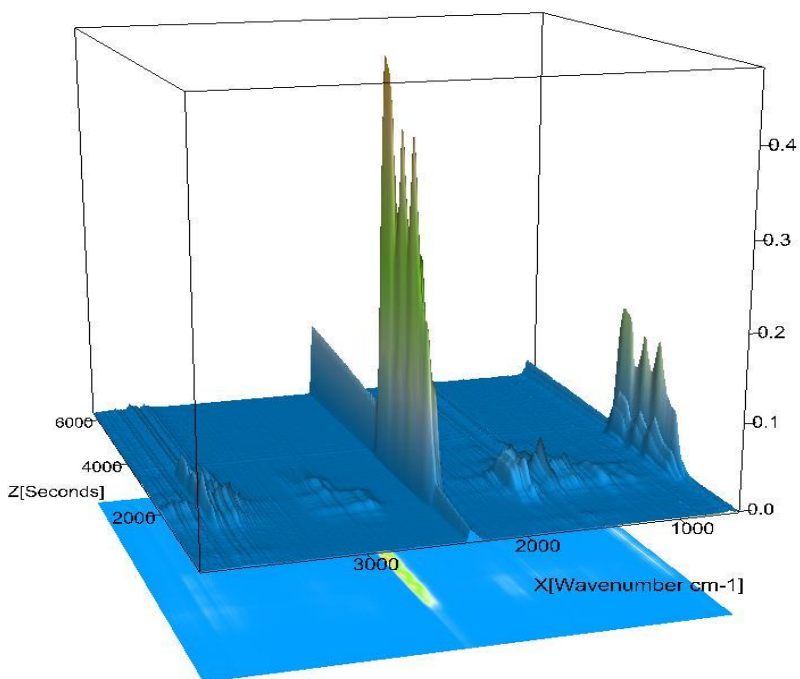


Рисунок 4.46 – ИК спектроскопические данные при нагреве ПВХ на воздухе

Таким образом, последовательность превращений ПВС в стеклоуглерод при нагреве начинается с плавления ПВС при ~ 190 °С и в основном заканчивается при температуре ~ 500 °С образованием стеклоуглерода. Интервал превращения полимера в стеклоуглерод для ПВС смещён в область более низких температур, по сравнению с фурановым полимером.

Результаты ИК спектроскопического исследования продуктов термолиза ПВС, в координатах «время – оптическая плотность – волновое число» (рисунок 4.46), также демонстрируют сложный состав органических продуктов разложения ПВС.

Методика синтеза. В водный раствор ПВС (7 масс. %) при температуре 45-50 °С добавляли одно из трёх ПАВ: ДПГ или ИДЭГ – в количестве от 0,1 до 20 % масс., или НПП (низкомолекулярный полипропиленоксид-полиэтиленоксид, ПЭО₁₃-б-ППО₃₀-б-ПЭО₁₃) – от 10 до 20 % масс. В раствор ПВС, содержащий ПАВ, добавляли растворы солей металлов HAuCl_4 или AgNO_3 . В реакции восстановления металлов Au и Ag из растворов использовали аскорбиновую кислоту.

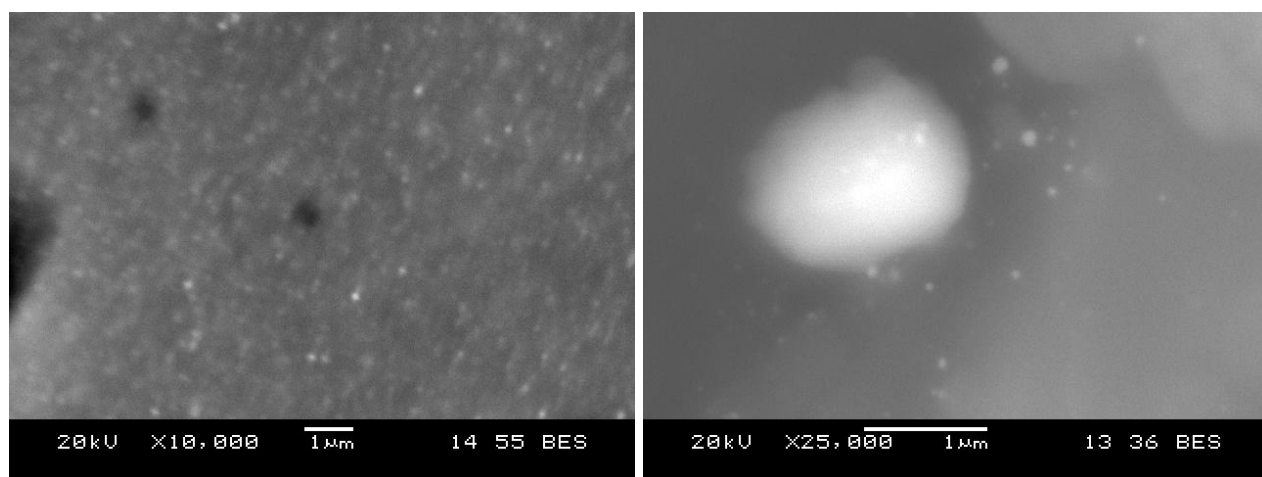
Отметим, что использование указанных выше ПАВ сопровождалось выделением их в отдельную фазу после испарения воды из раствора ПВС; в результате свойства стеклоуглеродных материалов не изменялись при введении ПАВ.

С целью получения твёрдых образцов стеклоуглерода воду из растворов удаляли испарением: сначала при комнатной температуре на воздухе в течение 7 суток, а затем – в сушильном шкафу при 150°С в течение 3-х суток. После этого образцы без доступа кислорода нагревали со скоростью 50 °С/ч до 970 °С и прокаливали при этой температуре в течение 1 ч. В результате такой термообработки получен композит стеклоуглерода с наночастицами металла. Количество металла в композитах, найденное по массам исходных компонентов, составило 1,7 % масс. Au и 4,6 % масс. Ag.

4.5.1.2. Морфология нанокомпозитов

Электронно-микроскопическое исследование стеклоуглеродного композита в отраженных электронах (рисунки 4.47 и 4.48) позволило оценить размер наночастиц металлов Au и Ag: он составляет 50-100 нм, а также наблюдать отдельные агломераты наночастиц, размер которых достигает 1,5 мкм (рисунок 4.47 б) [232, 233].

Порошковая рентгенограмма стеклоуглеродных образцов с наночастицами золота и серебра обнаруживает единственную кристаллическую фазу металла. Рентгенофазовый анализ позволил уточнить средний размер частиц: частицы золота – около 10 нм, частицы серебра – около ~23 нм.



а)

б)

Рисунок 4.47 – Морфология композита стеклоуглерод/Au

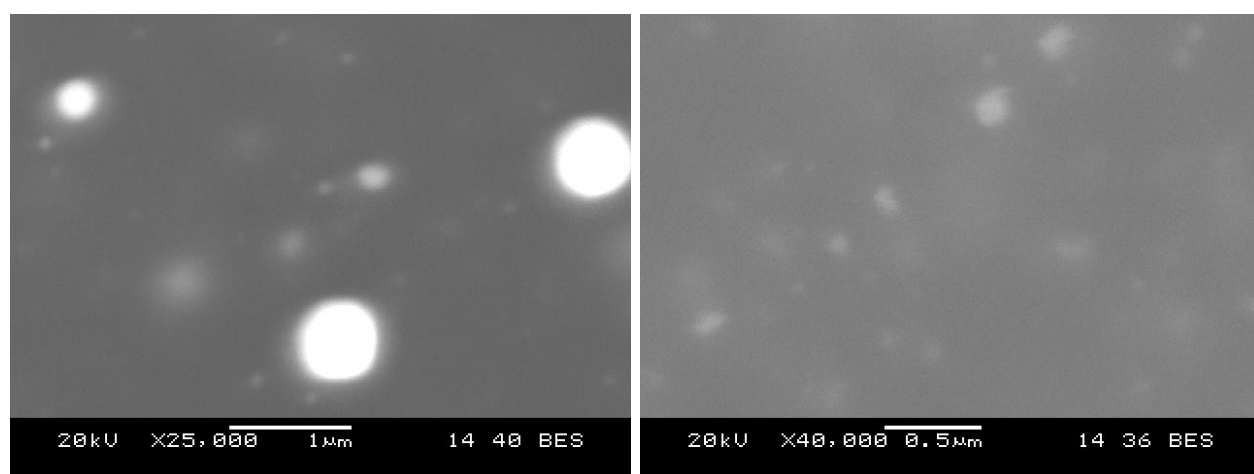


Рисунок 4.48 – Морфология композита стеклоуглерод/Ag

Размеры и форму наночастиц золота исследовали также с помощью атомно-силового микроскопа. Для этого наночастицы металла были выделены из полимерной матрицы при её частичном растворении и помещены на пластинку монокристалла кремния. Рельеф частиц золота на поверхности кремниевой подложки показан на рисунке 4.49; сканирование позволило определить размеры отдельных наночастиц, равные ~10 нм, а также наблюдать агломераты наночастиц, имеющие размер от 0,2 до 2...4 мкм.

По адсорбции бензола композитом оценили удельную поверхность. Она варьируется от 25 до 250 м²/г. Образец с наибольшей удельной поверхностью получен в растворе с максимальным содержанием ПАВ (ДПГ). Контрольный образец, не содержащий ПАВ, имеет в 4 раза меньшую удельную поверхность.

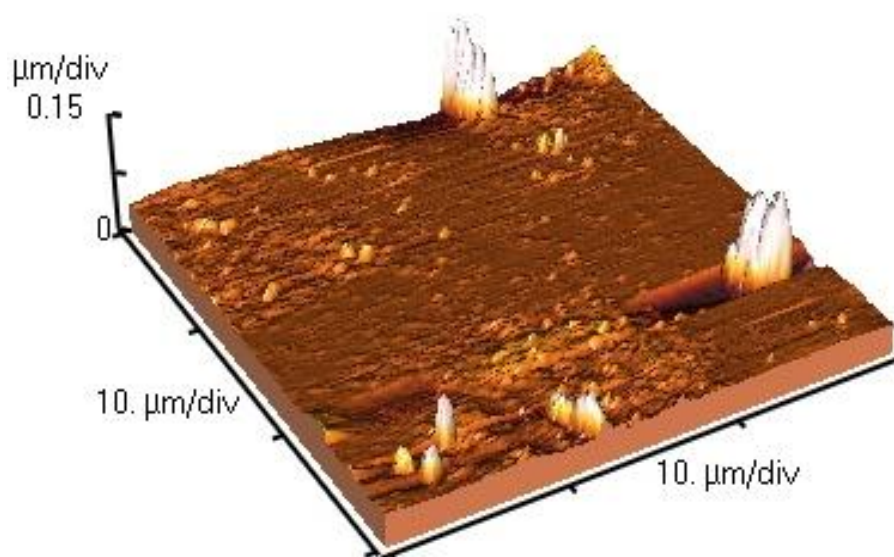


Рисунок 4.49 – Наночастицы золота, извлечённые из полимерного композита, на поверхности кремниевой подложки в атомно-силовом микроскопе

4.5.1.3. Исследование свойств стеклоуглеродных нанокompозитов методами термического анализа

С целью определения устойчивости к окислению полученных композитных материалов с наночастицами металлов провели исследование процессов, протекающих при их окислении по мере нагрева композита на воздухе. Данные тер-

мического анализа (TG-DSC) и анализа состава выделяющихся газов методами масс-спектрометрии и ИК спектроскопии приведены на рисунке 4.50.

Согласно данным TG-DSC, потеря массы образца происходит в две основных стадии. Первая стадия протекает в интервале температур 30...500 °С с потерей 1,7 % масс. воды и сопровождается поглощением тепла. Она может быть отнесена к десорбции воды из образца. Вторая стадия протекает в температурном интервале 500...850 °С, и характеризуется значительным тепловыделением, вследствие протекания реакций горения стеклогуглеродной матрицы. В соответствии с результатами термического анализа, представленными на рисунке 4.50, физико-химические процессы при горении стеклогуглерода, полученного в системе «вода – ПВС – ПАВ», аналогичны описанным выше для стеклогуглеродных материалов, полученных на основе ФС (рисунки 4.13-4.14, С. 122).

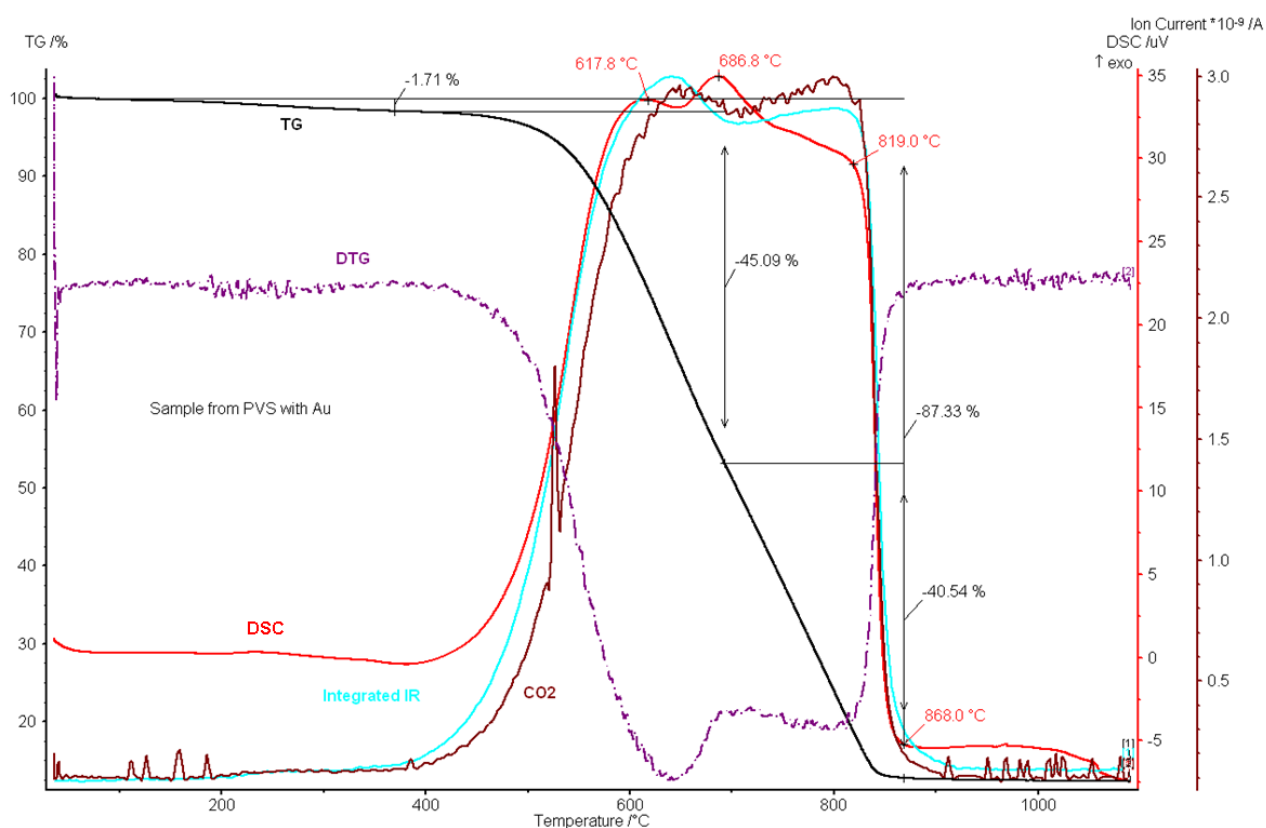


Рисунок 4.50 – Результаты термического анализа, масс-спектрометрии и интегральной ИК спектроскопии (Infrared IR) газообразных продуктов термолитизации композита стеклогуглерода/наночастицы золота

Таким образом, впервые разработана методика, осуществлен синтез и исследованы стеклоглеродные композиты, с наночастицами серебра и золота в системе «вода – ПВС – ПАВ». Средний размер частиц металлов составляет 10-20 нм. Сканирование рельефа частиц Au с помощью атомного силового микроскопа выявляет, наряду с наночастицами ~10 нм, агломераты частиц размером от 0,2 до 2...4 мкм.

4.5.2. Исследование свойств стеклоглеродных материалов с наночастицами Fe, Co и Au, полученными в системе «ДБФ – ФС – ИДЭГ»

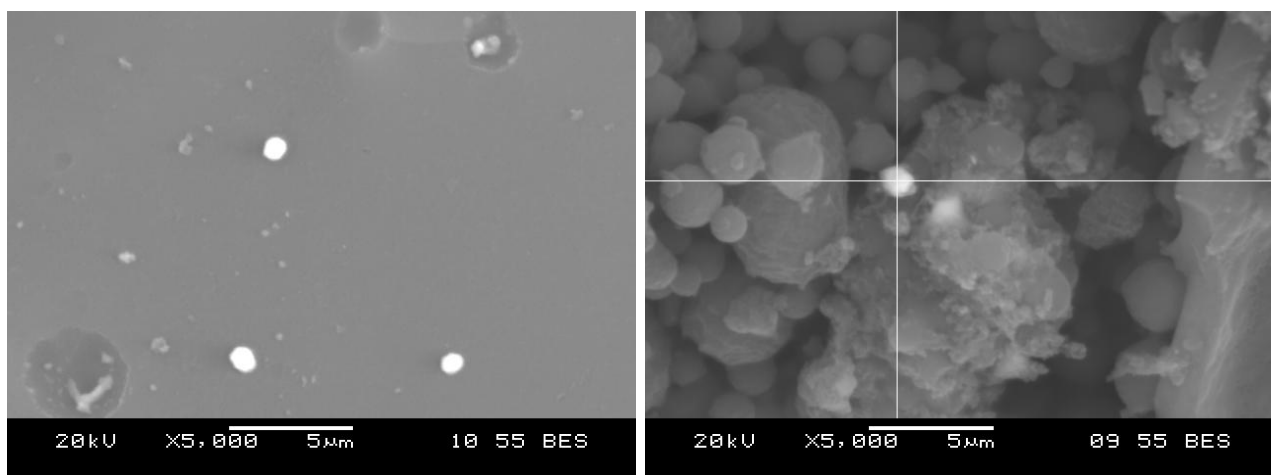
Для синтеза композита с наночастицами металлов Fe, Co и Au в исходный раствор «ДБФ – ФС – ИДЭГ» вводили растворимые в воде соединения этих металлов: органические или неорганические [189].

Содержание компонентов в исходных растворах для синтеза композитов варьировалось в следующих интервалах, масс. %: 0...20 – ДБФ, 80 – ФС и 0...20 – ИДЭГ. Соли металлов $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, HAuCl_4 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ добавляли в виде водного раствора. С целью катализа реакции поликонденсации ФС использовали соляную кислоту. Количество металла в композитах (по массам исходных компонентов) составляло 1 масс. % Au и 5 масс. % Fe или Co.

Стадии синтеза и его физико-химические особенности в растворах данной системы рассмотрены выше в п. 4.2 (С. 109). Образование металлических частиц происходит *в процессе термообработки полимера* путём последовательных стадий разложения соли металла, его оксигидроксида и дальнейшего восстановления оксида до металла углеродом матрицы. Механизм и температурные интервалы этих стадий рассмотрены далее в п. 4.5.3 (С. 165).

Морфология полученных стеклоглеродных композитов с частицами металлов, по данным исследования на сканирующем электронном микроскопе, представлена на рисунках 4.51 и 4.52. Размер частиц металлов Fe и Co составляет 1...2 мкм, тогда как для золота – 100...200 нм. Сравнивая эти результаты с приведенными выше (п. 4.5.1, С. 157) для золотосодержащих композитов, полученных в системе «вода – ПВС – ПАВ», отметим, что в системе «ДБФ – ФС –

ИДЭГ» наблюдаемые на рисунке 4.52 частицы, по-видимому, являются агломератами. Возможно, что и в данной системе композит содержит частицы золота в широком интервале размеров: от 10 до 200 нм..



а)

б)

Рисунок 4.51 – Морфология композитов стеклоглерида с частицами металлов:

а) с кобальтом, б) с железом; частицы металла – светлые точки



Рисунок 4.52 – Морфология композита стекло/стеклоглерод

4.5.3. Свойства композитов с наночастицами Fe и Co в стеклоглериде;

синтез в системе «ТЭГ – ФС – ИДЭГ»

Значительный интерес представляют материалы, содержащие наночастицы ферромагнетиков, поскольку магнитные свойства таких материалов существенно отличаются от свойств тех же материалов в массивном образце [203–205].

Стеклоуглеродные материалы с распределёнными в них наночастицами указанных металлов способны также служить катализаторами. Основой для синтеза таких материалов была выбрана описанная выше (п. 4.3, С. 126) трёхкомпонентная система «ТЭГ – ФС – ИДЭГ»; исследуемые составы показаны на рисунке 4.53.

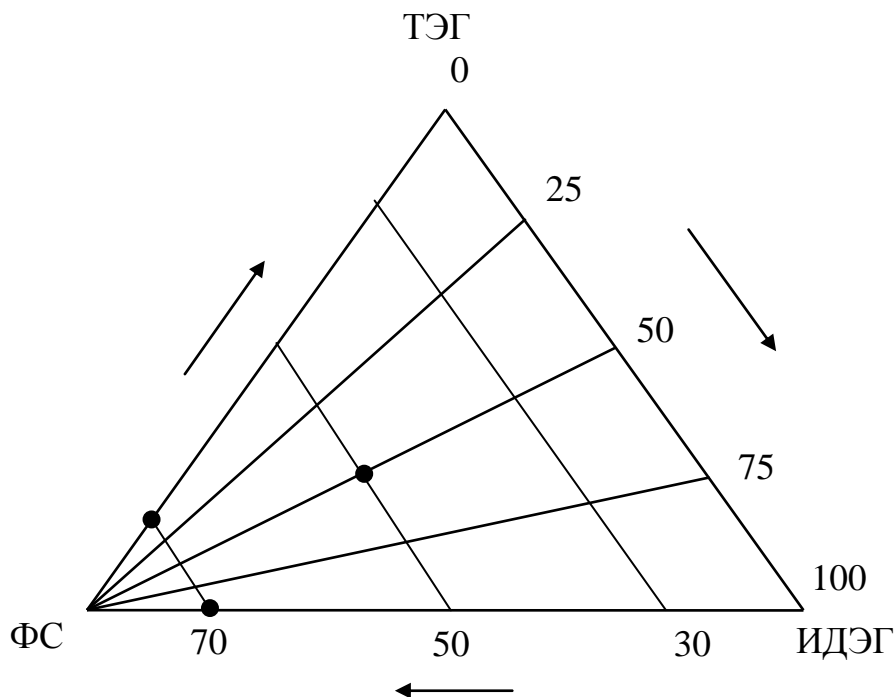


Рисунок 4.53 – Составы исходных растворов для синтеза композитов с наночастицами металлов в системе «ТЭГ – ФС – ИДЭГ»

При получении наночастиц железа и кобальта применяли соединения этих металлов, образующие раствор с компонентами системы. Соли металлов $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ добавляли в виде водного раствора. Количество металла в композитах (по массам исходных компонентов) в разных образцах варьировалось от 1 до 4 % масс. железа или кобальта. В качестве катализатора реакции поликонденсации ФС использовали соляную кислоту.

4.5.3.1. Физико-химические особенности синтеза композита металл/стеклоуглерод

С целью выяснения влияния солей металлов на скорость реакции поликонденсации ФС исследовали светопропускание и электропроводность растворов реагентов (% масс.: 25 – ТЭГ, 50 – ФС, 25 – ИДЭГ) в процессе синтеза при температуре 22 °С (рисунок 4.54). Состав раствора и количество кислоты-катализатора в нём одинаково в трёх растворах; они отличаются только видом введенной соли металла.

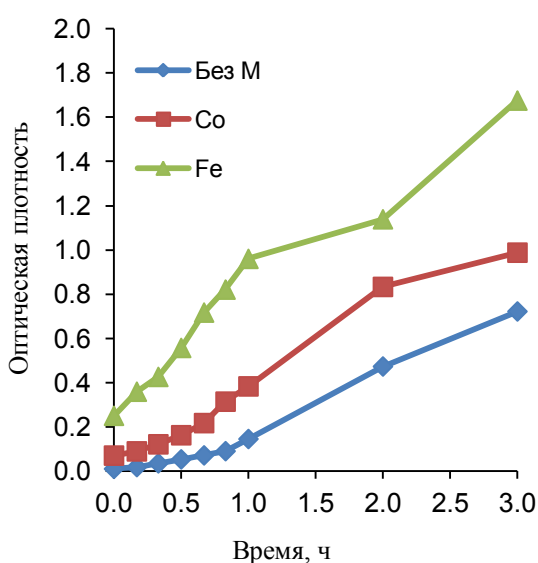


Рисунок 4.54 – Изменение оптической плотности растворов в начальный период реакции поликонденсации ФС

Так как продукты реакции поликонденсации – олигомеры ФС, окрашены, то увеличение их концентрации приводит к росту оптической плотности раствора. Наряду с этим, введение окрашенных растворов соли металла в раствор увеличивает его начальную оптическую плотность: нитрат железа(III) – в 25 раз, ацетат кобальта(II) – в 7 раз. По мере протекания реакции растет оптическая плотность растворов (рисунок 4.54), причём, наиболее сильно для раствора, содержащего нитрат железа. Данное увеличение скорости реакции поликонденсации ФС, наиболее вероятно, обусловлено катализом процесса ионами металла.

Электрическое сопротивление растворов (рисунок 4.55) уменьшается при введении соли металла (в 2 раза – для ацетата кобальта(II) и в 6 раз – для нитрата железа(III)), вследствие диссоциации солей. Степень диссоциации нитрата железа выше, причём, ионы NO_3^- существенно увеличивают электропроводность, тогда как ацетат-ион в кислой среде образует слабо диссоциирующую уксусную кислоту. Так как продукты реакции поликонденсации – олигомеры ФС, значительно увеличивают вязкость раствора, то с ростом их концентрации увеличивается вязкость раствора и его электрическое сопротивление (рисунок 4.55).

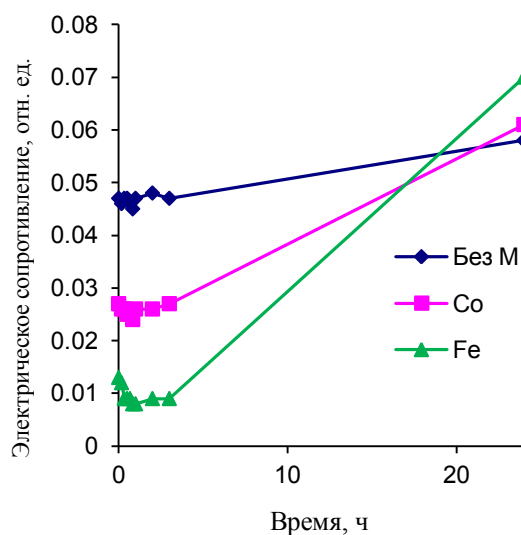


Рисунок 4.55 – Изменение электрического сопротивления растворов по мере протекания реакции поликонденсации ФС

Заметим, что обнаруженная выше корреляция величин концентрации олигомеров ФС и электрического сопротивления раствора наблюдается при концентрации ФС более 40 % масс., а при меньших концентрациях ФС электрическое сопротивление растворов практически не изменяется в ходе синтеза [172]. Это объясняется тем, что при высокой концентрации ФС образуется эмульсия типа «вода в масле», в которой дисперсионной средой (маслом) является фаза на основе олигомеров ФС; а в области малых концентраций ФС реализуется эмульсия типа «масло в воде».

Сравнивая полученные данные об изменении свойств раствора в процессе синтеза, отметим, что на начальном этапе поликонденсации ФС – от 0 до 5 ч – измерение оптической плотности более информативно, так как в дальнейшем раствор олигомеров становится практически непрозрачным. В то же время электропроводность раствора проявляет корреляцию со степенью превращения ФС в олигомеры в широком интервале времени синтеза – от 5 до 100 ч и более.

Рассмотрим физико-химические основы процессов и механизм образования металлических частиц в методе получения композита металл/стеклоуглерод, на примере введения соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в исходный раствор системы «растворитель – ФС – ПАВ».

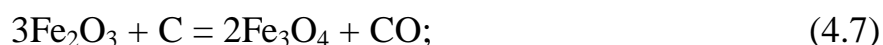
При термообработке полимера, описанной в п. 4.2, С. 109, одновременно с превращением органических соединений, в растворе происходят процессы разложения соли металла путём трёх последовательных стадий:

1) Термолиз соли металла с образованием в растворе оксигидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ протекает в интервале температур 100...200 °С и сопровождается испарением летучих кислот HCl и HNO_3 .

2) Разложение оксигидроксида происходит при нагреве образца в интервале температур 200...500 °С:



3) Восстановление оксида Fe_2O_3 углеродом матрицы протекает при дальнейшем нагреве в области температур 400...970 °С:



Выдержка стеклоуглеродного композита при температуре 970 °С в течение одного часа, по-видимому, не позволяет восстановить весь оксид до металла, в связи с невысокой скоростью процессов взаимной диффузии реагентов в твёрдой фазе.

4.5.3.2. Морфология композита и структура наночастиц железа и кобальта

Морфологию стеклоглеродных композитов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа. На рисунках 4.56 и 4.57 можно наблюдать металлические частицы размером 0,1...10 мкм как на поверхности крупных пор, так и в монолитной части стеклоглерода. Сравнение изображений композитов ряда образцов показало, что введение солей металлов в раствор не приводит к заметному изменению морфологии стеклоглеродной матрицы. Отличается морфология композитов только размером и размещением частиц металла.

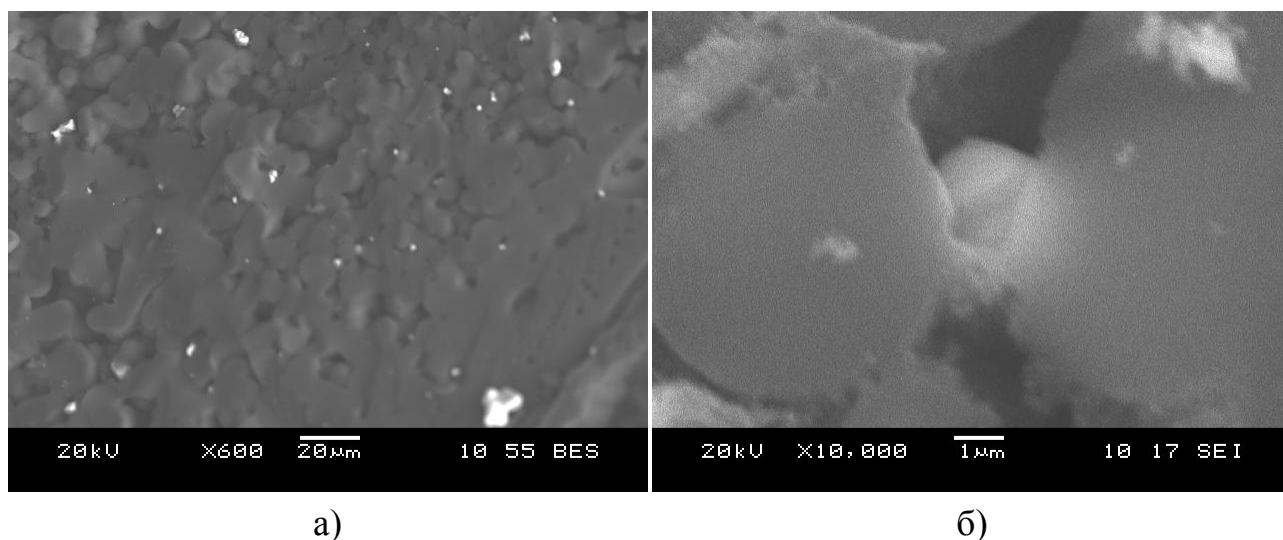
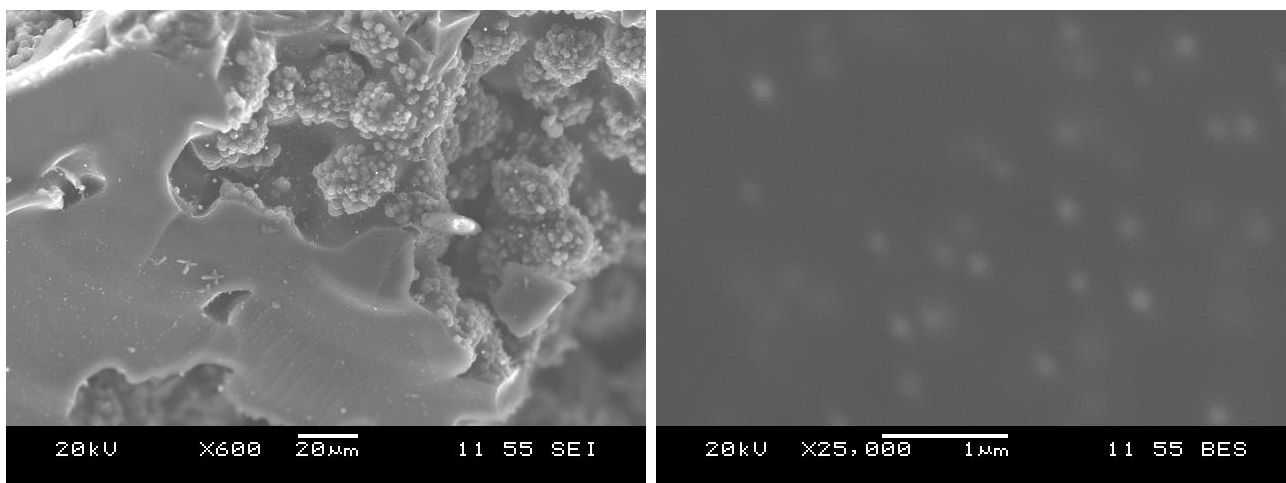


Рисунок 4.56 – Морфология композита железо/стеклоглерод:

а) на сколе материала, в полостях видны частицы оксида железа размером 1...10 мкм; б) частицы железа (~1 мкм) в стеклоглероде

Размер, количество и расположение частиц металла в стеклоглероде, выявленное по результатам электронной микроскопии композита, позволяет предположить два механизма образования этих частиц.

1) Крупные частицы (1...10 мкм) расположены на поверхностях, которые соответствуют разделу между низкомолекулярной фазой, не содержащей ФС, и полимерной фазой. Эти фазы существовали на завершающем этапе поликонденсации ФС. Значительный размер частиц и их локализация в полостях, ранее занятых водосодержащей фазой, естественным образом объясняется образованием частиц оксигидроксидов металлов при нагреве и гидролизе раствора соли в интервале температур 100...200 °С.



а)

б)

Рисунок 4.57 – Морфология нанокompозита кобальт/стеклоуглерод:

а) рядом со сколом стеклоуглерода в полости видны зёрна стеклоуглерода, поверхность которых покрыта частицами оксида кобальта размером 1...4 мкм; б) наночастицы кобальта (~100 нм) в монолитной части стеклоуглерода

2) Более равномерное распределение малых частиц металла (~ 100 нм) в монолитной части стеклоуглерода позволяет предположить заметную растворимость соединений металлов в органической фазе на основе полимера, что приводит при прокаливании образца к восстановлению их до металла в нанодисперсном состоянии. Следует отметить, что разрешение микроскопа не позволяет различить частицы менее 50 нм, поэтому в монолитной части образцов возможно присутствие и наночастиц, не различимых с помощью данного микроскопа; их наличие подтверждается микрорентгеноспектральным анализом.

С целью определения фазового состава наночастиц металлов Fe и Co порошок полученных нанокompозитов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра (рисунки 4.58 и 4.59). На рентгенограмме образца, содержащего 4 % масс. железа, можно выделить пики, относящиеся к трём кристаллическим фазам: металлическое железо и оксиды Fe_3O_4 и Fe_2O_3 (рисунок 4.58). По площади пиков оценили количественное соотношение этих фаз в композите: $Fe:Fe_3O_4:Fe_2O_3$ приблизительно как 5:5:1. Соответственно массовая доля железа в металлическом состоянии в составе композита оказалась равной 2 % масс.

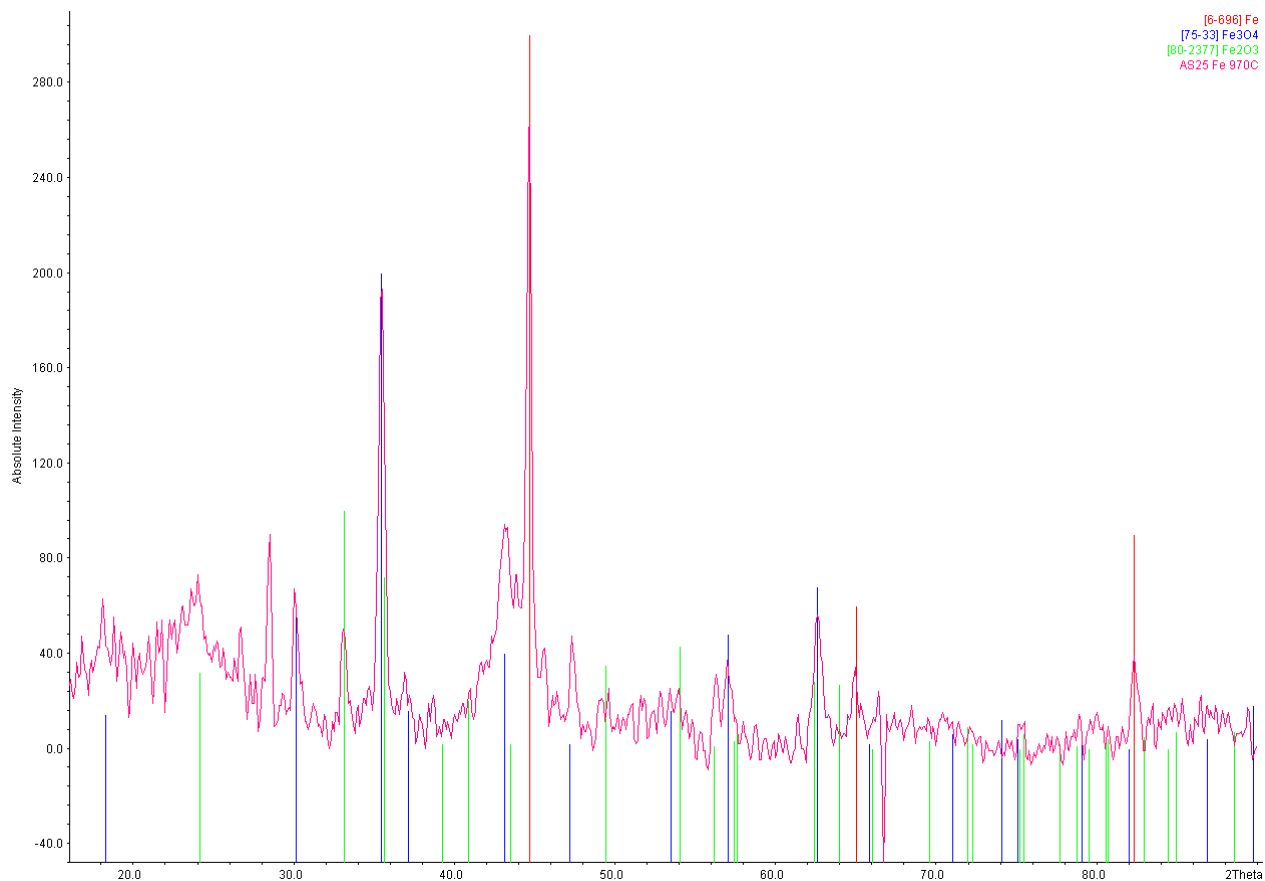


Рисунок 4.58 – Рентгенограмма композита железо/стеклоуглерод



Рисунок 4.59 – Рентгенограмма композита кобальт/стеклоуглерод

Для композита кобальт/стеклоуглерод, содержащего 4 % масс. кобальта, выявлено, что кобальт также находится в трёх фазах: Co, CoO и Co₃O₄ и соотношение этих фаз Co:CoO:Co₃O₄, по результатам рентгенофазового анализа (рисунок 4.59), равно 2:1:1. Соответствующая этим данным массовая доля кобальта в металлическом состоянии в составе композита оказалась равной также 2 % масс.

Данные электронной микроскопии демонстрируют наличие мелких (~100 нм) и более крупных (~1...10 мкм) частиц. Естественно предположить, что более крупные частицы являются оксидными, так как для их восстановления необходимо большее время, в то время как нанодисперсные частицы, включённые в матрицу стеклоуглерода, быстрее восстанавливаются до металла на стадии 3 предложенного выше механизма процессов термолиза (п. 4.5.3.1, С. 167).

Таким образом, совокупность результатов электронно-микроскопического исследования морфологии и рентгенофазового анализа состава композитов металл/стеклоуглерод показывает, что в предложенном методе синтеза композит содержит как металлические, так и оксидные частицы. Причём соотношение массы металла и его оксида, усреднённое по всем частицам композита, равно 1:1.

4.5.3.3. Термические исследования стеклоуглеродных нанокомпозитов

С целью выявления влияния частиц металлов на устойчивость композита к окислению при нагревании на воздухе проведён термический анализ образцов с одновременным анализом выделяющихся газов. На рисунок 4.60 показаны термоаналитические кривые TG-DTG-DSC, кривые ионных токов для массовых чисел 18 (H₂O), 44 (CO₂) и 78 (C₆H₆), а также интегральная кривая ИК сигнала (Gram-Schmidt) композита кобальт/стеклоуглерод.

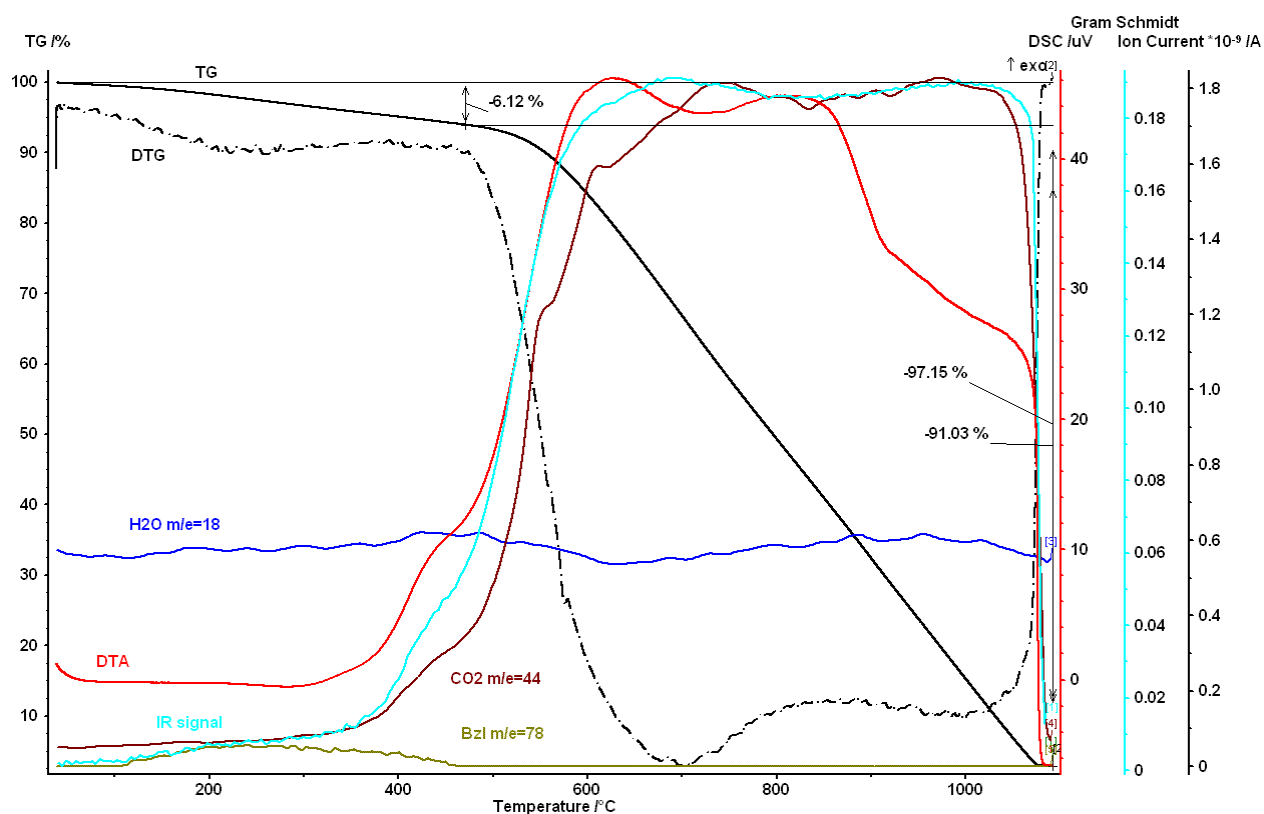


Рисунок 4.60 – Результаты TG-DTG-DSC анализа, совмещённого с ИК и масс-спектрометрией продуктов термоллиза композита кобальт/стеклоуглерод

Согласно данным TG-DSC анализа потеря массы образца, насыщенного парами бензола, происходит в две стадии:

I – незначительная потеря массы в интервале температур 20...500 °C сопровождается небольшим поглощением тепла и обусловлена десорбцией молекул бензола, что подтверждается ИК спектроскопическими и масс-спектропическими данными.

II – в области температур 500...1000 °C происходит горение стеклоуглерода. Пик тепловыделения при горении приходится на интервал 600...850 °C. Выделение теплоты, скорость уменьшения массы (DTG), количество CO₂ и интегральный ИК-сигнал изменяются синхронно в процессе окисления углерода (рисунок 4.60).

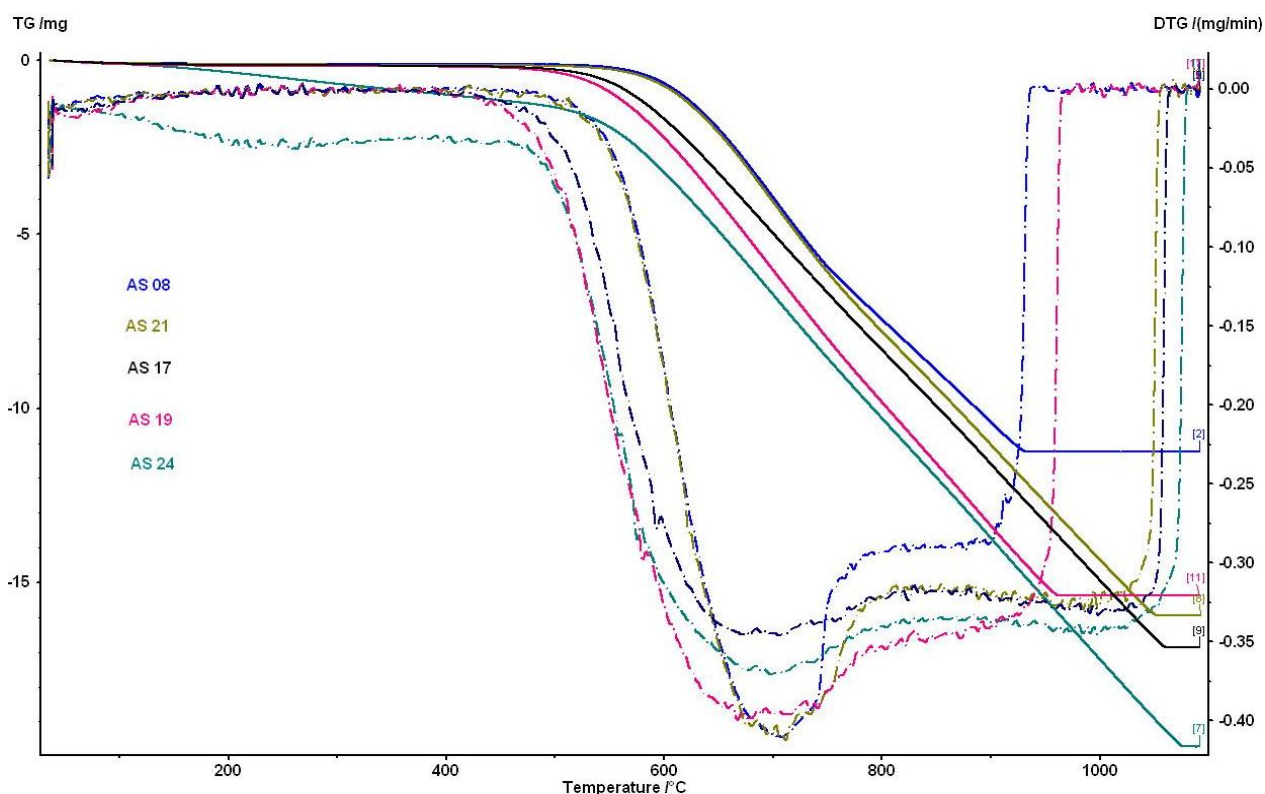


Рисунок 4.61 – Термоаналитические кривые TG–DTG для различных образцов металл/стеклоуглерод

Результаты термогравиметрии (TG-DTG) композитов, содержащих Fe и Co, приведены на рисунке 4.61. Сравнивая данные для образца без частиц металлов и композитов с различной концентрацией кобальта и железа, отметим, что даже малые количества металла (0,8...4 масс. %) ускоряют процесс окисления стеклоуглерода.

Так, в начале горения образцов (600...700 °С) скорость окисления образцов с частицами металла выше, чем без частиц; кроме того, скорость окисления композита возрастает по мере увеличения количества металла. Температура начала окисления стеклоуглерода, соответственно, ниже для композита с большим содержанием металла. Отметим, что частицы Fe намного крупнее, чем Co, что отражается в их меньшей каталитической активности. Несгораемый остаток после окисления образца композита представляет собой рыхлый порошок оксидов Fe и Co, не подвергшийся спеканию.

4.5.4. Основные результаты исследования композитов металл/стеклоуглерод

Таким образом, исследования образцов композитов металл/стеклоуглерод, синтезированных в растворах, содержащих ПАВ, позволяют сделать следующие выводы:

1. Показано каталитическое действие солей металлов (Fe, Co) на реакцию поликонденсации ФС в растворе.

2. Впервые исследованы физико-химические свойства образцов стеклоуглеродных композитов с нано- и микрочастицами металлов (Fe, Co, Ag и Au), синтезированных по оригинальной методике в системах «вода – ПВС – ПАВ», «ДБФ – ФС – ИДЭГ» и «ТЭГ – ФС – ИДЭГ».

3. В композитах металл/стеклоуглерод наночастицы металлов Ag и Au имеют средний размер 10...20 нм; выявлены и агломераты частиц золота размером от 0,2 до 2...4 мкм. Частицы Fe и Co размером 0,1...10 мкм располагаются как на поверхности крупных пор, так и в монолитной части стеклоуглерода. Рентгенофазовый анализ показывает, что композит содержит частицы металлов Fe и Co, а также частицы их оксидов; соотношение массы металла и его оксида, среднее по всем частицам композита, равно 1:1.

4.6. Выводы по главе 4

1. В системе «вода – ФС – ИДЭГ» образуются ЖК фазы, но при малом содержании ФС, недостаточном для синтеза полимера. Органические растворители ФС – алифатические соединения и полярные растворители – дают непористый стеклоуглерод. ДБФ перспективен для создания стеклоуглерода с высокой удельной поверхностью. ТЭГ позволяет получать морфологию в виде углеродных микросфер. ИДЭГ является как растворителем полимера, так и играет роль ПАВ. На основании указанных экспериментальных данных для синтеза мезопористого стеклоуглерода выбраны две системы: «ДБФ – ФС – ИДЭГ» и «ТЭГ – ФС – ИДЭГ».

2. Впервые в растворах «ДБФ – ФС – ИДЭГ» синтезирован полимер, термообработкой которого получен стеклоуглеродный материал с развитой системой

микро- и мезопор (1...50 нм) и высокой удельной поверхностью. Исследованы физико-химические свойства впервые синтезированных в растворах «ТЭГ – ФС – ИДЭГ» пористых материалов с характерной морфологией в виде трёхмерной сетки зёрен стеклоглерода, соединённых мостиками. Определена область концентраций компонентов системы, позволяющая получить пористый материал с такой морфологией. Выявлена роль ПАВ (ИДЭГ) в формировании высокодисперсной морфологии – ПАВ снижает на порядок размер структурных элементов сетки зёрен.

3. Для стеклоглеродных материалов в системе «ТЭГ – ФС – ИДЭГ», по результатам электронно-микроскопического исследования морфологии и адсорбции азота, выявлены 3 вида пор: микропоры размером 1...2 нм, мезопоры (5...50 нм), и крупные макропоры (0,1...6) мкм. Установлено влияние состава раствора и концентрации ПАВ на размеры пор данных типов. Предложена модель пористости стеклоглеродного материала, содержащего 2 или 3 моды открытых пор. Выполнены оценки распределения суммарного объема пор по модам.

4. Исследованы физико-химические свойства нанокompозита анатаз/стеклоглерод, полученного по оригинальной методике синтеза в системе «ТБТ – ФС – ПАВ», основанной на введении титана в исходный раствор в виде органического соединения. Применённый оригинальный метод прост в реализации и позволяет получать нанокompозиты в широком интервале концентраций TiO_2 : от 1 до 50 % масс. Установлено, что композитный материал анатаз/стеклоглерод сочетает малый размер частиц – 5...15 нм – с прочной механической и гальванической связью между наночастицами TiO_2 и матрицей стеклоглерода.

5. Установлена роль ПАВ и солей металлов в процессе синтеза стеклоглеродных композитов с наночастицами металлов, основанном на введении солей металлов в исходный раствор, и осуществлен синтез композитов металл/стеклоглерод в системах «вода – ПВС – ПАВ», «ДБФ – ФС – ИДЭГ» и «ТЭГ – ФС – ИДЭГ». Предложен механизм физико-химических процессов об-

разования металлических частиц в процессе термообработки полимера при получении композита металл/стеклоуглерод: путем последовательных стадий разложения соли металла, его оксигидроксида и дальнейшего восстановления оксида до металла углеродом матрицы; оценены температурные интервалы этих стадий.

6. Определено, что в композитах металл/стеклоуглерод с частицами металлов Fe, Co, Ag и Au; средний размер наночастиц металлов Ag и Au составляет 10...20 нм. Частицы Fe и Co размером 0,1...10 мкм располагаются как на поверхности крупных пор, так и в монолитной части стеклоуглерода. По данным рентгено-фазового анализа, композит, наряду с частицами металлов Fe и Co, содержит частицы их оксидов; соотношение масс металла и оксида, среднее по всем частицам, равно 1:1.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИГИДРОКСИДОВ И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПАВ

Материалы с открытой пористостью и высокой удельной площадью на основе оксидов и оксигидроксидов ряда элементов, таких как Al, Si, Ti, Zr, Sn, W, синтезируют с использованием ПАВ, преимущественно, СТАВ и блоксополимеров. Неионогенные ПАВ – ИДЭГ, ДПГ и НПП – хорошо зарекомендовали себя при создании микро- и мезопористых стеклоуглеродных материалов и композитов (глава 4). В связи с этим представляет интерес исследование процессов, протекающих при синтезе с данными ПАВ оксидных и оксигидроксидных материалов. В 5-й главе охарактеризованы физико-химические свойства, определена роль ПАВ и возможности управления синтезом и свойствами нанодисперсных оксидов Zr, W и Ti (п. 5.1-5.3), оксигидроксидов Al, Cr и Fe (п. 5.4) и оксида SiO₂ (п. 5.5).

5.1. Исследование свойств нанодисперсного оксида циркония

Материалы на основе оксида циркония находят широкое применение как адсорбенты, а также как катализаторы в органическом синтезе, как в чистом виде, так и с наночастицами благородных металлов [3, 60].

В диссертации исследованы физико-химические свойства образцов, полученных при помощи оригинального метода синтеза, нанодисперсных оксидов циркония. Метод состоит из двух стадий: 1) синтез щелочным гидролизом оксигидроксида циркония из нитрата циркониила $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ с применением ПАВ; 2) термическое разложение оксигидроксида $ZrO_2 \cdot xH_2O$ с образованием кристаллического оксида циркония ZrO_2 . Методика эксперимента на стадии синтеза реализована в двух вариантах: а) смешением растворов нитрата циркониила и аммиака, содержащих ПАВ, (п. 5.1.1); б) диффузией аммиака из газовой фазы в раствор «нитрат циркониила – ПАВ»: градиентный синтез (п. 5.1.2).

5.1.1. Исследование свойств оксигидроксида Zr, полученного в системе «аммиак – нитрат цирконила – ПАВ»

Для получения геля оксигидроксида циркония использовали растворы неионогенных ПАВ – ИДЭГ или НПП, нитрат цирконила $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и водный раствор аммиака.

5.1.1.1. Физико-химические основы синтеза оксигидроксида циркония с применением ПАВ

Оксигидроксид циркония образуется в растворе в результате реакции щелочного гидролиза:



Реакция (5.1) протекает аналогично и в присутствии ПАВ, которое позволяет изменять морфологию геля.

Процесс получения оксигидроксида циркония по реакции (5.1) начинается с момента смешения растворов исходных компонентов системы – аммиака, нитрата цирконила и ПАВ. В раствор нитрата цирконила вводили ПАВ (от 2 до 50 % масс.), аналогично готовили раствор аммиака с такой же концентрацией ПАВ (ИДЭГ или НПП) затем равные объёмы этих растворов смешивали при температуре 22 °С для получения геля оксигидроксида циркония. Следующая стадия синтеза – очистка осадка оксигидроксида циркония промыванием его водой с целью удаления побочных продуктов реакции и ПАВ. Завершающий этап синтеза – удаление из геля остатков воды и ПАВ при его термообработке в атмосфере воздуха.

5.1.1.2. Термическое разложение оксигидроксида циркония до ZrO_2

С целью разработки необходимого режима термической обработки ксерогеля оксигидроксида циркония выполнили комплексное термическое исследование ксерогеля, полученного в растворе, не содержащем ПАВ. Для того, чтобы выяснить влияние нитрата аммония, который остаётся в образце после синтеза,

на процессы, протекающие в геле при его термообработке, часть образца исследовали сразу после синтеза без промывания геля, но после удаления воды испарением при температуре 50 °С (рисунок 5.1). Другая часть образца геля была исследована после очистки оксигидроксида циркония от нитрата аммония трехкратным промыванием его водой с последующей выдержкой при 50 °С (рисунок 5.2).

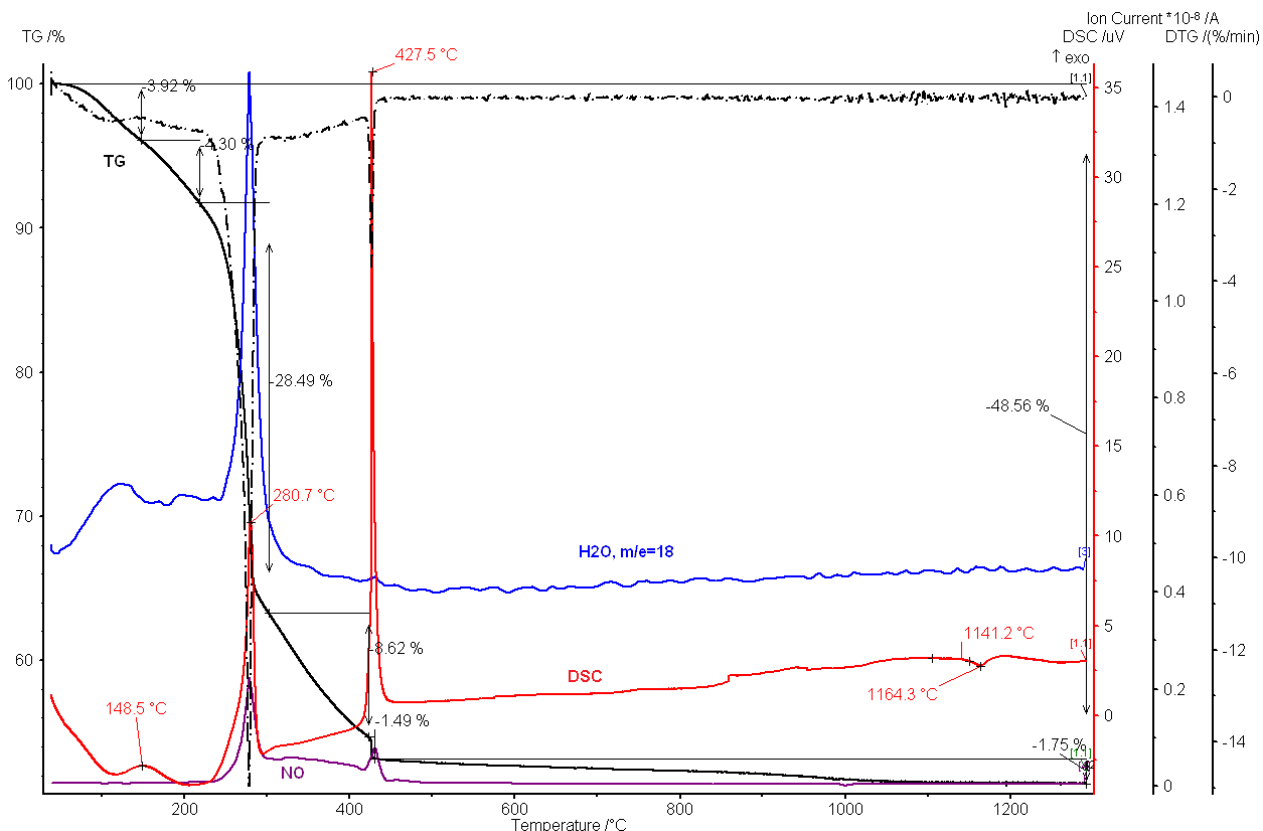
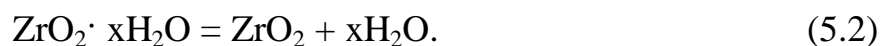


Рисунок 5.1 – Данные термического анализа (TG–DTG–DSC) и масс-спектрометрии для 18 (H₂O) и 30 (NO) м. ч.

Согласно данным TG-DSC анализа, термическое разложение образца протекает в несколько стадий. В интервале температур 30...150 °С происходит десорбция (испарение) воды с поверхности пор образца, которая сопровождается потерей массы образца и эндотермическим тепловым эффектом. В интервале температур 150...450 °С происходит разложение оксигидроксида циркония с образованием оксида циркония по реакции:



Одновременно с реакцией (5.2) в узком диапазоне температур 250...290 °С протекает экзотермическая реакция разложения нитрата аммония



которой соответствуют масс-спектрометрические пики молекул NO и воды. Возможно, что реакция протекает не только по уравнению (5.3), а с образованием N₂ и N₂O, но так как азот содержится в виде примеси в продувочном газе, а N₂O имеет то же массовое число, что и CO₂, зафиксировать МС-кривые для N₂ и N₂O не удалось, в отличие от МС-кривой NO (рис. 5.1).

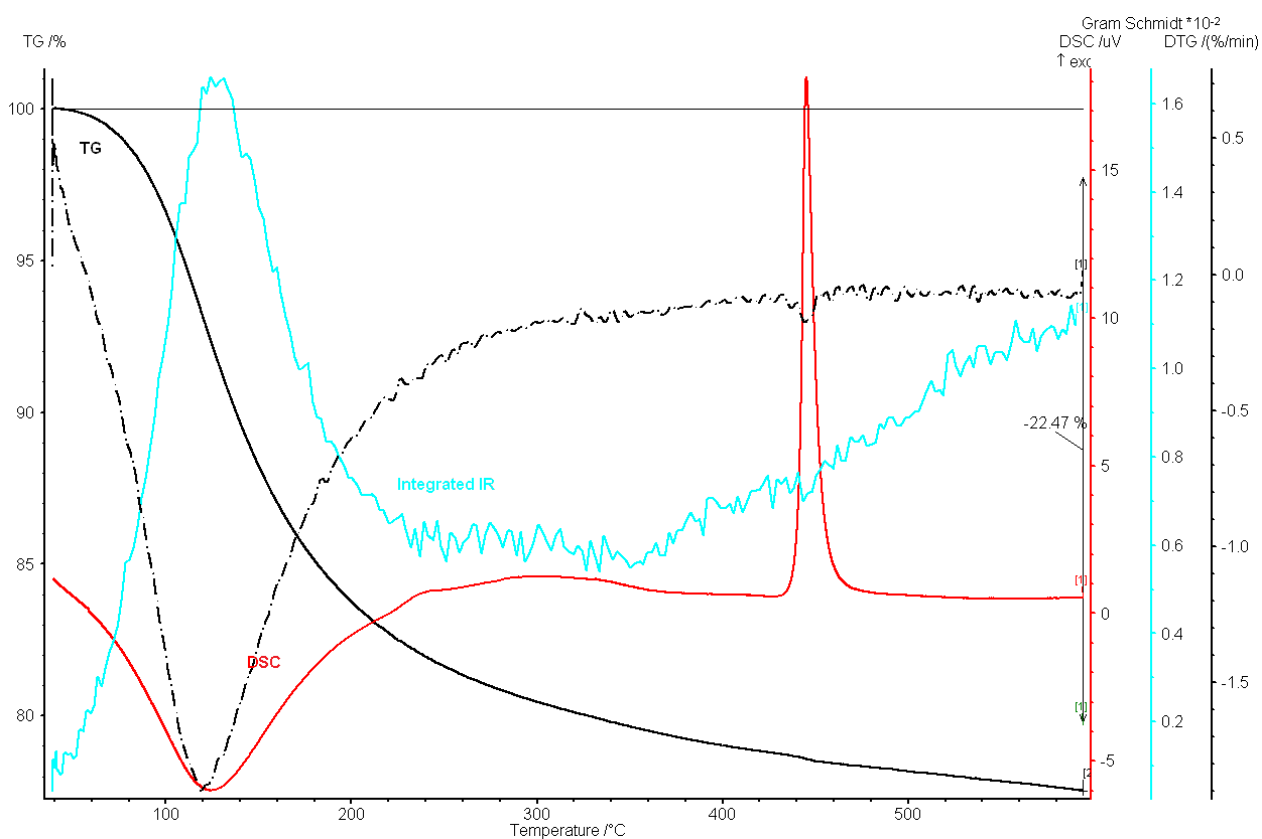


Рисунок 5.2 – Данные термического исследования (TG–DTG–DSC) и интегральной ИК спектроскопии (Gram Schmidt)

Экзотермический пик DSC при 427,5 °С соответствует превращению аморфного ZrO₂ в кристаллическую форму с выделением теплоты кристаллиза-

ции. Отметим, что для кристаллизации оксида циркония, полученного в растворе, содержащем ПАВ, максимум DSC приходится на 435 °С. Это означает, что ПАВ увеличивает устойчивость аморфного оксигидроксида циркония. При температуре 1141 °С происходит эндотермический фазовый переход моноклинной фазы ZrO_2 в тетрагональную.

Термограмма образца промытого геля оксигидроксида циркония (рисунок 5.2) не содержит эффектов, связанных с разложением NH_4NO_3 . Уменьшение массы образца после кристаллизации оксигидроксида циркония свидетельствует о постепенном удалении воды из кристаллов ZrO_2 , которые, согласно литературным данным, имеют сначала метастабильную тетрагональную форму именно благодаря стабилизации молекулами воды. Лишь в температурном интервале 500...1000 °С происходит превращение этих кристаллов в равновесную моноклинную модификацию [205].

По результатам термического анализа полученного оксигидроксида циркония для его термообработки выбран следующий режим [206, 229]: последовательный ступенчатый нагрев от 20 °С до температур 50, 100, 150 и 400 °С с выдержкой при каждой температуре в течение 24-х часов. Максимальную температуру заключительной изотермической выдержки, равную 400 °С, определили с учётом динамического режима термоанализа.

5.1.2. Градиентный синтез оксигидроксида циркония с ДПГ

Наряду с синтезом оксигидроксида циркония, проводимого гидролизом раствора нитрата цирконила водным раствором аммиака, исследовали градиентный синтез, заключающийся в диффузии аммиака из газовой фазы в раствор «нитрат цирконила – ДПГ». Известен аналогичный метод синтеза мезопористого сульфида кадмия в матрице гексагональной лиотропной ЖК фазы, содержащей ионы Cd^{2+} , которую помещали в атмосферу H_2S [207].

5.1.2.1. Физико-химические основы градиентного синтеза

По мере продвижения фронта реакции (5.1) (С. 181) от поверхности раствора в его объём, в процессе синтеза растёт толщина слоя геля оксигидроксида

циркония (рисунок 5.3). При этом уменьшается градиент концентрации аммиака и в результате снижается скорость его диффузии, а соответственно, и скорость реакции образования оксигидроксида циркония. В области фронта реакции, который продвигается со скоростью $\sim 0,5$ мм/ч (рисунок 5.3), образуется однородный мелкозернистый (~ 200 нм) гель. По достижении толщины слоя геля ~ 2 мм начинается процесс его синерезиса – происходит уплотнение геля. Синерезис геля сопровождается появлением в нём трещин, заполненных водой, не содержащей циркония. Часть воды остается в межзёрненном пространстве, а после термообработки геля вся жидкость удаляется из материала, образуя мезопоры или макротрещины.

Скорость продвижения фронта образования оксигидроксида циркония представлена на графике в координатах «толщина слоя оксигидроксида – время» (рисунок 5.3). Эта скорость была максимальной в растворе без ПАВ (кривая 1) и минимальной – в более вязком растворе с наибольшим содержанием ПАВ – 40 % масс. (кривая 6).

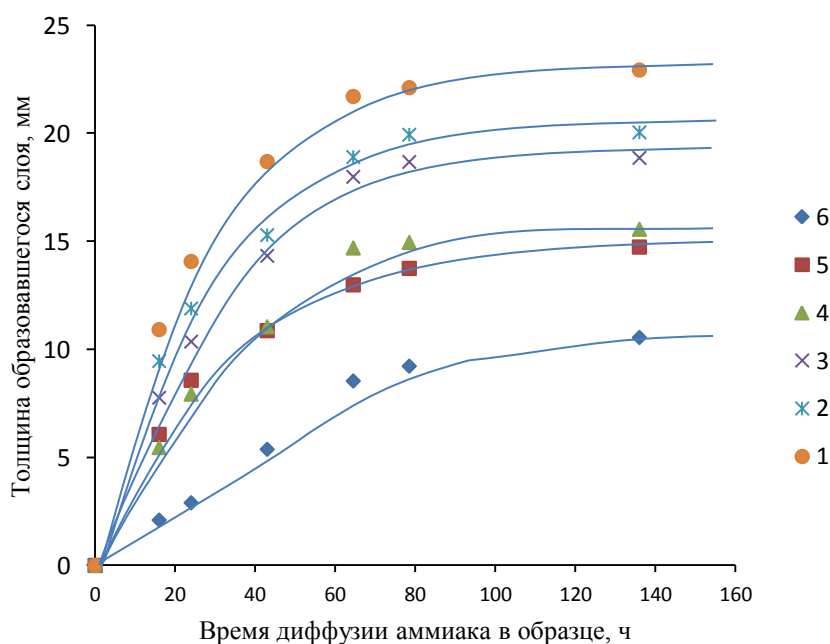


Рисунок 5.3 – Толщина слоя оксигидроксида циркония при диффузии аммиака в растворе, содержащем ДПГ (% масс.): 1 – 0, 2 – 3, 3 – 7, 4 – 13, 5 – 24, 6 – 40

Данные, представленные на рисунке 5.3, позволяют оценить скорость диффузии молекул аммиака в слое. Эта скорость уменьшается с ростом concentra-

ции ПАВ в растворе (рисунок 5.4), что обусловлено увеличением вязкости растворов и соответствующим снижением коэффициента диффузии аммиака.

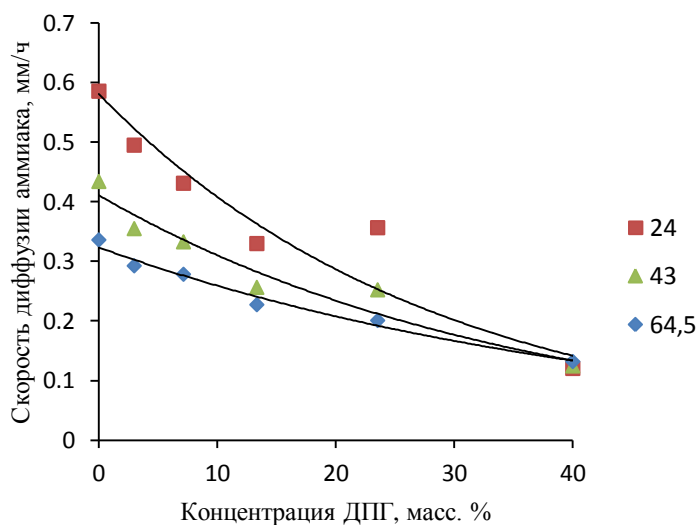


Рисунок 5.4 – Скорость диффузии аммиака в слое геля оксигидроксида циркония; цифра означает время, ч от начала диффузии

5.1.2.2. Термический анализ оксигидроксида циркония

Ксерогель оксигидроксида циркония, полученный в градиентном синтезе, подвергали термообработке на воздухе. С целью уточнения режима термической обработки выполнили комплексное термическое исследование ксерогеля, полученного путем диффузии аммиака в растворе, содержащем 24 % масс. ПАВ. Образец геля подвергли предварительной термообработке при температуре 250 °С для того, чтобы устранить влияние на результаты термического анализа нитрата аммония, который остается в образце после синтеза. Благодаря этому создается возможность исследовать процесс термоллиза ксерогеля оксигидроксида циркония, содержащего ПАВ – ДПГ.

Термическая обработка ксерогеля оксигидроксида циркония необходима для решения двух задач: первая – превращение оксигидроксида циркония в диоксид циркония, и вторая, не менее важная – удаление из материала других компонентов: воды, нитрата аммония и ДПГ. Процессы десорбции воды и разложение нитрата аммония по реакции (5.3) (С. 183) исследованы в п. 5.1.1.2 при

анализе образцов геля, не содержащих ПАВ. Результаты термического исследования ксерогеля, содержащего ПАВ (ДПГ), представлены на рисунке 5.5.

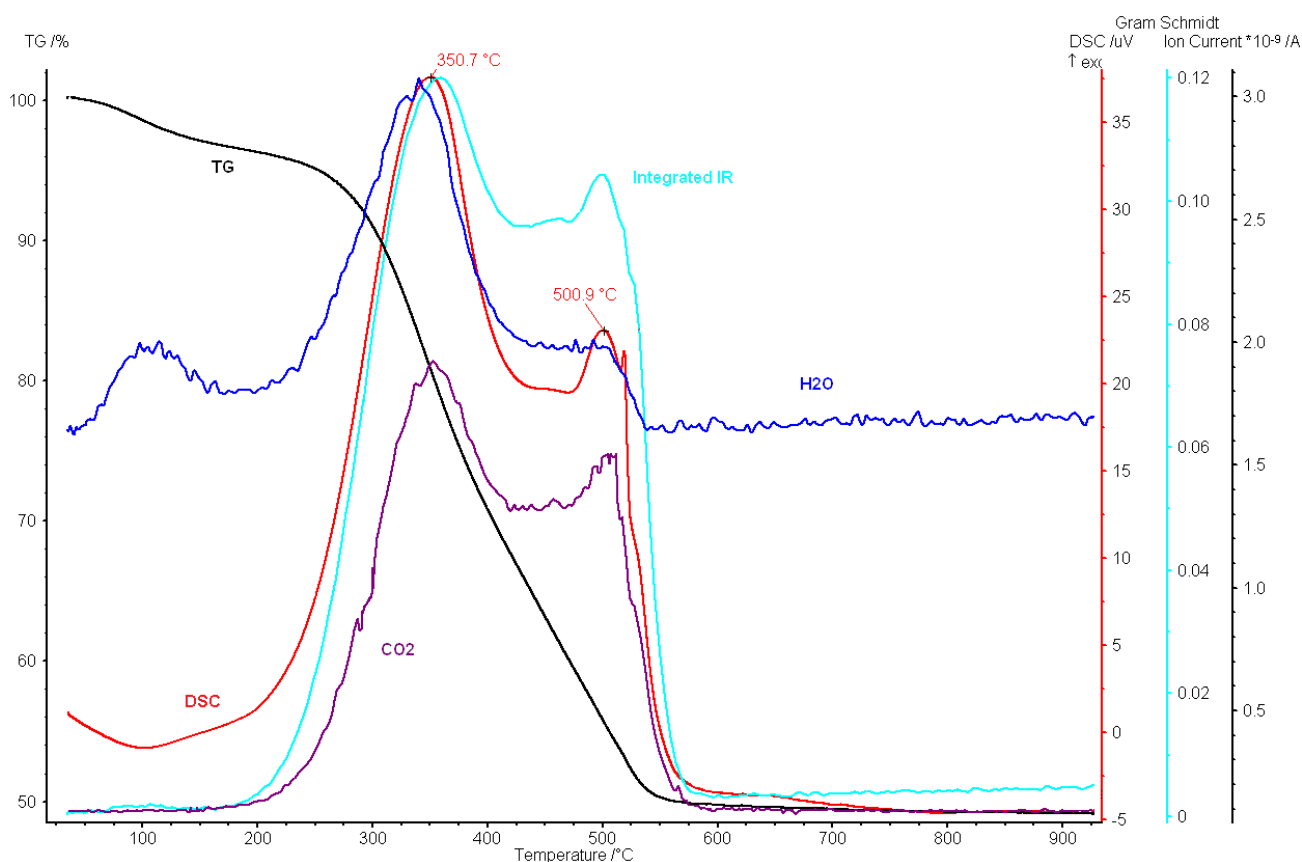


Рисунок 5.5 – Термоаналитические, масс-спектрометрические (18 и 44 м.ч.) кривые и интегральная интенсивность ИК сигнала (Gram Schmidt) ксерогеля оксигидроксида циркония

Особенностью термоаналитических кривых являются эффекты, связанные с удалением ДПГ, которое происходит в 2 стадии: им соответствуют пики ДСК при температурах 350 и 500 °С. Первая стадия включает в себя разложение ДПГ с образованием нелетучего высокоуглеродистого остатка и летучих продуктов; последние окисляются кислородом воздуха с образованием воды и углекислого газа. Поэтому протекание данной экзотермической реакции сопровождается масс-спектрометрическими пиками H_2O и CO_2 и выделением тепла. Вторая стадия – протекание реакции горения высокоуглеродистого остатка ДПГ с образованием CO_2 и небольшого количества воды – имеет максимум тепловыделения при температуре 500 °С.

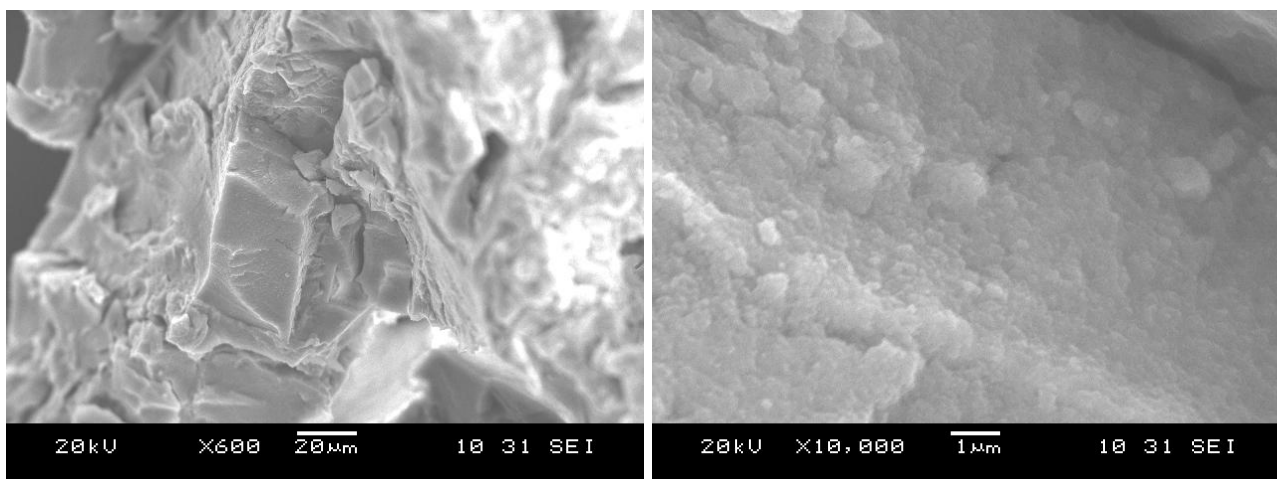
По результатам термического анализа оксигидроксида циркония, полученного градиентным синтезом с ПАВ, для его термообработки был выбран следующий режим: последовательный ступенчатый нагрев от комнатной температуры до 50, 100, 150 и 400 °С с выдержкой при каждой указанной температуре в течение 24 ч. Этот режим позволяет осуществить последовательное протекание следующих процессов: удаление из геля адсорбированных молекул воды, химически связанной воды, нитрата аммония, ПАВ, а также осуществление кристаллизации аморфного диоксида циркония.

Максимальная температура изотермической выдержки при термообработке выбрана равной 400 °С. Она ниже, чем температуры пиков кристаллизации оксида циркония (~430 °С, рисунок 5.1, С. 182) и 2-ой стадии разложения ДПГ (500 °С, рисунок 5.5., С. 187). Такой выбор максимальной температуры связан с тем, что при динамическом режиме нагрева со скоростью 10 °С/мин в ходе термического анализа время пребывания образца в интервале температур 400...430 °С составляет лишь 3 минуты, а при термообработке более длительная 24-х часовая выдержка обеспечивает завершение указанных выше процессов при 400 °С.

При термообработке ZrO_2 , как и других мелкодисперсных оксидных материалов, более высокая, чем 400 °С, температура нежелательна, так как может привести к изменению морфологии материала – зарастанию микротрещин и микропор, сглаживанию шероховатости и укрупнению высокодисперсных зёрен диоксида циркония. Результатом этих процессов является уменьшение удельной площади поверхности оксидного материала и, как следствие этого, снижение его адсорбционной способности и каталитической активности.

5.1.3. Морфология нанодисперсного ZrO_2

Результаты электронно-микроскопического исследования диоксида циркония представлены на рисунках 5.6–5.9.



а)

б)

Рисунок 5.6 – Морфология оксигидроксида циркония, полученного в растворе с НПП; а) и б) – разные кратности увеличения

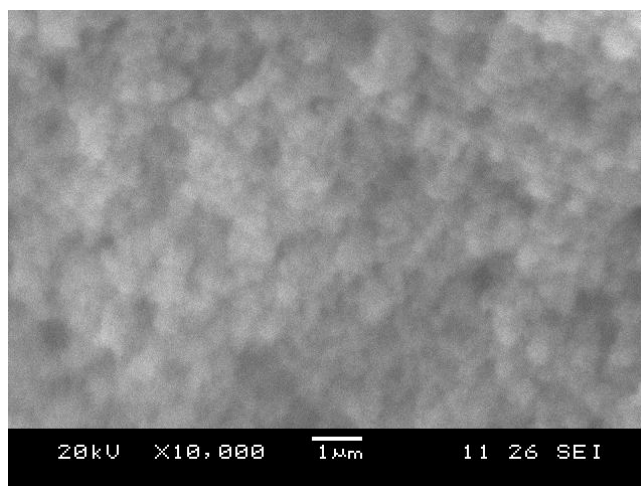
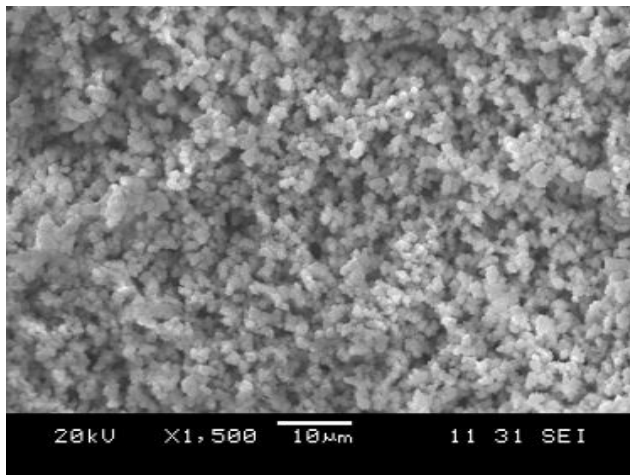
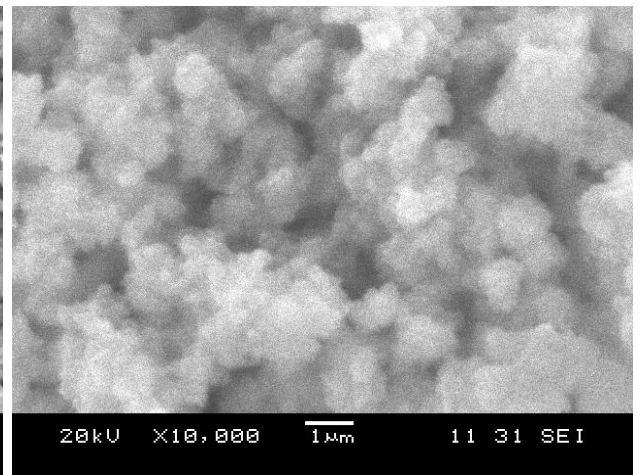


Рисунок 5.7 – Морфология оксигидроксида циркония (образец 2), полученного градиентным синтезом с ДПГ (3 % масс. ПАВ)

Диоксид циркония, полученный синтезом в растворе с применением одного из трех ПАВ – ИДЭГ, НПП и ДПГ – имеет одинаковую морфологию на суб-микронном уровне – он состоит из зёрен, размер которых менее 200 нм. В свою очередь, совокупность таких зёрен образует сравнительно плотный ксерогель.



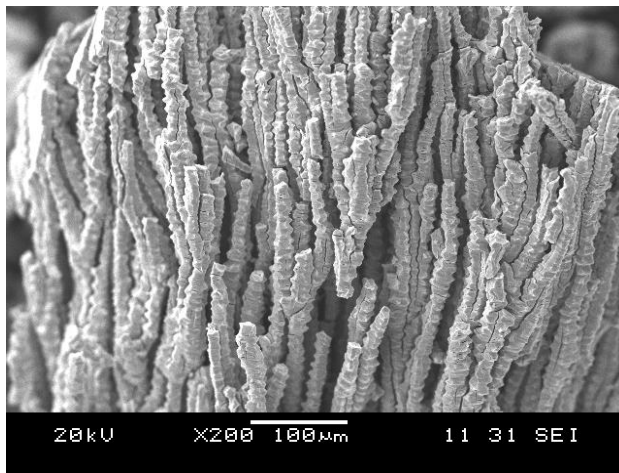
а)



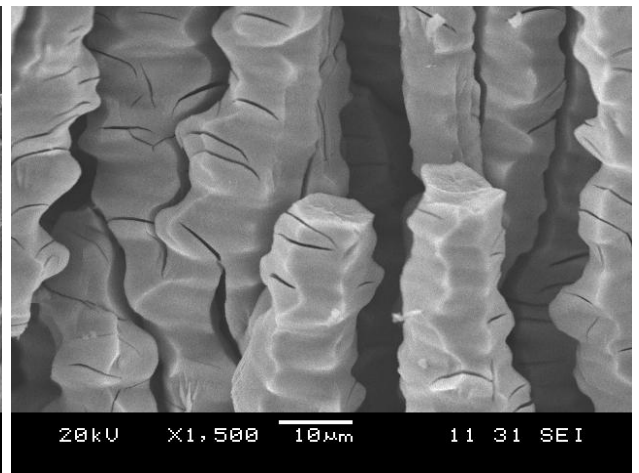
б)

Рисунок 5.8 – Морфология оксигидроксида циркония (образец 4), полученного градиентным синтезом с ДПГ (13 % масс. ПАВ);

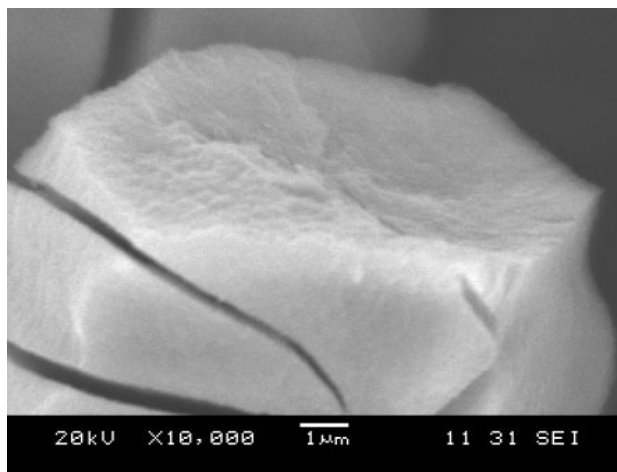
а) и б) – разные кратности увеличения



а)



б)



в)

Рисунок 5.9 – Морфология оксигидроксида циркония (образец 3), полученного градиентным синтезом с ДПГ (8 % масс.); а) – в) – разные кратности увеличения

В градиентном синтезе фронт реакции (5.1) образования оксигидроксида перемещается вдоль направления диффузии аммиака; в этом направлении образуется упорядоченная макроскопическая текстура, элементы которой имеют вид столбиков сечением 10×10 мкм и длиной $0,1 \dots 1$ мм. На рисунке 5.9. видна столбчатая текстура с ориентацией вдоль направления диффузии реагентов; на снимках б) и в) этого же рисунка видны поперечные микротрещины. Эта столбчатая текстура материала получена в растворе с концентрацией ПАВ – ДПГ, равной 8 масс. %. Ближайшие по составу образцы 2 и 4 имеют зернистое строение, с размером зёрен $100 \dots 200$ нм без явно выраженной текстуры. Материалы, полученные градиентным синтезом в растворах с высоким содержанием ПАВ – $20 \dots 40$ % масс., – имеют более мелкие зёрна.

В условиях одноосного роста геля – в направлении диффузионного потока аммиака – его уплотнение приводит к образованию трещин в определённых направлениях, либо поперечных направлению диффузии, либо параллельных ему. Второй вариант реализуется только для геля в сравнительно узкой области концентрации ПАВ – вблизи 8 % масс. ДПГ. Самоорганизация геля оксигидроксида циркония в шестигранную столбчатую текстуру, по-видимому, обусловлена определённым соотношением скорости фронта реакции и скорости уплотнения геля.

5.1.4. Адсорбционные свойства нанодисперсного диоксида циркония

Адсорбцию бензола на оксиде циркония измеряли гравиметрическим методом. Результаты этих измерений, представленные на рисунке 5.10, характеризуют материалы, которые получены синтезом в растворах, содержащих различные ПАВ: ИДЭГ, НПП и ДПГ.

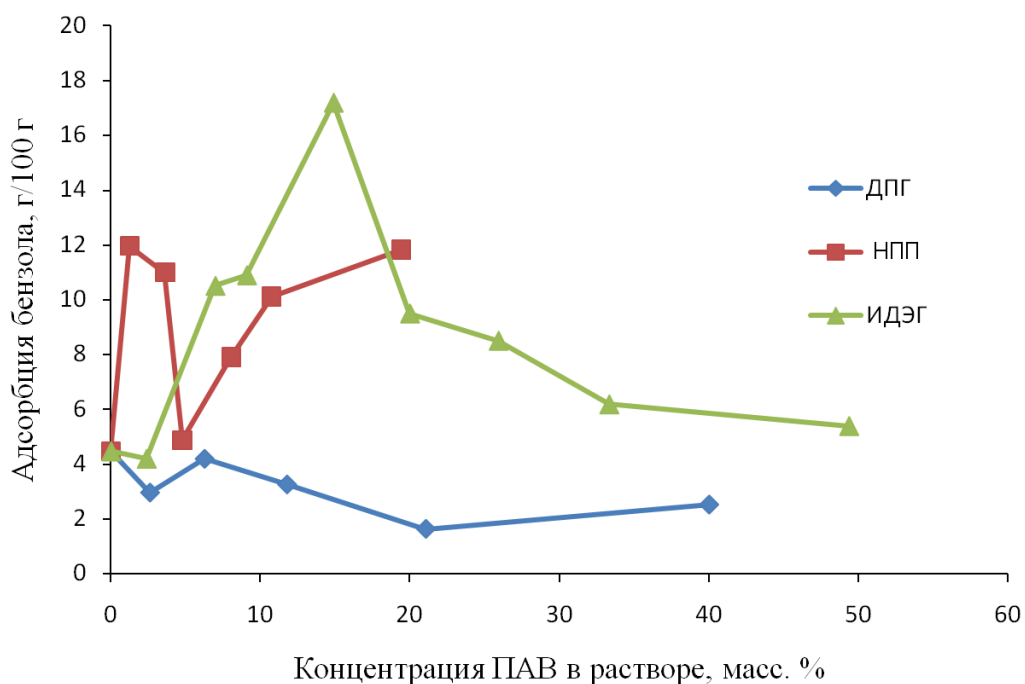


Рисунок 5.10 – Влияние вида ПАВ и его концентрации в растворе на удельную адсорбцию бензола пористым диоксидом циркония

Материал с ДПГ получен градиентным синтезом, а с ИДЭГ и НПП – синтезом в растворах

Данный адсорбционный эксперимент свидетельствует о влиянии вида ПАВ и его концентрации на адсорбционные свойства пористого диоксида циркония. Наибольшее значение адсорбции бензола получено для материала, синтезированного с ИДЭГ при концентрации его в растворе 16 % масс., равно 17 г/100г; что на порядок выше, чем в случае оксида, полученного градиентным методом с ДПГ.

Зависимости удельной адсорбции бензола от концентрации ПАВ имеют максимум и сложный характер, который определяется, в первую очередь, пористостью материала. Не исключено и влияние неодинаковой степени удаления ПАВ из материала на завершающей стадии синтеза. Адсорбция бензола на диоксиде циркония, полученном градиентным синтезом с ДПГ, практически не зависит от его концентрации, несмотря на различия в текстуре материала (рисунки 5.7-5.9).

По значениям адсорбции бензола оценили удельную поверхность материала: она максимальна и составляет $440 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца, полученного с концентрацией 16 % масс. ИДЭГ. В этой же серии для образца, синтезированного без ПАВ, удельная поверхность меньше в ~ 5 раз и равна $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

5.1.5. Основные результаты исследования нанодисперсного оксида циркония

1. Изучено влияние ПАВ на снижение скорости гидролиза водного раствора нитрата циркония, протекающего путём диффузии аммиака из газовой фазы в водный раствор нитрата циркония, содержащего ДПГ. В качестве образцов сравнения получены оксигидроксиды циркония путём введения водного раствора аммиака в водный раствор нитрата циркония, содержащий ИДЭГ или НПП. Данные 3 вида ПАВ для синтеза оксигидроксида циркония применены впервые.

2. Определена управляющая роль ПАВ в формировании структуры нанодисперсного оксида циркония, получаемого в две стадии: 1) синтез оксигидроксида циркония гидролизом водного раствора нитрата циркония с применением ПАВ; 2) термическое разложение оксигидроксида циркония $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ до образования кристаллического диоксида циркония. С ростом концентрации ПАВ на первой стадии снижается размер частиц оксигидроксида, а затем кристаллического диоксида циркония.

3. Оксид циркония, полученный методом гидролиза водным раствором аммиака, представляет собой сравнительно плотный ксерогель, состоящий из агломератов кристаллов ZrO_2 ; размер агломератов менее 200 нм. Впервые градиентным синтезом получен материал с характерной столбчатой макроскопической текстурой вдоль направления диффузии реагентов. Удельная поверхность дисперсного диоксида циркония увеличивается от 100 до $440 \text{ м}^2/\text{г}$ с ростом концентрации ИДЭГ в растворе.

5.2. Исследование свойств нанодисперсного оксида вольфрама

В работе применён оригинальный метод получения нанодисперсного оксида вольфрама, состоящий из двух стадий:

- 1) синтез оксигидроксида вольфрама (вольфрамовой кислоты) из вольфрамата натрия Na_2WO_4 с применением ПАВ;
- 2) восстановление оксигидроксида вольфрама с образованием кристаллического оксида WO_2 .

Стадия синтеза оксигидроксида вольфрама осуществлена путём диффузии молекул хлористого водорода из газовой фазы в водный раствор вольфрамата натрия, содержащий ПАВ (градиентный синтез).

5.2.1. Исследование управления процессами структурообразования оксигидроксида вольфрама при помощи ПАВ

5.2.1.1. Физико-химические основы синтеза оксигидроксида W с ПАВ

С целью выбора ПАВ для синтеза оксигидроксида вольфрама из вольфрамата натрия(VI), провели предварительные опыты с ИДЭГ, которые показали, что это ПАВ нерастворимо в концентрированном растворе Na_2WO_4 . В то же время, ДПГ образует растворы с Na_2WO_4 в любых соотношениях, что обусловлено его более высоким гидрофильно-липофильным балансом, который увеличивает растворимость ДПГ в водных растворах солей.

Градиентный синтез оксигидроксида вольфрама H_2WO_4 с ДПГ проводили аналогично градиентному синтезу оксигидроксида циркония. Раствор Na_2WO_4 с ДПГ при температуре 20 °С был помещен в атмосферу паров соляной кислоты. При этом происходит образование оксигидроксида W по суммарной реакции:



В процессе градиентного синтеза растёт толщина слоя геля оксигидроксида вольфрама (рисунок 5.11). Как результат этого, уменьшаются градиенты концентрации реагентов, скорость их диффузии и скорость реакции образования оксигидроксида вольфрама. По данным, представленным на рисунке 5.11, оце-

нили скорость роста толщины слоя оксигидроксида вольфрама в момент времени $t = 40$ ч от начала диффузионного роста слоя (рисунок 5.12). Эта скорость монотонно увеличивается с ростом концентрации ПАВ и максимальна в растворе с наибольшим содержанием ДПГ, имеющем более высокую вязкость. А в случае синтеза диоксида циркония скорость роста слоя уменьшается с ростом концентрации ПАВ (рисунок 5.4, С. 186), вследствие снижения коэффициента диффузии аммиака по мере увеличения вязкости растворов.

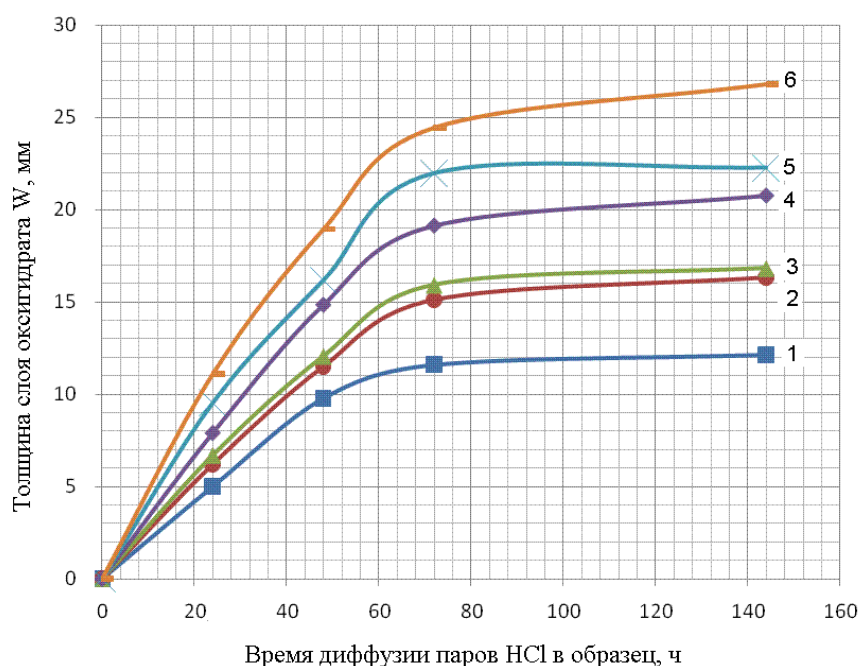


Рисунок 5.11 – Толщина слоя оксигидроксида вольфрама в ходе градиентного синтеза в растворе, содержащем ДПГ (% масс.):

1 – 0, 2 – 3, 3 – 7,7, 4 – 14, 5 – 25, 6 – 40

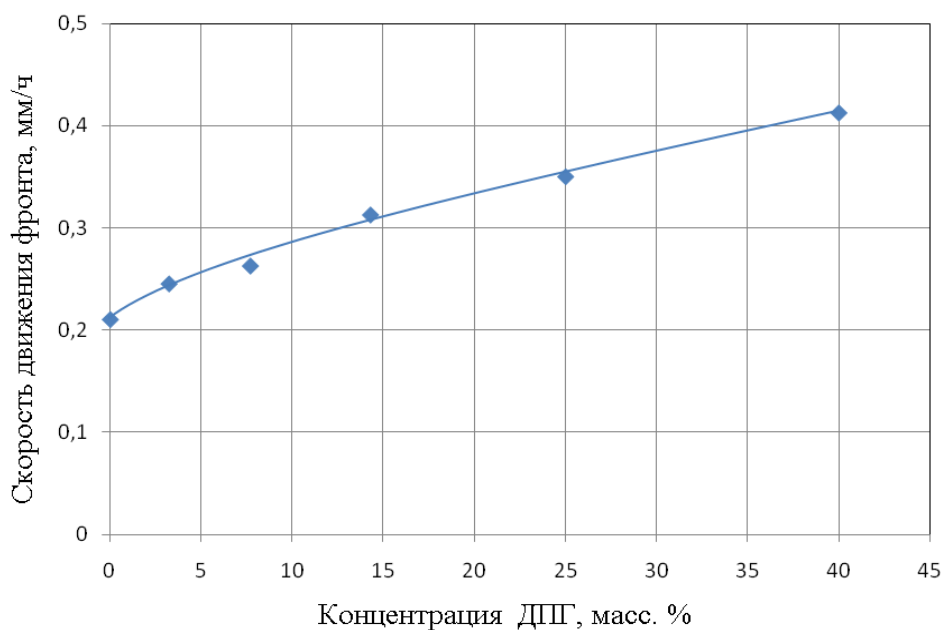
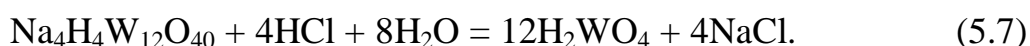
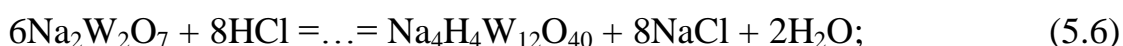


Рисунок 5.12 – Влияние концентрации ДПГ на скорость роста слоя оксигидроксида вольфрама

Для оксигидроксида вольфрама механизм процесса синтеза сложнее: образование H_2WO_4 происходит путём последовательного перехода вольфрамата натрия в пировольфрамат натрия и далее через ряд растворимых солей поливольфрамовых кислот по следующим реакциям:



При этом скорость образования фазы H_2WO_4 лимитируется как встречной диффузией ионов WO_4^{2-} из объёма раствора, так и отводом ионов $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ в раствор. Эти экспериментальные факты и данный механизм синтеза рассмотрены далее в п. 5.2.1.3 (С. 199).

Последующей операцией является очистка полученного материала от NaCl и ПАВ путем пятикратного промывания водой. Завершающую стадию синтеза оксигидроксида вольфрама осуществляли в процессе термической обработки материала по следующему режиму: последовательный ступенчатый нагрев от

20 °С до температур 50, 100, 150 и 250 °С с выдержкой при каждой температуре в течение 24-х часов. В результате был получен оксигидроксид вольфрама – H_2WO_4 .

5.2.1.2. Морфология оксигидроксида вольфрама

Кристаллическая структура полученного материала была исследована с помощью дифрактометра. Сравнение рентгенограммы и штрих-диаграммы для H_2WO_4 [208] (рисунок 5.13) позволяет сделать заключение, что в образце присутствует единственная фаза – H_2WO_4 . По уширению пиков дифракции оценен средний размер кристаллов H_2WO_4 как равный ~ 70 нм, что согласуется с данными электронной микроскопии.

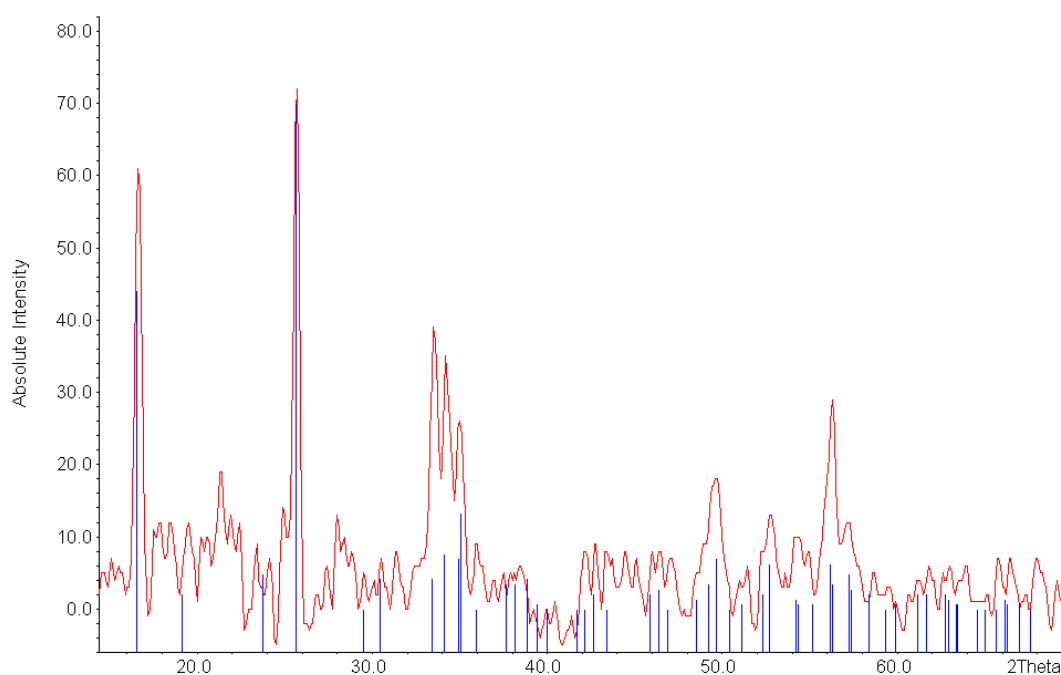
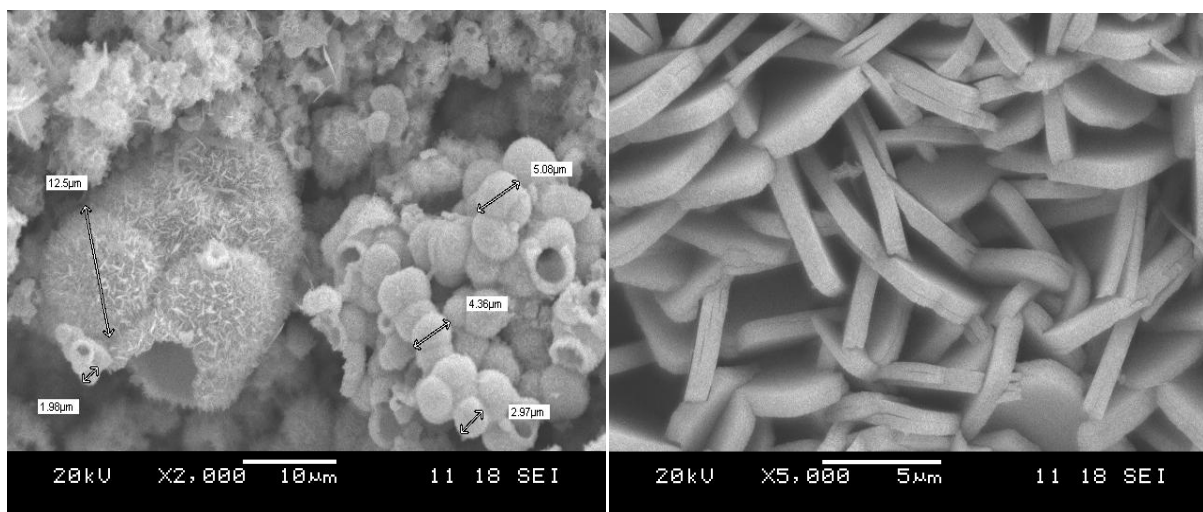


Рисунок 5.13 – Рентгенограмма оксигидроксида вольфрама, полученного градиентным синтезом и штрих-диаграмма H_2WO_4 [208]



а)

б)

Рисунок 5.14 – Морфология оксигидроксида вольфрама, полученного градиентным методом без ПАВ:

а) трёхмерная сетка микросфер с размером оболочек 3...12 мкм; б) пластинки оксигидроксида на внешней поверхности микросферы

Результаты электронно-микроскопического исследования оксигидроксида вольфрама представлены на рисунках 5.14-5.16. Характерной особенностью его морфологии является трёхмерная сетка сферических оболочек, диаметр которых в разных образцах составляет от 1 до 15 мкм.

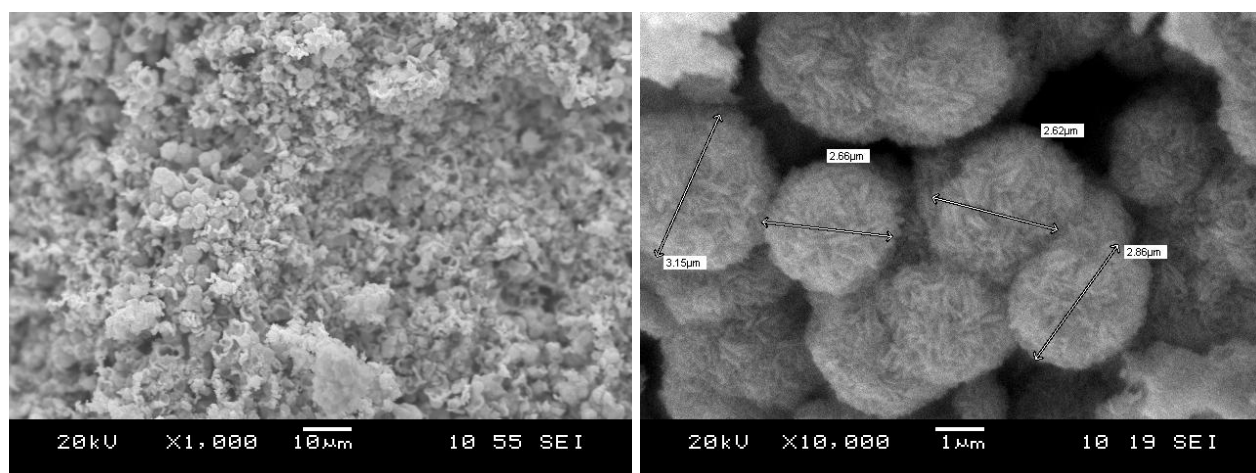


Рисунок 5.15 – Морфология оксигидроксида вольфрама (4 % масс. ДПГ; размер оболочки ~3 мкм)

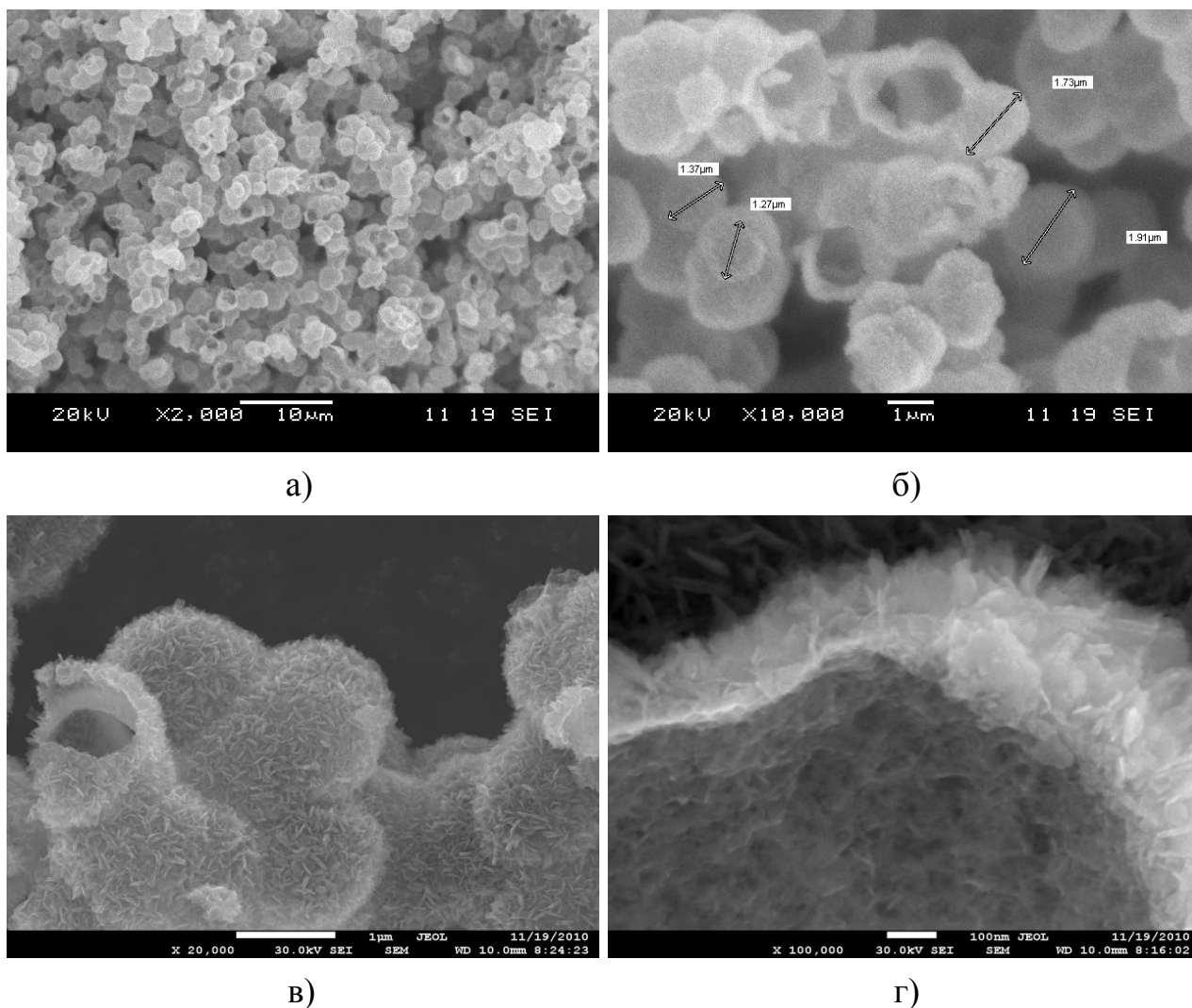


Рисунок 5.16 – Морфология оксигидроксида вольфрама
(40 % масс. ДПГ; размер оболочки ~1,5 мкм)

Пространство внутри оболочек соединено каналами по всему объёму материала. Внутренняя поверхность оболочки, сравнительно гладкая и состоит из кристаллов размером менее 20 нм (рисунок 5.16). На внешней поверхности оболочки расположены пластинчатые кристаллы толщиной 5...900 нм (рисунок 5.14 б), которые ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности [209].

Размер сферических оболочек варьируется от 1 до 15 мкм, в зависимости от концентрации ПАВ в растворе: оболочки наибольшего размера получены в растворе, не содержащем ПАВ. При концентрации 40 % масс. ДПГ на микрофотографии оксигидроксида ванадия наблюдаются более мелкие сферы: ~1,5 мкм (рисунок 5.16 б).

Влияние концентрации ДПГ на размеры оболочек полученного оксигидроксида ванадия показано на рисунке 5.17. Толщина оболочки, равная разности радиусов её внешней и внутренней поверхности (кривая 1), а также длина и толщина пластинчатых кристаллов (кривые 2 и 3), расположенных на внешней поверхности оболочки, эти размеры имеют максимальные значения при концентрации 8 % масс. ДПГ в растворе. Причём, эти максимальные значения в 2–3 раза больше соответствующих значений при других содержаниях ПАВ.

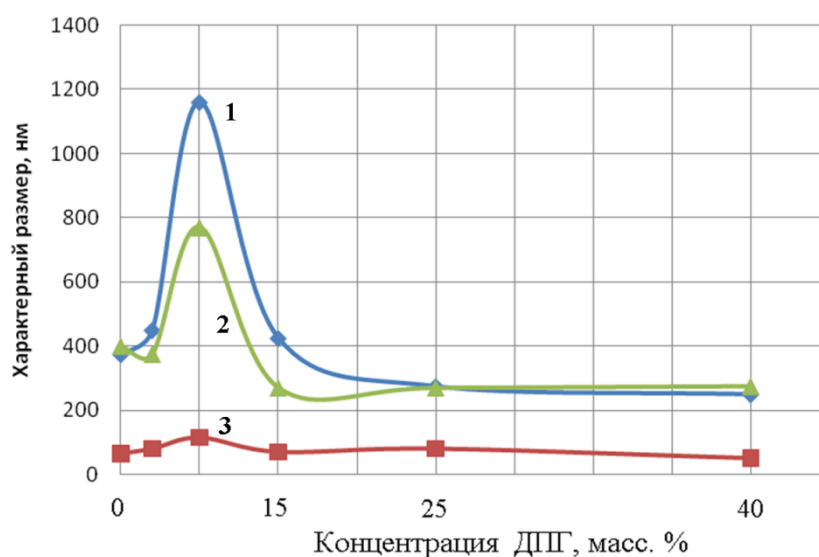


Рисунок 5.17 – Влияние концентрации ДПГ на размеры оболочек оксигидроксида ванадия: 1 – толщина оболочки, 2 – длина пластинчатых кристаллов, 3 – толщина пластинчатых кристаллов

5.2.1.3. Модель формирования оболочечной морфологии нанодисперсного оксигидроксида вольфрама

Описанные выше особенности строения оксигидроксида вольфрама, полученного градиентным синтезом, можно объяснить в рамках модели рвущихся оболочек. Согласно этой модели, в начальный момент синтеза на свободной поверхности водного раствора Na_2WO_4 по реакции (5.4) образуется тонкий, несплошной слой оксигидроксида вольфрама, состоящий из отдельных нанокристаллов размером ~ 20 нм. Через «окна» в слое поступает поток раствора HCl , который непрерывно образуется благодаря поглощению молекул HCl из газо-

вой фазы. В результате этого напротив «окна» образуется оболочка H_2WO_4 . Поступление HCl из газовой фазы повышает концентрацию кислоты внутри оболочки, тем самым постоянно подпитывая дальнейшее развитие реакции (5.4), в которой образуются и молекулы NaCl . Благодаря высокой концентрации раствора электролитов внутри оболочки, в эту область идёт диффузия молекул воды из раствора снаружи оболочки. Это вызывает рост осмотического давления раствора внутри неё и в некоторый момент времени оболочка не выдерживает и прорывается в наиболее тонком 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 (рисунок 5.18 а).

Таким путём формируется сеть близлежащих взаимно связанных микросфер. График на рисунке 5.18 б иллюстрирует повышение осмотического давления P в микросфере по мере её роста и резкое снижение в момент прорыва. Оценим длительность цикла роста оболочки диаметром 2 мкм: при скорости фронта реакции 0,3 мм/ч, она составляет ~2 минуты.

Поверхности образовавшейся оболочки состоят из нескольких тысяч нанокристаллов H_2WO_4 . Внутренняя поверхность оболочки остается гладкой, так как утолщение оболочки путём роста пластинчатых кристаллов происходит только со стороны 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 ходе реакции синтеза (5.5) – (5.7) (С. 196) 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 только те, направление беспрепятственного роста которых (по нормали к поверхности оболочки) совпадает с направлением наиболее высокой скорости роста кристалла.

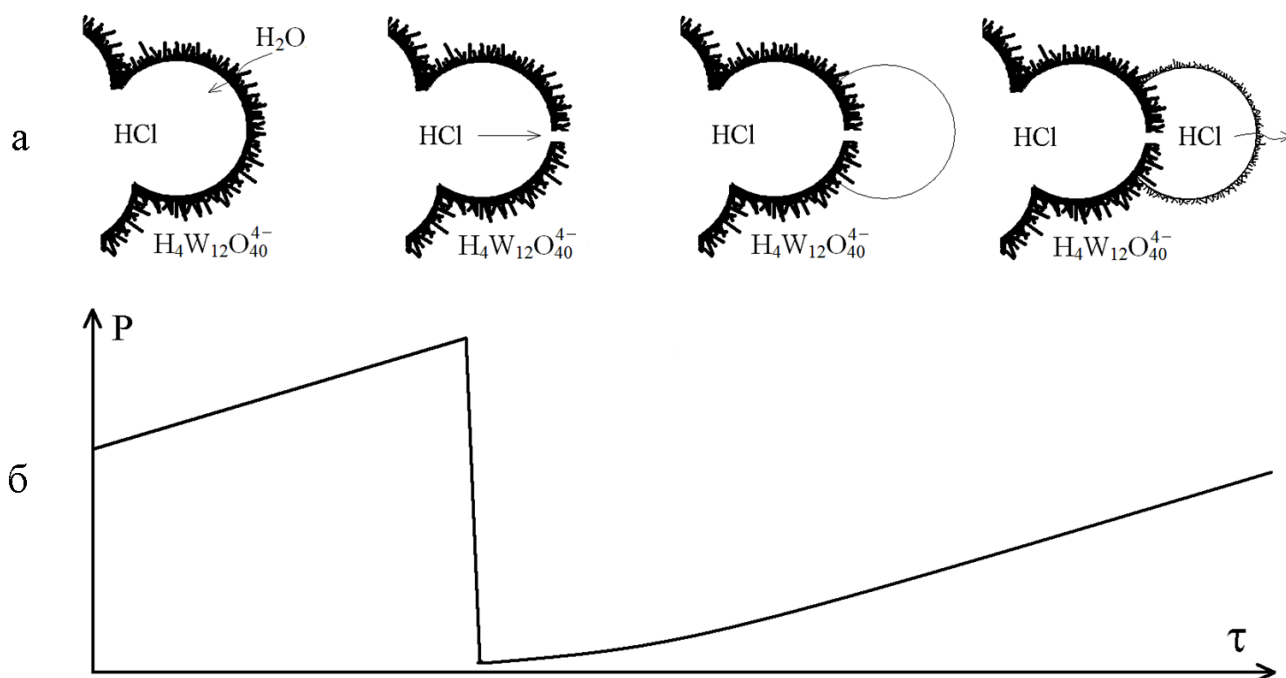


Рисунок 5.18 – Механизм роста оболочки оксигидроксида вольфрама при градиентном синтезе

а) схема роста оболочки; б) изменение осмотического давления внутри оболочки по мере ее роста

5.2.1.4. Адсорбция бензола оксигидроксидом вольфрама

Как показано выше, оксигидроксид вольфрама, полученный методом градиентного синтеза, имеет необычную морфологию. В связи с этим представляет интерес исследовать адсорбционные свойства такого материала и сравнить их с адсорбцией на других оксидных наноматериалах. Адсорбция бензола оксигидроксидом вольфрама, в зависимости от концентрации ДПГ в растворе, представлена на рисунке 5.19. Отметим, что измеренные значения адсорбции бензола оксигидроксидом вольфрама, близки к адсорбции бензола мезопористым диоксидом циркония (рисунок 5.10, С. 192).

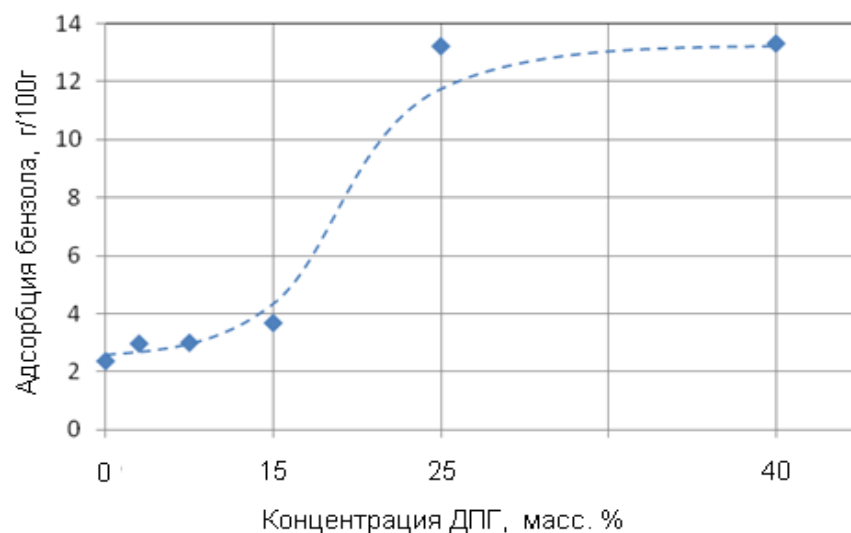
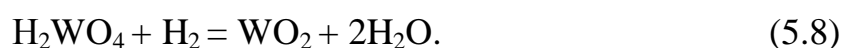


Рисунок 5.19 – Влияние концентрации ДПГ на адсорбцию бензола оксигидроксидом вольфрама, полученным методом градиентного синтеза

Значение адсорбции бензола оксигидроксидами вольфрама, полученными в растворах, не содержащих ПАВ, а также при концентрациях ДПГ менее 15 % масс., сравнительно невелика. Соответствующая ей расчётная удельная поверхность оксигидроксида ванадия составляет $\sim 60 \text{ м}^2/\text{г}$, а при высоком содержании ПАВ – 25 и 40 % масс., эта величина существенно выше – $350 \text{ м}^2/\text{г}$. Столь значительное увеличение удельной поверхности, по-видимому, обусловлено большим количеством мезопор, как между наиболее мелкими пластинчатыми кристаллами, так и на развитых внутренних поверхностях оболочек, что иллюстрируют данные электронной микроскопии (рисунок 5.16 г, С. 198).

5.2.2. Восстановление оксигидроксида вольфрама(VI) до WO_2

Создание наноразмерных частиц оксидов металлов представляет как научный, так и практический интерес; поэтому, полученный оксигидроксид вольфрама восстановили водородом до образования оксида, согласно следующей реакции:



Данная реакция достаточно интенсивно протекает в интервале температур 440...630 °С. В нашем эксперименте температура восстановления оксигидроксида вольфрама была ограничена 600 °С, так как более высокая температура может привести к изменению морфологии материала – схлопыванию микро- и мезопор и сглаживанию микрошероховатости, как и для других оксидных материалов. Эти нежелательные изменения приводят к уменьшению удельной поверхности материала.

Восстановление оксигидроксида вольфрама осуществляли путём выдержки материала в потоке сухого водорода по следующему температурному режиму. В течение суток исследуемый образец выдерживали при температуре 20 °С с целью вытеснения воздуха из атмосферы печи водородом; затем образец нагревали, повышая температуру ступенчато с изотермическими выдержками при 150, 300, 400 и 600 °С, длительностью по 2 часа каждая.

Полученный восстановлением водородом материал подвергли рентгенофазовому анализу. Рентгенограмма (рисунок 5.20) свидетельствует, что в образце присутствует единственная фаза – WO_2 [210]. Средний размер кристаллов оксида WO_2 , рассчитанный по уширению рентгеновских пиков, составляет ~50 нм. Вследствие того, что в реакции восстановления оксигидроксида W (5.8) выделяется вода, конечным продуктом восстановления в условиях водородно-водяной атмосферы является не металлический вольфрам, а оксид WO_2 .

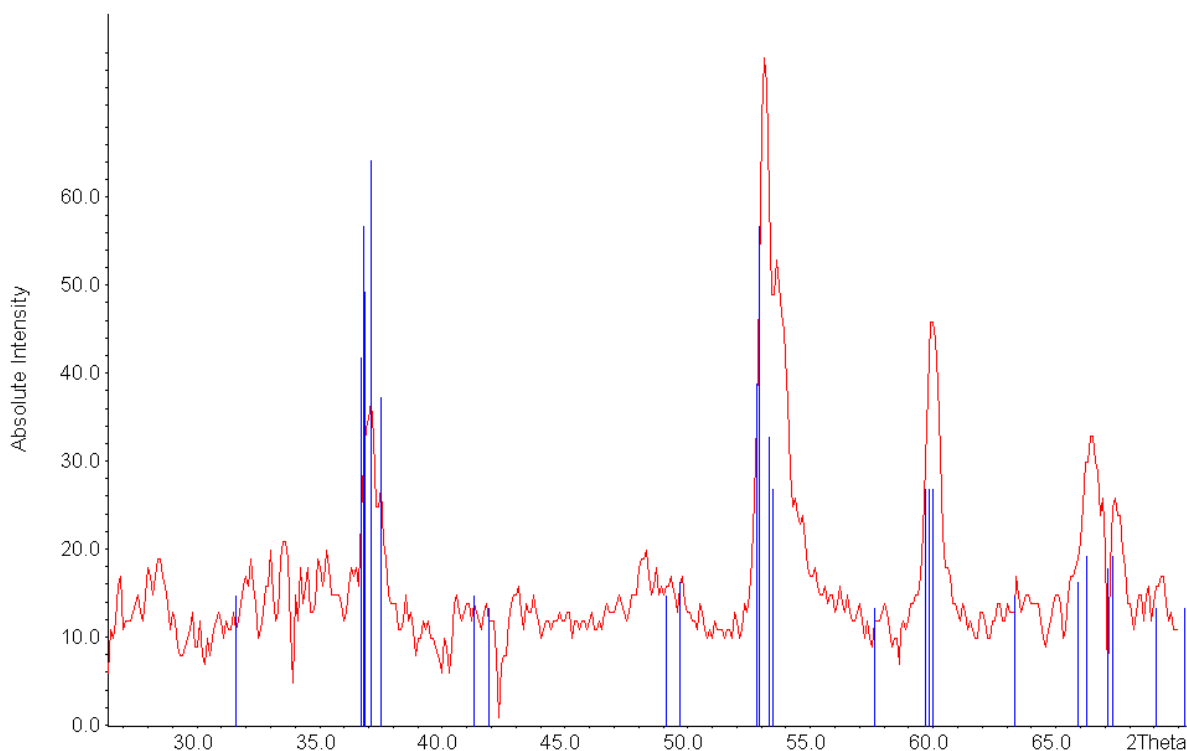


Рисунок 5.20 – Рентгенограмма оксигидроксида вольфрама, восстановленного водородом и штрих-диаграмма – литературные данные для оксида WO_2 [210]

Электронно-микроскопическое исследование полученного диоксида вольфрама позволило выявить изменения морфологии пластинок оксигидроксида вольфрама в ходе восстановления его водородом. На рисунке 5.21. показана морфология такого диоксида вольфрама. Исходный оксигидроксид синтезирован в растворе, содержащим 40 % масс. ДПГ. Морфология исходного оксигидроксида вольфрама показана на рисунке 5.16 (С. 198). В целом морфология диоксида вольфрама наследовала морфологию исходного оксигидроксида (рисунки 5.14–5.16, С. 197-198): сохранилась трёхмерная сетка сферических оболочек с пластинчатыми кристаллами на их внешней поверхности.

Внешние поверхности пластинчатых кристаллов остались сравнительно гладкими, но внутри каждого кристалла образовались более мелкие фрагменты размером ~ 20 нм. При этом геометрические размеры пластинок и микросфер после восстановления изменились незначительно, но, вследствие существенно-

го изменения морфологии пластинчатых кристаллов, полученный оксидный материал приобрел весьма развитую пористость.

Таким образом, полученный нанодисперсный диоксид вольфрама имеет гораздо большую удельную поверхность и более мелкозернистую морфологию, чем исходный оксигидроксид вольфрама. Благодаря этому, такой материал может найти применение, как катализатор в органическом синтезе.

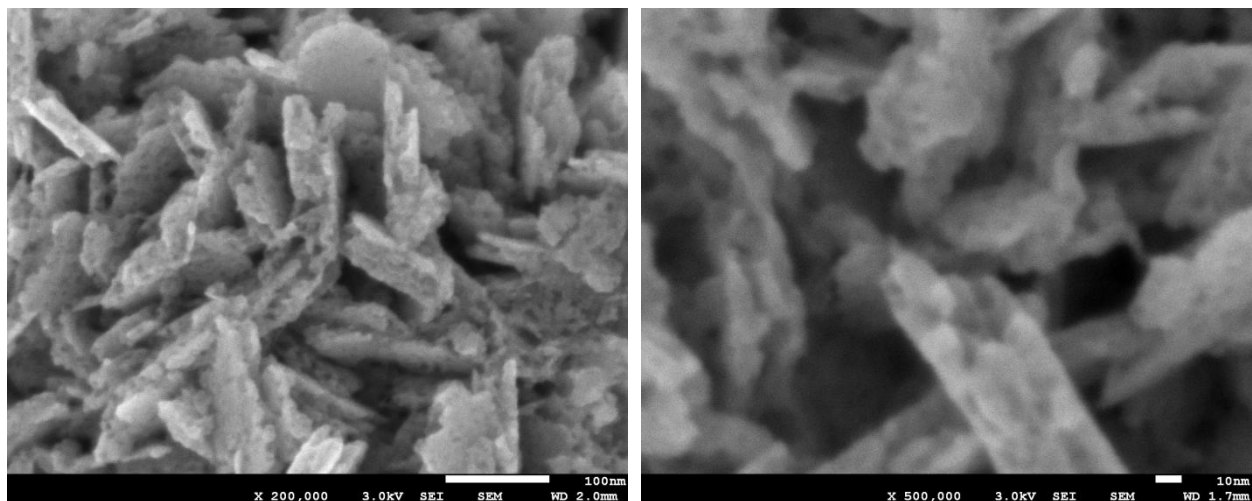


Рисунок 5.21 – Морфология диоксида вольфрама, полученного восстановлением оксигидроксида вольфрама водородом

5.2.3. Результаты физико-химического исследования влияния ПАВ на процессы синтеза нанодисперсного диоксида вольфрама

1. Впервые исследовано влияние ПАВ на процессы структурообразования оксигидроксида вольфрама, полученного градиентным синтезом из растворов вольфрамата натрия в атмосфере паров HCl. Обнаружено, что характерной особенностью морфологии данного материала является трёхмерная сетка соединенных друг с другом сферических оболочек диаметром 1...15 мкм. Внешнюю поверхность оболочек образуют пластинчатые кристаллы толщиной 5...900 нм. Удельная поверхность полученного нанодисперсного оксигидроксида вольфрама, найденная по адсорбции бензола, достигает 350 м²/г.

2. Предложена физико-химическая модель формирования оболочечной морфологии нанодисперсного оксигидроксида вольфрама в процессе градиентного синтеза.

3. Впервые получен оксидный наноматериал WO_2 , сохранивший морфологию исходного оксигидроксида вольфрама в виде сетки соединенных оболочек.

5.3. Влияние ПАВ на формирование наноматериалов на основе TiO_2

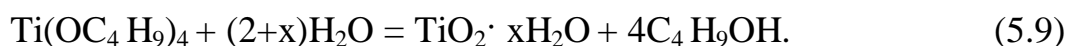
Высокодисперсные материалы на основе диоксида титана представляют интерес для применения в фотокатализе, сенсорах, солнечных ячейках, в самоочищающихся покрытиях [205, 211–214] и в отражающих плёночных покрытиях [215-216]. Однако регулирование с помощью ПАВ размера пор и частиц наноматериалов на основе TiO_2 является сложной задачей [63]. Для решения этой задачи нами исследована возможность управления процессами структурообразования оксигидроксида титана с использованием 4-х различных неионогенных ПАВ.

5.3.1. Синтез наноматериалов гидролизом ТБТ в присутствии ПАВ

ТБТ можно перевести в оксид титана различными способами, один из них – гидролиз раствора ТБТ в органических растворителях, с последующим обжигом продукта гидролиза до TiO_2 .

5.3.1.1. Физико-химические основы синтеза оксигидроксида титана гидролизом ТБТ

Оксигидроксид титана образуется в растворе при протекании реакции гидролиза ТБТ:



Реакция (5.9) протекает также и в присутствии ПАВ, которое позволяет изменять морфологию геля оксигидроксида титана [217].

Эксперимент показал, что при взаимодействии воды и ТБТ на границе раздела этих двух жидкостей мгновенно образуется тонкая плёнка нерастворимых продуктов гидролиза, вследствие чего интенсивного развития реакции (5.9) не происходит. Следовательно, для проведения гидролиза ТБТ в гомогенной среде необходимо добавить в данную систему растворитель, который хорошо растворял бы и воду, и ТБТ. Нами исследованы в качестве растворителей два органических соединения: бутиловый и этиловый спирт.

Предварительные опыты выявили, что, несмотря на близкое строение данных соединений, ТБТ весьма ограниченно (~2 % масс.) растворим в бутиловом спирте. В исследовании системы «этанол – вода – ТБТ» нами установлено, что при добавлении к ТБТ раствора этилового спирта, содержащего 3,4 % масс. воды (азеотропный раствор), система проходит стадию образования золя: с течением времени она становится всё более вязкой, а через несколько суток превращается в полупрозрачный гель. При увеличении концентрации воды до 10 % масс. реакция гидролиза протекает на порядок быстрее (несколько часов). Более высокое содержание воды – 20...80 % масс. – приводит к быстрому (~1 с) выпадению оксигидроксида титана в виде неоднородного осадка и к разогреванию системы до 30...70 °С. Данный эксперимент показал, что этиловый спирт, как растворитель, позволяет варьировать содержание ТБТ и воды в растворе в следующих пределах: 1...5 % масс. воды и 10...30 % масс. ТБТ. По этим результатам для синтеза оксигидроксида титана далее взят в качестве исходного раствор квазитройной системы «ТБТ – этанол (азеотропный раствор) – ПАВ», причём, сначала готовили раствор ПАВ в ТБТ, а затем добавляли водный раствор спирта.

Для синтеза оксигидроксида титана использовали 4 вида неионогенных ПАВ: ИДЭГ, ПГК, ПЦС и ППГ. В группе образцов с каждым ПАВ его концентрацию в растворе варьировали в пределах 0...10 % масс.

5.3.1.2. Термическое разложение оксигидроксида титана до TiO_2

В интервале температур 150...400 °С происходит разложение оксигидроксида титана с образованием оксида титана по реакции:



Термическое исследование оксигидроксида титана, синтезированного в растворе, не содержащем ПАВ, было проведено с целью определения состава материала и выбора режима термообработки. Гель был предварительно просушен при температуре 150 °С.

Масс-спектрометрия (рисунок 5.22) и ИК-спектроскопия (рисунок 5.23) летучих продуктов показывает, что в интервале температур 50...180 °С из образца удаляется вода, адсорбированная на поверхности пор из воздуха; её количество составляет ~6 масс. %. Далее, согласно данным масс-спектрометрии, в интервале температур 180...400 °С удаляются преимущественно органические вещества – летучие продукты термоллиза в количестве 15 масс. %. ИК-спектр атмосферы при 260 °С (рисунок 5.23) содержит сильные полосы поглощения С-Н групп около 2700-3100 см^{-1} , более слабые полосы поглощения С-О и С-С групп около 800-1700 см^{-1} , а также полосы поглощения О-Н групп около 3700 см^{-1} , что в совокупности соответствует бутанолу. Малое количество свободного бутанола, испаряющегося из пор ксерогеля в интервале температур 100...180 °С, обнаруживается на ИК-спектре в тех же диапазонах, но в форме в десятки раз менее интенсивных полос поглощения. Это свидетельствует о том, что гидролиз ТБТ не завершается даже за 10 суток.

В интервале температур 400...900 °С происходит окисление смолистых продуктов термоллиза бutoкси-групп с выделением CO_2 и небольшого количества воды. Напротив, окисление летучих органических продуктов (преимущественно бутанола), которое происходит в интервале температур 180...400 °С, сопровождается интенсивным выделением воды.

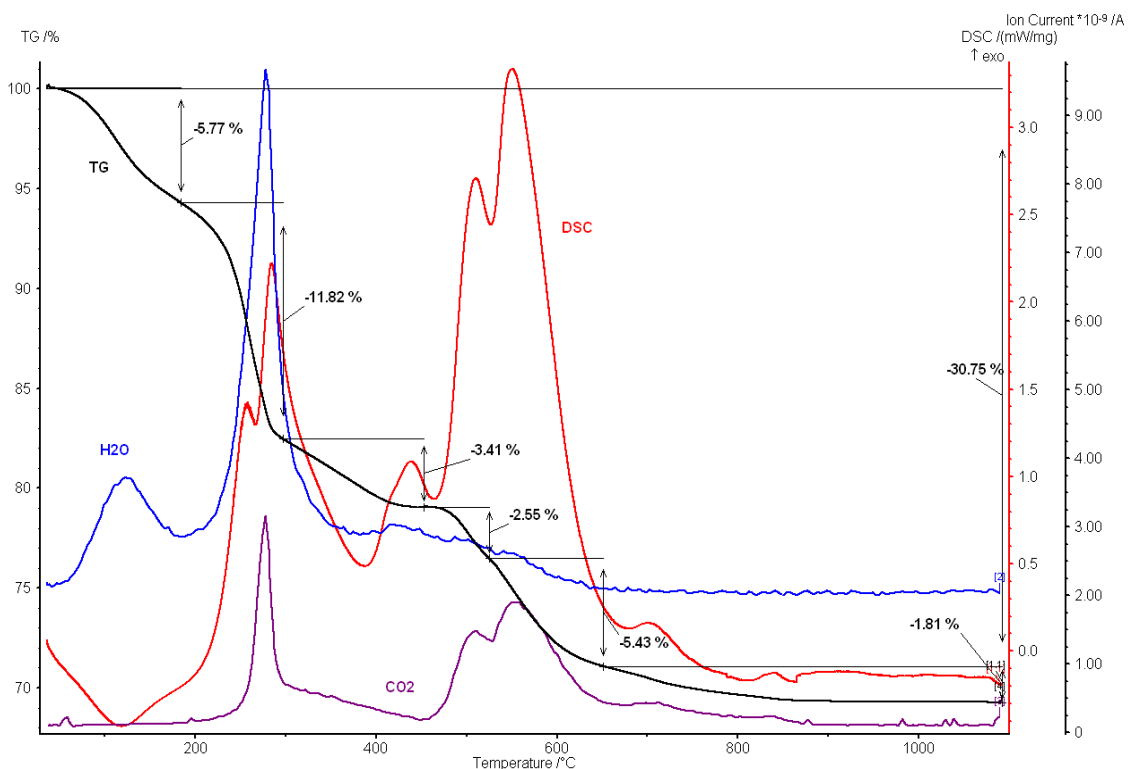


Рисунок 5.22 – Данные термического анализа и масс-спектрометрии газообразных продуктов термолитза для 18 (H₂O) и 44 (CO₂) м.ч. оксигидроксида титана

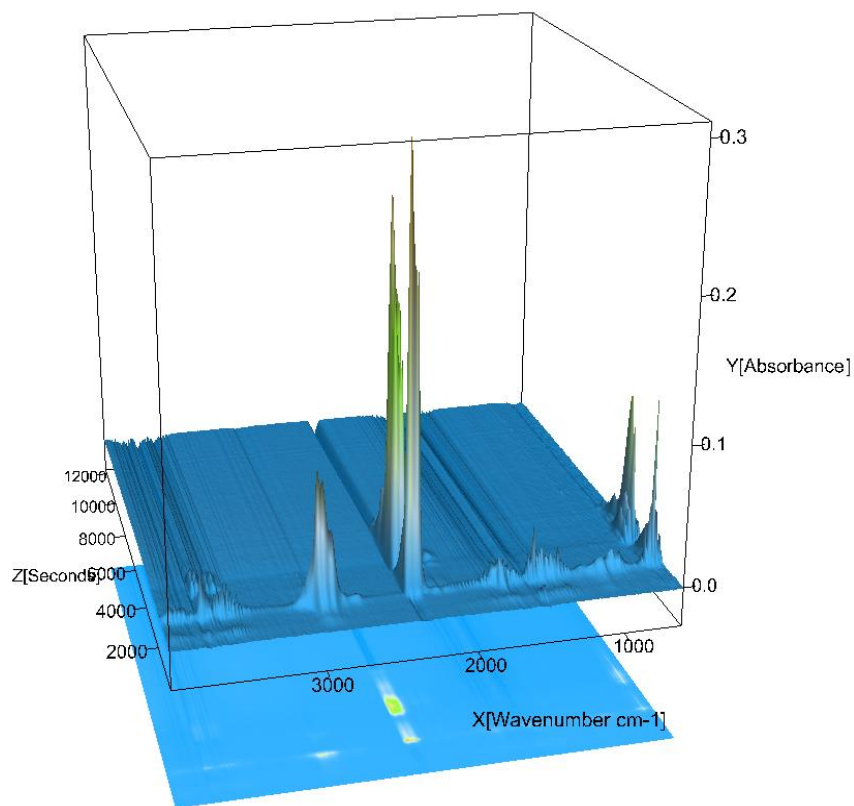


Рисунок 5.23 – Изменение ИК-спектра газообразных продуктов термолитза в процессе термического анализа оксигидроксида титана

По результатам термического анализа оксигидроксида титана можно определить его состав после стадии гидролиза и просушивания геля при 150 °С, но без выдержки при 300 °С. Для этого используем следующие данные термогравиметрии: 1) количество TiO_2 , оставшееся после нагрева образца до 1100 °С, равное 69 % масс.; 2) потерю массы образца в интервале 180...1100 °С, равную 25 % масс. (рисунок 5.22). Эту потерю массы разделили между бутокси-группами и гидроксигруппами с учетом потери 11,8 % масс. за счет выделения бутанола при 180-300 °С. Отсюда приближенная брутто-формула продукта, полученного гидролизом ТБТ: $\text{TiO}_{1,56}(\text{OH})_{0,52}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{0,36}$. Из данной формулы с очевидностью следует, что гидролиз ТБТ не ограничивается замещением бутокси-групп на ОН-группы, а протекает с образованием кислородных мостиков Ti-O-Ti . Высокая концентрация бутокси-групп в продукте гидролиза, оставшаяся, несмотря на длительную выдержку в азеотропном растворе этанола с избытком воды, свидетельствует о затрудненном доступе молекул воды к бутокси-группам, которые находятся в объеме твердых частиц геля.

Согласно литературным данным [205], превращение оксигидроксида титана в анатаз протекает с заметной скоростью выше температуры 320 °С и полнота этого превращения зависит от времени выдержки. С целью выбора режима термической обработки оксигидроксида титана для синтеза анатаза, полученный нами гидролизом ТБТ материал подвергли более длительной выдержке: образцы изотермически выдерживали в течение 4-х суток при температуре 300 °С. После такой термообработки выполнили исследование фазового состава материала. Как свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа (рисунок 5.24), все дифракционные максимумы относятся к одной фазе – анатаз. Следовательно, в нашем эксперименте кристаллизация TiO_2 происходит с достаточной полнотой в течение такой выдержки [219, 220]. Кроме того, в течение выдержки при 300 °С смолистые органические остатки были полностью удалены из материала благодаря их окислению кислородом воздуха. Для контроля этого процесса проводили периодическое наблюдение цвета образца: он изменялся от белого для оксигидроксида титана, затем через 4 часа – до коричнево-

го цвета, указывающего на образование смолистого остатка, и по истечении 3-х суток – вновь белый цвет диоксида титана в форме анатаза.

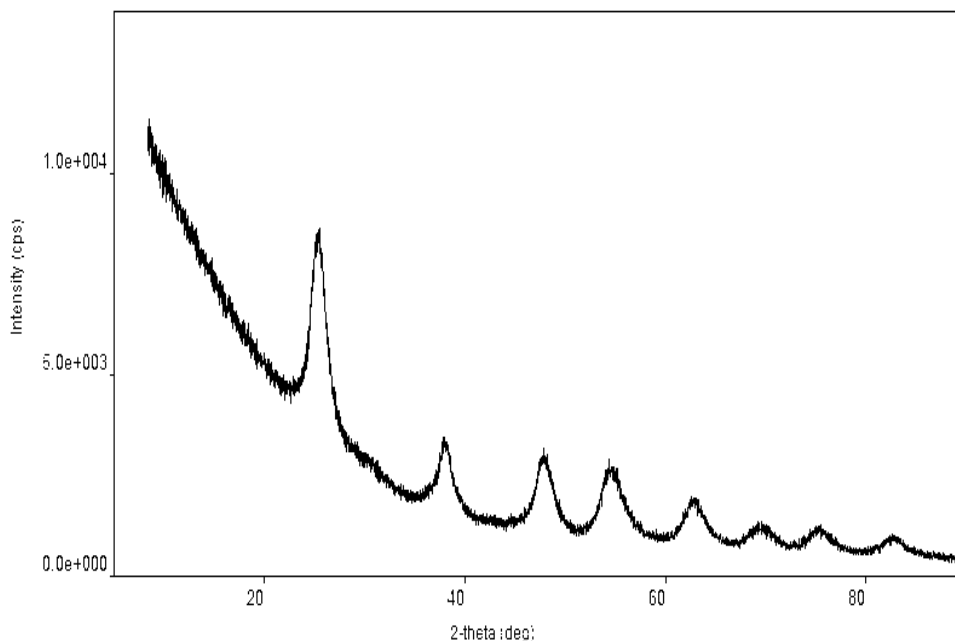


Рисунок 5.24 – Рентгенограмма образца оксигидроксида титана после термообработки

Таким образом, на основании результатов термического анализа ксерогеля, а также рентгенофазового анализа материала, прошедшего термическую обработку, был выбран следующий режим термообработки [221]. Полученный гель подвергается сушке до воздушно-сухого состояния при температуре 20 °С в течение 10 суток, затем – выдержке на воздухе при 150 °С в течение 3-х часов и в завершении – изотермическая выдержка в течение 4-х суток при 300 °С.

5.3.2. Свойства наноматериалов на основе TiO₂

По данным рентгенофазового анализа оценили размер кристаллов TiO₂ в образцах материала, полученного с различными ПАВ (рисунок 5.25). В растворе, не содержащем ПАВ, средний размер кристаллов составляет 22 нм. По мере увеличения концентрации ПАВ в растворе, для всех видов ПАВ наблюдается уменьшение размера частиц TiO₂ до 7...9 нм [222]. Эта тенденция может быть отчасти объяснена повышением вязкости раствора с ростом концентрации

ПАВ, что приводит к уменьшению скорости диффузии реагентов в растворе, и возможно, к уменьшению размера частиц геля.

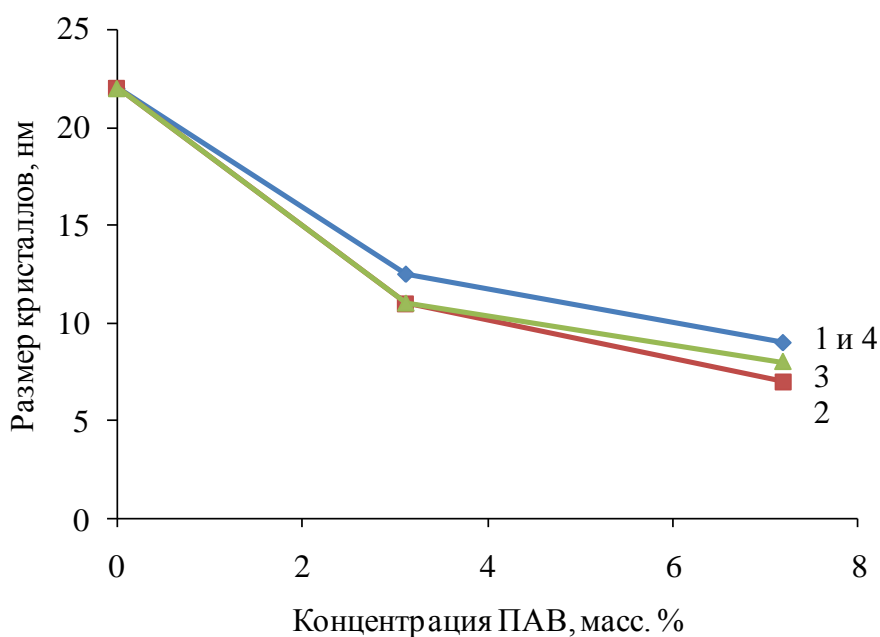
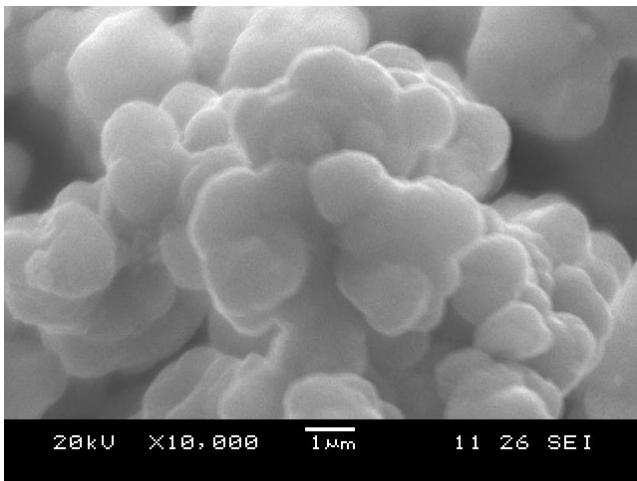
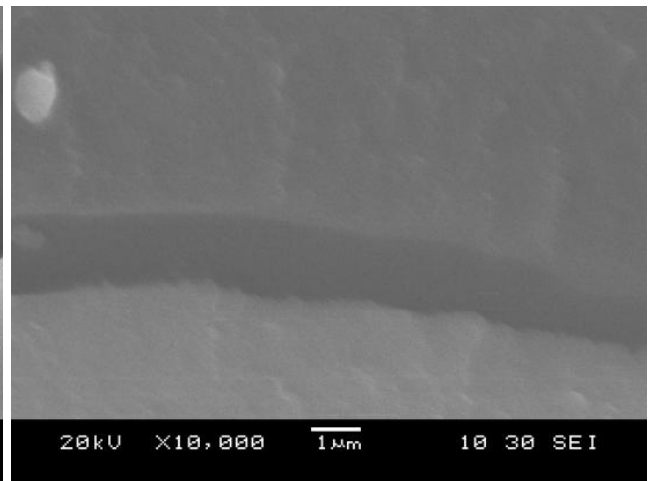


Рисунок 5.25 – Влияние вида и концентрации ПАВ в растворе на размер кристаллов TiO_2 (по данным): 1 – ИДЭГ; 2 – ПГК; 3 – ПЦС; 4 – ППГ

Результаты электронно-микроскопического исследования оксида титана представлены на рисунках 5.26–.29. Особенностью морфологии TiO_2 является образование агломератов наночастиц в процессе синтеза оксигидроксида титана. Эти агломераты частиц TiO_2 имеют размеры от 0,2 до 2 мкм и видны на рисунках, в то время как собственно нанокристаллы $\sim 7 \dots 9$ нм выявлены по рентгенофазовому анализу, но не видны на СЭМ-изображениях. Отметим, что при концентрации ПАВ ~ 7 % масс. в материале отсутствуют крупные поры. Этот эффект можно объяснить тем, что при высокой концентрации ПАВ в растворе возможно и повышенное содержание его в агломератах, уменьшающее их прочность, что приводит к уплотнению геля при синерезисе.

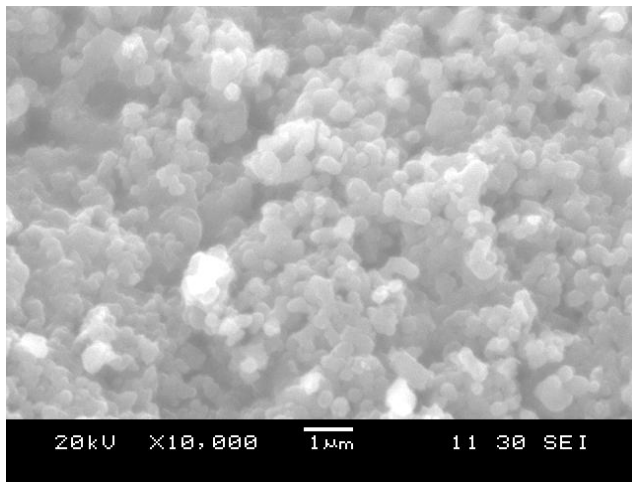


а)

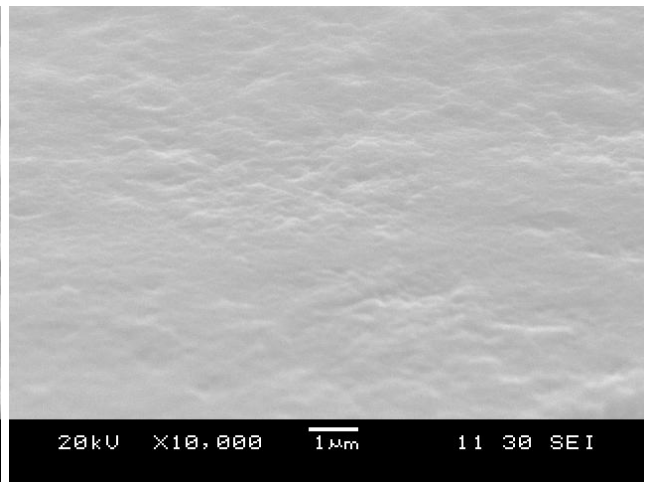


б)

Рисунок 5.26 – Морфология TiO_2 , полученного с ППК: а) 1,3 % масс., б) 7 % масс.

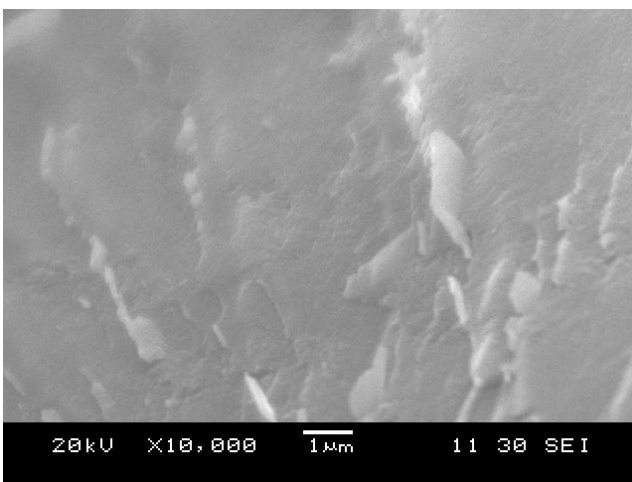


а)

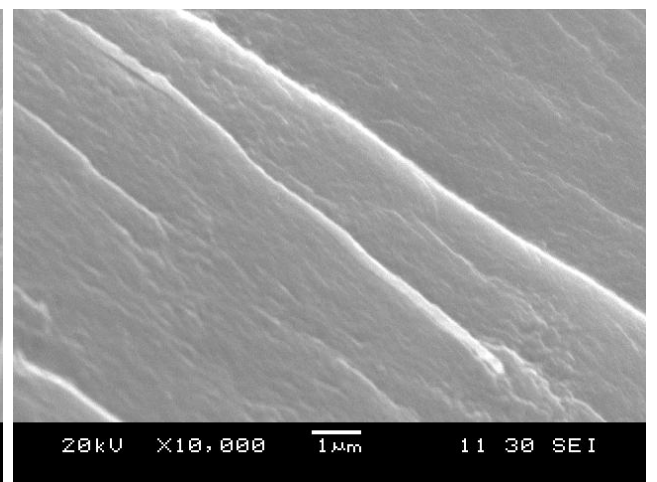


б)

Рисунок 5.27 – Морфология TiO_2 , полученного с ППС: а) 1,3 % масс., б) 7 % масс.



а)



б)

Рисунок 5.28 – Морфология TiO_2 , полученного с ППГ: а) 1,3 % масс., б) 7 % масс.

Изменение морфологии материала по мере увеличения концентрации ИДЭГ демонстрирует рисунок 5.29: в последовательности а), б), в) рост концентрации ИДЭГ от 0 до 4 % масс. сопровождается увеличением размера агломератов от 0 до 0,3 мкм. В образцах с ППГ (рисунок 5.28) не образуются агломераты частиц золя при любой концентрации ПАВ, что можно объяснить высокой вязкостью раствора, содержащего ППГ.

Адсорбция бензола полученным оксидом Тi позволила оценить удельную площадь поверхности материала: она составляет $\sim 70 \text{ м}^2/\text{г}$ в случае ПГК, и увеличивается в 2 раза для образца, полученного с ИДЭГ. Материалы, полученные с другими ПАВ, имеют промежуточные адсорбционные характеристики.

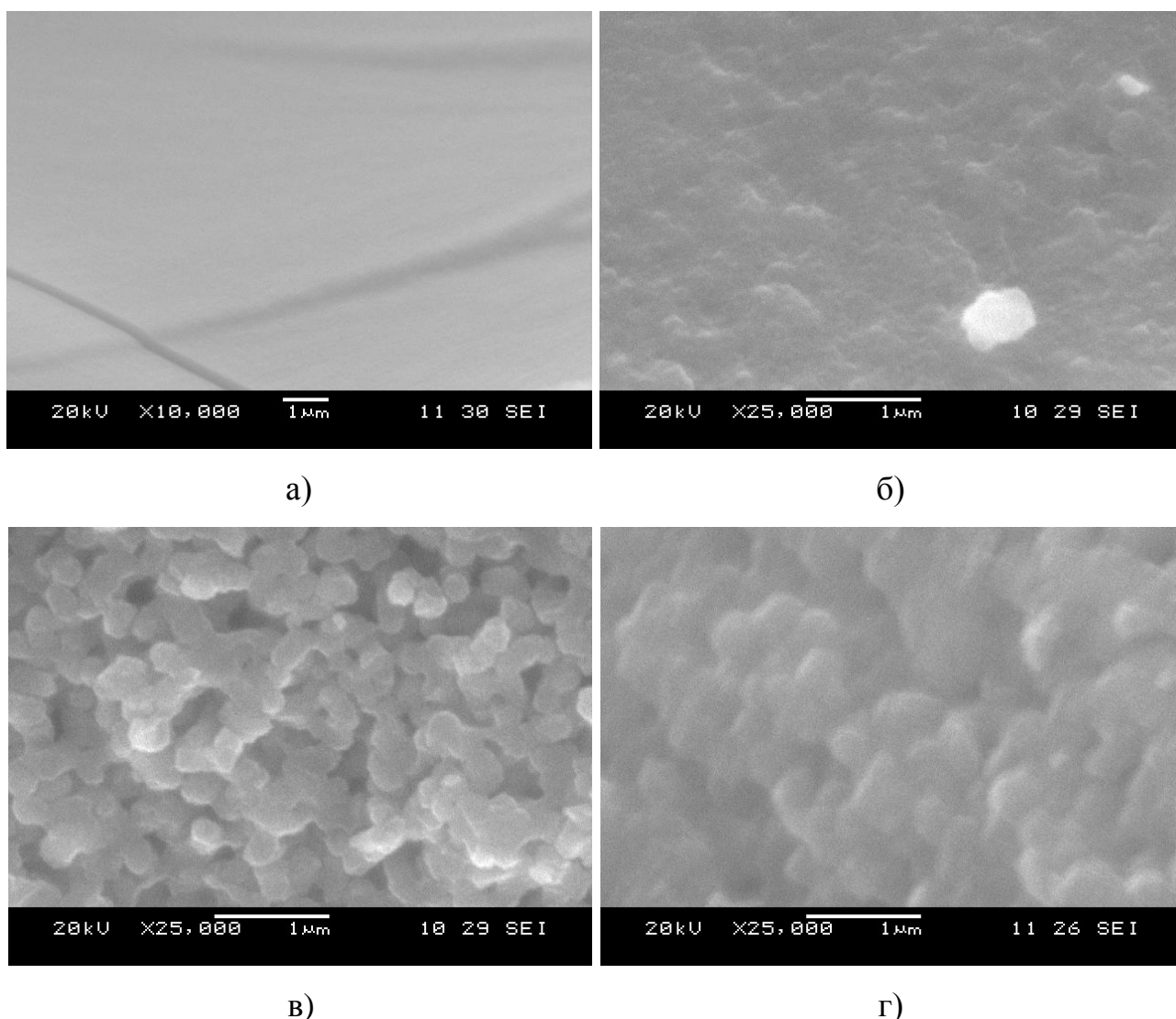


Рисунок 5.29 – Влияние концентрации ИДЭГ на морфологию TiO_2 : а) без ПАВ; б) 2,5 % масс., в) 4 % масс., г) 7 % масс.

5.3.3. Основные результаты исследования процессов синтеза наноматериала TiO_2 на основе ТБТ

1. Выявлено влияние ПАВ на морфологию материала, полученного гидролизом ТБТ:

1) При концентрации ПАВ в растворе ~ 7 % масс. формируется диоксид титана в виде нанокристаллических частиц с размером зёрен 7 нм.

2) В интервале концентраций ПАВ от 1 до 4 % масс. в полученном геле оксигидроксида титана образуются агломераты, размер которых растёт от 0,2 до 3 мкм при увеличении содержания ПАВ. Исключением является ППГ, для которого во всем интервале концентраций 0...7 масс. %, зёрна не образуют агломератов.

2. Разработан метод получения нанодисперсного диоксида титана, состоящий из двух стадий: 1) гидролиз ТБТ в водно-органическом растворе с применением ПАВ до оксигидроксида титана; 2) термическое разложение оксигидроксида до образования кристаллического диоксида титана. Для синтеза оксигидроксида титана гидролизом ТБТ впервые использованы неионогенные ПАВ – ИДЭГ, ПГК, ПЦС и ППГ.

5.4. Исследование свойств оксигидроксида алюминия, хрома(III) и железа(III), синтезированных в растворах, содержащих ИДЭГ

Материалы на основе оксигидроксида алюминия, хрома(III) и железа(III) находят применение как адсорбенты и катализаторы в органическом синтезе [39, 61, 69]. Выбор для исследования соединений трехвалентных алюминия, хрома и железа обусловлен близкими радиусами этих ионов.

В диссертации исследованы физико-химические свойства нанодисперсных материалов на основе оксидов алюминия, хрома(III) и железа(III), полученных оригинальным методом, состоящим из двух стадий: 1) гидролиз водных растворов нитратов соответствующих металлов, содержащих ПАВ, при помощи водного раствора аммиака; 2) термическая обработка полученных оксигидроксида.

5.4.1. Синтез оксигидроксидов алюминия, хрома(III) и железа(III) в растворах нитратов, содержащих ПАВ

5.4.1.1. Физико-химические основы синтеза оксигидроксидов

Оксигидроксиды металлов образуются в растворах в результате реакции гидролиза нитрата, например:

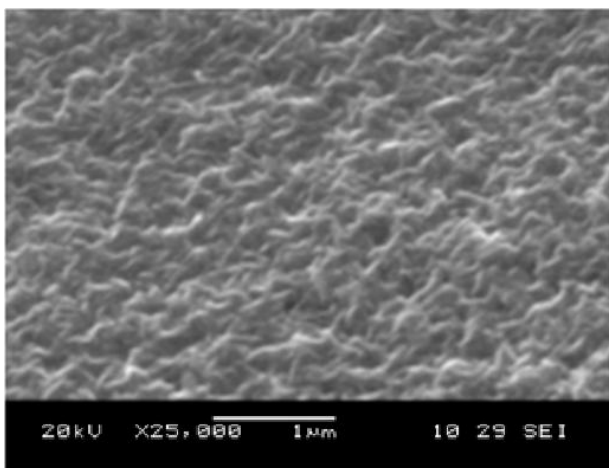


Реакция (5.11) протекает и в присутствии ПАВ, которое позволяет изменять морфологию геля. Аналогичные реакции протекают при синтезе оксигидроксидов хрома(III) и железа(III).

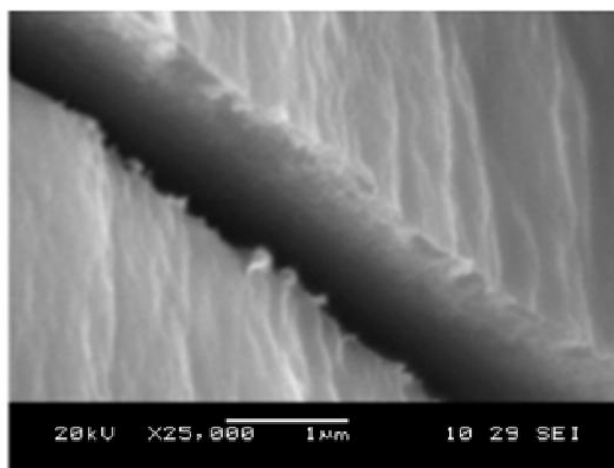
С целью удаления ПАВ и побочных продуктов реакции (5.11) оксигидроксиды металлов промывали изопропиловым спиртом, бензолом, снова изопропиловым спиртом, а затем дистиллированной водой. Добавление воды к гелю привело к диспергированию и частичной пептизации геля, поэтому высушенный после промывания материал состоит из обломков изначально однородного геля (рисунки 5.30 и 5.31).

5.4.1.2. Термическая обработка оксигидроксидов алюминия, хрома(III) и железа(III)

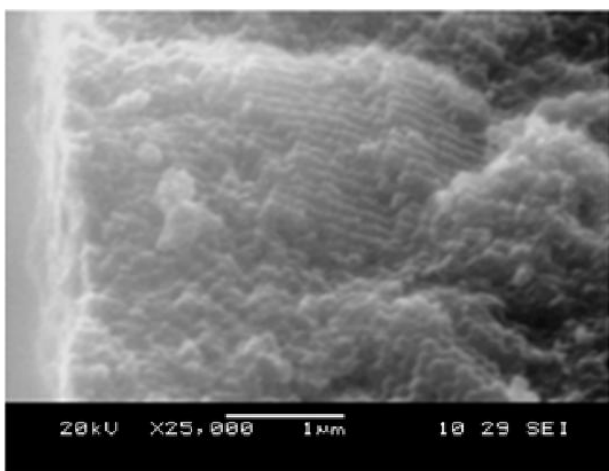
Оксигидроксид алюминия просушивали 3 суток на воздухе, а затем изотермически выдерживали при температуре 165 °С в течение 2-х часов. Максимальная температура изотермической выдержки при термообработке выбрана равной 165 °С, чтобы избежать разложения оксигидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ с образованием AlOОН . До изотермической выдержки материал был рентгеноаморфным. Рентгенограмма образца оксигидроксида Al после выдержки при 165 °С (рисунок 5.32) показала, что единственной кристаллической фазой является $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гиббсит [223]. Ширина пика $\text{Al}(\text{OH})_3$ соответствует размеру кристаллических зерен ~15 нм.



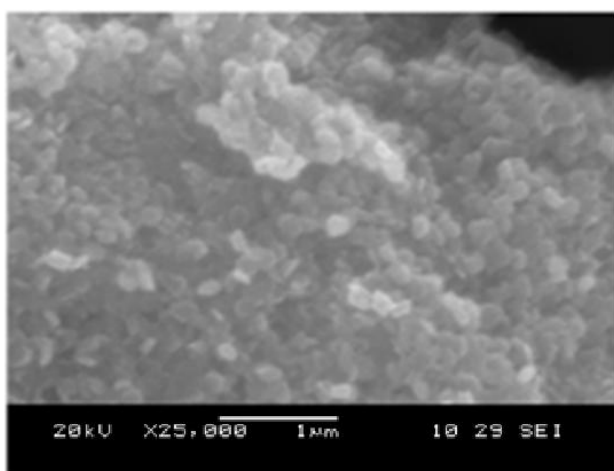
а)



б)



в)



г)

Рисунок 5.30 – Влияние концентрации ИДЭГ (% масс.) на морфологию гидроксида алюминия: а) без ПАВ, б) 5, в) 10, г) 25

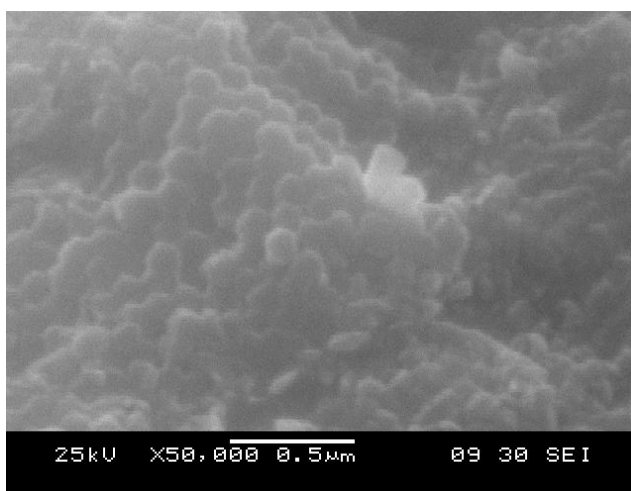


Рисунок 5.31 – Морфология гидроксида алюминия: слои гексагональных призм; синтез в растворе с концентрацией 10% масс. ИДЭГ

Оксигидроксиды хрома и железа также просушивали трое суток на воздухе, а затем изотермически выдерживали при температуре 150 °С в течение двух часов. Максимальная температура изотермической выдержки при термообработке выбрана равной 150 °С для удаления адсорбированной воды [224].

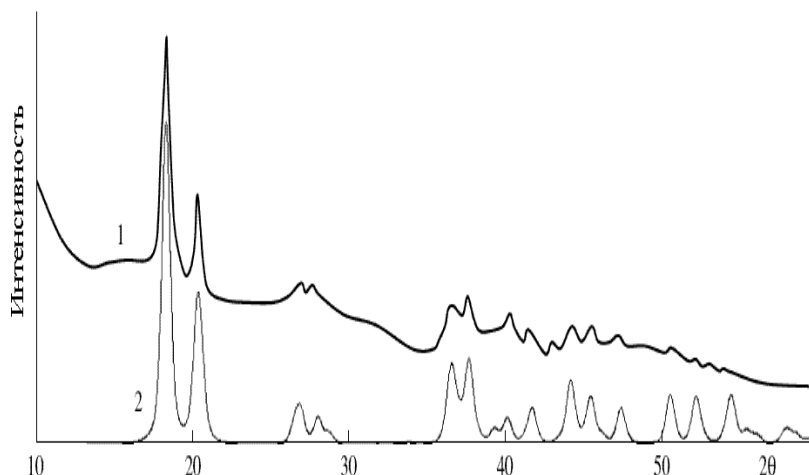


Рисунок 5.32 –Рентгенограмма гидроксида алюминия, синтезированного с ИДЭГ: 1 – эксперимент, 2 – литературные данные [223]

5.4.1.3. Методика синтеза оксигидроксидов металлов с ПАВ

Процесс синтеза оксигидроксидов по реакции (5.11, С. 216). В раствор нитрата металла вводили ИДЭГ (от 5 до 50 масс. %), аналогично готовили раствор аммиака с такой же концентрацией ИДЭГ; затем равные объёмы этих растворов смешивали при температуре 22 °С для получения геля оксигидроксида металла. Следующая стадия синтеза – очистка осадка оксигидроксида металла промыванием его водой с целью удаления побочных продуктов реакции (5.11) и ПАВ. Завершающий этап синтеза – термообработка геля оксигидроксида металла в атмосфере воздуха с целью удаления из него воды.

5.4.2. Морфология оксигидроксидов алюминия, хрома(III) и железа(III)

Результаты электронно-микроскопического исследования оксигидроксида алюминия представлены на рисунках 5.30-5.31, С. 217. Необычная морфология

материала выявлена для оксигидроксида алюминия, полученного в растворе с концентрацией ПАВ, равной 10 % масс., (рисунки 5.30в и 5.31). Гель представляет собой набор слоев толщиной 60...80 нм, которые состоят из плотноупакованных в виде сот гексагональных призм [225]; эти призмы имеют размер основания 100...120 нм. При других концентрациях ПАВ такая морфология геля не наблюдалась.

Причиной подобной морфологии может быть существование гексагональной ЖК фазы в системе «вода – ИДЭГ – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ». Так, гексагональная ЖК фаза найдена в бинарной системе «вода – ИДЭГ» в области концентраций 40...70 % масс. ИДЭГ (глава 3, п. 3.1.2, С. 65). В системе «вода – ИДЭГ – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ » при 10 % масс. ИДЭГ устойчивость ЖК фазы предположительно связана с более высокой ионной силой раствора, что приводит к большому различию в свойствах органической и неорганической микрофаз и к их упорядочению в области меньших концентраций ПАВ.

Морфология оксигидроксидов хрома(III) и железа(III) по данным электронно-микроскопического исследования представлена на рисунках 5.33-5.34.

Для оксигидроксидов хрома(III) и железа(III) выявлена кристаллическая морфология: гель состоит из слоистых блоков размером до 10 мкм при среднем расстоянии между слоями 100-300 нм. Такая морфология получена при концентрациях ИДЭГ в растворах 7...25 масс. %. В связи с этим отметим, что упорядоченная морфология оксигидроксидов трёх металлов: алюминия, хрома(III) и железа(III) – наблюдается при концентрациях ПАВ в растворе выше 7 % масс. Во всех случаях можно предполагать образование ЖК фаз с участием мицелл ИДЭГ, которые и формируют данные блоки, тогда как оксигидроксиды металлов располагаются в межмицеллярном пространстве.

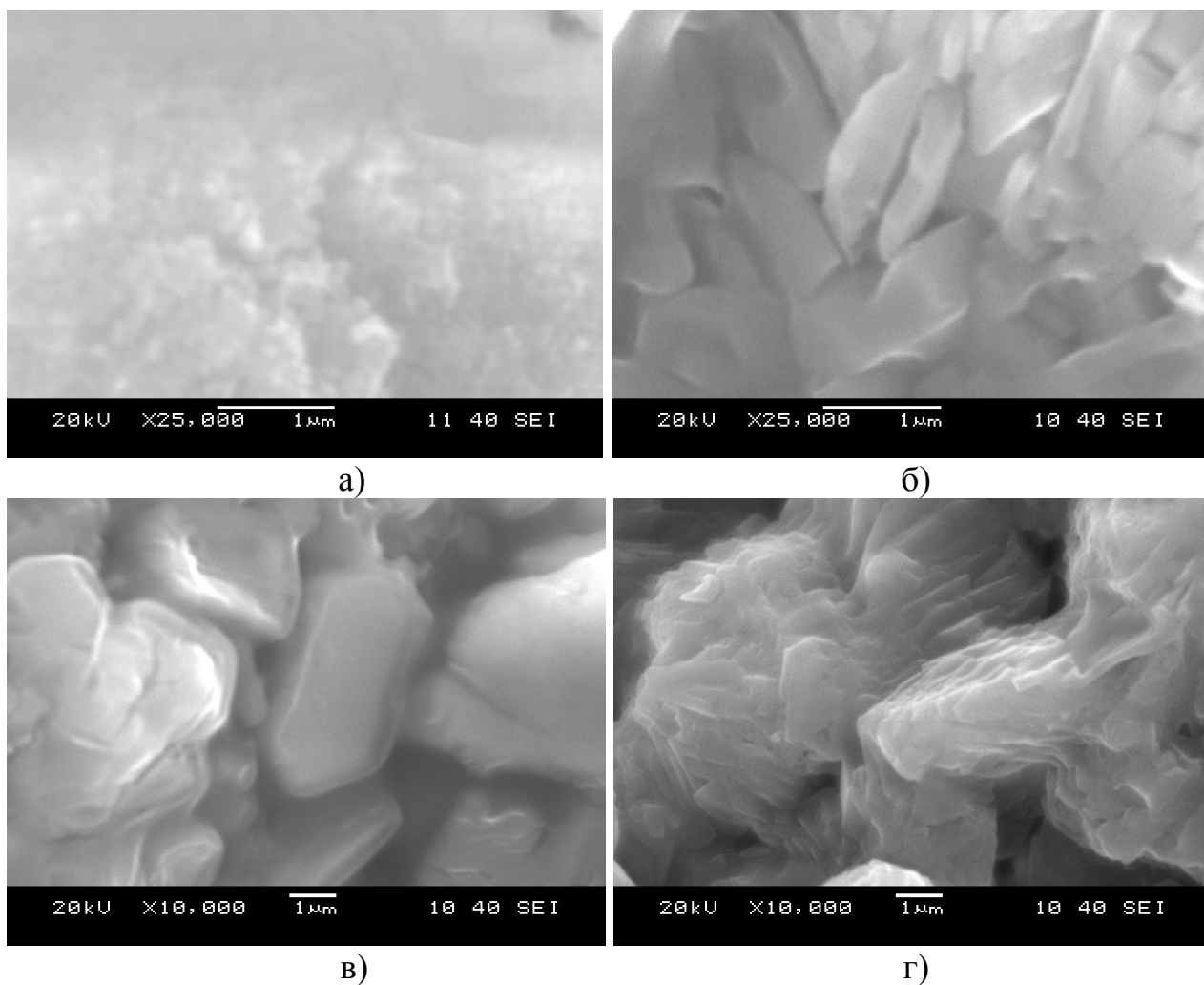


Рисунок 5.33 – Морфология оксигидроксида хрома, полученного при концентрации ИДЭГ (% масс.): а) без ПАВ; б) 7, в) 10, г) 25

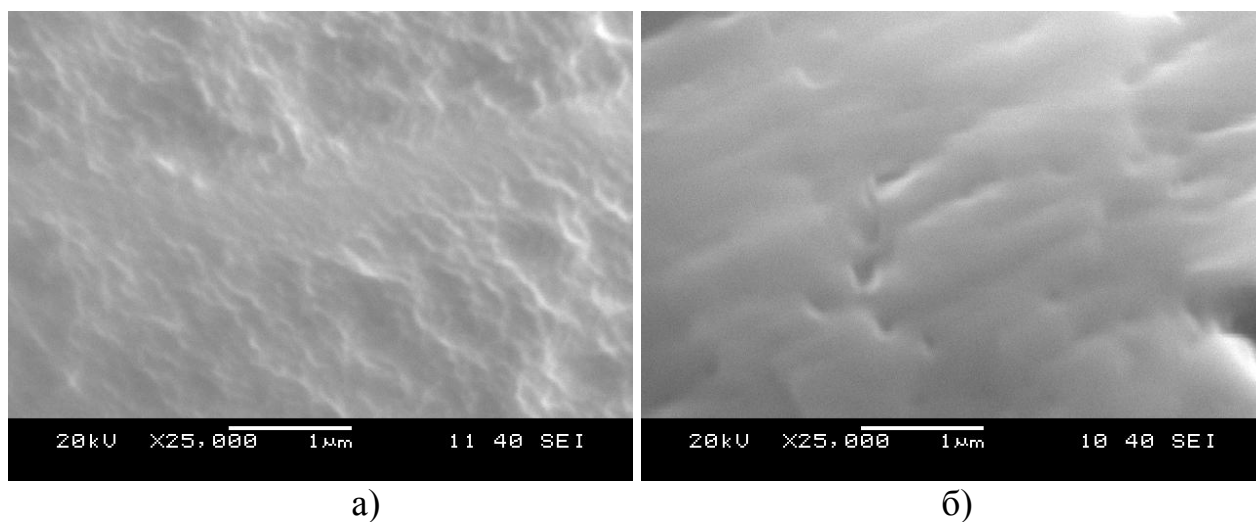


Рисунок 5.34 – Морфология оксигидроксида железа, полученного при концентрации ИДЭГ (% масс.): а) без ПАВ, б) 7

5.4.3. Основные результаты исследования оксигидроксидов алюминия, хрома(III) и железа(III)

1. Выявлены области концентрации ПАВ, синтез в которых позволяет получать кристаллическую морфологию материалов с размером зерен 1...10 мкм.

2. Впервые разработана методика синтеза оксигидроксидов алюминия, хрома(III) и железа(III) в растворах нитратов с использованием ИДЭГ.

5.5. Исследование свойств наноматериалов на основе силикагеля, синтезированных в растворах, содержащих ИДЭГ

Известен способ получения мезопористого силикагеля гидролизом силиката натрия в присутствии СТАВ [2]. В связи с этим в диссертации разработан изучено влияние ПАВ на формирование нанодисперсного силикагеля при гидролизе ТЭОС с использованием ИДЭГ.

5.5.1. Синтез силикагеля гидролизом ТЭОС в присутствии ИДЭГ

Для получения силикагеля гидролизом ТЭОС использовали воду, этанол, а также ИДЭГ в качестве ПАВ. Этанол позволил образовать гомогенный раствор всех компонентов, необходимых для синтеза силикагеля. В растворы ТЭОС с различным количеством ПАВ добавляли раствор 12 % масс. воды в этаноле; концентрацию ПАВ в исходном растворе варьировали в интервале от 0 до 27 % масс.

5.5.1.1. Физико-химические основы синтеза SiO₂

Синтез силикагеля в растворе протекает по следующей реакции:



Экспериментально, в серии 10 образцов, установлено, что при температуре 20 °С время, необходимое для образования геля SiO₂, увеличивается от 21 до 34 суток, по мере роста концентрации ПАВ в растворе.

5.5.1.2. Термическая обработка силикагеля

С целью определения температурно-временных интервалов необходимого режима термической обработки образцов, провели комплексное термическое исследование ксерогеля SiO_2 , полученного в растворе, не содержащем ПАВ. Одновременно выполняли анализ газов, выделяющихся при нагреве методами масс-спектрометрии и ИК спектрометрии. Исходный гель предварительно выдержали при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления воды и этанола, но до начала измерений образец вновь адсорбировал воду из воздуха. Полученные результаты представлены на рисунках 5.35 и 5.36.

Согласно данным DSC и TG потеря массы образца происходит в четыре основных стадии: I – в интервале температур $50\text{...}200\text{ }^\circ\text{C}$, с эндотермическим эффектом; II – $200\text{...}390\text{ }^\circ\text{C}$ и III – $390\text{...}470\text{ }^\circ\text{C}$ – экзотермические; IV стадия – в интервале $470\text{...}1100\text{ }^\circ\text{C}$, эндотермическая. Результаты ИК- и масс-спектрометрии показывают, что на первой стадии происходит удаление адсорбированной воды, а на второй и третьей стадиях выделяются H_2O и CO_2 , что по данным ИК-спектроскопии (рис. 5.36) свидетельствует об окислении остаточных, негидролизированных этокси-групп, химически связанных с матрицей.

Кроме того, на стадии II происходит выделение продуктов неполного окисления этанола, в частности, ацетальдегида и формальдегида. Об этом свидетельствует ИК пик поглощения при 1708 см^{-1} (рисунок 5.36) и ряд масс-спектрометрических пиков частиц с массовыми числами 30, 42, 43, 45, и 46 а.е.м. в интервале температур $200\text{...}390\text{ }^\circ\text{C}$. Далее, вплоть до $1100\text{ }^\circ\text{C}$, происходит удаление воды.

Таким образом, на основании результатов термического анализа ксерогеля выбрали следующий режим термообработки ксерогеля SiO_2 [226]. Полученный гель подвергали сушке до воздушно-сухого состояния в течение 10 суток при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$, затем изотермическая выдержка – 4 суток при $350\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления органических остатков.

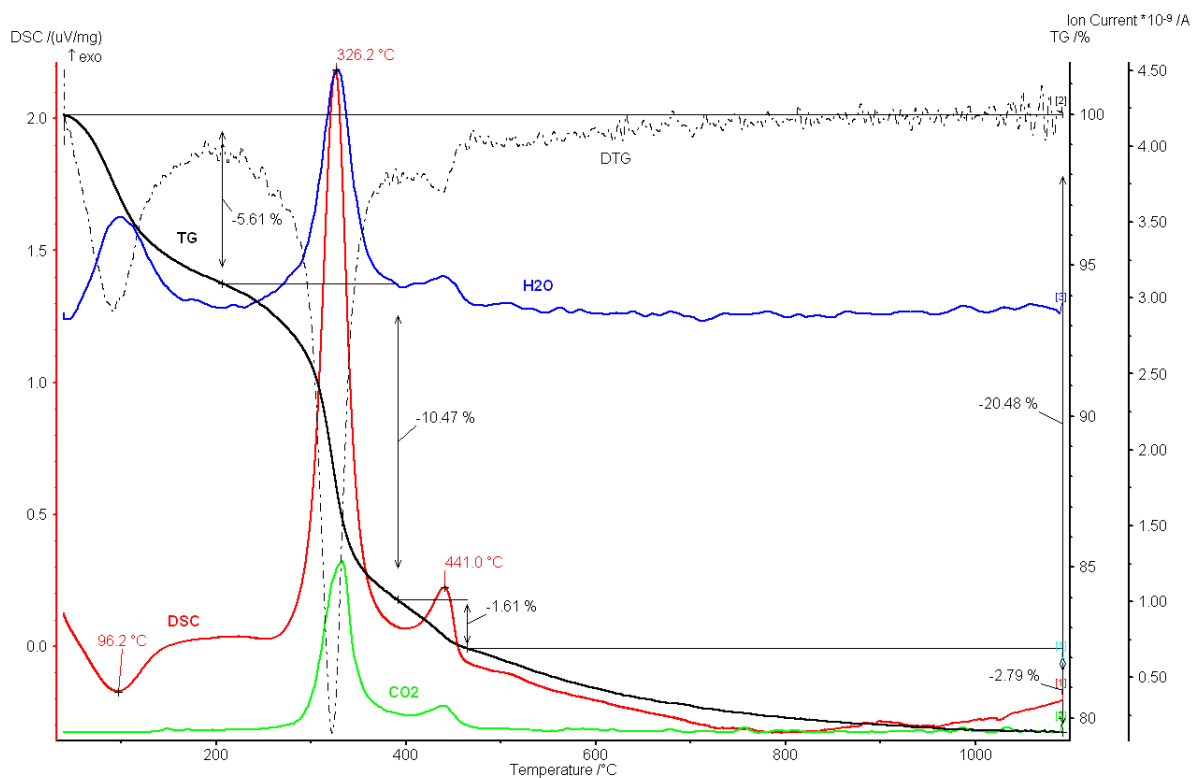


Рисунок 5.35 – Данные термического исследования (TG, DTG, DSC) и масс-спектрометрии силикагеля, полученного гидролизом ТЭОС без ПАВ

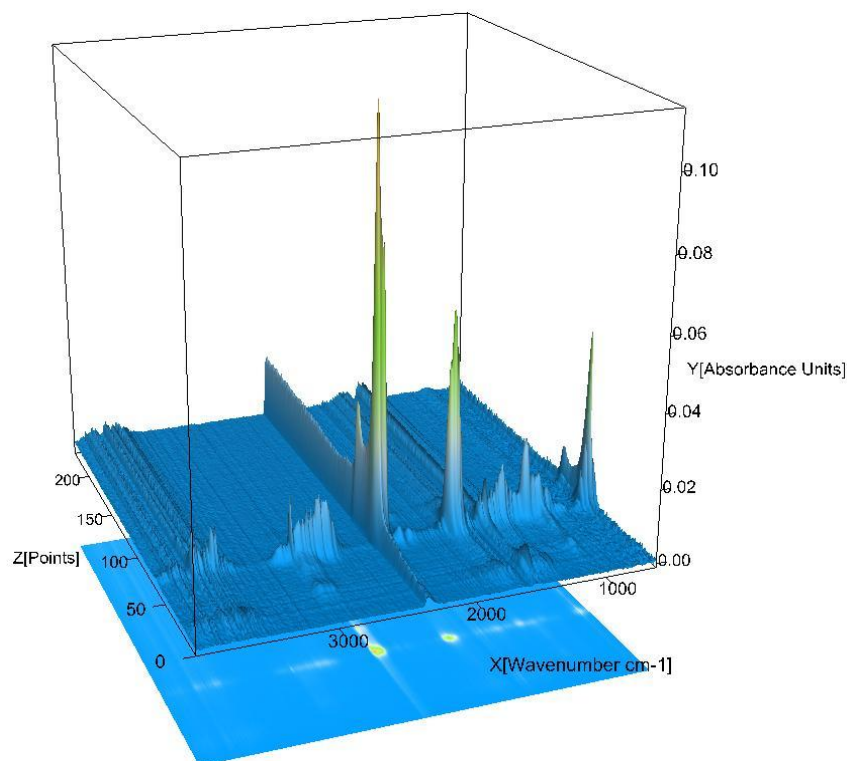


Рисунок 5.36 – ИК-спектр газообразных продуктов термолитза силикагеля, полученного гидролизом ТЭОС без ПАВ

Наряду с этим, по результатам термического анализа силикагеля можно определить его состав. Для этого используем следующие данные термогравиметрии: потеря массы 15 масс. % в интервале температур 200...1100 °С может быть отнесена к этокси-группам, претерпевающим разложение и окисление. С учетом потери массы адсорбированной воды (5 масс. %), содержание SiO₂ составляет 80 масс. %. Отсюда приближенная брутто-формула продукта, полученного гидролизом ТЭОС, имеет следующий вид: SiO_{1,85}(OC₂H₅)_{0,30}. Из формулы очевидно, что гидролиз ТЭОС не прошел полностью. Вместе с тем, гидролиз ТЭОС прошел в большей степени, чем гидролиз ТБТ в аналогичных условиях: (TiO_{1,56}(OH)_{0,52}(OC₄H₉)_{0,36}).

5.5.2. Свойства наноматериалов на основе SiO₂

Результаты электронно-микроскопического исследования ксерогеля SiO₂ (рисунок 5.37) не выявили упорядоченной морфологии материала, так как разрешение данного электронного микроскопа не позволяет видеть объекты размером менее 20 нм.

С целью определения степени кристалличности SiO₂ выполнили рентгенофазовый анализ материала (рисунок 5.38). Вне зависимости от концентрации ПАВ, размер областей когерентного рассеяния излучения, найденный по рентгенограммам, составляет 0,7...0,8 нм, что свидетельствует об аморфном состоянии полученного SiO₂.

Адсорбционные свойства ксерогелей SiO₂ исследовали по адсорбции бензола. С целью удаления воды образцы предварительно выдерживали в течение часа при температуре 150 °С. Насыщение образцов парами бензола проводили в течение 2-х суток. Результаты измерения адсорбции бензола образцами силикагеля, в зависимости от концентрации ПАВ в растворе, представлены на рисунке 5.39.

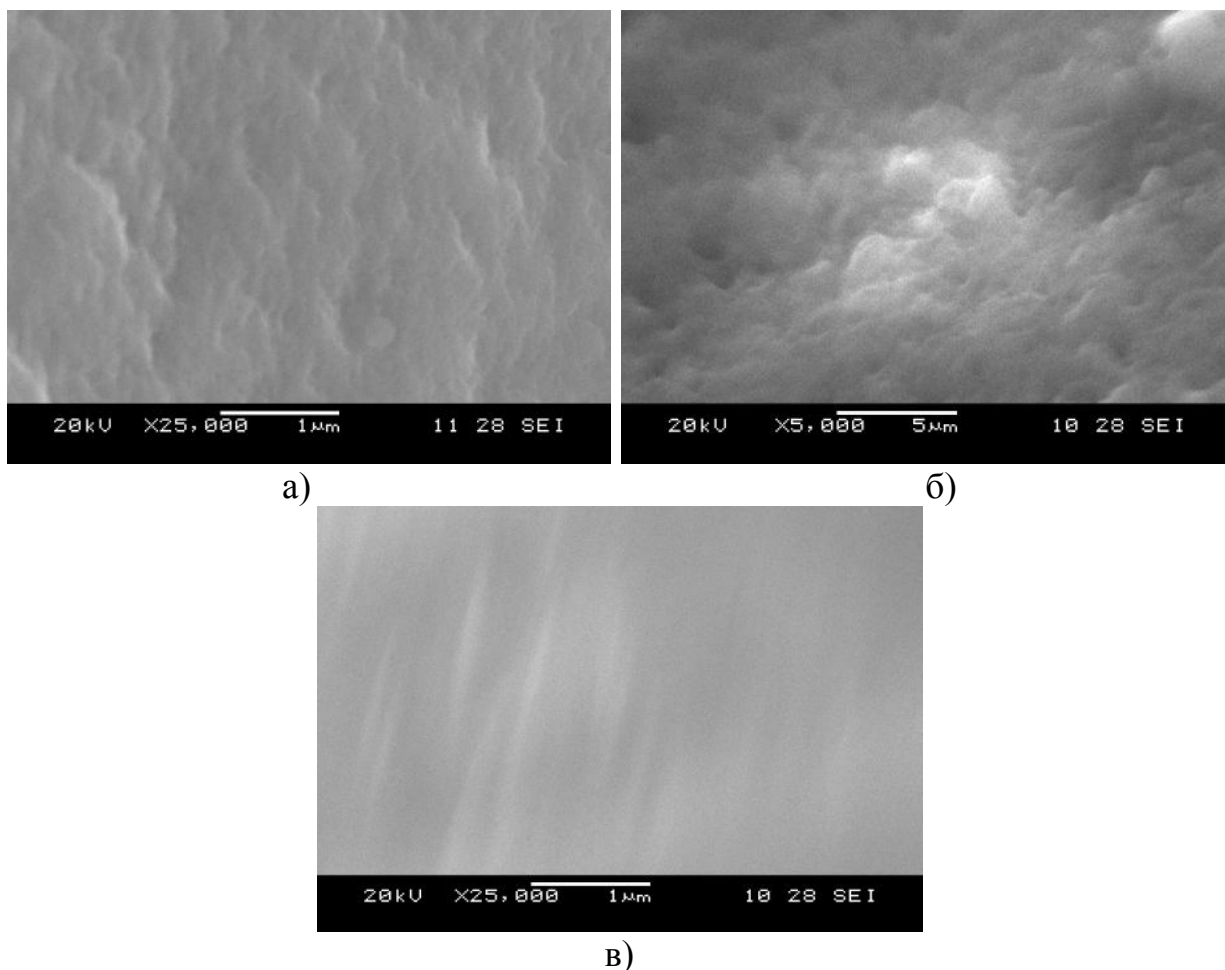


Рисунок 5.37 – Морфология силикагеля при концентрации ИДЭГ в растворе:
 а – без ПАВ; б – концентрация ПАВ 5 масс. %; в – 20 масс. %

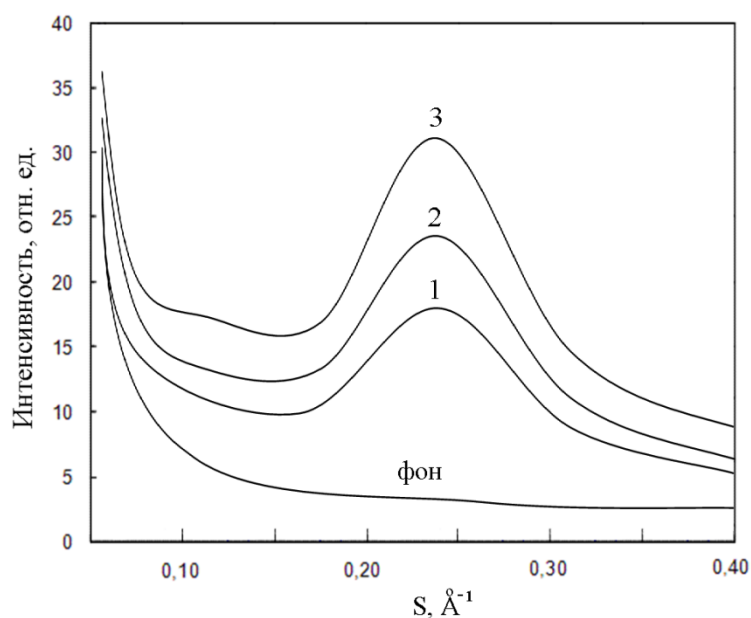


Рисунок 5.38 – Рентгенограммы образцов силикагеля, полученных при концентрации ПАВ в растворе (% масс.): кривая 1 – без ПАВ, кривая 2 – 5, кривая 3 – 27

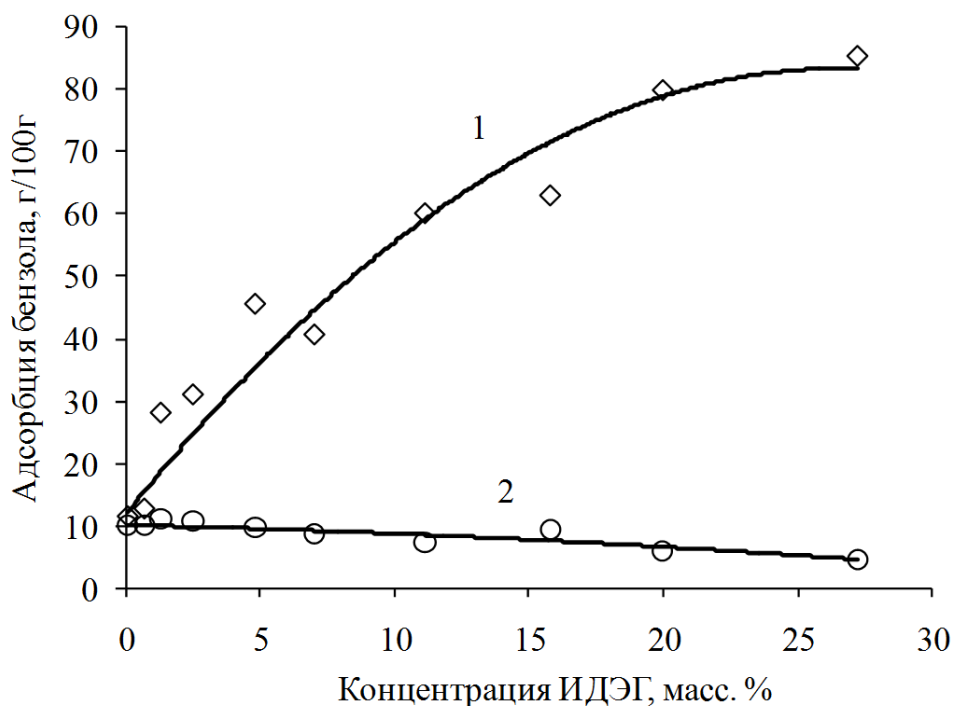


Рисунок 5.39 – Влияние концентрации ИДЭГ в маточном растворе на адсорбцию бензола образцами силикагеля: 1 – при максимальном насыщении образца бензолом; 2 – после десорбции бензола в течение 48 ч над силикагелем

По мере увеличения концентрации ПАВ в маточном растворе адсорбционные свойства образцов силикагеля возрастают (кривая 1), а остаточное количество бензола после его десорбции – снижается (кривая 2). Наибольшая адсорбция бензола силикагелем наблюдается для образца, полученного в растворе, содержащем 27 % масс. ИДЭГ; она составляет 90 г на 100 г адсорбента.

Достаточно высокая величина адсорбции бензола полученными материалами SiO_2 позволяет предположить, что они являются микропористыми. Наблюдаемое в эксперименте влияние концентрации ПАВ на адсорбционные свойства силикагеля объясняется тем, что, вследствие малого размера пор в материалах SiO_2 , при адсорбции происходит капиллярное заполнение этих пор. С ростом содержания ПАВ увеличивается как размер, так и общий объём пор, что приводит, с одной стороны, к увеличению адсорбции бензола, а с другой – к снижению остаточного количества бензола после его десорбции.

5.5.3. Основные результаты исследования наноматериалов на основе SiO₂

1. Выявлено влияние содержания ПАВ в растворе на адсорбцию бензола гелем SiO₂: адсорбция возрастает на порядок при увеличении концентрации ПАВ от 1 до 30 масс. %.

2. Разработан метод синтеза нанодисперсного SiO₂ гидролизом ТЭОС в присутствии ИДЭГ. Установлено, что гидролиз ТЭОС с образованием геля SiO₂ проходит не полностью, и в результате в геле остается ~15 мол. % этокси-групп. Они удаляются из материала термической обработкой SiO₂.

5.6. Выводы по 5-й главе

1. Физико-химически обоснован разработанный метод получения нанодисперсного диоксида титана, состоящий из двух стадий: 1) синтез оксигидроксида циркония в растворе нитрата циркониила ZrO(NO₃)₂·2H₂O с использованием ПАВ; 2) термическое разложение оксигидроксида ZrO₂·xH₂O до образования кристаллического оксида. Стадия синтеза оксигидроксида циркония реализована в двух вариантах: а) смешением растворов, содержащих ИДЭГ или НПП; б) градиентным синтезом: путем диффузии аммиака из газовой фазы в раствор «нитрат циркониила – ДПГ».

2. Оксид циркония, полученный методом смешения растворов, представляет собой сравнительно плотный ксерогель, состоящий из агломератов кристаллов ZrO₂; размер агломератов менее 200 нм. Впервые градиентным синтезом получен материал с характерной столбчатой текстурой вдоль направления диффузии реагентов. Удельная поверхность высокодисперсного диоксида циркония увеличивается от 100 до 440 м²/г с ростом концентрации ПАВ в растворе.

3. Обнаружено, что при градиентном синтезе из растворов Na₂WO₄ в атмосфере паров HCl получен дисперсный оксигидроксид H₂WO₄ с морфологией в виде трёхмерной сетки объединённых сферических оболочек диаметром от 1 до 15 мкм. Внешнюю поверхность оболочек образуют пластинчатые кристаллы толщиной 5...900 нм. Предложена физико-химическая модель формирования оболочечной морфологии нанодисперсного оксигидроксида W в процессе син-

теза. Впервые получен наноразмерный диоксид вольфрама, наследовавший морфологию исходного оксигидроксида вольфрама. Обнаружено увеличение в ~5 раз пористости оксида вольфрама с ростом концентрации ПАВ до 25 % масс.

4. Выявлено влияние концентрации ПАВ на морфологию материала в процессе синтеза гидролизом ТБТ по оригинальной методике с использованием неионогенные ПАВ – ИДЭГ, ПГК, ПЦС и ППГ. Оксид титана в виде нанокристаллического материала с размером зёрен 7...10 нм получен при концентрации ПАВ в растворе 4...7 масс. %. В интервале малых концентраций ПАВ: от 1 до 4 масс. %, – в геле оксигидроксида Ti образуются агломераты, размер которых растёт от 0,2 до 3 мкм при увеличении содержания ПАВ.

5. Выявлены области концентрации ИДЭГ, синтез в которых по оригинальной методике позволяет получать кристаллическую морфологию оксигидроксидов алюминия, хрома(III), и железа(III) с размером зёрен от 1 до 10 мкм.

6. Выявлено влияние содержания ПАВ в растворе на адсорбционные свойства силикагеля по отношению к парам бензола: адсорбция возрастает на порядок по мере увеличения концентрации ПАВ от 1 до 30 масс. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе разработаны научные основы управления при помощи ПАВ физико-химическими процессами, протекающими при синтезе композитных стеклоуглеродных и оксидных наноматериалов, перспективных для каталитических и электрохимических технологий. В диссертации получены следующие результаты и сделаны основные выводы.

1. 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 оксигидроксидов, полученных в растворах, содержащих ПАВ.

2. 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 два свойства растворителя и ПАВ: способность 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».

3. 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. Высо-

кая удельная поверхность этих углеродных наноматериалов – $1050 \text{ м}^2/\text{г}$ – важна для применения их в катализе и в качестве адсорбентов.

4. Установлена область концентраций компонентов и роль ПАВ в системе «ТЭГ–ФС–ИДЭГ» при формировании пористого материала с морфологией в виде связанных между собой зёрен стеклоглерода. Обнаружены микропоры размером $1 \dots 2 \text{ нм}$, мезопоры – $5 \dots 50 \text{ нм}$, и макропоры размером от $0,1$ до 6 мкм . Разработана модель пористости стеклоглеродных 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.

5. При помощи физико-химических методов разработаны подходы для получения нанокомпозитов на стеклоглеродной основе. Показано, что введение титана в реакционную смесь в виде ТБТ способствует формированию наночастиц анатаза размерами от 5 до 15 нм при их концентрации $1 \dots 50 \text{ масс.}\%$ и равномерном распределении в стеклоглероде. Такое строение обеспечивает прочность материала и надёжную 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/стеклоглерод с наночастицами железа(III), кобальта(II), никеля, меди(II), серебра и золота(III) с размером металлических частиц от $10\text{--}20 \text{ нм}$ до 5 мкм .

6. 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, со-

держущих ПАВ; б) градиентным синтезом путем 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 $450 \text{ м}^2/\text{г}$.

7. На основании установленных закономерностей предложена физико-химическая модель и механизм градиентного синтеза оксигидроксидов. Данный механизм позволяет объяснить формирование оксигидроксида вольфрама с морфологией трёхмерной сетки сферических оболочек диаметром $1 \dots 15 \text{ мкм}$. 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.

8. Установлены физико-химические закономерности процессов, протекающих при двухстадийном получении высокопористых диоксидов титана и кремния гидролизом ТБТ и ТЭОС в водно-спиртовом растворе, содержащем неионогенные, анионноактивные или катионноактивные ПАВ. Установлено, что полнота протекания реакций гидролиза ТБТ и ТЭОС не превышает 80% . Выявлено влияние концентрации ПАВ на морфологию и адсорбционные свойства материалов, синтезированных путем гидролиза.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Beck, J.S. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates / J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth [et al.] // *Journal of American Chemical Society*.– 1992.– Vol. 114.– P. 10834–10843.
2. Kresege, C.T. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism / C.T. Kresege, M.E. Leonowicz, W.J. Roth [et al.] // *Nature*.– 1992.– Vol. 359.– P. 710–712.
3. Santiesteban, J.G. The Role of Platinum in Hexane Isomerization over Pt/FeO_y/WO_x/ZrO₂ / J.G. Santiesteban, D.C. Calabro, C.D. Chang [et al.] // *Journal of Catalysis*.– 2001.– Vol. 202.– P. 25–33.
4. Almazan-Almazan, M.C. The role of the porosity and oxygen groups on the adsorption of n-alkanes, benzene, trichloroethylene and 1,2-dichloroethane on active carbons at zero surface coverage / M.C. Almazan-Almazan, M. Perez-Mendoza, M. Domingo-Garcia [et al.] // *Carbon*.– 2007.– Vol. 45.– P. 1777–1785.
5. Han, S. Simple silica-particle template synthesis of mesoporous carbons / S. Han, T. Hyeon // *Chemical Communications*.– 1999.– P. 1955–1956.
6. Li, X. A comparative evaluation of catalytic activities of carbon molecular sieve counter electrode toward different redox couples in dye-sensitized solar cells / X. Li, R. Chen, L. Li [et al.] // *Electrochimica Acta*.– 2016.– Vol. 200.– P. 168–173.
7. Salinas, O. Ethylene/ethane permeation, diffusion and gas sorption properties of carbon molecular sieve membranes derived from the prototype ladder polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) / O. Salinas, X. Ma, E. Litwiller [et al.] // *Journal of Membrane Science*.– 2016.– Vol. 504.– P. 133–140.
8. Strano, M.S. Ultrafiltration membrane synthesis by nanoscale templating of porous carbon / M.S. Strano, A.L. Zydney, H. Barth [et al.] // *Journal of Membrane Science*.– 2002.– Vol. 198.– P. 173–186.
9. Garcia-Martinez, J. Synthesis and Catalytic Applications of Self-Assembled Carbon Nanofoams / J. Garcia-Martinez, T.M. Lancaster, J.Y. Ying // *Advanced Materials*.– 2008.– Vol. 20.– P. 288–292.

10. Gomes, H.T. Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline / H.T. Gomes, B.F. Machado, A. Ribeiro [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*.– 2008.– Vol. 159.– no. 2.– P. 420–426.
11. Zhang, D.-Y. Preparation of Low Loading Pt/C Catalyst by Carbon Xerogel Method for Ethanol Electrooxidation / D.-Y. Zhang, Z.-F. Ma, G. Wang [et al.] // *Catalysis Letters*.– 2008.– Vol. 122.– P. 111–114.
12. Samant, P.V. Carbon xerogel supported Pt and Pt–Ni catalysts for electro-oxidation of methanol in basic medium / P.V. Samant, J.B. Fernandes, C.M. Rangel [et al.] // *Catalysis Today*.– 2005.– Vol. 102–103.– P. 173–176.
13. Zanto, E.J. Sol-Gel-Derived Carbon Aerogels and Xerogels: Design of Experiments Approach to Materials Synthesis / E.J. Zanto, S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter // *Industrial & Engineering Chemistry Research*.– 2002.– Vol. 41.– P. 3151–3162.
14. Ramakrishnan, P. Nitrogen-doped carbon nanofoam derived from amino acid chelate complex for supercapacitor applications / P. Ramakrishnan, S. Shanmugam // *Journal of Power Sources*.– 2016.– Vol. 316.– P. 60–71.
15. Fontell, K. Cubic phases in surfactant and surfactant-like lipid systems / K. Fontell // *Colloid and Polymer Science*.– 1990.– Vol. 268.– P. 264–285.
16. Surendran, G. Highly Swollen Liquid Crystals as New Reactors for the Synthesis of Nanomaterials / G. Surendran, M.S. Tokumoto, E.P. dos Santos [et al.] // *Chemistry of Materials*.– 2005.– Vol. 17.– P. 1505–1514.
17. Briggs, J. The Temperature-Composition Phase Diagram and Mesophase Structure Characterization of the Monoolein Water System / J. Briggs, H. Chung, M. Caffrey // *Journal de Physique II France*.– 1996.– no. 6.– P. 723–751.
18. dos Santos, E.P. Existence and Stability of New Nanoreactors: Highly Swollen Hexagonal Liquid Crystals / E.P. dos Santos, M.S. Tokumoto, G. Surendran [et al.] // *Langmuir*.– 2005.– Vol. 21.– P. 4362–4369.
19. Zhang, J. Lyotropic liquid crystalline phases formed in ternary mixtures of 1-cetyl-3-methylimidazolium bromide/p-xylene/water: A SAXS, POM, and rheology study / J. Zhang, B. Dong, L. Zheng [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*.– 2008.– Vol. 321.– P. 159–165.

20. Boden, N. Nematic–lamellar tricritical behavior and structure of the lamellar phase in the ammonium pentadecafluorooctanoate (APFO)/water system / N. Boden, J. Clements, K.W. Jolley [et al.] // *Journal Chemical Physics*.– 1990.– Vol. 93.– P. 9096–9105.

21. Wang, Z. Effect of sucrose on the structure of a cubic phase formed from a monoolein/water mixture / Z. Wang, L. Zheng, T. Inoue // *Journal of Colloid and Interface Science*.– 2005.– Vol. 288.– P. 638–641.

22. Grillo, I. Small-angle neutron scattering study of a world-wide known emulsion: Le Pastis / I. Grillo // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.– 2003.– Vol. 225.– P. 153–160.

23. Вылегжанина, Н.Н. Модификация структуры микроэмульсий масло/вода гидрофобными аминами. Метод ЭПР спиновых зондов [Текст] / Н.Н. Вылегжанина, Ю.Ф. Зуев, А.Б. Миргородская [и др.] // *Структура и динамика молекулярных систем: Изд. Казанский институт биохимии и биофизики КНЦ РАН*.– 2003.– Вып. 10, часть 2.– С. 53–56.

24. Jolley, K.W. Nature of the liquid crystalline phase transitions in the cesium pentadecafluorooctanoate–water system: The nematic–to–smectic-A transition / K.W. Jolley, N. Boden, D. Parker [et al.] // *Physical Review E*.– 2002.– Vol. 65.– P. 41713–41718.

25. Xi-Lian, W. Studies on Lyotropic Liquid Crystal Formation in the Ternary Systems of a Type of New Cationic Surfactant/n-Butanol/Water by 2H Quadrupolar Splitting and X-Ray Diffraction / W. Xi-Lian, L. Jie, Y. Bao-Lin [et al.] // *Journal of Dispersion Science and Technology*.– 2005.– Vol. 26.– no. 6.– P. 779–783.

26. Photinos, P. Measurements of the conductivity and relaxation times for the micellar nematic phase of the system ammonium perfluorononanoate/H₂O / P. Photinos, A. Saupe. // *Journal Chemical Physics*.– 1986.– Vol. 85.– no. 12.– P. 7467–7471.

27. Nesrullajev, A. Effect of the inorganic salt on the electrical conductivity characteristics of lyotropic nematics / A. Nesrullajev, N. Kazanci // *Czechoslovak Journal of Physics*.– 1998.– Vol. 48.– no. 12.– P. 1607–1613.

28. Escalante, J.I. Non-linear rheology and flow-induced transition of a lamellar-to-vesicle phase in ternary systems of alkyldimethyl oxide/alcohol/water / J.I. Escalante, H. Hoffmann // *Rheologica Acta*.– 2000.– Vol. 39.– P. 209–214.
29. Nilsson, F. Physical-Chemical Properties of the n-Octyl- β -D-Glucoside/Water System. A Phase Diagram, Self-Diffusion NMR, and SAXS Study / F. Nilsson, O. Soderman, I. Johansson // *Langmuir*.– 1996.– Vol. 12.– P. 902–908.
30. Goltner, C.G. Nanoporous Silicas by Casting the Aggregates of Amphiphilic Block Copolymers: The Transition from Cylinders to Lamellae and Vesicles / C.G. Goltner, B. Berton, E. Kramer [et al.] // *Advanced Materials*.– 1999.– Vol. 11.– no. 5.– P. 395–398.
31. Wanka, G. Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions / G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht // *Macromolecules*.– 1994.– Vol. 27.– P. 4145–4159.
32. Small, D. The physical chemistry of lipids: from alkanes to phospholipids / D. Small.– New York: Plenum Press, 1986.
33. Mitchell, D.J. Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water. Mesophase structures and partial miscibility (cloud points) / D.J. Mitchell, G.J.T. Tiddy, L. Waring [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*.– 1983.– Vol. 79.– P. 975–1000.
34. Mulet, X. Advances in drug delivery and medical imaging using colloidal lyotropic liquid crystalline dispersions / X. Mulet, B.J. Boyd, C.J. Drummond // *Journal of Colloid and Interface Science*.– 2013.– Vol. 393.– P. 1–20.
35. Edler, K.J. Formation of CTAB-templated mesophase silicate films from acidic solutions / K.J. Edler, T. Brennan, S.J. Roser [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2003.– Vol. 62.– P. 165–175.
36. Gonzalez-Pena, V. Thermally stable mesoporous alumina synthesized with non-ionic surfactants in the presence of amines / V. Gonzalez-Pena, I. Diaz, C. Marquez-Alvarez [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2001.– Vol. 44–45.– P. 203–210.

37. Angelico, R. Biocompatible Lecithin Organogels: Structure and Phase Equilibria / R. Angelico, A. Ceglie, G. Colafemmina [et al.] // *Langmuir*.– 2005.– Vol. 21.– P. 140–148.
38. Lam, Y.-M. Direct visualisation of micelles of Pluronic block copolymers in aqueous solution by cryo-TEM / Y.-M. Lam, N. Grigorieff, G. Goldbeck-Wood // *Physical Chemistry Chemical Physics*.– 1999.– Vol. 1.– P. 3331–3334.
39. Lee, H.C. Synthesis of nanostructured γ -alumina with a cationic surfactant and controlled amounts of water / H.C. Lee, H.J. Kim, C.H. Rhee [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2005.– Vol. 79.– P. 61–68.
40. Evans, D.F. The Colloidal Domain where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet / D.F. Evans.– New York: Wennerström, VCH Publishers Inc., 1994.
41. Zhou, D. Self-Assembly in a Mixture of Two Poly(ethylene oxide)-*b*-poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide) Copolymers in Water / D. Zhou, P. Alexandridis, A. Khan // *Journal of Colloid and Interface Science*.– 1996.– Vol. 183.– P. 339–350.
42. Bai, P. Facile synthesis of thermally stable mesoporous crystalline alumina by using a novel cation–anion double hydrolysis method / P. Bai, W. Xing, Z. Zhang [et al.] // *Materials Letters*.– 2005.– Vol. 59.– P. 3128–3131.
43. Alexandridis, P. Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers: The (E0)13 (P0)30(E0)13-Water-*p*-Xylene System / P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman // *Macromolecules*.– 1995.– Vol. 28.– P. 7700–7710.
44. Soni, S.S. Quantitative SAXS Analysis of the P123/Water/Ethanol Ternary Phase Diagram / S.S. Soni, G. Brotons, M. Bellour [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*.– 2006.– Vol. 110.– P. 15157–15165.
45. Molinero, I. A Phase Diagram of the N-Cetylpyridinium Chloride/1-BuOH/Water Ternary System / I. Molinero, M.L. Sierra, E. Rodenas // *Journal of Colloid and Interface Science*.– 1997.– Vol. 188, no. 2.– P. 239–242.

46. Alexandridis, P. A Record Nine Different Phases (Four Cubic, Two Hexagonal, and One Lamellar Lyotropic Liquid Crystalline and Two Micellar Solutions) in a Ternary Isothermal System of an Amphiphilic Block Copolymer and Selective Solvents (Water and Oil) / P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman // *Langmuir*.— 1998.— Vol. 14.— P. 2627–2638.
47. Sottmann, T. On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant / T. Sottmann S. Burauer, T. Sachert [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*.— 1999.— Vol. 1.— P. 4299–4306.
48. Washburn, N.R. Ternary Polymer Blends as Model Surfactant Systems / N.R. Washburn, T.P. Lodge, F.S. Bates. // *Journal of Physical Chemistry B*.— 2000.— Vol. 104.— P. 6987–6997.
49. Amar-Yuli, I. Transitions induced by solubilized fat into reverse hexagonal mesophases / I. Amar-Yuli, N. Garti // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*.— 2005.— Vol. 43.— P. 72–82.
50. Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers / L. Leibler // *Macromolecules*.— 1980.— Vol. 13.— P. 1602–1617.
51. Hajduk, D.A. Observation of a Reversible Thermotropic Order-Order Transition in a Diblock Copolymer / D.A. Hajduk, S. M. Gruner, P. Rangarajan [et al.] // *Macromolecules*.— 1994.— Vol. 27.— P. 490–501.
52. Ruokolainen, J. Switching Supramolecular Polymeric Materials with Multiple Length Scales / J. Ruokolainen, R. Mäkinen, M. Torkkeli [et al.] // *Science*.— 1998.— Vol. 280.— P. 557–560.
53. Templin, M. Organically modified aluminosilicate mesostructures from block copolymer phases / M. Templin, A. Franck, A. Du Chesne [et al.] // *Science*.— 1997.— Vol. 278.— P. 1795–1798.
54. Ulrich, R. Nano-objects with controlled shape, size, and composition from block copolymer mesophases / R. Ulrich, A. Du Chesne, M. Templin [et al.] // *Advanced Materials*.— 1999.— Vol. 11, no. 2.— P. 141–146.
55. Garcia, C.B.W. Self-Assembly Approach toward Magnetic Silica-Type Nanoparticles of Different Shapes from Reverse Block Copolymer Mesophases / C.B.W.

Garcia, Y. Zhang, S. Mahajan [et. al.] // Journal of American Chemical Society.– 2003.– Vol. 125.– P. 13310–13311.

56. Jain, A. Silica-Type Mesostructures from Block Copolymer Phases: Formation Mechanism and Generalization to the Dense Nanoparticle Regime / A. Jain, U. Wiesner // Macromolecules.– 2004.– Vol. 37, no. 15.– P. 5665–5670.

57. Jain, A. Direct Access to Bicontinuous skeletal Inorganic Plumber's Nightmare networks from block copolymers / A. Jain, G. Toombes, L. Hall [et. al.] // Angewandte Chemie International Edition.– 2005.– Vol. 44.– P. 1226–1229.

58. Verploegen, E. Tuning Mechanical Properties of Block Copolymer-Aluminosilicate Hybrid Materials / E. Verploegen, B. T. Dworken, M. Faught [et. al.] // Macromolecular Rapid Communications.– 2007.– Vol. 28.– P. 572–578.

59. Huse, D.A. Are sponge phases of membranes experimental Gauge-Higgs systems? / D.A. Huse, S. Leibler // Physical Review Letters.– 1991.– Vol. 66, no. 4.– P. 437–440.

60. Huang, Y.-Y. Preparation and catalytic testing of mesoporous sulfated zirconium dioxide with partially tetragonal wall structure / Y.-Y. Huang, T.J. McCarthy, W.M.H. Sachtler. // Applied Catalysis A: General.– 1996.– Vol. 148.– P. 135–154.

61. Yang, P. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework / Yang, D. Zhao, D.I. Margolese [et. al.] // Chemistry of Materials.– 1999.– Vol. 11.– P. 2813–2826.

62. Wang, C.-C. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals / C.-C. Wang, J.Y. Ying // Chemistry of Materials.– 1999.– Vol. 11.– P. 3113–3120.

63. Ren, T.-Z. Surfactant-assisted preparation of hollow microspheres of mesoporous TiO₂ / T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su // Chemical Physics Letters.– 2003.– Vol. 374.– P. 170–175.

64. Kim, P. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas / P. Kim, Y. Kim, H. Kim [et. al.] // Applied Catalysis A: General.– 2004.– Vol. 272.– P. 157–166.

65. Tursiloadi, S. Preparation and characterization of mesoporous titania–alumina ceramic by modified sol–gel method / S. Tursiloadi, H. Imai, H. Hirashima // *Journal of Non-Crystalline Solids.*– 2004.– Vol. 350.– P. 271–276.
66. Sekulic, J. Influence of ZrO₂ addition on microstructure and liquid permeability of mesoporous TiO₂ membranes / Sekulic, A. Magraso, J.E. ten Elshof [et. al.] // *Journal of Microporous and Mesoporous Materials.*– 2004.– Vol. 72.– P. 49–57.
67. Ecmier, M.A. High activity, templated mesoporous SO₄/ZrO₂/HMS catalysts with controlled acid site density for α -pinene isomerisation / M.A. Ecmier, A.F. Lee, K. Wilson // *Journal of Microporous and Mesoporous Materials.*– 2005.– Vol. 80.– P. 301–310.
68. Gao, L.-D. Preparation and characterization of titania nanotubes with mesostructured walls / L.-D. Gao, Y. Le, J.-X. Wang [et. al.] // *Materials Letters.*– 2006.– Vol. 60.– P. 3882–3886.
69. Ray, J.C. Mesoporous alumina (I): Comparison of synthesis schemes using anionic, cationic, and non-ionic surfactants / J.C. Ray, K.-S. You, J.-W. Ahn [et. al.] // *Journal of Microporous and Mesoporous Materials.*– 2007.– Vol. 100.– P. 183–190.
70. Seki, T. Elucidation of basic properties of mesoporous alumina through the temperature-programmed desorption of carbon dioxide and heterogeneous basic catalysis of mesoporous alumina for the Knoevenagel reaction in supercritical CO₂ / T. Seki, M. Onaka // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*– 2007.– Vol. 263.– P. 115–120.
71. Liu, S. Preparation of a novel mesoporous solid base Na–ZrO₂ with ultra high thermal stability / S. Liu, S. Huang, L. Guan [et. al.] // *Journal of Microporous and Mesoporous Materials.*– 2007.– Vol. 102.– P. 304–309.
72. Liu, S.G. A facile route to synthesize mesoporous zirconia with ultra high thermal stability / S.G. Liu, H. Wang, J.P. Li [et. al.] // *Materials Research Bulletin.*– 2007.– Vol. 42.– P. 171–176.

73. Allgaier, J. Synthesis and Characterization of Poly[1,4-isoprene-b-(ethylene oxide)] and Poly[ethylene-co-propylene-b-(ethylene oxide)] Block Copolymers / J. Allgaier, A. Poppe, L. Willner [et. al.] // *Macromolecules*.– 1997.– Vol. 30.– P. 1582.
74. Deng, Y. Bulk morphology and micellization of poly(diene)–poly(ethylene oxide) diblock copolymers in water / Y. Deng, R.N. Young, A.J. Ryan [et. al.] // *Polymer*.– 2002.– Vol. 43.– P. 7155–7160.
75. Mahajan, S. Synthesis and characterization of amphiphilic poly(ethylene oxide)-block-poly(hexyl methacrylate) copolymers / S. Mahajan, S. Renker, P. Simon [et. al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*.– 2003.– Vol. 204, no. 8.– P. 1047–1055.
76. Renker, S. Nanostructure and Shape Control in Polymer-Ceramic Hybrids from Poly(ethylene oxide)-block-Poly(hexylmethacrylate) and Aluminosilicates Derived from Them / S. Renker, S. Mahajan, D.T. Babski [et. al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*.– 2004.– Vol. 205.– P. 1021–1030.
77. Daoud, M. *Soft Matter Physics* / M. Daoud, C.E. Williams (Eds.).– Berlin : Springer-Verlag Berlin, 1999. – 320 p.
78. El-Laithy, H.M. Preparation and Physicochemical Characterization of Dioctyl Sodium Sulfosuccinate (Aerosol OT) Microemulsion for Oral Drug Delivery / H.M. El-Laithy // *AAPS PharmSciTech*.– 2003.– Vol. 4, no. 1.– P. 1–10.
79. Berejnov, V. Lyotropic nematogenic system potassium laurate-1-decanol-water: Method of synthesis and study of phase diagrams / V. Berejnov, V. Cabuil, R. Perzynski [et. al.] // *Crystallography Reports*.– 2000.– Vol. 45, no. 3.– P. 493–500.
80. Pautot, S. Spontaneous Formation of Lipid Structures at Oil-Water-Lipid Interfaces / S. Pautot, B.J. Frisken, J. Cheng [et. al.] // *Langmuir*.– 2000.– Vol. 19.– P. 10281–10287.
81. Зуев, Ю.Ф. Структурные перестройки в супрамолекулярной каталитической системе АОТ-нонан-вода в присутствии моно- и полиэтиленгликоля [Текст] / Ю.Ф. Зуев, Н.Н. Вылегжанина, Р.Н. Хамидуллин [и др.] // *Журнал структурной химии. Приложение*.– 2005.– Vol. 46– С. 88–94.

82. Harms, M. Thermotropic transition structures in the ternary system lecithin/isopropyl myristate/water / M. Harms, S. Mackeben, C.C. Muller-Goymann // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*– 2005.– Vol. 259.– P. 81–87.
83. Fernandez, P. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion / P. Fernandez, V. Andre, J. Rieger [et. al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*– 2004.– Vol. 251.– P. 53–58.
84. Raman, I.A.B. Formation of microemulsions with palm-based oils stabilized by a non-ionic surfactant / I.A.B. Raman, H. Suhaimi, G.J.T. Tiddy // *Journal of Oil Palm Research.*– 2003.– Vol. 15, no 2.– P. 50–61.
85. Harting, J. Detection and tracking of defects in the gyroid mesophase / J. Harting, M.J. Harvey, J. Chin [et. al.] // *Computer Physics Communications.*– 2005.– Vol. 165.– P. 97–109.
86. Lei, S. Enhancement of the methylene blue adsorption rate for ultramicroporous carbon fiber by addition of mesopores / S. Lei, J. Miyamoto, H. Kanoh [et. al.] // *Carbon.*– 2006.– Vol. 44.– P. 1884–1890.
87. Attard, G.S. Mesoporous Platinum Films from Lyotropic Liquid Crystalline Phases / G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman [et. al.] // *Science.*– 1997.– Vol. 278.– P. 838–840.
88. Cruise, N. Mesoporous Alumina Made from a Bicontinuous Liquid Crystalline Phase / N. Cruise, K. Jansson, K. Holmberg // *Journal of Colloid and Interface Science.*– 2001.– Vol. 241.– P. 527–529.
89. Xing, R. Use of the ternary phase diagram of a mixed cationic/glucopyranoside surfactant system to predict mesostructured silica synthesis / R. Xing, S.E. Rankin // *Journal of Colloid and Interface Science.*– 2007.– Vol. 316.– P. 930–938.
90. Pierson, H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerene: properties, processing and applications / H.O. Pierson.– New Jersey: Noyes Publications, 1993.– 399 p.

91. Симамура, С. Углеродные волокна [Текст] / С. Симамура, А. Синдо, К. Коцука [и др.].– М.: Мир, 1987.– 304 с.
92. Li, H.-Q. Electrochemical properties of an ordered mesoporous carbon prepared by direct tri-constituent co-assembly / H.-Q. Li, R.-L. Liu, D.-Y. Zhao [et. al.] // *Carbon*.– 2007.– Vol. 45, no. 13.– P. 2628–2635.
93. Teng, W. Ordered mesoporous carbons and their corresponding column for highly efficient removal of microcystin-LR / W. Teng, Z. Wu, J. Fan [et. al.] // *Energy & Environmental Science*.– 2013.– no. 6.– P. 2765–2776.
94. Meng, Y. Ordered Mesoporous Polymers and Homologous Carbon Frameworks: Amphiphilic Surfactant Templating and Direct Transformation / Y. Meng, D. Gu, F. Zhang // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2005.– Vol. 44.– P. 7053–7059.
95. Lagerwall, J.P.F. A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology / J.P.F. Lagerwall, G. Scalia // *Current Applied Physics*.– 2012.– Vol. 12.– P. 1387–1412.
96. Lin, G.-L. Synthesis of Mesoporous Silica Helical Fibers Using a Catanionic-Neutral Ternary Surfactant in a Highly Dilute Silica Solution: Biomimetic Silicification / G.-L. Lin, Y.-H. Tsai, H.-P. Lin [et. al.] // *Langmuir*.– 2007.– Vol. 23.– P. 4115–4119.
97. Sicard, L. Investigation of the mechanism of the surfactant removal from a mesoporous alumina prepared in the presence of sodium dodecylsulfate / L. Sicard, P.L. Llewellyn, J. Patarin [et. al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2001.– Vol. 44-45.– P. 195–201.
98. Yin, D. Gold nanoparticles deposited on mesoporous alumina for epoxidation of styrene: Effects of the surface basicity of the supports / D. Yin, L. Qin, J. Liu [et. al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 2005.– Vol. 240.– P. 40–48.
99. Idakiev, V. Complete benzene oxidation over gold-vanadium catalysts supported on nanostructured mesoporous titania and zirconia / V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva [et. al.] // *Applied Catalysis A: General*.– 2003.– Vol. 243.– P. 25–39.

100. Yuan, S. Synthesis of La³⁺ doped mesoporous titania with highly crystallized walls / S. Yuan, Q. Sheng, J. Zhang [et. al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2005.– Vol. 79.– P. 93–99.
101. Kitiyanan, A. The preparation and characterization of nanostructured TiO₂–ZrO₂ mixed oxide electrode for efficient dye-sensitized solar cells / A. Kitiyanan, S. Ngamsinlapasathian, S. Pavasupree [et. al.] // *Journal of Solid State Chemistry*.– 2005.– Vol. 178.– P. 1044–1048.
102. Sheng, Q. Synthesis of bi-porous TiO₂ with crystalline framework using a double surfactant system / Q. Sheng, Y. Cong, S. Yuan [et. al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2006.– Vol. 95.– P. 220–225.
103. Tidahy, H.L. New Pd/hierarchical macro-mesoporous ZrO₂, TiO₂ and ZrO₂-TiO₂ catalysts for VOCs total oxidation / H.L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier [et. al.] // *Applied Catalysis A: General*.– 2006.– Vol. 310.– P. 61–69.
104. Pacheco, G. Microporous zirconia from anionic and neutral surfactants / G. Pacheco, E. Zhao, E.D. Valdes [et. al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 1999.– Vol. 32.– P. 175–188.
105. Chen, H.-R. Preparation and characterization of manganese oxide confined within ordered porous zirconium oxide channels / H.-R. Chen, J.-L. Shi, W.-H. Zhang [et. al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2001.– Vol. 47.– P. 173–178.
106. Kapoor, M.P. Oligomeric Polymer Surfactant Driven Self-Assembly of Phenylene-Bridged Mesoporous Materials and Their Physicochemical Properties / M.P. Kapoor, N. Setoyama, Q. Yang [et. al.] // *Langmuir*.– 2005.– Vol. 21.– P. 443–449.
107. Suh, Y.W. Synthesis of Stable Mesoporous Zirconia: Tween Surfactant and Controlled Template Removal / Y.W. Suh, H.-K. Rhee // *Korean Journal of Chemical Engineering*.– 2003.– Vol. 20, no. 1.– P. 65–70.
108. Idakiev, V. Gold catalysts supported on mesoporous zirconia for low-temperature water–gas shift reaction / V. Idakiev, T. Tabakova, A. Naydenov [et. al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*.– 2006.– Vol. 63.– P. 178–186.

109. Antonelli, D.M. Synthese von stabilen, hexagonal gepackten, mesoporösen Molekularsieben aus Nioboxid mittels eines neuartigen, Ligand-unterstützten Templatmechanismus / D.M. Antonelli, J.Y. Ying // *Angewandte Chemie*.– 1996.– Vol. 108.– P. 461–464.

110. Antonelli, D.M. Synthesis of Hexagonally-Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method / D.M. Antonelli, Y.J. Ying // *Angewandte Chemie International Edition*.– 1995.– Vol. 34.– P. 2014–2017.

111. Tian, Z.-R. Manganese Oxide Mesoporous Structures: Mixed-Valent Semiconducting Catalysts / Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang [et. al.] // *Science*.– 1997.– Vol. 276.– P. 926–930.

112. Kapoor, M.P. Methanol decomposition over palladium supported mesoporous CeO₂-ZrO₂ mixed oxides / M.P. Kapoor, A. Raj, Y. Matsumura // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2001.– Vol. 44-45.– P. 565–572.

113. Liu, Y.-H. One-Step Grafting of Al₂O₃ onto Acid-Made Mesoporous Silica / Y.-H. Liu, H.-P. Lin, C.-Y. Mou // *Journal of the Chinese Chemical Society*.– 2005.– Vol. 52.– P. 717–720.

114. Farzaneh, F. V-MCM-41 as selective catalyst for epoxidation of olefins and trans-2-hexene-1-ol / F. Farzaneh, E. Zamanifar, C.D. Williams // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 2004.– Vol. 218.– P. 203–209.

115. Shao, Y. Synthesis and characterization of high hydrothermally stable Cr-MCM-48 / Y. Shao, L. Wang, J. Zhang [et. al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2008.– Vol. 109.– P. 271–277.

116. Lazar, K. Coordination and oxidation states of iron incorporated into MCM-41 / K. Lazar, G. Pal-Borbely, A. Szegedi [et. al.] // *Studies in Surface Science and Catalysis*.– 2002.– Vol. 142, no. 2.– P. 1347–1354.

117. Gutierrez, O.Y. Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO₂ species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization / O.Y. Gutierrez, D. Valencia, G.A. Fuentes [et. al.] // *Journal of Catalysis*.– 2007.– Vol. 249.– P. 140–153.

118. Wang, L.-Z. Self-Organization of Ordered Silver Nanocrystal Arrays on Cubic Mesoporous Silica Surfaces / L.-Z. Wang, J.-L. Shi, W.-H. Zhang [et. al.] // *Chemistry of Materials*.– 1999.– Vol. 11.– P. 3015–3017.
119. Linden, M. Recent Advances in Nano- and Macroscale Control of Hexagonal, Mesoporous Materials / M. Linden, S. Schacht, F. Schuth [et. al.] // *Journal of Porous Materials*.– 1998.– Vol. 5.– P. 177–193.
120. Meynen, V. Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity / V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2007.– Vol. 104.– P. 26–38.
121. Hsu, C.-H. Synthesis of mesoporous silicas with different pore sizes using PEO polymers via hydrothermal treatment: A direct template for mesoporous carbon / C.-H. Hsu, H.-P. Lin, C.-Y. Tang [et. al.] // *Materials Chemistry and Physics*.– 2006.– Vol. 100.– P. 112–116.
122. Zhao, R. Self-assembly synthesis of organized mesoporous alumina by precipitation method in aqueous solution / R. Zhao, F. Guo, Y. Hu [et. al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2006.– Vol. 93.– P. 212–216.
123. Blin, J.L. Mesoporous zirconium oxides: an investigation of physico-chemical synthesis parameters / J.L. Blin, L. Gigot, A. Leonard [et. al.] // *Studies in Surface Science and Catalysis*.– 2002.– Vol. 141.– P. 257–264.
124. Figueredo Neto, A.M. Study of Type I Lyomesophases by X-ray Diffraction / A.M. Figueredo Neto, L.Q. Amaral // *Molecular Crystals Liquid Crystals*.– 1981.– Vol. 74.– P. 109–119.
125. Muller, J.A. Rotation of liquid crystalline macromolecules in shear flow and shear-induced periodic orientation patterns / J.A. Muller, R.S. Stein, H.H. Winter // *Rheologica Acta*.– 1996.– Vol. 35.– P. 160–167.
126. Lukaschek, M. Shear-induced alignment of a hexagonal lyotropic liquid crystal as studied by rheo-NMR / M. Lukaschek, D.A. Grabowski, C. Schmidt // *Langmuir*.– 1995.– Vol. 11.– P. 3590–3594.

127. Barclay, G.G. The mechanical and magnetic alignment of liquid crystalline epoxy thermosets / G.G. Barclay, S.G. McNamee, C.K. Ober [et. al.] // *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*.– 1992.– Vol. 30.– P. 1845–1853.
128. Powers, L. Monodomain samples of dipalmitoyl phosphatidylcholine with varying concentrations of water and other ingredients / L. Powers, P.S. Pershan // *Biophysical Journal*.– 1977.– Vol. 20.– P. 137.
129. Kato, T. Self-Assembly of Phase-Segregated Liquid Crystal Structures / T. Kato // *Science*.– 2002.– Vol. 295.– P. 2414–2418.
130. Suzuki, Y. Homeotropically oriented nematic physical gels for electrooptical materials / Y. Suzuki, N. Mizoshita, K. Hanabusab [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry*.– 2003.– Vol. 13.– P. 2870–2874.
131. Trau, M. Microscopic patterning of orientated mesoscopic silica through guided growth / M. Trau, N. Yao, E. Kim [et. al.] // *Nature*.– 1997.– Vol. 390.– P. 674–676.
132. Tolbert, S.H. Magnetic Field Alignment of Ordered Silicate-Surfactant Composites and Mesoporous Silica / S.H. Tolbert, A. Firouzi, G.D. Stucky [et. al.] // *Science*.– 1997.– Vol. 278.– P. 264–268.
133. Junior, S.D. Theoretical and experimental studies of the aggregation number in the ammonium perfluorooctanoate/water binary mixture / S.D. Junior, C.A. Kuhnen, G.R. Ouriques // *Journal of Molecular Liquids*.– 2006.– Vol. 123.– P. 110–117.
134. Johansson, A. Proton and Deuteron Magnetic Resonance Studies of Lamellar Lyotropic Mesophases / A. Johansson, T. Drakenberg // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*.– 1971.– Vol. 14.– P. 23–48.
135. Beyer, K. Phase Structures, Water Binding, and Molecular Dynamics in Liquid Crystalline and Frozen States of the System Triton X-100-D₂O / K. Beyer // *Journal of Colloid and Interface Science*.– 1982.– Vol. 86.– P. 73–89.
136. Li, J.K. Differential Conductivity in Self-Assembled Nanodomains of a Diblock Copolymer Using Polystyrene-block-Poly(ferrocenylethylmethylsilane) /

J.K. Li, S. Zou, D.A. Rider [et. al.] // *Advanced Materials*.– 2008.– Vol. 20.– P. 1989–1993.

137. Valange, S. One-step generation of highly selective hydrogenation catalysts involving sub-nanometric Cu₂O supported on mesoporous alumina: strategies to control their size and dispersion / S. Valange, A. Derouault, J. Barrault [et. al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 2005.– Vol. 228.– P. 255–266.

138. Concepcion, P. Vanadium oxide supported on mesoporous Al₂O₃. Preparation, characterization and reactivity / P. Concepcion, M.T. Navarro, T. Blasco [et. al.] // *Catalysis Today*.– 2004.– Vol. 96.– P. 179–186.

139. Cejka, J. Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis / J. Cejka // *Applied Catalysis A: General*.– 2003.– Vol. 254.– P. 327–338.

140. Romannikov, V.N. Mesoporous basic zirconium sulfate: structure, acidic properties and catalytic behavior / V.N. Romannikov, V.B. Fenelonov, E.A. Paukshtis [et. al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 1998.– Vol. 21.– P. 411–419.

141. Zhao, X.S. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study / X.S. Zhao, G.Q. Lu // *Journal of Physical Chemistry B*.– 1998.– Vol. 102.– P. 1556–1561.

142. Zhang, Y. Synthesis and catalysis of nanometer-sized bimodal mesoporous aluminosilicate materials / Y. Zhang, X. Shi, J.M. Kim [et. al.] // *Catalysis Today*.– 2004.– Vol. 93-95.– P. 615–618.

143. Vargas, A. Textural properties of Al₂O₃–TiO₂ mixed oxides synthesized by the aqueous sol method / A. Vargas, J.A. Montoya, C. Maldonado [et. al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2004.– Vol. 74.– P. 1–10.

144. Klimova, T. Characterization of Al₂O₃–ZrO₂ mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method / T. Klimova, M.L. Rojas, P. Castillo [et. al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 1998.– Vol. 20.– P. 293–306.

145. Tarafdar, A. Synthesis of ZrO₂-SiO₂ mesocomposite with high ZrO₂ content via a novel sol-gel method / A. Tarafdar, A.B. Panda, P. Pramanik // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2005.– Vol. 84.– P. 223–228.
146. Terribile, D. The preparation of high surface area CeO₂±ZrO₂ mixed oxides by a surfactant-assisted approach / D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca [et. al.] // *Catalysis Today*.– 1998.– Vol. 43.– P. 79–88.
147. Bhaumik, A. Mesoporous titanium phosphates and related molecular sieves: Synthesis, characterization and applications / A. Bhaumik // *Proceedings of the Indian Academy Sciences: Chemical Sciences*.– 2002.– Vol. 114, no. 4.– P. 451–460.
148. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение [Текст] / Х. Кинле, Э. Бадер.– Л.: Химия, 1984.– 216 с.
149. Чеканова, В.Д. Исследование структурных изменений при термообработке фурфуро-лофенолоформальдегидного связующего [Текст] / В.Д. Чеканова, А.С. Фиалков, И.М. Юрковский // – *Химия твердого топлива*.– 1970.– № 5.– С. 103–108.
150. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе [Текст] / А.С.Фиалков.– М.: Аспект Пресс, 1997.– 718 с.
151. Fahn, Y.-Y. Towerlike SBA-15: Base and (10)-Specific Coalescence of a Silicate-Encased Hexagonal Mesophase Tailored by Nonionic Triblock Copolymers / Y.-Y. Fahn, A.-C. Su, P. Shen // *Langmuir*.– 2005.– Vol. 21.– P. 431–436.
152. Innocenzi, P. Electrical and structural characterization of mesoporous silica thin film as humidity sensors / P. Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi [et. al.] // *Sensors and Actuators B*.– 2001.– Vol. 76.– P. 299–303.
153. Chan, Y.-T. Ia_{3d} Cubic mesoporous silicas using EO17MA23 diblock copolymers made from ATRP / Y.-T. Chan, H.-P. Lin, C.-Y. Moua [et. al.] // *Chemical Communications*.– 2002.– P. 2878–2879.
154. Zhang, J.-L. Synthesis of mesoporous silica membranes oriented by self-assemblies of surfactants / J.-L. Zhang, W. Li, X.-K. Meng [et. al.] // *Journal of Membrane Science*.– 2003.– Vol. 222.– P. 219–224.

155. Zhao, Y. Preparation of Ti–Si mixed oxides by sol–gel one step hydrolysis / Y. Zhao, L. Xu, Y. Wang [et. al.] // *Catalysis Today*.– 2004.– Vol. 93-95.– P. 583–588.
156. Bearzotti, A. Humidity sensors based on mesoporous silica thin films synthesized by block copolymers / A. Bearzotti, J.M. Bertolo, P. Innocenzi [et. al.] // *Journal of the European Ceramic Society*.– 2004.– Vol. 24.– P. 1969–1972.
157. Wang, L. Synthesis of MCM-48 mesoporous molecular sieve with thermal and hydrothermal stability with the aid of promoter anions / L. Wang, Y. Shao, J. Zhang [et. al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2006.– Vol. 95.– P. 17–25.
158. Naik, S.P. Phase transformation in mesoporous silica films induced by the degradation of organic moiety / S.P. Naik, W. Fan, M. Ogura [et. al.] // *Journal of Porous Materials*.– 2006.– Vol. 13.– P. 303–306.
159. Zhang, X. Preparation of amino-functionalized mesoporous silica thin films with highly ordered large pore structures / X. Zhang, J. Wang, W. Wu [et. al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*.– 2007.– Vol. 43.– P. 305–311.
160. Feng, P. Monolithic Mesoporous Silica Templated by Microemulsion Liquid Crystals / P. Feng, X. Bu, G.D. Stucky [et. al.] // *Journal of American Chemical Society*.– 2000.– Vol. 122.– P. 994–995.
161. El-Safty, S.A. Sorption and diffusion of phenols onto well-defined ordered nanoporous monolithic silicas / S.A. El-Safty // *Journal of Colloid and Interface Science*.– 2003.– Vol. 260.– P. 184–194.
162. Konjhodzic, D. Ultra-low refractive index mesoporous substrates for waveguide structures / D. Konjhodzic, S. Schroter, F. Marlow // *Physica Status Solidi A*.– 2007.– Vol. 204, no. 11.– P. 3676–3688.
163. Inagaki, S. Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks / S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima [et. al.] // *Journal of American Chemical Society*.– 1999.– Vol. 121.– P. 9611–9614.

164. Melde, B.J. Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/Organic Frameworks / B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford [et. al.] // Chemistry of Materials.– 1999.– Vol. 11.– P. 3302–3308.

165. Aksoylu, A.E. The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts / A.E. Aksoylu, M.M.A. Freitas, M.F. R. Pereira [et. al.] // Carbon.– 2001.– Vol. 39.– P. 175–185.

166. Chiang, H.-L. Effect of metal additives on the physico-chemical characteristics of activated carbon exemplified by benzene and acetic acid adsorption / H.-L. Chiang, C.P. Huang, P.C. Chiang [et. al.] // Carbon.– 1999.– Vol. 37.– P. 1919–1928.

167. Hameed, B.H. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies / B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad // <http://www.aseanenvironment.info/Abstract/41014607.pdf>

168. Жеребцов, Д.А. Ячейка для приготовления растворов и одновременного исследования их электропроводности, светопропускания и вязкости [Текст] / Д.А. Жеребцов, А.Е. Гаёва, В.В. Дьячук [и др.] // Приборы и техника эксперимента.– 2008.– Т. 51, № 2.– С. 169–172.

169. Жеребцов, Д.А. Свойства растворов, образованных водой, фурфуролиловым спиртом и полиэтиленгликолем (10) эфиром изооктилфенола [Текст] / Д.А. Жеребцов // Журнал прикладной химии.– 2012.– Т. 85, № 4.– С. 566–570.

170. Карапетян, Ю.А. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов [Текст] / Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис.– М.: Химия, 1989.– 256 с.

171. Иоффе, Б.В. Рефрактометрические методы химии [Текст] / Б.В. Иоффе.– Л.: Химия, 1983.– 352с.

172. Жеребцов, Д.А. Кинетика поликонденсации растворов фурфуролилового спирта [Текст] / Д.А. Жеребцов, Д.М. Галимов, О.В. Загорюлько [и др.] // Журнал физической химии.– 2016.– Т. 90, № 1.– С. 39–45.

173. Усиков, С.В. Электрометрия жидкостей [Текст] / С.В. Усиков.– Л.: Химия, 1974.– 144 с.

174. Худякова, Т.А. Кондуктометрический метод анализа. Учебное пособие для вузов [Текст] / Т.А. Худякова, А.П. Крешков.– М.: Высшая школа, 1975.– 207 с.
175. Wu, M. Preparation and characterization of porous carbons from PAN-based preoxidized cloth by KOH activation / M. Wu, Q. Zha, J. Qiu [et. al.] // Carbon.– 2004.– Vol. 42.– P. 205–210.
176. Moreno-Castilla, C. On the Carbon Dioxide and Benzene Adsorption on Activated Carbons To Study Their Micropore Structure / C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, F. Carrasco-Marin [et. al.] // Langmuir.– 1997.– Vol. 13.– P. 5208–5210.
177. Centeno, T.A. Correlation between heats of immersion and limiting capacities in porous carbons / T.A. Centeno, J.A. Fernandez, F. Stoeckli // Carbon.– 2008.– Vol. 46.– P. 1025–1030.
178. Kaewprasit, C. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement / C. Kaewprasit, E. Hequet, N. Abidi [et. al.] // Journal of Cotton Science.– 1998.– Vol. 2, no. 4.– P. 164–173.
179. Cokca, E. Relationship between Methylene Blue Value, Initial Soil Suction and Swell Percent of Expansive Soils / E. Cokca // Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences.– 2002.– Vol. 26.– P. 521–529.
180. Ghosh, D. Adsorption of methylene blue on kaolinite / D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya // Applied Clay Science.– 2002.– Vol. 20.– P. 295–300.
181. Harris, T.M. Assessment of porosity in sol-gel silica thin films by dye adsorption / T.M. Harris, E.T. Knobbe // Journal of Materials Science Letters.– 1996.– Vol. 15, no. 2.– P. 153–155.
182. Dzwigaj, S. Adsorption of benzene and ethylbenzene on the acidic and basic sites of beta zeolite / S. Dzwigaj, A. de Mallmann, D. Barthomeuf // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.– 1990.– Vol. 86.– P. 431–435.
183. Sivasankar, N. Temperature-Programmed Desorption and Infrared Spectroscopic Studies of Benzene Adsorption in Zeolite ZSM-5 / N. Sivasankar, S. Vasudevan // Journal of Physical Chemistry B.– 2004.– Vol. 108.– P. 11585–11590.

184. Richards, M.D. Adsorption of Methylene Blue from aqueous solutions by amorphous aluminosilicate gels and zeolite X / M.D. Richards, C.G. Pope // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.*– 1996.– Vol. 92.– P. 317–323.

185. Valdes, H. Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon / H. Valdes, M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla [et. al.] // *Langmuir.*– 2002.– Vol. 18.– P. 2111–2116.

186. Stakheev, A. Yu. Study of the formation and stability of the Pd and Pt metallic nanoparticles on carbon support / A. Yu. Stakheev, O. P. Tkachenko, G. I. Kapustin [et. al.] // *Russian Chemical Bulletin.*– 2004.– Vol. 53, no. 3.– P. 528–537.

187. Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды [Текст] / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко.– Л.: Химия, 1990.– 256 с.

188. Варламов, Г.Д. Химия и технология фурфурамида и его производных [Текст] / Г.Д. Варламов, А.Т. Джалилов.– Ташкент: Фан, 1990.– 108 с.

189. Галимов, Д.М. Мезопористый композитный углеродный материал на основе фурфурилового спирта и металлических/оксидных частиц [Текст] / Д.М. Галимов, Д.А. Жеребцов, В.В. Дьячук [и др.] // *Перспективные материалы.*– 2012.– № 2.– С. 83–89.

190. Жеребцов, Д.А. Структура и адсорбционные свойства мезопористых стеклоуглеродных материалов [Текст] / Д.А. Жеребцов, С.Б. Сапожников, Д.М. Галимов [и др.] // *Журнал физической химии.*– 2015.– Т. 89, № 5.– С. 824–829.

191. Mitsuda, K. Evaporation and decomposition of Triton X-100 under various gases and temperatures / K. Mitsuda, H. Kimura, T. Murahashi // *Journal of Materials Science.*– 1989.– Vol. 24, no. 2.– P. 413–419.

192. Жеребцов, Д.А. Синтез мезопористых стеклоуглеродных материалов [Текст] / Д.А. Жеребцов, С.Б. Сапожников, Д.М. Галимов [и др.] // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»* .– 2014.– Вып. 6, № 1.– С. 28–33.

193. Жеребцов, Д.А. Эластичный стеклоуглеродный материал с высокой удельной поверхностью [Текст] / Д.А. Жеребцов, С.Б. Сапожников, Д.М. Галимов // *Перспективные материалы.*– 2012.– № 6.– С. 87–89.

194. O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films / B. O'Regan, M. Grätzel // *Nature*.– 1991.– Vol. 353.– P. 737–740.
195. Wang, Q. Synthesis of anatase titania-carbon nanotubes nanocomposites with enhanced photocatalytic activity through a nanocoating-hydrothermal process / Q. Wang, D. Yang, D. Chen [et. al.] // *Journal of Nanoparticle Research*.– 2007.– Vol. 9, no. 6.– P. 1087–1096.
196. Hendry, E. Local field effects on electron transport in nanostructured TiO₂ revealed by terahertz spectroscopy / E. Hendry, M. Koerber, B. O'Regan [et. al.] // *Nano Letters*.– 2006.– Vol. 6.– P. 755–759.
197. Stefik, M. Three-Component Porous-Carbon-Titania Nanocomposites through Self-Assembly of ABCBA Block Terpolymers with Titania Sols / M. Stefik, H. Sai, K. Sauer [et. al.] // *Macromolecules*.– 2009.– Vol. 42, no. 17.– P. 6682–6687.
198. Amati, M. Electrical conductivity of cluster-assembled carbon/titania nanocomposite films irradiated by highly focused vacuum ultraviolet photon beams / M. Amati, C. Lenardi, R. G. Agostino [et. al.] // *Journal of Applied Physics*.– 2007.– Vol. 101.– P. 064314–064321.
199. Feng, W. Optical and electrical characterizations of nanocomposite film of titania adsorbed onto oxidized multiwalled carbon nanotubes / W. Feng, Y. Feng, Z. Wu [et. al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*.– 2005.– Vol. 17.– P. 4361–4368.
200. Мадорский, С.Л. Термическое разложение органических полимеров [Текст] / С.Л. Мадорский.– М.: Мир, 1967.– 328 с.
201. Николаев, А.Ф. Водорастворимые полимеры [Текст] / А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко.– Л.: Химия, 1979.– 144 с.
202. Zherebtsov, D.A. One-Pot Synthesis of Anatase/Carbon Nanocomposite / D.A. Zherebtsov, D.M. Galimov, V.V. Dyachuk [et. al.] // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*.– 2013.– Vol. 8.– P. 221–222.
203. Сергеев, Г.Б. Нанохимия [Текст] / Г.Б. Сергеев.– М.: Изд-во МГУ, 2003.– 288 с.

204. Quesada, A. Ferromagnetic behaviour in semiconductors: a new magnetism in search of spintronic materials / A. Quesada, M.A. Garcia, J. de la Venta [et. al.] // *European Physical Journal B.*– 2007.– Vol. 59.– P. 457–461.
205. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие [Текст] / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов.– М.: Академкнига, 2007.– 309 с.
206. Avdin, V.V. Thermal behavior of the composite xerogels of zirconium oxyhydroxide and silicic acid / V.V. Avdin, I.V. Krivtsov, D.A. Zherebtsov [et. al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*– 2012.– Vol. 109, no. 1.– P. 1261–1265.
207. Braun, P.V. Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies / P.V. Braun, P. Osenar, S.I. Stupp // *Nature.*– 1996.– Vol. 380.– P. 325–328.
208. Szymanski, J.T. The crystal structure of tungstite, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / J.T. Szymanski, A.C. Roberts // *Canadian Mineral.*– 1984.– Vol. 22.– P. 681–688.
209. Жеребцов, Д.А. Синтез оксидов вольфрама с ячеистой структурой [Текст] / Д.А. Жеребцов // *Коллоидный журнал.*– 2012.– Т. 74, № 1.– С. 48–53.
210. *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns* / National Bureau of Standards (U.S.) Monograph 25, 1981.– №18.– P. 74.
211. Грищенко, Л.И. Агрегативная устойчивость гидрозолей диоксида титана [Текст] / Л.И. Грищенко, Н.Г. Медведкова, В.В. Назаров [и др.] // *Коллоидный журнал.*– 1994.– Т. 56, № 2.– С. 269–272.
212. Fujishima, A. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications* / A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe.– Tokyo: Tokyo Bkc, 1999.
213. Linsebigler, A.L. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results* / A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates // *Chemical Review.*– 1995.– Vol. 95.– P. 735–758.
214. Zhang, H. Preparing single-phase nanocrystalline anatase from amorphous titania with particles sizes tailored by temperature / H. Zhang, M. Finnegan, J.F. Banfield // *Nano Letters.*– 2001.– Vol. 1, no. 2.– P. 81–85.

215. Патент на изобретение RU (11) 2052401 (13) C1. (51) 6 C03C17/25: Способ получения титаноксидных пленочных покрытий [Текст] / Б.З. Шалумов, В.В. Дьякова, А.Ю. Шаулов, М.Б. Прodelайло. Приоритет: 1996.01.20.

216. Суйковская, Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок [Текст] / Н.В. Суйковская.– Л.: Химия, 1971.– 263 с.

217. Жеребцов, Д.А. Синтез золя нанодисперсного анатаза из тетрабутоксид-титана [Текст] / Д.А. Жеребцов, В.В. Викторов, С.А. Куликовских [и др.] // Неорганические материалы.– 2016.– Т. 52, № 1.– С. 35–40.

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

219. Жеребцов, Д.А. Особенности превращения гидратированный диоксид титана - анатаз при гидротермальной обработке в водных растворах [Текст] / Д.А. Жеребцов, С.А. Сюткин, В.Ю. Первушин [и др.] // Журнал неорганической химии.– 2010.– Т. 55, № 8.– С. 1271–1276.

220. Сюткин, С.А. Превращения гидратированного диоксида титана при гидротермальной обработке [Текст] / С.А. Сюткин, Д.А. Жеребцов, В.Ю. Первушин [и др.] // Журнал прикладной химии.– 2010.– Т. 83, № 7.– С. 1104–1108.

221. Патент РФ на изобретение № 2444550: Способ получения диоксида титана [Текст] / Д.А. Жеребцов, А.М. Колмогорцев, А.С. Сериков, В.В. Викторов.– Приоритет: 4.05.2009.

222. Жеребцов, Д.А. Синтез нанодисперсного диоксида титана из тетрабутоксид-титана [Текст] / Д.А. Жеребцов, А.М. Колмогорцев, В.В. Викторов [и др.] // Журнал неорганической химии.– 2010.– Т. 55, № 12.– С. 1963–1969.

223. Saalfeld, H. Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Zeitschrift fuer Kristallographie / H. Saalfeld, M. Wedde // Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie.– 1974.– Vol. 139.– P. 129–135.

224. Мирасов, В.Ш. Гидротермальный метод получения нанодисперсной «железной слюдки» [Текст] / В.Ш. Мирасов, Д.А. Жеребцов, Д.Г. Клещев [и др.]

др.] // Известия вузов. Химия и химическая технология.– 2014.– Т. 57, № 2.– С. 33–38.

225. Жеребцов, Д.А. Матричный синтез алюмогеля с наносотовой структурой [Текст] / Д.А. Жеребцов // Коллоидный журнал.– 2009.– Т. 71, № 3.– С. 428–430.

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

227. Hsieh, C.-T. Synthesis of carbon nanotubes on carbon fabric for use as electrochemical capacitor / C.-T. Hsieh, W.-Y. Chen, J.-H. Lin // Microporous and Mesoporous Materials.– 2009.– Vol. 122, no. 1-3.– P. 155–159.

228. Jain, A. Porous silica materials as low-k dielectrics for electronic and optical interconnects / A. Jain, S. Rogojevic, S. Ponoth [et. al.] // Thin Solid Films.– 2001.– Vol. 398-399.– P. 513–522.

229. Колмогорцев, А.М. Превращения гидратированного диоксида титана при гидротермальной обработке / А.М. Колмогорцев, Д.А. Жеребцов, С.А. Сюткин [и др.] // Керамика и композиционные материалы, тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции.– Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2010.– С. 120.

230. Жеребцов, Д.А. Выбор условий для измерения размера макромолекул методом динамического рассеяния света [Текст] / Д.А. Жеребцов, Д.М. Галимов, О.В. Загорулько [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».– 2015.– Т. 7, № 1.– С. 20–29.

231. Жеребцов, Д.А. Нанотехнологии и наноматериалы [Текст] / Д.А. Жеребцов.– Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2009.– 115 с.

232. Жеребцов, Д.А. Композитные материалы металл-углерод с наночастицами золота и серебра [Текст] / Д.А. Жеребцов, Д.М. Галимов, А.В. Лашкул [и др.] // Перспективные материалы.– 2011.– № 3.– С. 67–71.

233. Lahderanta, E. Irreversible Magnetic properties of Nanocarbon / E. Lahderanta, A.V. Lashkul, D.A. Zherebtsov [et. al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*.– 2012.– Vol. 12.– P. 9156–9162.
234. Kyotani, T. Control of pore structure in carbon / T. Kyotani // *Carbon*.– 2000.– Vol. 38.– P. 269–286.
235. Laszlo, K. Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors / K. Laszlo, A. Bota, L.G. Nagy // *Carbon*.– 2000.– Vol. 38.– P. 1965–1976.
236. Ampelli, C. Electrolyte-less design of PEC cells for solar fuels: Prospects and open issues in the development of cells and related catalytic electrodes / C. Ampelli, G. Centi, R. Passalacqua [et. al.] // *Catalysis Today*.– 2016.– Vol. 259, no. 2.– P. 246–258.
237. Chung, D.D.L. Electrical applications of carbon materials / D.D.L. Chung // *Journal of Materials Science*.– 2004.– Vol. 39.– P. 2645–2661.
238. Es-Souni, M. Modified nanocarbon surfaces for high performance supercapacitor and electrocatalysis applications / M. Es-Souni, D. Schopfa // *Chemical Communications*.– 2015.– Vol. 51.– P. 13650–13653.
239. Tseng, H.-H. Enhanced H₂/CH₄ and H₂/CO₂ separation by carbon molecular sieve membrane coated on titania modified alumina support: Effects of TiO₂ intermediate layer preparation variables on interfacial adhesion / H.-H. Tseng, C.-T. Wang, G.-L. Zhuang [et. al.] // *Journal of Membrane Science*.– 2016.– Vol. 510.– P. 391–404.
240. Antonelli, D.M. Synthesis of Hexagonally-Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol-Gel Method / D.M. Antonelli, Y.J. Ying // *Angewandte Chemie International Edition*.– 1995.– Vol. 34.– P. 2014–2017.
241. Antonelli, D.M. Synthesis of phosphorus-free mesoporous titania via templating with amine surfactants / D.M. Antonelli // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 1999.– Vol. 30.– P. 315–338.