

**Мартаков Илья Сергеевич**

**Морфология и свойства оксидов алюминия и титана, полученных  
темплатным синтезом с применением целлюлозы и её производных**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Сыктывкар – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук (ИХ Коми НЦ УрО РАН)

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
**Кривошапкин Павел Васильевич**  
старший научный сотрудник лаборатории ультрадисперсных систем ФГБУН Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Авдин Вячеслав Викторович**  
декан химического факультета Южно-Уральского государственного университета, Челябинск

кандидат химических наук  
**Синельщикова Ольга Юрьевна**  
старший научный сотрудник лаборатории исследования наноструктур ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург

**Ведущая организация:** ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток

Защита состоится « 5 » октября 2017 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу:

199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.107.01 Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2. Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>

Автореферат разослан «    »            2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  к.х.н. Масленникова Т.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы.**

Керамические волокнистые материалы широко применяются в различных областях промышленности благодаря своей высокой химической и термической стабильности. Особенный практический интерес вызывают волокна оксидов алюминия и титана. Такие волокна используются в качестве теплоизоляторов, огнеупоров, структурных элементов керамических фильтров и мембран, сорбентов, катализаторов и их носителей.

Традиционные способы получения волокнистых керамических материалов разделяются на три основные категории: вытягивание волокон из расплава, получение волокон золь-гель методом и темплатный метод. Темплатный метод наиболее привлекателен, т.к. не требует больших энергетических затрат, дорогостоящего и сложного технологического оборудования для его реализации. Кроме того, метод обладает достаточной вариативностью – возможно использование широкого круга темплатов и неорганических предшественников различной природы, изменение условий синтеза и т.д. Как правило, метод осуществляется пропиткой промышленно производимых полимерных волокон растворами неорганических солей и дальнейшей термической обработкой с целью формирования оксидной фазы и удаления темплата, в результате образуются керамические волокна, воспроизводящие морфологию полимерных материалов. На этапе пропитки целесообразно использование золь-гель систем, преимуществами которых являются высокие значения удельной поверхности, малые размеры частиц, сродство между частицами и темплатом. Применение темплатов для формирования волокон позволяет успешно контролировать и регулировать образование упорядоченной пористой структуры с развитой удельной поверхностью, заданным фазовым составом и морфологией. Как один из самых распространенных, возобновляемых и дешевых полимеров для получения волокон была использована древесная целлюлоза и ее производные. Технологичность и вариативность темплатного метода также определяет актуальность работы.

Один из способов регулирования морфологии и свойств получаемого оксида – модификация темплата, позволяющая изменять характеристики его поверхности и надмолекулярную организацию. Целлюлоза имеет большое количество гидроксильных групп, способных вступать в различные химические реакции, например, образования сложных и простых эфиров, обладающих отличными от исходного полимера свойствами. Ранее модифицированные целлюлозы не применялись для получения оксидных керамических волокон. Прививка конкретных функциональных групп позволяет изменять качественный состав поверхности темплата, что позволяет регулировать морфологию и свойства керамических материалов.

Актуальным является вопрос изучения взаимодействий между наноразмерными частицами оксидов металлов и темплата, исследование стабильности гибридных (совместных) систем и влияние на нее заряда

поверхности и размеров частиц. Гибридные системы могут как наследовать свойства полимерной и неорганической составляющих, так и проявлять новые свойства. Наравне с экспериментальным изучением взаимодействия наночастиц, применяется также теоретический расчет энергии парного взаимодействия между частицами по теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО). В обобщенной теории ДЛФО учитываются размерные эффекты для наночастиц, что позволяет успешно применять данный подход в расчетах и проводить корреляцию с экспериментальными данными.

**Целью работы** является изучение процессов взаимодействия алюмо- и титанооксидных наноразмерных частиц и биополимерных темплатов с модифицированной структурой и функциональным составом для установления закономерностей формирования керамических волокон, и изучение их физико-химических свойств.

#### **Основные задачи исследования:**

1. Получение целлюлозных темплатов с реорганизованной надмолекулярной структурой, в том числе волокон с различной степенью кристалличности и наноразмерных кристаллов.

2. Функционализация целлюлозных темплатов методами полимераналогичных реакций с участием О-алкилирующих агентов, содержащих нитрильные, амидные и карбоксильные группы.

3. Теоретическое и экспериментальное изучение взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов и производных целлюлозы в гибридных дисперсиях в широком диапазоне соотношений компонентов.

4. Разработка подходов к закреплению наноразмерных частиц оксидов металлов на целлюлозных темплатах.

5. Получение мезопористых керамических волокон на основе оксидов алюминия и титана, путем термического удаления полимерного темплата.

6. Изучение структурных, морфологических и функциональных свойств алюмо- и титанооксидных материалов комплексом физико-химических методов анализа.

7. Выявление вклада функционализации и надмолекулярной реорганизации структуры темплата на морфологию и свойства керамических волокон, а также материалов на их основе.

#### **Научная новизна**

• Впервые применена направленная функционализация целлюлозных темплатов и изучено влияние химической модификации и надмолекулярной структуры полимера на морфологию и текстурные характеристики мезопористых волокон оксида алюминия и диоксида титана;

• Впервые изучено взаимодействие между наноразмерными частицами целлюлозы и оксидов металлов в коллоидных растворах. С использованием обобщенной теории ДЛФО дано теоретическое описание процессов формирования гибридных частиц. Исследованы интервалы агрегативной устойчивости совместных нанодисперсий: нанокристаллическая целлюлоза –  $Al_2O_3$  и нанокристаллическая целлюлоза –  $TiO_2$ ;

- Установлено, что первичной стадией формирования гибридных систем на основе биополимера и наночастиц оксидов металлов является электростатическое взаимодействие противоположно заряженных компонентов. Дальнейшее взаимодействие приводит к образованию водородных связей, обеспечивающих прочное закрепление частиц оксидов металлов на целлюлозе;

- Предложен новый процесс формирования макропористой керамики с узким распределением пор по размерам на основе биотемплатов, задающих структуру и морфологию алюмооксидных волокон;

- Выявлено, что в процессе термической обработки в системе целлюлоза–TiO<sub>2</sub> происходит снижение температуры фазового перехода аморфный диоксид титана – анатаз, за счет размерного эффекта и локального перегрева наночастиц диоксида титана, возникающего в результате экзотермического разложения целлюлозы.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Применение нанокристаллической целлюлозы перспективно для уменьшения агрегации термодинамически нестабильных неорганических наночастиц, создания нетоксичных и экологичных носителей различных веществ, например системы доставки лекарств, носители катализаторов, ферментов. Способность нанокристаллической целлюлозы к образованию стабильных коллоидных дисперсий позволяет использовать ее для получения различных продуктов – чернил для 1D-, 2D- и 3D-печати, дисперсий, пленок или 3D-композитов. Выявление особенностей взаимодействия нанокристаллической целлюлозы с неорганическими наночастицами составляет фундаментальную основу данных областей применения материалов.

Керамические волокна перспективны для применения в качестве катализаторов и их носителей, структурных элементов керамических фильтров и мембран, теплоизоляционных и огнеупорных материалов, армирующих наполнителей в пластиках и керамике. Практическая значимость полученных соискателем результатов исследования подтверждается тем, что полученные материалы на основе диоксида титана, термически обработанные при 300–700 °С, проявляют фотокаталитическую активность в реакциях разложения органических соединений; образцы, обожженные при 600 °С, обладают активностью, сопоставимой с коммерчески доступными образцами. Оксид алюминия в виде волокон перспективен для создания микрофильтрационных мембран, применяемых для очистки загрязнений и разделения смесей.

### **Положения, выносимые на защиту.**

Обоснование использования целлюлозных темплатов, модифицированных карбоксиметильными, цианоэтильными и амидоэтильными группами, с низкими степенями замещения (0.2–0.3) для получения керамических волокон на основе оксида алюминия и диоксида титана.

Установлено влияние функционального состава и надмолекулярного строения целлюлозы на морфологию, состав и текстурные характеристики керамических волокон, полученных темплатным методом, например, аморфизация целлюлозы позволяет получать оксидные волокна с равномерной кристаллической структурой, модификация целлюлозы цианоэтильной группой повышает удельную поверхность оксидных образцов в 2 раза.

Регулирование дзета-потенциала в интервале  $>|25|$  мВ позволяет контролировать агрегативную устойчивость гибридных дисперсий нанокристаллической целлюлозы с наночастицами  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$ , полученными золь-гель методом.

Расчет энергии взаимодействия между наноразмерными объектами для индивидуальных и гибридных дисперсий показал, что между одноименно-заряженными частицами существует потенциальный барьер  $\gg kT$ , глубина вторичного (дальнего) минимума мала ( $\ll kT$ ). Между разноименно-заряженными частицами имеется глубокий первичный (ближний) потенциальный минимум, глубина которого  $\gg kT$ , что способствует необратимой гетерокоагуляции.

Установлено, что макропористая керамика на основе волокон оксида алюминия обладает высокими значениями проницаемости, открытой пористости ( $>50\%$ ), и позволяет очищать жидкие смеси от твердых частиц размером  $\geq 1$  мкм. Фотокаталитическая активность титанооксидных образцов, полученных темплатным методом после обжига при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , является сопоставимой с образцами сравнения в разложении органических загрязнений; волокнистая форма образца позволяет быстро отделять катализатор из реакционной смеси декантированием, благодаря его низкой седиментационной устойчивости.

**Достоверность полученных результатов** основана на комплексном использовании современных методов физико-химического анализа с применением сертифицированного оборудования со стандартизованными калибровками, на общепринятых в научном мире методиках расчета и подтверждается их воспроизводимостью.

#### **Личный вклад автора.**

Синтез образцов, изучение свойств, анализ и обобщение экспериментальных данных выполнено лично соискателем. Участие соавторов заключалось в проведении совместных экспериментальных исследований (синтез нанокристаллической целлюлозы, структурных и химических модификаций целлюлозных темплатов) измерение  $\zeta$ -потенциала и размеров частиц) и экспериментально-расчетной части (расчет энергии взаимодействия частиц). Обработка и интерпретация данных, подготовка научных статей и тезисов докладов на научных конференциях, а также диссертации выполнены автором при участии научного руководителя и соавторов публикаций.

### **Апробация работы.**

Основные результаты работы доложены на 3 региональных, 8 всероссийских и 3 международных конференциях в устных и стендовых сообщениях: 2-я всероссийская молодёжная научная конференция «Молодёжь и наука на Севере». (Сыктывкар, Россия, 2013); 8-я всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, Россия, 2013); 21-я научная конференция «Структура, вещество, история литосферы тимано-североуральского сегмента» (Сыктывкар, Россия, 2012); VII всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, Россия, 2013); 4-я Всероссийская молодёжная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, Россия 2014); 5-й российско-немецкий передвижной семинар-школа по физике и химии наноматериалов «TS&PCnano-2014» (Екатеринбург–Москва–Санкт-Петербург, Россия, 2014); 23-я научная конференция «Структура, вещество, история литосферы тимано-североуральского сегмента» (Сыктывкар, Россия, 2014); 5-я Всероссийская молодёжная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, Россия, 2015); Национальная молодёжная научная школа «Синхротронные и нейтронные исследования (СИН-нано-2015)» (Москва, Россия, 2015); международная конференция «5th Asian Symposium on Advanced Materials: Chemistry, Physics & Biomedicine of Functional and Novel Materials» (Пусан, Республика Корея, 2015); научно-практическая конференция «Февральские чтения по итогам научно-исследовательской работы профессорско-преподавательского состава СЛИ в 2015 году» (Сыктывкар, Россия, 2016); 6-я Всероссийская молодёжная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, Россия, 2016); 8-я всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, Россия, 2016); 4-я международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» «Золь-гель-2016» (Ереван, Армения, 2016).

### **Финансовая поддержка.**

Работа выполнена в соответствии с тематикой исследований, включенных в планы ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО РАН» по теме «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» (госрегистрация № 01201260994). Работа поддержана грантами «УМНИК» фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (номера договоров 2492ГУ1/2014 и 8221ГУ2/2015); РФФИ (№ 16-33-00108 мол\_а); Программой инициативных проектов фундаментальных исследований, выполняемых в Учреждении Российской академии наук Уральском отделении РАН (12-У-3-1014; Программой научных проектов молодых ученых и аспирантов УрО РАН (14-

3-НП-208); конкурсом МБНФ им. К. И. Замараева «Краткосрочные научные стажировки в ведущих научных центрах России и за рубежом» 2015 года (№ ДП-01/15).

#### **Публикации.**

Опубликовано всего 22 печатных работы, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах из Перечня, рекомендованного ВАК РФ, и 17 тезисов материалов научных региональных, всероссийских и международных конференций.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок, 8 таблиц и 14 формул. Список литературы включает 261 наименование. Работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации, определены важность и перспективность синтеза и исследования керамических волокнистых материалов, поставлены цели и задачи исследования.

В **первой главе** обобщены и проанализированы литературные данные по методам и особенностям получения керамических волокон, областям применения и требованиям к ним. Рассмотрены особенности получения неорганических наночастиц по золь-гель методу и его преимущества. Особое внимание уделено темплатному методу получения керамических волокон. Сделан вывод об актуальности применения производных целлюлозы в качестве темплата.

Рассмотрены строение и свойства целлюлозы (молекулярное строение, надмолекулярное строение, структурная неоднородность, пористость и др.). Проанализированы методы модификации целлюлозы. Сделан вывод о том, что химическая модификация и надмолекулярная реорганизация оказывает значительное влияние на физико-химические свойства целлюлозы. Наиболее доступным и простым направлением химической модификации является получение низкозамещенных простых эфиров целлюлозы. Рассмотрены аспекты взаимодействия предшественников оксидов металлов с целлюлозными темплатами во время пропитки, сушки и обжига целлюлозы, содержащей предшественники оксидов металлов, особенностей формирования керамического материала в процессе термической обработки.

На основании всего вышеизложенного в конце главы сформулированы цели и задачи исследования.

Во **второй главе** представлены методики проведения эксперимента и обработки результатов.



### 2.1.1 Золь-гель синтез наночастиц $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2$

Золь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  был получен следующим образом. В колбу с водой ( $75^\circ\text{C}$ ), при перемешивании добавляли  $\text{Al}(\text{OPr-iso})_3$  и вносили концентрированную  $\text{HNO}_3$ . Молярное соотношение компонентов составляло  $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Al}(\text{OPr-iso})_3):n(\text{HNO}_3) = 200:1:0.07$ .

Золь  $\text{TiO}_2$  получали в среде изопропанола в присутствии небольшого количества воды и азотной кислоты  $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Ti}(\text{OEt})_4):n(\text{HNO}_3) = 2:1:0.16$ .

### 2.1.2 Получение нанокристаллической целлюлозы и химическая модификация волокнистой целлюлозы

Нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ) получали ацетоллизом хлопковой целлюлозы в системе уксусная кислота/фосфорно-вольфрамовая кислота ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) в присутствии окислителя  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Очистка полученной водной дисперсии НКЦ проводилась диализом (12-14 кДа).

Аморфизированная (мерсеризированная) целлюлоза получена обработкой волокнистой целлюлозы раствором гидроксида натрия с концентрацией  $5.2 \text{ моль/дм}^3$  с дальнейшей промывкой водой и сушкой.

Химическую модификацию целлюлозы проводили в гетерогенных условиях. Схемы реакций приведены на рис. 1.

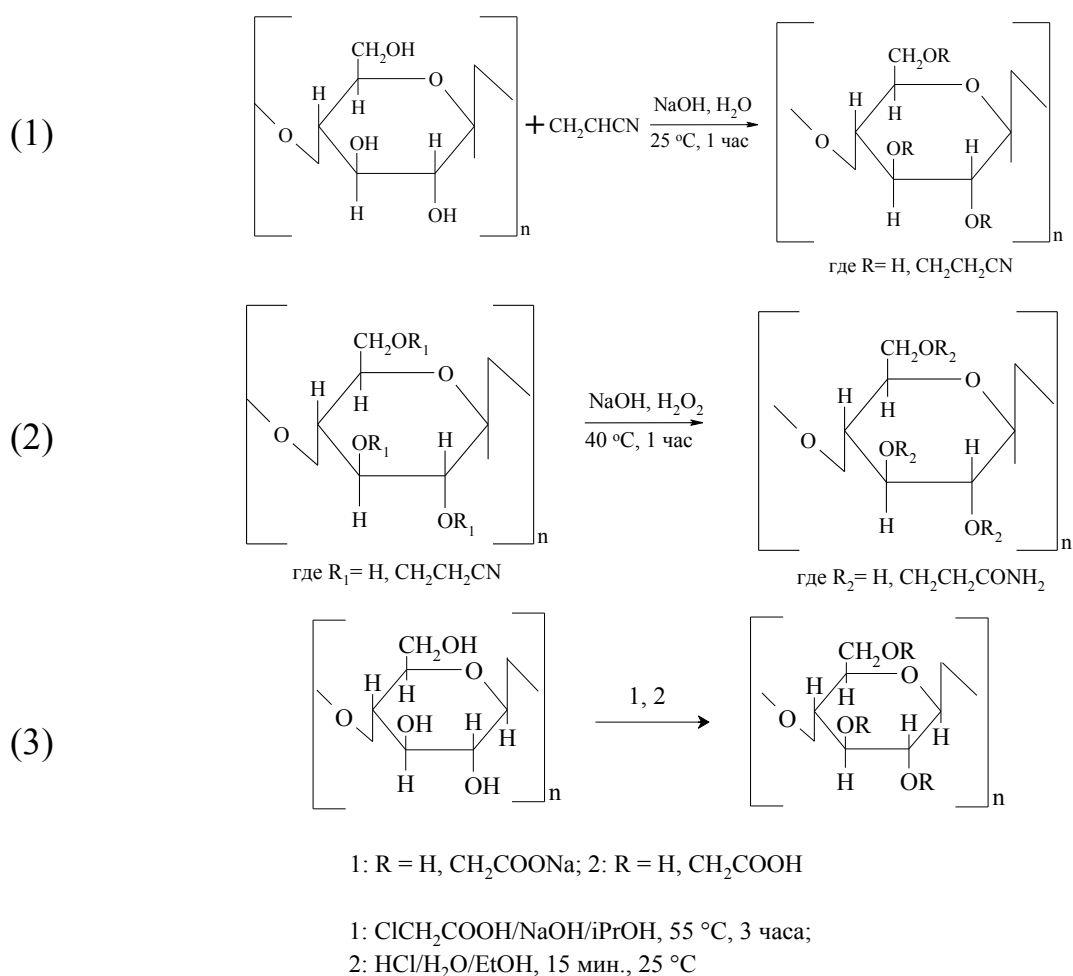


Рисунок 1 – Схема получения химически модифицированных целлюлозных темплатов (1 – цианоэтилцеллюлоза; 2 – амидоэтилцеллюлоза; 3 – карбоксиметилцеллюлоза).

### 2.1.3 Получение керамических волокон темплатным методом

Целлюлоза пропитывалась золями  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , либо раствором  $\text{AlCl}_3$ . Пропитка проводилась в течение 1 часа при температуре  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , сушка – при  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , затем при  $105\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Режим обжига подбирали исходя из данных термического анализа. Соотношение компонентов ( $m(\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{TiO}_2):m(\text{целлюлозы})$ ) составляло 1:10 (соотношение было выбрано из расчетно-экспериментальных данных, полученных для модельных систем нанокристаллическая целлюлоза–неорганические наночастицы).

### 2.1 Методы исследования

Размер частиц и  $\zeta$ -потенциал золь исследованы на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS методом динамического светорассеяния и измерения микроэлектрофореза, соответственно.

Рентгеноструктурный анализ образцов проведен на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU с излучением  $\text{CuK}_\alpha$  в интервале углов отражения  $2\theta$  от  $5$  до  $40\text{ }^\circ$  для образцов целлюлозы и от  $10$  до  $80\text{ }^\circ$  для образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ .

ИК-спектры исследуемых образцов сняты на ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21 в средней инфракрасной области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с запрессовкой образцов в таблетки KBr.

Синхронный термический анализ проведен интервале температур  $25\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в атмосфере воздуха (прибор NETZSCH STA 409 PC/PG).

Морфология образцов изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме BSE (режим обратно-рассеянных электронов). Снимки просвечивающей электронной микроскопии получены на приборе ZEISS LIBRA 200 при ускоряющем напряжении  $200\text{ кВ}$ .

Текстурные характеристики материалов исследовали с помощью метода низкотемпературной физической сорбции азота на приборе Quantachrome Nova 1200e. Расчет удельной поверхности проводили по методу Брунауэра-Эммета-Теллера, размера и объемов пор – по уравнению Кельвина-Томпсона.

### 2.2 Определение энергии парного взаимодействия между частицами нанокристаллической целлюлозы и неорганическими наночастицами

Для определения энергии парного взаимодействия НКЦ–НКЦ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{--TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--НКЦ}$ ,  $\text{TiO}_2\text{--НКЦ}$  и была использована обобщенная теория ДЛФО, учитывающая электростатическую ( $U_e$ ), молекулярную ( $U_m$ ) составляющие расклинивающего давления (1):

$$U = U_e + U_m \quad (1)$$

Расчет энергии парного взаимодействия частиц проводили в предположении их сферической формы. Электростатическая составляющая и энергия молекулярного притяжения частиц рассчитывалась по формулам, приведенным в работах [1–3].

Исследование агрегативной устойчивости,  $\zeta$ -потенциала, размеров частиц в гибридных дисперсиях нанокристаллическая целлюлоза- $\text{Al}_2\text{O}_3$  и

нанокристаллическая целлюлоза-TiO<sub>2</sub> проводилось при варьировании относительной массовой доли компонентов от 0 до 50 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> в системах НКЦ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и НКЦ-TiO<sub>2</sub>, соответственно. Все измерения проводились через 1 минуту после смешивания компонентов и повторялись не менее трёх раз.

### 2.3 Оценка фотокаталитической активности TiO<sub>2</sub>

Фотокаталитическую активность материалов оценивали на основе фотодеградации красителя родамина Б. Фотокаталитическая деградация проводилась в присутствии ультрафиолетового источника излучения. Концентрация раствора красителя определялась фотометрически с использованием спектрофотометра SHIMADZU UV-1700 при длине волны соответствующей максимуму поглощения родамина Б (553 нм). Массовая доля катализатора составляла 0,5 г/дм<sup>3</sup> раствора красителя. Образец перемешивали в темноте для установления сорбционного равновесия, затем определяли концентрацию красителя. Таким образом определяли процент сорбции и устанавливалась начальная концентрация облучаемого раствора. Измерения оптической плотности проводилось через каждые 10 минут облучения. Синтезированные образцы сравнивались с коммерчески доступным катализатором TiO<sub>2</sub> (Merck).

**Третья глава** посвящена изучению процессов взаимодействия нанокристаллической целлюлозы и неорганических наночастиц. Представлены результаты расчетов энергии парного взаимодействия НКЦ-НКЦ, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-НКЦ, TiO<sub>2</sub>-НКЦ и была использована обобщенная теория ДЛФО. Изучены интервалы агрегативной устойчивости гибридных дисперсий НКЦ-неорганические наночастицы, определены зависимости значений ζ-потенциала и размеров частиц от их относительного содержания в системе.

Расчеты по теории ДЛФО, проведенные с использованием экспериментальных данных позволили рассчитать энергии парного взаимодействия однотипных частиц и разнотипных в гибридных системах. Экспериментальные данные, использованные в расчетах, приведены в табл. 1.

**Таблица 1 – Размеры частиц и значения ζ-потенциала исходных зольей**

Золь	Гидродинамический диаметр, нм		ζ-потенциал, мВ	
	Без электролита	KCl 0.001 М	Без электролита	KCl 0.001 М
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77.0±5.0	106.0±8.0	+53.0±1.4	+41.8±1.6
TiO <sub>2</sub>	29.0±1.3	78.0±5.0	+39.8±1.5	+36.0±3.0
НКЦ	270.0±10.0	227.0±3.0	-59.0±3.0	-43.0±1.0

На рис. 2 приведены результаты расчета энергии парного взаимодействия частиц. Из приведенных потенциальных кривых видно, что при взаимодействии частиц одинаковой природы (НКЦ – НКЦ (рис. 2а, кривая 1) или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2а, кривая 2)) имеет место потенциальный барьер ( $\gg kT$ ), препятствующий сближению частиц и коагуляции.

Вторичного потенциального минимума нет, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия частиц. При взаимодействии противоположно заряженных частиц (рис. 2, кривая 3), на всех расстояниях преобладают силы притяжения, которые должны приводить к гетерокоагуляции в первичном потенциальном минимуме, глубина которого  $\gg kT$ . В системе НКЦ-TiO<sub>2</sub> имеют место аналогичные зависимости (рис. 2б). Таким образом, при сближении частиц НКЦ и неорганических наночастиц до расстояния 20-30 нм, происходит их сближение и формирование гибридных частиц. Коагуляция в первичном потенциальном минимуме характеризуется образованием прочных коагуляционных контактов, что является положительным фактором для получения гибридных систем на основе вышеописанных объектов.

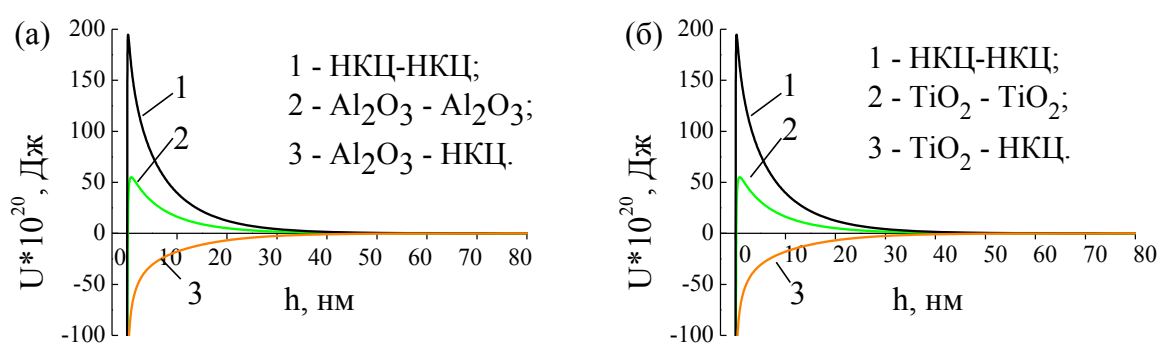
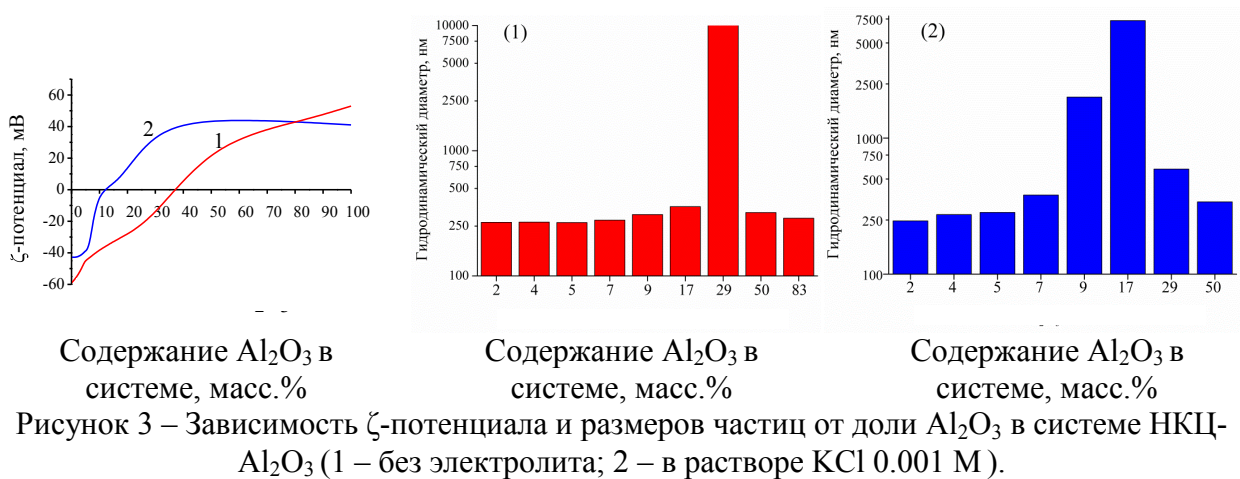


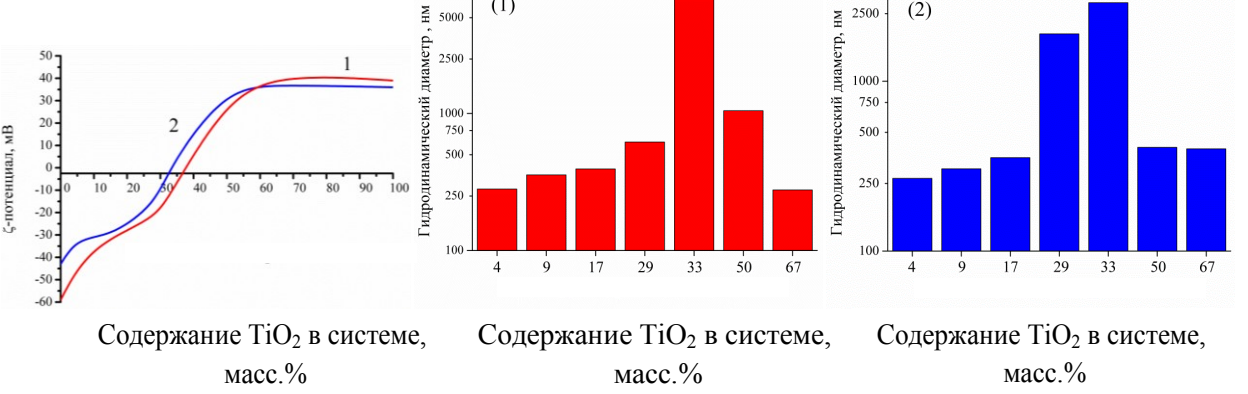
Рис. 2 –Зависимости энергии взаимодействия частиц НКЦ и неорганических наночастиц от расстояния между ними.

Для подтверждения расчетов, проводилось изучение зависимостей дзета-потенциала и размеров частиц от их относительных долей в системе по разработанной нами методике.

При увеличении концентрации оксида алюминия в системе НКЦ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдалось постепенное снижение дзета-потенциала частиц вплоть до нулевого значения (35 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), при этом происходил процесс коагуляции частиц и выпадение осадка (рис. 3). Дальнейшее добавление оксида приводило к перезарядке поверхности частиц. Следует отметить, что при содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 50 % система была агрегативно устойчива и имела положительный дзета-потенциал. Размеры гибридных частиц были близки к размеру частиц НКЦ. В системе НКЦ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с электролитом доля частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, необходимая для нейтрализации заряда была значительно меньше – около 10 %, что связано со снижением энергии отталкивания между частицами.



Содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системе, масс.%,  
 Содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системе, масс.%,  
 Содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системе, масс.%,  
 Рисунок 3 – Зависимость ζ-потенциала и размеров частиц от доли Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системе НКЦ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 – без электролита; 2 – в растворе КСl 0.001 М).



Содержание TiO<sub>2</sub> в системе, масс.%,  
 Содержание TiO<sub>2</sub> в системе, масс.%,  
 Содержание TiO<sub>2</sub> в системе, масс.%,  
 Рисунок 4 – Зависимость ζ-потенциала и размеров частиц от доли TiO<sub>2</sub> в системе НКЦ-TiO<sub>2</sub> (1 – без электролита; 2 – в растворе КСl 0.001 М).

Взаимодействие между НКЦ и неорганическими наночастицами не ограничивается лишь дальнедействующими силами электростатического характера. Для выявления образования ковалентных и водородных связей между НКЦ и неорганическими наночастицами была использована ИК-спектроскопия.

ИК-спектры НКЦ содержат все основные пики, присущие малоизмененным целлюлозным материалам (рис. 5.1) [4]. Образования новых полос поглощения в гибридных системах не наблюдалось (рис. 5). Однако ИК-спектры гибридов демонстрируют изменения в области 3700-3000 см<sup>-1</sup>,

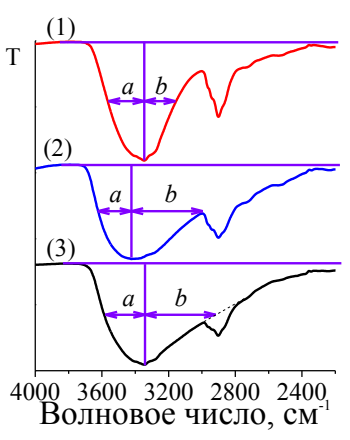


Рисунок 5 – ИК-спектры исходной НКЦ (1), НКЦ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2), НКЦ-TiO<sub>2</sub> (3).

отвечающих за валентные колебания гидроксильных групп. Изменение симметрии данного пика на ИК-спектрах (соотношение ширины пика на его полувысоте  $a/b$ ) свидетельствует об образовании водородных связей между НКЦ и неорганическими наночастицами [4].

Взаимодействие и последующее закрепление неорганических наночастиц на целлюлозе подтверждается данными электронной микроскопии. Частицы исходной НКЦ имеют стержневидную форму с продольными размерами – 200-300 нм и поперечными – 30-40 нм (рис. 6.1). При содержании частиц  $Al_2O_3$  10 % наблюдается укрупнение частиц, заметно их присутствие на поверхности НКЦ (рис. 6.2). Система НКЦ- $Al_2O_3$  с нейтрализованным зарядом (рис. 6.3) имеет уплотненную структуру, что свидетельствует об агломерации частиц и согласуется с данными ДРС.

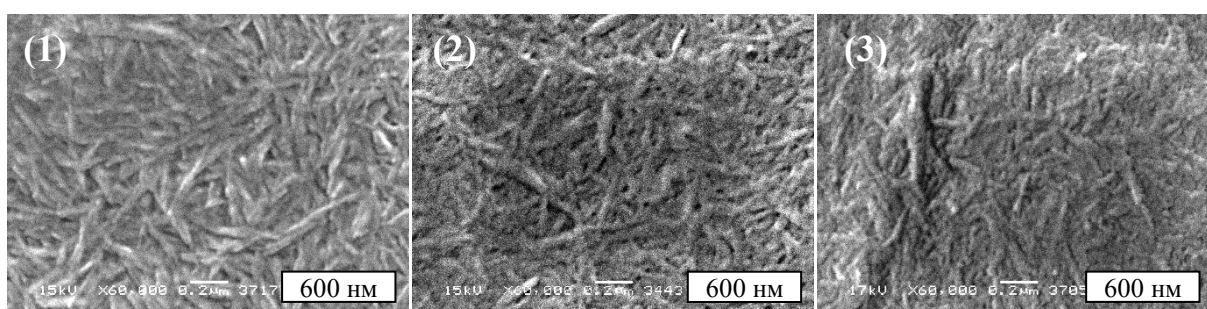


Рисунок 6 – Микрофотографии частиц исходной НКЦ (1), НКЦ - 10 %  $Al_2O_3$  (2) и НКЦ-29 %  $Al_2O_3$  (3).

Исходя из расчетно-экспериментальных данных, показано, что гибридные системы в зависимости от соотношения компонентов, могут быть получены отрицательно или положительно-заряженные гибридные системы, которые агрегативно устойчивы. В определенном интервале значений дзета-потенциалов происходит коагуляция частиц с образованием агрегатов микрометровых размеров с нейтрализованным зарядом. Полученный интервал для модельных объектов позволяет выбрать соотношение компонентов неорганические наночастицы–темплат, для дальнейшего получения керамических материалов с использованием волокнистой целлюлозы. Мы выбрали значение 10 % неорганических наночастиц, что позволило избежать агломерирования и снижения удельной поверхности при получении керамических волокон. Таким образом, показано, что взаимодействие между частицами начинается с электростатических сил, которое затем приводит к образованию водородных связей и окончательному формированию гибридной системы.

**В четвертой главе** внимание уделено получению керамических волокон состава  $Al_2O_3$ , изучению влияния надмолекулярной реорганизации и химической модификации темплатов на их свойства и морфологию.

В результате аморфизации целлюлозы, изменяется ее надмолекулярное строения – переход из структурной модификации целлюлоза I к структурной модификации II. Таким образом, происходит перестройка кристаллической

решетки и снижение степени кристалличности, что подтверждено данными рентгеновской порошковой дифракции (рис. 7).

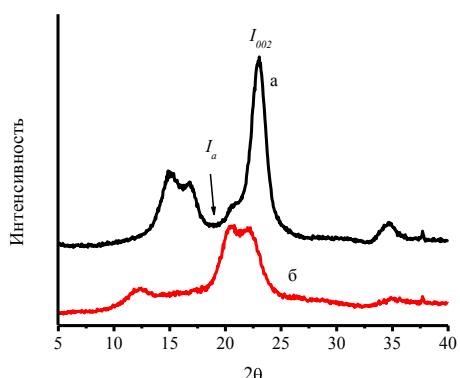


Рисунок 7 – Дифрактограммы исходной (а) и аморфизированной целлюлозы (б).

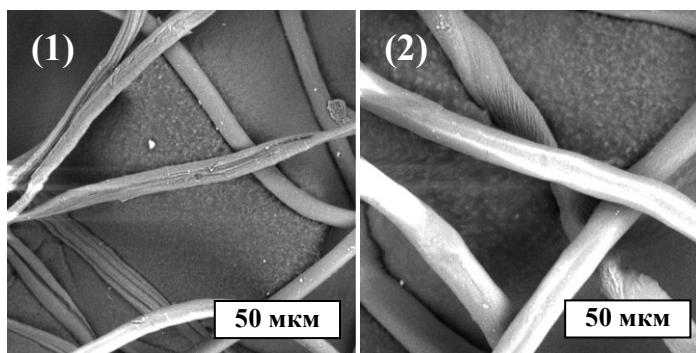


Рисунок 8 – Микрофотографии исходной (1) и аморфизированной целлюлозы (2).

Аморфизированная целлюлоза сохраняла морфологию исходной целлюлозы, поверхность волокон становилась более равномерной (рис. 8). В результате обжига целлюлозы, содержащей наночастицы оксида алюминия, получали волокна алюмооксидного состава (рис. 9).

Применение аморфизированной целлюлозы позволило получить волокна с равномерной морфологией, диаметром 5-10 мкм и удельной поверхностью на 30 % выше по сравнению с исходной целлюлозой. Это свидетельствует о значительном влиянии надмолекулярной реорганизации темплата на свойства получаемых материалов, что ранее не изучалось.

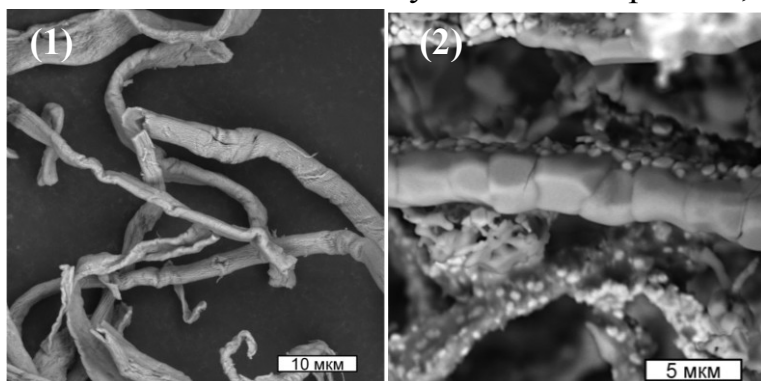


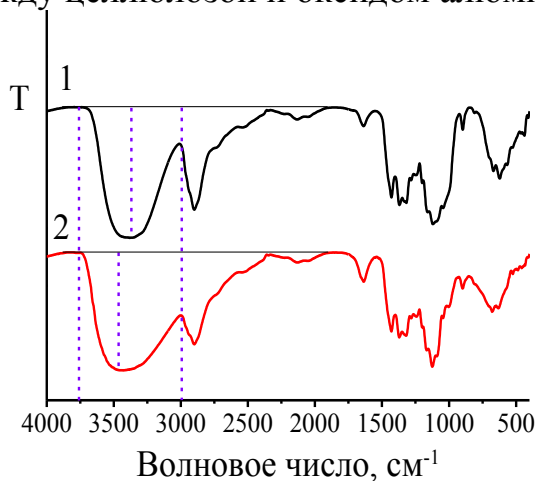
Рисунок 9 – Микрофотографии  $Al_2O_3$ , полученного с использованием исходного (1) и аморфизированного (2) темплата.

Для исследования влияния химической модификации на процесс взаимодействия темплата и неорганических предшественников, проводили функционализацию целлюлозы. Волокнистую целлюлозу модифицировали тремя видами функциональных групп с получением

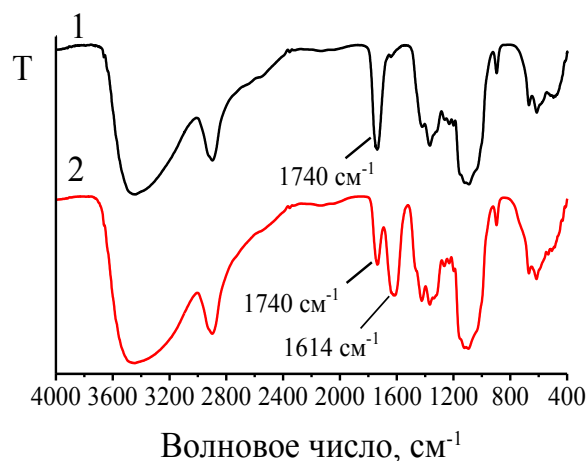
простых эфиров – цианоэтилцеллюлозы (ЦЭЦ) (заместитель  $-CN$ ), амидоэтилцеллюлозы (АЭЦ) (заместитель  $-CONH_2$ ) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) (заместитель  $-COOH$ ). Выбор производных основан на различии свойств заместителей: нитрильные – гидрофобизирующие группы, неспособные к образованию водородных связей; амидные – амфолитные, способные к водородным связям; карбоксильные группы – наиболее активные, увеличивающие заряд поверхности, гидрофильные, способны образовывать водородные связи. Все

полученные производные имеют характеристические пики на ИК-спектрах, что подтверждает их функциональный состав. Степень замещения (СЗ), которая характеризует количество функциональных групп на одно ангидроглюкозное звено целлюлозы, определяли на элементном анализаторе. Все модифицированные образцы относятся к низkozамещенным эфирам целлюлозы ( $СЗ \approx 0,2-0,3$ ). Функционализированные производные также аморфизируются в процессе синтеза, однако, значения степени кристалличности не отличаются от аморфизированной целлюлозы, что позволяет вычленить влияние химической модификации на свойства материалов.

После пропитки волокнистой целлюлозы золев оксида алюминия и сушки, на всех ИК-спектрах мы наблюдали изменения в области колебаний гидроксильных групп  $3700-3000 \text{ см}^{-1}$  (рис. 10). У пиков наблюдалась асимметрия и уширение, что свидетельствует о перестройке в системе водородных связей целлюлозы, т.е. образовании новых водородных связей между целлюлозой и оксидом алюминия, который находится в форме бёмита.



1 – исходная целлюлоза  
2 – целлюлоза, пропитанная золев  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
Рисунок 10 – ИК-спектры полученных образцов.



1 – карбоксиметилцеллюлоза  
2 – карбоксиметилцеллюлоза, пропитанная золев  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
Рисунок 11 – ИК-спектры полученных образцов.

Для КМЦ наблюдался переход карбоксильной группы в форму карбоксилат-иона после пропитки золев оксида алюминия, что выражалось в снижении интенсивности пика при  $1740 \text{ см}^{-1}$ , а также появление нового пика в области  $1614 \text{ см}^{-1}$  (рис. 11). Отсюда следует, что происходит образование химической связи между частицами золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и карбоксильной группой целлюлозы по следующему механизму (рис. 12). В водной среде от карбоксильной группы КМЦ отщепляется протон, который взаимодействует с гидроксидом бёмита, в результате чего, образуется бидентатная мостиковая связь. Таким образом, выявлено, что электростатические взаимодействия между темплатом и наночастицами являются одной из движущих сил в данном процессе и происходят на первой стадии, на второй стадии происходит связывание темплата с неорганическим предшественником за



счет водородных связей, либо за счет ковалентной – в случае карбоксилированных темплатов.

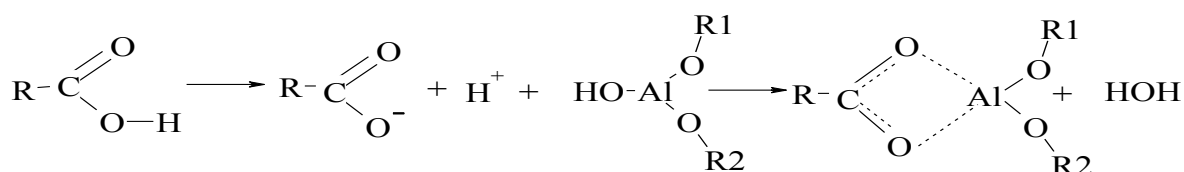


Рисунок 12 – Схема взаимодействия частиц золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с карбоксильной группой КМЦ.

В результате обжига целлюлозы и её производных, содержащих наночастицы оксида алюминия, получали волокнистые алюмооксидные материалы. Модификация темплатов приводит к получению прямолинейных и ровных волокон с вдвое большей удельной поверхностью. Обжиг частиц золя без темплата приводит к получению крупных агломерированных частиц (рис. 13).

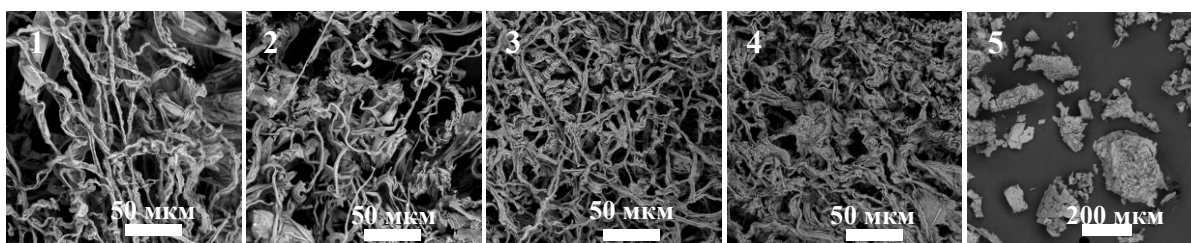


Рисунок 13 – Микрофотографии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного с применением темплатов (1 – исходная целлюлоза; 2 – ЦЭЦ; 3 – АЭЦ; 4 – КМЦ) и (5) – без темплата.

Установлено, что текстурные характеристики зависят от состояния неорганического предшественника – так, использование предварительно полученных наночастиц позволяет повысить значения пористости и удельной поверхности примерно вдвое (табл. 2). Кроме того, химическая модификация темплатов приводит к значительному повышению текстурных характеристик керамических материалов, что является важным следствием изменения в процессах взаимодействия темплата с предшественником во время пропитки. Размеры пор позволяют отнести материалы к классу мезопористых.

Таблица 2 – Текстурные характеристики волокон  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных темплатным методом.

Темплат	Предшественник – раствор $\text{AlCl}_3$			Предшественник – золь $\text{Al}_2\text{O}_3$		
	Удельная площадь поверхности, $S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер пор, нм	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Удельная площадь поверхности, $S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Средний размер пор, нм	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
Исходная целлюлоза	33.0±0.7	3.80±0.08	0.0680±0.0014	77.0±1.5	4.50±0.09	0.1100±0.0023
ЦЭЦ	62.0±1.3	4.40±0.09	0.0830±0.0017	159.0±3.3	4.40±0.09	0.197±0.004
АЭЦ	60.0±1.3	4.40±0.09	0.0870±0.0017	128.0±2.6	4.30±0.09	0.1300±0.0026
КМЦ	13.0±0.3	4.20±0.09	0.0090±0.0003	134.0±2.7	4.30±0.09	0.1350±0.0027

Полученные образцы оксида алюминия внутри серий были одинакового кристаллического строения – из раствора соли – рентгеноаморфные, из золя

оксида алюминия – гамма-оксид алюминия (рис. 14). Это позволяет регулировать фазовый состав волокнистых материалов на стадии пропитки темплата, путем выбора типа предшественника оксида металла.

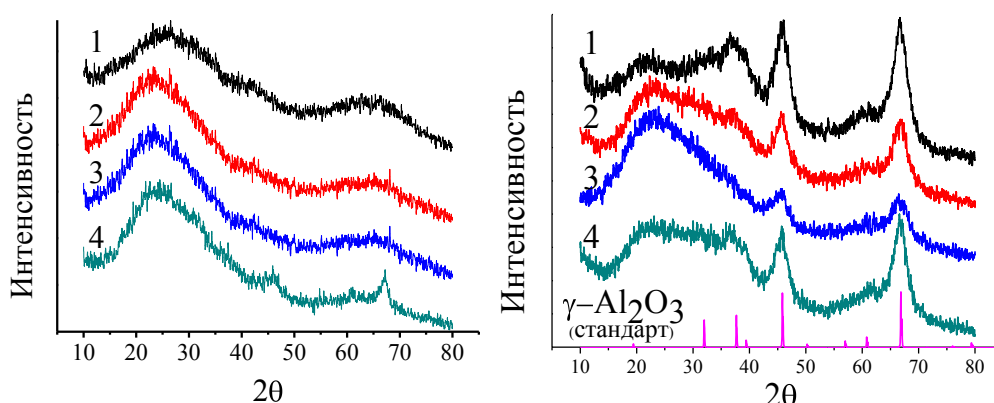


Рисунок 14 – Дифрактограммы волокон  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного с применением темплатов (1 – исх. целлюлоза; 2 – ЦЭЦ; 3 – АЭЦ; 4 – КМЦ) и с использованием раствора  $\text{AlCl}_3$  (слева) и золя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (справа) в качестве предшественников.

**Пятая глава** посвящена темплатному синтезу волокон диоксида титана, который является известным фотокатализатором. Мы считаем, что процесс взаимодействия  $\text{TiO}_2$  с темплатом, аналогичен происходящему в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –целлюлоза.

Важно изучить температуру фазового перехода аморфный диоксид титан – анатаз, т.к. последний является наиболее фотокаталитически активной фазой. По данным рентгеновской порошковой дифракции, частицы золя диоксида титана переходят в фазу анатаза при температуре более 400 градусов (рис. 16). В системе целлюлоза- $\text{TiO}_2$  температура фазового перехода в анатаз снижается более чем на 100 градусов. При обжиге до 600 градусов в обоих случаях сохранялась фаза анатаза и удалялся темплат в системе целлюлоза- $\text{TiO}_2$ .

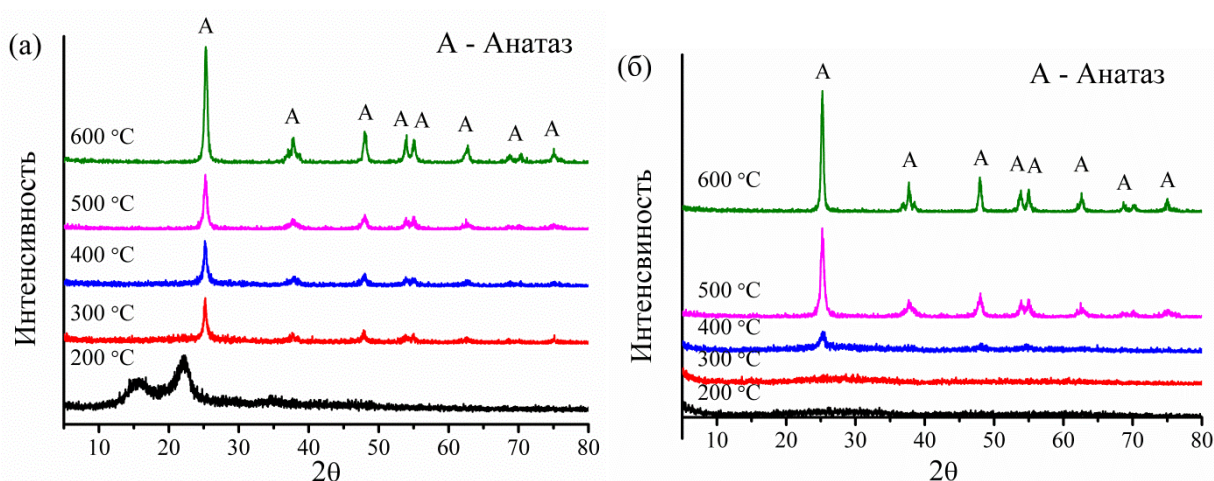


Рисунок 16 – Дифрактограммы образцов  $\text{TiO}_2$ , полученных темплатным методом (а), и из золя (б), обожженных при температурах 200–600 °С.

При обжиге целлюлозы пропитанной наночастицами их размер увеличивается от 5-7 нм до 40 нм для керамического образца (рис. 17, снимки 1 и 2). При пропитке целлюлозы золевм размеры частиц не менялись, агломерации не происходило. В результате обжига формировались волокна  $\text{TiO}_2$ , состоящие из отдельных частиц размером 10-20 нм, т.е. происходило их незначительное укрупнение по сравнению с исходными частицами (рис. 17, снимки 3 и 4). Модификация темплатов приводила к получению ровных и тонких волокон, имеющих более высокие значения удельной поверхностью по сравнению с образцом, полученным без использования темплата (рис. 18).

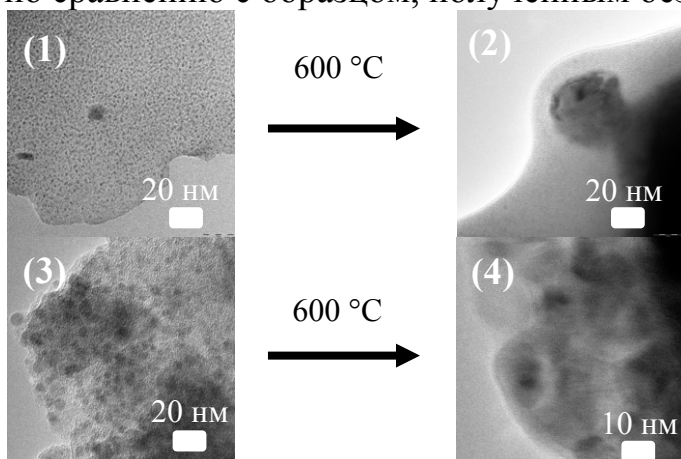


Рисунок 17 – Снимки просвечивающей электронной микроскопии образцов  $\text{TiO}_2$ : 1 – частицы до обжига; 2 – частицы после обжига до 600 °С; 3 – частицы золя, после пропитки целлюлозы; 4 – частицы после удаления темплата.

Образцы, полученные обжигом при температурах от 300 до 700 °С имеющие кристаллическую структуру анатаза, в т.ч. и содержащие некоторое количество рутила проявляли фотокаталитическую активность на модельной реакции разложения красителя родамина Б.

Образец  $\text{TiO}_2$ , полученный темплатным методом (обожженный до 600 °С) проявлял фотокаталитическую активность, сопоставимую с образцом сравнения (рис. 19, кривые 2 и 3). Частицы диоксида титана, полученные без использования целлюлозы, проявляли низкую фотокаталитическую активность (рис. 19, кривая 2). Преимуществом волокнистой формы катализатора является простота его выделения из реакционной смеси за счет низкой седиментационной устойчивости (рис. 20), сферические наночастицы возможно извлекать только с применением сложного оборудования (центрифуги, фильтры и др.). Это позволяет сделать вывод об эффективности применения темплатов в синтезе фотокатализаторов.

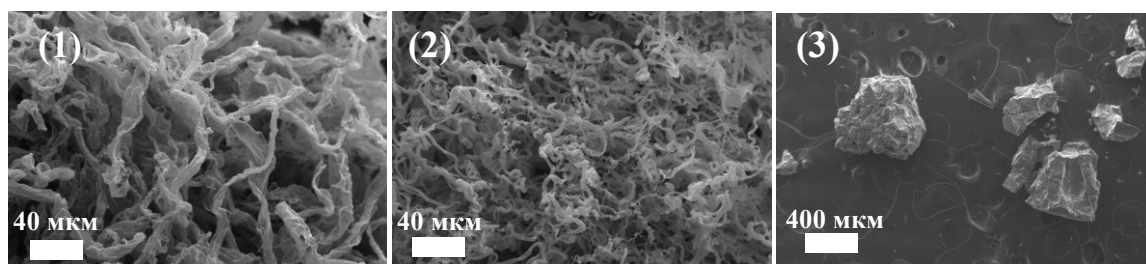


Рисунок 18 – Микрофотографии  $\text{TiO}_2$ , полученного обжигом исходной целлюлозы (1) и цианоэтилцеллюлозы (2), пропитанных золевм  $\text{TiO}_2$ , а также частиц золя обожженных без темплата.

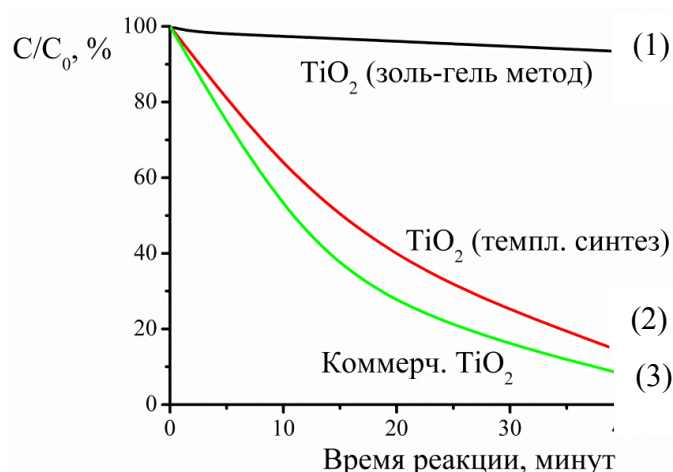


Рисунок 19 – Кинетические кривые разложения Родамина Б для различных образцов диоксида титана.



Рисунок 20 – Оценка седиментационной устойчивости диоксида титана, полученного темплатным методом (слева), и образца сравнения (справа).

**Шестая глава** описывает получение макропористой керамики из волокон оксида алюминия, которая перспективна в микрофильтрации. Керамику в виде таблеток получали полусухим прессованием волокон  $Al_2O_3$  и обжигом до  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ . Распределение пор по размерам определяли с помощью ртутной порометрии (рис. 15). Полученный образец имел мономодальное распределение пор по размерам – от 0,5 до 2 мкм. Образец также охарактеризован по ГОСТ 2409-95, для определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения (табл. 2). Полученная керамика имеет высокое значение пористости (57 %), практически все поры являются открытыми. Образец обладал высокой удельной производительностью по дистиллированной воде, которая на 20 % выше, чем у образца сравнения. Коэффициент задержания частиц диоксида кремния размером 1 мкм был 100 %.

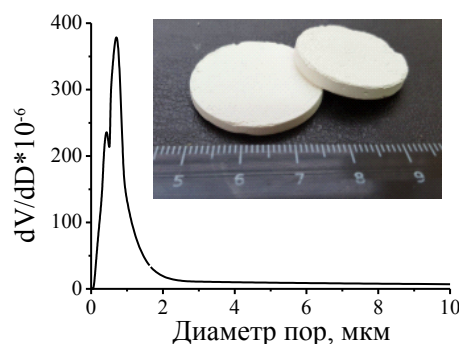


Рисунок 21 – Ртутная порограмма полученной керамики и ее фотография (вставка).

Таблица 2 – Характеристика полученной керамики и сравнение с коммерческим образцом

Характеристика	Значение	Коммерческий образец
Кажущаяся плотность ( $\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup> )	1.70±0.05	1.65±0.06
Пористость открытая ( $\Pi_a$ , %)	33.0±3.0	21.3±2.0
Водопоглощение (W, %)	57.0±4.0	58.4±4.3
Общая пористость ( $\Pi_b$ , %)	56±3	34±4
Закрытая пористость ( $\Pi_f$ , %)	1.0±0.5	24.4±4.0
Удельная проницаемость по воде ( $A$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·с·МПа]·10 <sup>3</sup> )	3.40±0.12	2.81±0.13
Коэффициент задержания (R, %; SiO <sub>2</sub> , 1 мкм)	100	100
Предел прочности при изгибе, $\sigma_{\text{изг}}$ , МПа, не менее	20±3	–

## Заключение:

- Впервые применена целенаправленная функционализация целлюлозных темплатов для получения волокон  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано что химическая модификация и надмолекулярная реорганизация темплатов позволяет регулировать морфологию (варьирование размеров и структуры волокон) и текстурные характеристики керамических материалов. Применение темплатов с замещенной циано-группой позволяет в 1.5-2 раза повысить значения удельной поверхности и объема пор керамических волокон. Термическая обработка карбоксиметилцеллюлозы, пропитанной раствором хлорида алюминия, приводит к получению наименее пористых образцов с малой удельной поверхностью.

- Впервые применена обобщенная теория ДЛФО для расчета энергии парного взаимодействия частиц нанокристаллическая целлюлоза- $\text{Al}_2\text{O}_3$  и нанокристаллическая целлюлоза- $\text{TiO}_2$ . Показано, что формирование гибридных частиц начинается с электростатического взаимодействия между целлюлозой и неорганическими наночастицами, и завершается образованием водородных связей между ними.

- Впервые определены интервалы устойчивости гибридных систем нанокристаллическая целлюлоза- $\text{Al}_2\text{O}_3$  и нанокристаллическая целлюлоза- $\text{TiO}_2$ , что позволяет моделировать взаимодействие наноразмерных частиц оксидов металлов с поверхностью волокнистых целлюлозных темплатов. Показана возможность получать устойчивые гибридные золи (с отрицательно- и положительно- заряженными частицами), а также агрегаты с нейтральным зарядом. Гибридные золи агрегативно устойчивы при значениях  $\zeta$ -потенциала  $> |25|$  мВ.

- Использование в темплатном синтезе предварительно сформированных наночастиц оксидов металлов увеличивает значения текстурных характеристик керамических материалов в 2 раза по сравнению с традиционно используемыми для пропитки целлюлозы растворами солей металлов.

- Макропористый керамический фильтр, состоящий из волокон оксида алюминия, полученных темплатным методом, имеет узкое распределение пор по размерам (0.5 – 2.0 мкм), обладает высокими значениями открытой пористости (более 50 %) и высокой удельной производительностью по дистиллированной воде. Данные показатели позволяют применять полученную керамику в процессах механической очистки и фильтрации.

- Впервые показано, что темплатный метод синтеза позволяет снизить температуру фазового перехода «аморфный  $\text{TiO}_2$  – анатаз» более чем на 100 °С и получать системы, проявляющие большую фотокаталитическую активность, по сравнению с образцами сравнения.

## СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hogg, R. Mutual coagulation of colloidal dispersions / R. Hogg, T. W. Healy, D. W. Furstenuw // *Trans. Faraday Soc.* – 1966. – V. 62. – P.1638–1651.
2. Голикова, Е. В. Исследование агрегативной устойчивости зольей SiO<sub>2</sub>, FeOOH, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, природного алмаза и их бинарных смесей. II. Фотометрическое изучение гетерокоагуляции в бинарных системах SiO<sub>2</sub>–FeOOH, SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>–ПА в растворах KCl / Е. В. Голикова, Н. М. Бурдина, Н. А. Высоковская // *Коллоид. журн.* – 2002. – Т. 64. – № 2. – С. 163–169.
3. Elimelech, M. Particle Deposition and Aggregation Measurement, Modelling and Simulation / M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. A. Williams. – Woburn : Butterworth-Heinemann, 1995. – 443 p.
4. Zhabankov, R. G. Infrared spectra of cellulose and its derivatives / R. G. Zhabankov. – Amsterdam : Science+Business Media, 1966. – 333 p.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах:

1. Мартаков, И. С. Влияние надмолекулярной структуры целлюлозы на морфологию волокон оксида алюминия, полученного золь-гель методом / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, В. А. Дёмин // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2014. – Т. 22. – С. 145–151.
2. Martakov, I. S. Application of chemically modified cellulose as a templates for obtaining alumina materials / I. S. Martakov, P. V., Krivoschapkin, M. A. Torlopov, E. F. Krivoschapkina // *Fibers and Polymers.* – 2015. – V.16. – № 5. – С. 975–981.
3. Мартаков, И. С. Получение пористой проницаемой керамики из волокон оксида алюминия, синтезированных темплатным методом / И. С. Мартаков, М. А. Торлопов, П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина, В. А. Демин // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2016. – №6. – С.17–21.
4. Martakov, I. S. Study on the stability of hybrid dispersions of cellulose nanocrystals and aluminum oxide / I. S. Martakov, P. V. Krivoschapkin, M. A. Torlopov, V. I. Mikhailov, E. F. Krivoschapkina // *Glass Physics and Chemistry.* – 2016. – V. 42. – № 6. – P. 590–596.
5. Torlopov, M. A. Cellulose nanocrystals prepared in H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-acetic acid system / M. A. Torlopov, E. V. Udoratina, I. S. Martakov, P. A. Sitnikov // *Cellulose.* – 2017. – V. 24. – № 5. – P. 2153–2162.

Тезисы докладов:

- 1) Мартаков, И. С. Получение керамических материалов с использованием целлюлозы в качестве темплата / И. С. Мартаков, Е. Ф. Кривошапкина, М. А. Торлопов, П. В. Кривошапкин // *Структура, вещество, история литосферы тимано-североуральского сегмента: сб. матер. 21 научн. конф. Института геологии Коми НЦ УрО РАН.* – Сыктывкар, 2012. – С. 141–145.
- 2) Мартаков, И. С. Получение композиционных материалов с использованием полимеров в качестве темплата / И. С. Мартаков, Е. Ф. Кривошапкина, П. В. Кривошапкин // *Менделеев-2013: тез. докл. 7-ой Всеросс. конф. мол. уч., асп. и студ. с междун. участ. по химии и наноматериалам.* – Санкт-Петербург, 2013. – С. 155–157.
- 3) Мартаков, И. С. Получение керамических материалов с использованием целлюлозы в качестве темплата / И. С. Мартаков, Е. Ф. Кривошапкина, М. А. Торлопов, П. В. Кривошапкин // *Молодежь и наука на севере: матер. докл. II Всеросс. (XVII) мол. научн. конф. Сыктывкар, 2013.* – С. 37–38.
- 4) Мартаков, И. С. Керамические волокна, полученные с помощью полимерных темплатов / И. С. Мартаков, Е. Ф. Кривошапкина, М. А. Торлопов, П. В. Кривошапкин // *Керамика и композиционные материалы: матер. докл. VIII Всеросс. конф.* – Сыктывкар, 2013. – С. 37–38.

- 5) Мартаков, И. С. Темплатный синтез оксида алюминия золь-гель методом с использованием производных полисахаридов в качестве темплатов / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, Е. М. Тропников // Золь-гель 2014: тез. докл. III Междун. конф. стран СНГ. – Суздаль, 2014. – С. 35.
- 6) Мартаков, И. С. Темплатный синтез оксида алюминия с использованием химически модифицированных полисахаридов / И. С. Мартаков, Д. А. Рожков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. IV Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2014. – С. 41–43.
- 7) Мартаков, И. С. Получение керамических материалов с использованием целлюлозы в качестве темплата / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, Е. И. Истомина // Структура, вещество, история литосферы тимано-североуральского сегмента: сб. матер. 23 научн. конф. Института геологии Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2014. – С. 80–82.
- 8) Мартаков, И. С. Химическая модификация темплата – эффективный способ регулирования текстурных характеристик неорганических материалов / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. IV Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2014. – С. 87–89.
- 9) Мартаков, И. С. Изучение взаимодействия нанокристаллической целлюлозы и наночастиц неорганических оксидов / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, В. И. Михайлов // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. IV Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2014. – С. 89–91.
- 10) Мартаков, И. С. Взаимодействие нанокристаллической целлюлозы и наночастиц  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов // Синхротронные и нейтронные исследования: аннот. докл. Нац. мол. научн. шк. – Москва, 2015. – С. 77–78.
- 11) Мартаков, И. С. Темплатный синтез мезопористых волокнистых материалов с применением золь-гель систем / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина // II Байкальский материаловедческий форум: матер. докл. Всеросс. научн. конф. с междун. уч. – Улан-Удэ, 2015. – С. 82–83.
- 12) Martakov, I. Preparation of (nanocrystalline cellulose)-based hybrid organic-inorganic composites: fundamental aspects / I. Martakov, M. Torlopov, P. Krivoshapkin, V. Mikhaylov // 5<sup>th</sup> Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-5): proceedings. – Busan, Korea, 2015. – P. 120–121.
- 13) Мартаков, И. С. Физико-химические аспекты взаимодействия наночастиц оксидов металлов и наноцеллюлозы / И. С. Мартаков, М. А. Торлопов, В. И. Михайлов, П. В. Кривошапкин // Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства: тез. докл. Междун. симп. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 163.
- 14) Мартаков, И. С. Получение волокон диоксида титана темплатным методом с использованием целлюлозы / И. С. Мартаков, Е. И. Кучева, П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина, М. А. Торлопов // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. VI Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2016. – С. 88–89.
- 15) Мартаков, И. С. Процессы формирования гибридных нанообъектов «целлюлоза – оксиды металлов» / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, В. И. Михайлов, Е. Ф. Кривошапкина // Химия и технология новых веществ и материалов: тез. докл. VI Всеросс. мол. научн. конф. – Сыктывкар, 2016. – С. 90–91.
- 16) Мартаков, И. С. Процессы взаимодействия нанокристаллической целлюлозы и наночастиц оксидов металлов в водных дисперсиях / И. С. Мартаков, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, В. И. Михайлов, П. В. Кривошапкин // Золь-гель 2016: тез. докл. IV Междун. конф. стран СНГ. – Ереван, 2016. – С. 42.
- 17) Мартаков, И. С. Агрегативная устойчивость нанокристаллических полисахаридов в водных растворах KCl / И. С. Мартаков, В. И. Михайлов, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, П. В. Кривошапкин // Золь-гель 2016: тез. докл. IV Междун. конф. стран СНГ. – Ереван, 2016. – С. 66.