

ИНСТИТУТ ХИМИИ ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА «КОМИ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ИНСТИТУТ ХИМИИ КОМИ НЦ УРО РАН)
ФГАОУ ВО «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,
МЕХАНИКИ И ОПТИКИ» (УНИВЕРСИТЕТ ИТМО)

На правах рукописи

Кривошапкин Павел Васильевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ,
УГЛЕРОДНЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НАНОРАЗМЕРНЫМИ ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 - физическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Санкт-Петербург 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ, МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	13
1.1 Формирование наночастиц оксидов металлов: полиморфные модификации и области применения	13
1.1.1 Оксид алюминия. Полиморфные модификации, структура и свойства.....	13
1.1.2 Оксид железа (III). Структура, фазовые переходы и свойства	17
1.1.3 Диоксид титана. Полиморфные модификации и их свойства.....	19
1.1.4 Оксид никеля. Полиморфные модификации и методы синтеза.....	23
1.2 Принципы взаимодействия частиц в растворе. Методы получения, особенности гидролиза соединений металлов	24
1.2.1 Методы получения наноразмерных частиц оксидов металлов	24
1.2.2 Особенности реакции гидролиза солей и органических соединений металлов	29
1.2.3 Устойчивость дисперсных систем, принципы взаимодействия между объектами	34
1.3 Целлюлозные материалы, их строение и морфология. Гибридные структуры на основе целлюлозы	39
1.3.1. Иерархическое строение целлюлозы. Молекулярный и надмолекулярный уровень.....	39
1.3.2 Методы регулирования свойств и структуры целлюлозы.....	44
1.3.3 Нанокристаллическая целлюлоза, особенности строения и перспективы применения.....	48
1.3.4 Процессы формирования керамических волокон при использовании целлюлозы	49
1.3.5 Механизмы взаимодействие предшественников оксидов металлов и целлюлозных материалов.....	50
1.3.6 Особенности трансформации целлюлозы, модифицированной неорганическими компонентами в условиях высоких температур	51

1.3.7 Свойства и области применения керамических волокон, синтезируемых темплатным методом.....	53
1.4 Углеродные материалы, принципы формирования гибридных материалов	55
1.4.1 Особенности строения углеродных наноструктур	55
1.4.2 Гибридные системы на основе углеродных материалов, получение и свойства	58
1.5 Модификация керамических материалов. Пленки и слои мембран и мембранно-каталитических систем	63
1.5.1 Классификация мембран и процессов разделения компонентов. Основные характеристики.....	64
1.5.2 Симметричные мембраны, металлоксидные пленки, способы получения и применение.....	68
1.5.3 Использование золь-гель подхода в процессах формирования селективного слоя.....	70
1.5.4 Процессы формирования макропористой керамики – основы для получения мембран.....	71
1.5.5 Ассиметричные керамические мембраны. Состав, структура и методы получения	74
1.5.6 Области применения мембранно-каталитических систем.....	77
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	81
2.1 Методы синтеза и модификации объектов	81
2.1.1 Синтез наночастиц оксидов алюминия, титана, железа и никеля.....	81
2.1.2 Синтез нанокристаллической целлюлозы и производных целлюлозы	82
2.1.3 Модификация поверхности материалов наноразмерными частицами оксидов металлов.....	85
2.1.4 Подходы к расчету энергии парного взаимодействия между объектами	86
2.1.5 Получение наноструктурированных порошков оксидов алюминия и железа (III)	87
2.1.6 Получение керамических волокон темплатным методом	88

2.1.7 Методика получения органо-неорганических нанокомпозитов на основе эпоксидного полимера.....	90
2.1.8 Методика синтеза макропористой керамики кордиеритового состава	90
2.1.9 Получение мезопористых пленок оксидов алюминия и железа (III).....	92
2.2 Методы исследования образцов.....	93
2.2.1 Методы исследования размеров, морфологии, структуры и текстурных характеристик образцов	93
2.2.2 Изучение каталитических свойств материалов в реакции разложения пероксида водорода.....	94
2.2.3 Изучение процессов адсорбции соединений Cr(VI) из водных растворов	95
2.2.4 Оценка фотокаталитической активности образцов на основе диоксида титана	96
ГЛАВА 3. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	97
3.1 Изучение механизма взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов и нанокристаллической целлюлозы.....	97
3.2 Модификация поверхности целлюлозных волокон наноразмерными частицами оксидов металлов.....	122
3.3 Изучение физико-химических свойств гибридных систем при высокотемпературной обработке. Процессы формирования волокнистых керамических материалов.....	132
3.4 Применение волокнистых керамических материалов в области очистки жидких сред	154
ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	160
4.1 Модификация углеродных нановолокон. Закономерности взаимодействия с наноразмерными объектами.....	160
4.1.1 Синтез и свойства углеродных нановолокон различных морфологических типов.....	160
4.1.2 Изучение процессов взаимодействия между углеродными и металлоксидными наноматериалами	164

4.1.3	Получение волокнистых керамических материалов темплатным методом ..	169
4.2	Модификация поверхности углеродных микроразмерных волокон	176
4.2.1	Модификация поверхности углеродных волокон наночастицами оксида никеля	178
4.2.2	Нанесение наночастиц диоксида титана на углеродные микроволокна	184
4.3	Области применения углерод-оксидных и керамических волокнистых материалов	187
4.3.1	Увеличение термической стабильности углеродных волокон	187
4.3.2	Изучение фотокаталитических свойств волокнистых материалов	190
4.3.3	Армирование полимерных матриц на основе эпоксидных смол	193
ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ НАНЕСЕНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ		197
5.1	Синтез и свойства макропористой керамики на основе природных минералов...	197
5.2	Изучение процессов формирования мезопористых мембран и пленок на основе оксидов алюминия и железа	202
5.3	Процессы формирования наноструктурированных порошков оксидов алюминия и железа (III).....	221
5.4	Процессы модификации поверхности керамики оксидом никеля (II). Каталитическое осаждение углеродных наноструктур из газовой фазы.....	240
5.5	Адсорбционные и каталитические области применения материалов	246
5.5.1	Адсорбционные свойства материалов по отношению к соединениям хрома	246
5.5.2	Сорбционные свойства углерод-керамических материалов.....	249
5.5.3	Каталитические свойства материалов в реакции разложения пероксида водорода.....	252
5.5.4	Изучение процессов окисления монооксида углерода в мембранно-каталитических системах	254
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		259
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		262

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы работы. Формирование сложных наноразмерных структур, обладающих способностью улучшать свойства материалов, - одно из основных направлений современного материаловедения. С помощью таких материалов можно создавать принципиально новые устройства, конструкции и системы с повышенными эксплуатационными характеристиками применительно к требованиям современной промышленности.

Изучение физико-химических основ получения композиционных и керамических материалов – это разносторонняя и масштабная задача, решение которой отвечает на вопрос влияния предшественников (их качественных и количественных характеристик) и условий синтеза на структуру и, как следствие, свойства конечного продукта. В настоящее время актуальным является установление закономерностей, позволяющих с большой долей вероятности прогнозировать структуру и свойства синтезируемых материалов различной природы. Однако, малоизученным является вопрос влияния физико-химических свойств и характеристик поверхности частиц и материалов и их взаимодействия в дисперсиях (по типу гетерокоагуляции и адагуляции) на структуру и свойства исследуемых систем. Важно, отражая качественный функциональный состав, набор поверхностных (электроповерхностные свойства, энергетические взаимодействия) и кислотно-основных характеристик, суметь смоделировать процессы, приводящие к формированию структур с заданной архитектурой и свойствами. Наиболее логично реализовать решение поставленной задачи для свободных, агрегативно-устойчивых систем, которыми являются дисперсии оксидов металлов, наноразмерных углеродных объектов или полисахаридов, в связи с возможностью описания поверхности указанных систем с точки зрения классических теорий и моделей, а также осуществить масштабирование полученных результатов на макрообъекты.

Степень разработанности тематики. Использование наноразмерных частиц для модификации матриц и поверхностей различных материалов дает возможность получать системы с новыми, иногда уникальными свойствами. При этом, управляя свойствами поверхности как самого материала, так и наноразмерных объектов, мы можем регулировать как структуру и морфологию, так и свойства конечного продукта. На данный момент в литературе существует целый пласт работ, описывающих влияние наночастиц на структуру и свойства композиционных материалов, но, несмотря на это, не раскрытой является область изучения процессов взаимодействия между наноразмерными объектами и макроповерхностью материалов. Существует необходимость в комплексном исследовании влияния свойств поверхности, физико-химических характеристик и условий синтеза на строение и свойства

гибридных и композиционных материалов. Данные исследования будут интересны, прежде всего, в направлениях, связанных с очисткой окружающей среды (создание фильтров и мембранно-каталитических систем нового поколения, высокоэффективных сорбентов и катализаторов), а также с созданием композиционных и конструкционных материалов и покрытий.

Цель диссертационной работы – разработка физико-химических основ модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наночастицами оксидов металлов, изучение механизмов межчастичного взаимодействия нанообъектов и влияния модификации на сорбционные и каталитические свойства материалов.

В соответствии с поставленной целью необходимо решить следующие **задачи**:

1. Провести комплексное исследование физико-химических свойств индивидуальных и совместных дисперсий наноразмерных объектов и их агрегативной устойчивости, изучить механизмы формирования гибридных частиц различной морфологии;

2. Разработать физико-химические модели межчастичных взаимодействий объектов в бинарных системах, основанных на классических и обобщенных теориях взаимодействия, позволяющих прогнозировать наличие или отсутствие процессов агрегации частиц друг с другом или на поверхности функциональных материалов;

3. Разработать экспериментальные методы модификации материалов керамической, углеродной или целлюлозной природы наноразмерными частицами оксидов металлов и изучить сорбционные закономерности на границе раздела фаз;

4. Изучить влияние природы и морфологии прекурсоров оксидов металлов на структуру и свойства модифицированных материалов;

5. Исследовать реакционную способность химически функционализированных материалов на основе целлюлозы при взаимодействии с наночастицами оксидов металлов, в том числе целлюлозных волокон с различной степенью кристалличности и наноразмерных кристаллов;

6. Изучить состав, морфологию и физико-химические свойства индивидуальных и модифицированных материалов в условиях высокотемпературной обработки и установить особенности процессов формирования нано- и микроразмерных керамических волокнистых материалов и их строения в результате термической деструкции совместных материалов на основе целлюлозных или углеродных волокон, в том числе наноразмерных;

7. Разработать физико-химические основы получения мембранных и мембранно-каталитических систем на основе макропористой керамики и мезопористых металлоксидных или углеродных слоев;

8. Выявить закономерности влияния модификации поверхности наноразмерными частицами оксидов металлов на каталитические и сорбционные свойства индивидуальных и композиционных материалов.

Научная новизна диссертации заключается в следующем.

Получен комплекс новых данных относительно физико-химических и коллоидных свойств для бинарных дисперсных систем на основе наночастиц оксидов металлов и нанокристаллов целлюлозы или углеродных нановолокон. Установлен значительный вклад в энергетические параметры межчастичного взаимодействия таких факторов, как морфология частиц и наличие структурной составляющей сил отталкивания, обусловленная особыми свойствами молекул растворителя в приграничных слоях.

Предложена полуэмпирическая физико-химическая модель, позволяющая прогнозировать процессы взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов на границе псевдобесконечной поверхности целлюлозных, углеродных или керамических функциональных материалов. Предложена концепция формирования наноструктурированных слоев оксидов металлов за счет регулирования химической природы поверхности, морфологии и электроповерхностных характеристик как самих материалов, так и частиц оксидов металлов.

Разработан новый подход к синтезу керамических и композиционных волокон на основе оксидов алюминия, титана и железа (III), основанный на сочетании золь-гель и темплатного методов в условиях высоких температур. Предложен механизм, описывающий формирование волокнистых или трубчатых форм в зависимости от состава дисперсионной среды, природы прекурсора и химической модификации полимера. Предложен уникальный подход получения керамических нановолокон оксидов алюминия и титана с поперечными размерами 60 - 80 нм, основанный на термической обработке гибридных углерод-металлоксидных систем. Показано влияние малых добавок нановолокон (до 1%) на свойства армированных полимерных матриц, связанных со структурными перестройками в пограничных слоях композиционного материала.

Выявлены физико-химические закономерности при получении мезопористых композиционных пленок и мембран на основе оксидов алюминия и железа (III) с толщиной 7 - 10 мкм, мономодальным размером пор и равномерным распределением наночастиц Fe_2O_3 в алюмооксидной матрице. Показана возможность регулирования текстурных характеристик, каталитических и оптических свойств мембран в зависимости от условий высокотемпературной обработки и варьирования состава материалов.

Разработаны физико-химические основы формирования углеродных наноструктур на поверхности углеродного или керамического субстрата за счет осаждения из газовой фазы на никелевом катализаторе, образующегося в результате восстановления наноструктурированной никельоксидной поверхности. Установлены кинетические и концентрационные закономерности,

позволяющие создать гидрофобные мембраны для эффективного извлечения органических загрязнителей и биологических объектов из жидких и газовых потоков.

Теоретическая значимость. С теоретической точки зрения ценность работы заключается в описании механизмов межчастичного взаимодействия, установлении закономерностей процессов адсорбции на границе гетерогенной поверхности и разработке подходов формирования гибридных и композиционных материалов, отличающихся своей морфологией и структурой в зависимости от природы поверхности компонентов, вида прекурсора и состава среды. Выявлены физико-химические закономерности поведения гибридных систем на основе целлюлозы и углерода в условиях высоких температур. Описанные подходы позволяют экстраполировать предложенные механизмы для синтеза материалов с заданной морфологией и свойствами на основе других оксидов, полимеров и углеродных структур.

Практическая значимость. Полученные в работе материалы имеют высокую практическую направленность и могут быть использованы в ряде важных промышленных процессов. Частицы, волокна, слои мембран и пленки могут использоваться в качестве каталитически активных и сорбционных материалов для очистки водных и газовых потоков и выбросов (каталитическое разложение пероксида водорода, органических загрязнителей, конверсия монооксида углерода, сорбция соединений тяжелых металлов). Керамические волокна перспективны для применения в качестве огнеупорных и футеровочных компонентов, теплоизоляторов, наполнения и армирования полимерных и керамических матриц. Наноструктурированные слои и пленки с контролируемыми оптическими свойствами и текстурными характеристиками используются в качестве основных компонентов оптических устройств, также применяются в производстве мембранно-каталитических систем. Все разработанные методики могут быть масштабированы и внедрены в производство.

Основные положения, выносимые на защиту.

Установлен значительный вклад в энергетические параметры межчастичного взаимодействия таких факторов, как стержневидная морфология частиц и наличие структурной составляющей сил отталкивания, обусловленная особыми свойствами молекул растворителя в приграничных слоях. Взаимодействие наноразмерных объектов разных по своей природе (углерод – оксид металла, целлюлоза – оксид металла) сопровождается отсутствием энергетического барьера и проходит по механизму необратимой гетерокоагуляции.

Предложена физико-химическая модель, позволяющая оценить вероятность протекания процессов взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов с поверхностью целлюлозных, углеродных или керамических материалов. Установлена решающая роль дальнедействующих сил в растворе, которые основаны на возникновении расклинивающего давления и перераспределении наночастиц из объема раствора к поверхности функциональных

материалов. Преобладание вклада молекулярного притяжения наноразмерных частиц на псевдобесконечной поверхности субстрата приводит к закреплению оксидов металлов по механизму необратимой адгезии.

Механизм формирования керамических и композиционных волокон или трубок оксидов алюминия, титана и железа (III), в том числе наноразмерных структур. Показана решающая роль высокотемпературной обработки, состава дисперсионной среды, природы прекурсора и химической функционализации темплата на физико-химические свойства и морфологию волокнистых материалов с модифицированной поверхностью.

Физико-химические закономерности формирования мезопористых керамических пленок и мембран на основе оксидов алюминия и железа (III), в том числе с волокнистой морфологией. Волокнистая структура активного слоя мембран приводит к более высокой активности мембранно-каталитической системы, которая обусловлена равномерным распределением катализатора, оптимальной пористой структурой селективного слоя и геометрической формой, необходимыми для обеспечения высоких характеристик проницаемости.

Физико-химические основы получения гидрофобных углерод-керамических мембран, предназначенных для эффективного извлечения органических загрязнителей и биологических объектов из жидких и газовых потоков. Методологический подход, основанный на формировании углеродных наноструктур на поверхности керамического субстрата за счет осаждения из газовой фазы на никелевом катализаторе, образующегося в результате восстановления наноструктурированной никельоксидной поверхности.

Степень достоверности результатов. В диссертационной работе использован целый комплекс физических и физико-химических методов анализа, аттестованные методики определения концентрации компонентов, общепринятые и признанные в научном сообществе расчетные подходы. Результаты работы подтверждены корреляцией и сопоставлением с данными, полученными разными методами и описанными в литературе.

Апробация работы. Материалы работы были представлены на тематических семинарах в следующих научных организациях: Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, ЛЭТИ, ИОНХ РАН и СПбГУ и обсуждены на более чем семьдесят научных конференциях всероссийского и международного уровня, в том числе в качестве пленарного доклада на Четвертой и пятой Международных конференциях «Золь-гель» (Ереван, Армения, 2016 и Санкт-Петербург, 2018)) и тринадцатой Международной конференции «МОЛОДЕЖЬ В НАУКЕ – 2016» (Минск, Беларусь, 2016), а так же устных докладов на 20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (Romania, 2017), VII, VII и IX Всероссийские конференции «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2010, 2013, 2016), Ежегодных Всероссийских молодежных конференциях «Химия и технология новых веществ и

материалов» (Сыктывкар, с 2010 по 2016гг), Всероссийской научной конференции с международным участием "МЕМБРАНЫ-2016» (Нижний Новгород, 2016), Междисциплинарном научном форуме «Новые материалы. Дни науки. (Санкт-Петербург, 2015), Международных конференциях стран СНГ «Золь-гель 2010», «Золь-гель 2012», «Золь-гель 2014» (Санкт-Петербург, 2010, Севастополь 2012, Суздаль, 2014), XXII Всероссийском совещании по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2014), IV Научно-практической конференции молодых ученых РАН «Фундаментальная и прикладная наука глазами молодых ученых. Успехи, перспективы, проблемы и пути их решения» (Санкт-Петербург, 2014), XVII International Sol-Gel conference (Madrid, Spain, 2013), Всероссийских конференциях «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2012 и Санкт-Петербург, 2018), Молодежной школе «Химия XXI века» (Екатеринбург, 2012).

Диссертационная работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук в рамках планов научных исследований ФГБУН Института химии Коми НЦ УрО РАН, номера госрегистрации № 01201052580, № 01201353830, грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-03-31272, № 13-03-90729, № 15-38-50252), Программ фундаментальных исследований Уральского отделения РАН (12-У-3-1014, 12-С-3-1019, 15-9-3-60).

Публикации. По результатам представленной работы было опубликовано 156 публикаций, включая 40 статей в рецензируемых российских и международных научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК, 10 статей в сборниках и научных ежегодниках организаций, 104 тезиса докладов конференций и 2 патента РФ.

Личный вклад автора. В диссертационной работе представлены данные научных исследований, осуществленных лично автором и под его руководством в Институте химии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) и Университете ИТМО (г. Санкт-Петербург). Личный вклад автора в диссертацию заключается в выборе направления, постановке целей и задач, разработке и осуществлении экспериментальных подходов, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Часть экспериментов выполнена в рамках работы над диссертациями на соискание ученой степени кандидата химических наук В.И. Михайлова (2016 г. ИХС РАН, Диссертационный совет Д 002.107.01) и И.С. Мартакова (2017 г. ИХС РАН, Диссертационный совет Д 002.107.01), научным руководителем которых являлся автор. Ряд работ выполнен совместно с сотрудниками Института катализа СО РАН и Института химии силикатов РАН.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 301 странице машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, четырех основных глав, заключения и списка

цитируемой литературы, содержащего 499 ссылок, в работе представлено 210 рисунков и 32 таблицы.

Благодарности.

Автор выражает искреннюю признательность своему соратнику, коллеге и, по совместительству, супруге к.х.н. Кривошапкиной Е.Ф. за мотивацию, понимание и многостороннюю поддержку, помощь в проведении работы и обсуждении результатов; наставнику, заведующему кафедрой химии СыктГУ к.х.н. Сталюгину В.В., научному руководителю, ведущему научному сотруднику, к.х.н. Дудкину Б.Н.; заместителю директора Института химии Коми НЦ д.х.н. Рябкову Ю.И., чл.-корр. РАН Кучину А.В. за ценные советы и обсуждение результатов; сотрудникам Института химии Коми НЦ УрО РАН: к.х.н. Торлопову М. А. за виденье перспективы исследований в области материалов на основе целлюлозы, помощь в проведении синтезов и обсуждение результатов; к.х.н. Ситникову П.А. за поддержку, проведение совместных работ по изучению поверхности материалов и обсуждение результатов; моим защитившимся аспирантам к.х.н. Михайлову В.И. и к.х.н. Мартакову И.С. за доверие и проведение целого ряда экспериментов и работ под моим руководством. Большую благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН к.х.н. Ведягину А.А., к.х.н. Мишакову И.В. и к.х.н. Бауману Ю.И. за цикл совместных работ по изучению углеродных материалов и каталитических свойств материалов; всестороннюю признательность за совместные исследования к.х.н. Масленниковой Т.П., д.х.н. Демину В.А., Ипатовой Е.У., д.х.н. Пийр И.В., к.х.н. Истоминой Е.И., к.г.-м.н. Грассу В.Э., к.г.-м.н. Назаровой Л. Ю., к.х.н. Белому, В.А., к.т.н. Уголкову В.Л., Тропникову Е.М., Силантьеву В.Е., к.ф.-м.н. Галкиной А.Н., своим многочисленным студентам и аспирантам. Особую благодарность автор выражает сотрудникам лаборатории ультрадисперсных систем Института химии Коми НЦ УрО РАН и Химико-биологического кластера Университета ИТМО за мотивацию, внимание и важные замечания.

Самые теплые слова благодарности всей моей семье, особенно маме и сестрам, за веру в меня, безграничную поддержку и жизненный опыт.

ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ, МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

В главе приведен обзор описанных в литературе вопросов, которые связаны со строением и спецификой свойств оксидов металлов, используемых в данной работе для модификации поверхности целлюлозных, углеродных или керамических материалов. Рассмотрены наиболее часто встречающиеся полиморфные модификации и их влияние на характеристики материалов, области применения. Приводятся данные по вопросу устойчивости систем, взаимодействия наноразмерных объектов в рамках процессов гетерокоагуляции и адагуляции с использованием классических и обобщенных подходов в теории ДЛФО. Рассмотрены строение, свойства и морфология целлюлозы, приведены данные по молекулярной и надмолекулярной структурами организации полисахарида. Изучены данные, приведенные в литературе, касающиеся модификации полимера и взаимодействию с неорганическими объектами. Сделан упор на применении целлюлозы в качестве морфологического темплата, для получения новых керамических и композиционных материалов. Предложен обзор научных работ по углеродным материалам, рассмотрены аспекты формирования углерод-керамических систем и области их применения. Рассмотрены работы, посвященные оксидным керамическим материалам и мембранам на их основе.

1.1 Формирование наночастиц оксидов металлов: полиморфные модификации и области применения

1.1.1 Оксид алюминия. Полиморфные модификации, структура и свойства

На сегодняшний день оксид алюминия - перспективный материал в области катализа (носителей катализаторов), теплоизоляционных, фильтрующих и разделительных материалов. Широкий спектр областей применения связан с высокой химической и термической стабильностью, кристаллической структурой и высокой твердостью вещества. Производные оксида алюминия преимущественно получают из природного сырья – бокситов, каолинитов, нефелинов, что обеспечивает преимущества перед конкурентными соединениями: оксидами тория, циркония, гафния и т.д., сырье для производства, которых малодоступно [1]. Несомненно,

в данной работе оксид алюминия представлен наиболее активно благодаря его свойствам, простоте синтеза и широкой области применения.

Оксид алюминия, его гидратированные формы, гидроксид алюминия – существенный класс соединений металла, имеющих широкое распространение в природе и применяющихся в различных отраслях. В таблице 1.1 представлены основные соединения оксидов и гидроксидов алюминия.

Таблица 1.1 – Основные представители оксидных и гидроксидных форм алюминия [2,3]

Оксидные и гидроксидные формы алюминия	Пространственная группа
α -Al(OH) ₃ (байерит)	P2 ₁ /n
β -Al(OH) ₃ (нордстрандит)	P1(-)
γ -Al(OH) ₃ (гиббсит)	P2 ₁ /n
α -AlOOH (диаспор)	Pbnm
γ -AlOOH (бемит)	Cmcm
γ -Al ₂ O ₃	Fd3(-)m
ε -Al ₂ O ₃	Fd3(-)m
δ -Al ₂ O ₃	P4(-)m2
κ -Al ₂ O ₃	Pna2 ₁
ζ -Al ₂ O ₃	C2/m
α -Al ₂ O ₃ (корунд)	R3(-)c

Свойства и способ получения Al₂O₃ существенно зависят от свойств гидроксильных форм, являющихся предшественниками оксида [4]. Максимально изученными и широкоиспользуемыми в промышленных масштабах на данный момент являются такие гидроксиды алюминия, как гидраргиллит (гиббсит), байерит, бемит и диаспор. [5]. Если рассматривать строение гидроксидов, то следует отметить, что в кристаллической решетке гидраргиллита на каждый катион Al³⁺ приходится октаэдрическое окружение из шести гидроксидов, в двоичном слое подрешетки гидраргиллита ионы алюминия занимают две трети части октаэдрических вакансий (Рисунок 1.1а), в результате наблюдается деформация кристаллической решетки, пакеты подрешетки имеют вид: АВВА...АВВА (Рисунок 1.1б). Аналогичная картина наблюдается и для байерита, с единственным отличием, что взаимная ориентация слоев имеет вид: АВАВ...АВАВ (Рисунок 1.1в). Природа взаимодействия между пакетами обусловлена наличием водородных связей. В случае бемита, различия обусловлены наличием двух слоев катионной подрешетки, а также следует отметить полное заполнение всех катионных октаэдрических позиций (Рисунок 1.2), а ионы кислорода O²⁻ так же входят в состав алюмокислородных октаэдров вместе с катионами алюминия и гидроксо-анионами [6].

Рассмотренные полиморфные модификации могут быть синтезированы рядом методов, среди которых можно выделить такие, как золь-гель синтез, гидротермальный метод, метод

сжигания (метод Печини или цитратный), методы синтеза в сверхкритических условиях, метод осаждения из растворов солей алюминия. В результате описанных методов синтеза происходит формирование высокодисперсных и наноразмерных частиц или порошков гидроксидов алюминия с высокой площадью поверхности. При этом контроль условий синтеза задает и регулирует свойства и структуру конечного продукта.

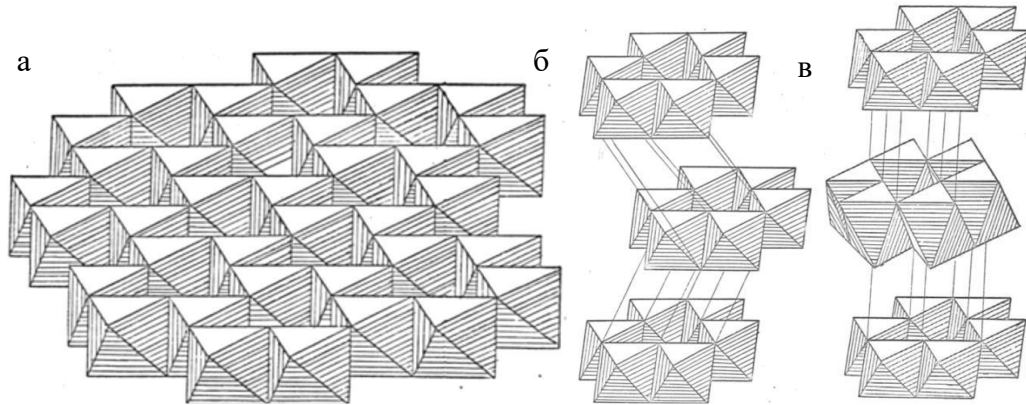


Рисунок 1.1 – Структура пакетов гидроксида алюминия (а), гидраргиллита (б) и байерита (в) [5]

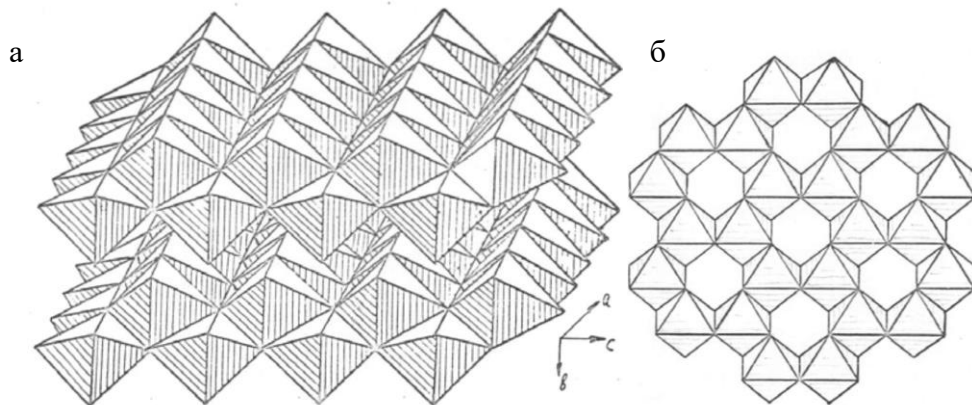


Рисунок 1.2 – Структура пакетов бемита (а) и корунда (б) [5]

Кристаллизация оксида алюминия приводит к формированию ряда полиморфных модификаций. Например, γ -, η - и χ -оксиды алюминия формируются при термической обработке в интервале от 500 до 700 °С советующих гидроксидов: бемита, байерита или гидраргиллита. Такие полиморфные модификации называются низкотемпературными [5]. К высокотемпературным оксидам относятся соединения, образующиеся при температурах, превышающих 700 °С, например: δ -, η -, κ -, θ -оксид алюминия, а наиболее стабильной фазой является α -модификация Al_2O_3 (корунд) [7]. Для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит формирование полностью упорядоченной структуры с плотнейшей гексагональной упаковкой (Рисунок 1.2), оксид стабилен до температуры 2044 °С и относится к тугоплавким.

При рассмотрении общей взаимосвязанной схемы фазовых переходов при термической обработке в гидроксидных и оксидных модификациях алюминия (Рисунок 1.3), следует отметить возможность формирования конкретной полиморфной модификации путем реализации нескольких механизмов [8].

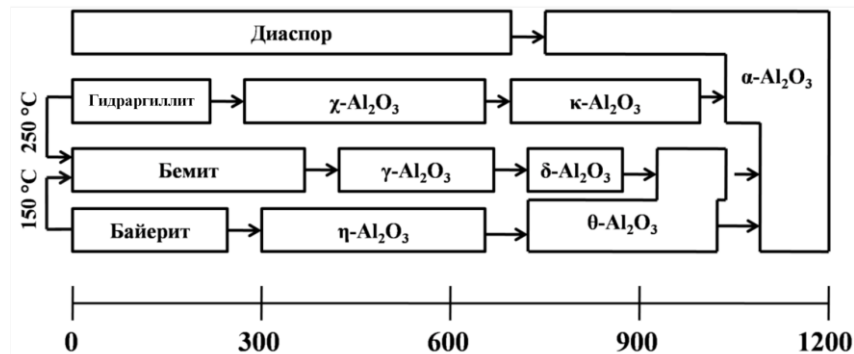


Рисунок 1.3 – Взаимосвязанная схема фазовых переходов при термической обработке соединений алюминия [8]

Выбор природы прекурсора и условий синтеза позволяет влиять на фазовый состав оксидов/гидроксидов алюминия, от которого зависят свойства и сферы применения [9]. Например, по литературным данным, оксигидроксид алюминия (бемит) с брутто-формулой $\gamma\text{-AlOОН}$ является биосовместимым по отношению к живым организмам, поэтому широко используется в биомедицинской области. Кроме того, это массово применяемый носитель катализаторов, адсорбент, регулятор вязкости, а также используется в качестве связующего, антипирена, наполнителя полимерных композиционных материалов и бумажных композиций [9–14].

Высокие значения удельной поверхности, наличие микро- и мезопор γ -оксида алюминия позволяют применять его в качестве различных сорбентов, носителей катализаторов, наполнителей композиционных материалов, а также осушителя в химических и нефтехимических процессах и производствах [15].

Благодаря особому строению, для оксида алюминия в фазе корунда характерны огнеупорность, высокая твердость, изоляционные и антифрикционные свойства, что позволяет получать керамические материалы на его основе с широкой областью применения. В настоящее время существует многотоннажное производство порошков и керамики на основе данной модификации и применяется для производства запорных элементов трубопроводных кранов, элементов и горелок газоразрядных ламп, подложек электронных схем, зубных протезов и т. д. [16, 17].

Таким образом, варьируя методы синтеза, природу прекурсора, условия процесса и режим термической обработки, становится возможным получение материалов с заданными свойствами, что, в свою очередь, задает сферы их применения.

1.1.2 Оксид железа (III). Структура, фазовые переходы и свойства

К кристаллическим полиморфным модификациям гидроксидных форм железа относятся берналит ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Для соединений характерно наличие орторомбической сингонии и близкие параметры элементарной ячейки ($a = 0,7544$ нм, $b = 0,7560$ нм, $c = 0,7558$ нм), при этом пустоты в структуре с координационным числом 8 заняты молекулами воды. Для слоистой структуры $\text{Fe}(\text{OH})_2$ характерна изоструктурность гидроксиду магния (бруситу), анионы OH^- образуют плотнейшую гексагональную упаковку, а катионы железа (II) на 1/2 заполняют пустоты октаэдрического окружения, с чередованием слоев с заполненными или незаполненными пустотами. Несмотря на то, что для гидроксида железа (II) характерна низкая стабильность, он окисляется в воде и на воздухе, его строение может сохраняться при замещении катионов железа Fe^{2+} на Fe^{3+} , вплоть до 10 мольных % [18]. В таблице 1.2 рассмотрены основные полиморфные модификации и пространственные группы оксидов/гидроксидов железа.

Таблица 1.2 – Основные представители оксидных и гидроксидных форм железа [19]

Оксиды и гидроксиды железа	Пространственная группа
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (берналит)	Immm
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	P3ml
$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (швертманнит)	P4/m
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (ферригидрит)	P31c; P3
α -FeOOH (гетит)	Pnma
β -FeOOH (акаганеит)	I2/m
γ -FeOOH (лепидокрокит)	Bbmm
δ -FeOOH (фероксигит)	P3ml
γ - Fe_2O_3 (маггемит)	P4332
Fe_3O_4 , (магнетит)	Fd3m
α - Fe_2O_3 (гематит)	R3(-)c
FeO (вюстит)	Fm3m

Такие оксигидроксиды железа, как гетит, фероксигит, акаганеит, лепидокрокит, являются наиболее известными полиморфными модификациями, сюда же можно отнести и швертманнит с ферригидритом. Следует отметить изоструктурность некоторых модификаций оксигидроксидов железа по отношению к соединениям алюминия, например, пара гетит –

диаспор (Рисунок 1.4а) или лепидокрокит – бемит (Рисунок 1.4в). В отличие от остальных оксигидроксидов железа, для β -FeOОН характерно наличие объемноцентрированной кубической упаковки анионов, это приводит к тому, что структура акаганеита не такая плотная как у гетита или лепидокрокита. Ионы железа (III) находятся в октаэдрических позициях, октаэдры двойной цепи, расположенной параллельно соединяются ребрами, в то время как октаэдры, находящиеся между соседними цепями, соединяются вершинами (Рисунок 1.4б). В итоге происходит образование трехмерной структуры с каналами около 0,5 нм², которые могут стабилизироваться ионами Cl⁻, их количество обычно варьируется от 2 до 7 мол. %, что позволяет полностью заполнять объем 60 % каналов. Минимальное количество ионов Cl⁻, необходимое для сохранения структуры акаганеита, находится в интервале от 0,25 до 0,5 ммоль/моль, дальнейшее удаление хлорид-ионов приводит к превращению β -FeOОН в α -FeOОН или α -Fe₂O₃ в зависимости от значения pH среды. Кроме того, возможна замена другими анионами с размером не более 0,35 нм [18, 20, 21].

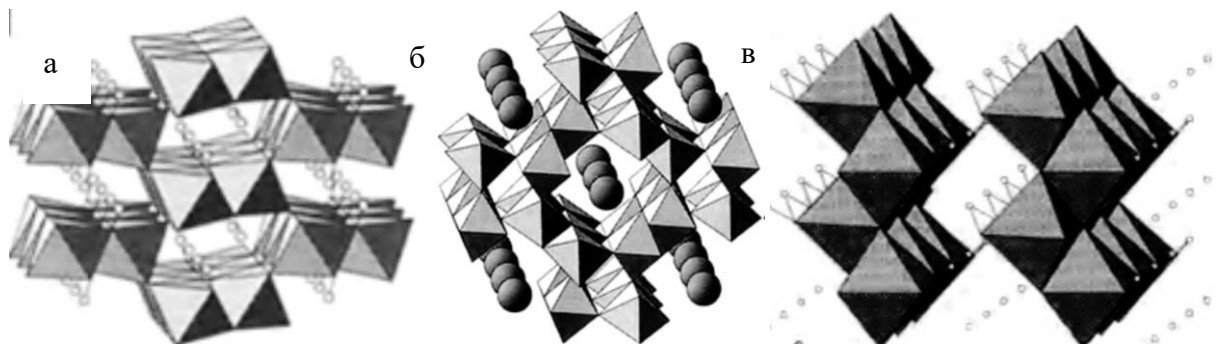


Рисунок 1.4 – Структура пакетов гетита (а), акаганеита (б), лепидокрокита (в) [18]

К наиболее известным оксидам железа относятся следующие полиморфные модификации: гематит, маггемит, магнетит, вюстит. β - и ϵ -оксиды железа относятся к редким и мало изученным структурам, которые были синтезированы в лабораторных условиях [22]. α -Fe₂O₃ – это старейший из известных соединений железа, характеризующийся различной цветовой гаммой окраски от красно-красного (для высокодисперсных оксидов) до черного (для грубокристаллизованных). Гематит по своему строению изоструктурен корунду, для обоих оксидов характерно наличие плотнейшей гексагональной упаковки анионов в кристаллической решетке, в то время как катионы железа распределены в октаэдрических пустотах (Рисунок 1.5а). Октаэдр состава FeO₆ связан с тремя аналогичными октаэдрами в той же плоскости через контакт ребер и одной грани с октаэдром в соседней плоскости. Электронный баланс осуществляется за счет замены части ионов кислорода на гидоксо-анионы, в результате, в катионной подрешетке, происходит образование вакансий. Сформированная структура, являющаяся анион-замещенным α -оксидом железа, называется гидро- или протогематит и имеет следующую структурную брутто

формулу: $\text{Fe}_{2-x/3}(\text{OH})_x\text{O}_{3-x}$. Для определения содержания ионов OH^- в структуре $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, проводят оценку изменения интенсивности рефлексов гематита, происходящих из-за увеличения элементарной ячейки вследствие влияния гидроксильных групп [18, 23].

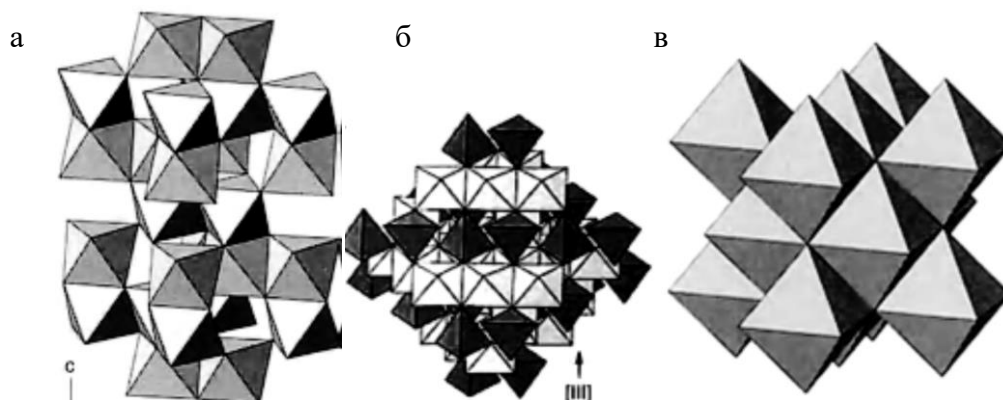


Рисунок 1.5 – Структура пакетов гематита (а), магнетита (б) и вюститита (в) [18]

При термической обработке оксидов и гидроксидов железа в воздушной среде переходы протекают следующим образом: гетит, фероксигит, акаганеит, ферригидрит и маггемит напрямую переходят в фазу гематита. При этом температура трансформации одной модификации в другую различается. Например, $\alpha\text{-FeOOH}$ переходит в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в интервале температур от 260 до 320 °С, температура перехода для фероксигита – 150 °С. Для $\beta\text{-FeOOH}$ характерно наличие широкого интервала температур фазового перехода от 150 до 500 °С, данный факт обусловлен повышенной чувствительностью к наличию и количеству избыточной H_2O и Cl^- . Следует также отметить формирование переходного интермедиата – $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для остальных соединений интервал температур фазового перехода составляет 220-400 °С для ферригидрита и 370-600 °С для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Лепидокрокит в интервале от 200 до 280 °С на первой стадии переходит в фазу маггемита и дальнейшем увеличении температуры, образуется $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [18].

1.1.3 Диоксид титана. Полиморфные модификации и их свойства

Для диоксида титана характерно существование трех полиморфных модификаций: анатаз, брукит и рутил. В основе структуры диоксида титана находятся октаэдры $[\text{TiO}_6]$, отличающиеся между собой взаимным расположением и характером связи. Для анатазной модификации октаэдры контактируют только ребрами, при этом на одну структурную единицу приходится 4 общих ребра (Рисунок 1.6а). В отличие от анатаза, октаэдры рутила контактируют через пару общих ребер вдоль одной оси, при этом образуются цепочки, соединяющиеся их вершинами (Рисунок 1.6б). Для брукита характерна более сложная структура, где контакт октаэдров

осуществляется или через грани, или через вершины [24]. Самой стабильной фазой считается рутил, но следует отметить размерный фактор, когда при определенном размере кристаллов большей стабильностью отличаются анатаз и брукит. Термическая обработка анатаза и брукита приводит к серии последовательных переходов от одной полиморфной модификации к другой:

Анатаз → Брукит → Рутил

Анатаз → Рутил

Брукит → Рутил

Брукит → Анатаз → Рутил

Порядок фазовых трансформаций существенно зависит от ряда факторов: термодинамической стабильности начальных фаз, размера кристаллов, режима нагревания. Последовательные трансформации подразумевают наличие фактора энергетического баланса как функции от размера кристаллов. Если рассматривать энтальпии поверхности трех описанных модификаций, то следует отметить их существенное различие, что в итоге может приводить к стабилизации состояния в нанометровом диапазоне без роста размеров частиц, что и характерно для анатаза или брукита [25, 26]. В работах [26-28] было показано, что кристаллическая структура диоксида титана существенно зависит от метода и условий синтеза. Например, формирование наноразмерных частиц диоксида титана TiO_2 с кристаллической структурой рутила происходит только после достижения определенных размеров. Было показано, что при увеличении размера частиц более 14 нм рутил становится стабильнее анатаза.

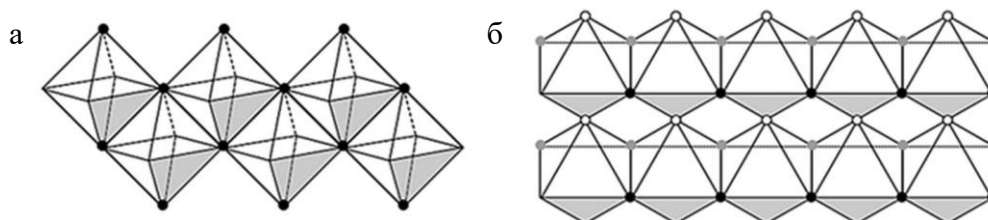


Рисунок 1.6 – Структура пакетов анатаза (а) и рутила (б) [29]

Позднее [25] было установлено, что переход между модификациями и термодинамическая устойчивость в изохорных или изотермических процессах существенно зависят от первоначального размера кристаллов анатаза или брукита. Было показано, что наноразмерные объекты, для которых характерен один размер, наиболее термодинамически стабильной является фаза анатаза (если размер менее 11 нм) или брукита (если размер находится в интервале от 11 до 35 нм), увеличение размеров более 35 нм приводит к стабилизации полиморфной модификации рутила. Группа под руководством профессора Рэнада [30] с использованием метода высокотемпературной калориметрии растворения, установила, что фаза рутила является устойчивой при следующих параметрах: размер частиц более 200 нм и величина удельной

площади поверхности менее $7 \text{ м}^2/\text{г}$, для брукита размеры частиц должны находиться в интервале от 40 до 200 нм, а площадь поверхности от 7 до $40 \text{ м}^2/\text{г}$. Максимальное значение площади поверхности (более $40 \text{ м}^2/\text{г}$) и минимальный размер частиц (менее 40 нм) обуславливают стабилизацию фазы анатаза. В работе Кима и соавторов [31] установлено влияние размера частиц на температуру фазового перехода из модификации анатаза в рутил. Показано, что трансформация происходит в интервале температур $700 - 800$ градусов, при этом чем ниже первоначальный размер кристаллов анатаза, тем меньше температура фазового перехода. Рост температуры обжига приводит к увеличению степени искажения кристаллической решетки, соответственно, для систем с меньшим размером частиц характерно максимальное искажение. Кроме того, аналогичные выводы можно сделать исходя из размерной зависимости для энергии активации процесса фазового перехода, например, для частиц диоксида титана с размерами 23, 17 и 12 нм значения уменьшаются пропорционально от 299 до 180 кДж/моль .

В случае нагревания гидратированных незакристаллизованных форм диоксида титана в системе протекают процессы дегидратации и происходит кристаллизация и формирование безводного диоксида титана. Как и в процессах трансформации между кристаллическими полиморфными модификациями, существенное влияние на формирование фазы анатаза, рутила или брукита оказывает температура обработки. Трансформация сопровождается изменением как кристаллической структуры, так и пористости, морфологии и удельной поверхности. Процесс кристаллизации с формированием фазы анатаза происходит при температурах меньше $600 \text{ }^\circ\text{C}$ без изменения объема пор и площади поверхности. Увеличение температуры обжига приводит к переходу фазы анатаза в фазу рутила, что характеризуется изменением кристаллической решетки и снижением текстурных характеристик [32].

Анализ областей применения, а именно использования частиц и материалов на основе TiO_2 в процессах фотокатализа позволяет утверждать, что полиморфная модификация анатаза обладает наибольшей перспективностью и активностью по сравнению с рутилом и брукитом [33, 34]. Фотокаталитическая активность диоксида титана объясняется процессами генерации носителей заряда (дырок и электронов), образующимися при поглощении электромагнитного излучения с длиной волны, соответствующей ширине запрещенной зоны. В основу механизма фотокатализа заложены процессы диффузии фотогенерированных носителей заряда (дырки) в валентной зоне к поверхности диоксида титана и взаимодействия с молекулами воды и образуют гидроксильные радикалы ($\bullet\text{OH}$). В результате протекают процессы окисления органических соединений на поверхности TiO_2 . Параллельно, электроны в зоне проводимости могут принимать участие в процессах восстановления, с образованием супероксида (или анион-радикалов $\text{O}_2^{\bullet-}$) за счет реакции с кислородом воздуха. Следует отметить наличие конкурирующего процесса – рекомбинации электронов и дырок, результатом которого является существенное снижение

выхода в реакциях фотокатализа, поэтому поиск новых фотокатализаторов с увеличением времени жизни генерируемых носителей заряда является актуальной и интересной задачей.

Важным фактором, влияющим на фотокаталитические характеристики диоксида титана, является морфология образцов. В результате большинства синтетических методов происходит формирование наноразмерных частиц сферической формы, для которых характерны развитая поверхность, обеспечивающая высокую скорость процессов окисления и разложения органических молекул. Но существенными недостатками в практическом применении наночастиц являются следующие ограничения: процедура отделения и удаления катализатора из реакционной среды, склонность к агрегации частиц, существенно уменьшающей активность и регенерацию катализатора. Использование TiO_2 в виде трехмерных объектов является перспективным направлением развития с технологической и экономической точек зрения. Формально, образцы могут быть в виде тканей, фильтров или матов, что решает проблемы извлечения катализатора из реакционной смеси и его регенерации [35]. На данный момент подходящей модельной системой сравнения и максимально распространенным коммерческим порошковым фотокатализатором считается P25 Degussa. Данный образец представлен сферическими частицами с размером 20–40 нм и удельной поверхностью 40–60 м²/г, соотношение компонентов рутил:анатаз примерно 30:70. Было установлено совместное влияние анатаза и рутила на процессы рекомбинации электронов и дырок с увеличением в 8 раз, что фактически объясняет высокую активность коммерческого объекта P25 Degussa [36]. Кроме того, следует отметить ряд исследований, объясняющих и подтверждающих оптимальное соотношение рутила и анатаза в образцах на основе TiO_2 , при котором проявляются аддитивный и синергетический эффекты, приводящие к росту фотокаталитической активности по сравнению с объектами на основе одной полиморфной модификации. Но автор данной работы придерживается точки зрения, что вопрос об оптимальности двухфазного катализатора остается дискуссионным и требующим дополнительных исследований [37, 38].

Технологии получения материалов на основе TiO_2 и перспективы их применения в каталитических и адсорбционных процессах обусловлены рядом факторов, такими как высокая прочность связи Ti-O , близкие термодинамические характеристики модификаций, низкие значения потенциалов окислительно-восстановительных процессов между модификациями с различными степенями окисления. Таким образом, материалы на основе TiO_2 считаются перспективными объектами для фотокаталитической очистки питьевой и технической воды от токсичных загрязнений (фенолов, гуминовых кислот и др.) и процессов получения водорода [39].

Получение наноструктурированного и высокодисперсного TiO_2 как в виде частиц и порошков, так и волокон или тонких пленок, традиционно осуществляется за счет методов “мягкой химии”, основанных на термической обработке и разложении растворов солей или

органометаллических прекурсоров [40]. Данный подход позволяет синтезировать все описанные полиморфные модификации TiO_2 , однако существенным недостатком такого подхода считается повышенная агломерация и агрегация синтезируемого продукта. Нивелировать данный недостаток возможно при использовании распылительной и криогенной дегидратации и сушки [41], синтеза в сверхкритических или гидротермальных условиях, применение микроволновых или ультразвуковых излучений [42, 43]. Большой перспективой и технологичностью синтеза нанодисперсных частиц и материалов на основе TiO_2 обладает золь-гель метод или его сочетание с темплатным подходом, позволяющим формировать материалы с заданными свойствами и возможностью контролирования большинства параметров и характеристик [44].

1.1.4 Оксид никеля. Полиморфные модификации и методы синтеза

Оксид никеля (II) имеет желтую окраску, при нагревании в инертной атмосфере становится коричневым, при нагревании на воздухе – темно-зелёным. Термически устойчив, в прокаленном виде практически не реагирует с кислотами и водой. Является амфотерным оксидом (основные свойства преобладают). Реагирует с кислотами при спекании со щелочами и оксидами типичных металлов [45]. Встречается в природе в виде минерала бузенита. Существует в двух полиморфных модификациях: низкотемпературная модификация с гексагональной решеткой и высокотемпературная с кубической решеткой. Среди основных способов получения можно выделить следующие: прокаливание солей никеля, например, нитрата [46] или хлорида никеля [47]; соосаждение из растворов солей хлорида никеля и карбоната никеля [48]; микроволновая обработка водных растворов нитратов металлов [49]; золь-гель метод [50, 51].

Метагидроксид никеля (оксигидроксид никеля) имеет окраску черного цвета, является термически неустойчивым соединением, не растворим в воде. Из раствора со временем осаждается серо-черный гидрат оксида никеля (III) – $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который при нагревании переходит в смешанный оксигидроксид $\text{Ni(II)(III)O}_2(\text{OH})_4$ черного цвета с ярко выраженными окислительными свойствами [52]. Его структура подобна структуре брусита, но в ней содержится в два раза меньше атомов водорода [53]. Метагидроксид никеля получают окислением гидроксида никеля галогенами в щелочной среде [54]

Никель в соответствии со своими валентными возможностями может иметь два типа гидроксидов: оксигидроксид никеля (III) NiOOH в виде α -, β - и γ -модификаций и светло-зеленого цвета гексагональной структуры гидроксид никеля (II) Ni(OH)_2 [55]. В природе не встречаются минералы состава Ni(OH)_2 . Гидроксид никеля (II) при нагревании разлагается и не растворяется

в воде. Является амфотерным гидроксидом (основные свойства преобладают), реагирует с разбавленными кислотами, щелочами при спекании. Гидроксид никеля (II) имеет кристаллическую структуру, свойственную бруситу. Решетка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ построена из трех слоев HO-Ni-OH , представляющих собой n -кратную формуле гидроксида, двумерную молекулу [56, 57]. Для гидроксида никеля (II) характерны три полиморфных модификации: α , β и γ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$. По сравнению с другими модификациями гидроксида никеля α -модификация характеризуется более неупорядоченной слоистой структурой, между слоями которой может находиться интеркалированная вода или анионы солей [58]. Наличие воды приводит к процессу трансформации α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в β -модификацию. Для β -фазы гидроксида никеля характерна плотная, слоистая структура с параметрами гексагональной ячейки [59], γ -модификация отличается от α и β увеличенным расстоянием между слоями [58]. Для получения гидроксида никеля используют два основных подхода: осаждение из растворов различных солей никеля [60] и золь-гель синтез. В литературе присутствуют научные статьи по синтезу коллоидных систем гидроксида никеля, чаще всего авторы для получения золя, используют дисперсные системы с органическими средами, или пропускают стадию агрегативно устойчивого коллоида и получают высокодисперсный структурированный гель. Наиболее перспективными областями применения материалов на основе оксидов и гидроксидов никеля являются каталитические приложения [61–66].

1.2 Принципы взаимодействия частиц в растворе. Методы получения, особенности гидролиза соединений металлов

1.2.1 Методы получения наноразмерных частиц оксидов металлов

Наноразмерные объекты являются центральным элементом развития в области современного материаловедения и нанотехнологий. Применение наночастиц позволяет получать целый ряд функциональных и прикладных материалов с новыми, уникальными и иногда беспрецедентными свойствами, разрабатывать, модернизировать и усовершенствовать новые девайсы, приборы и процессы. Четко прослеживаемая зависимость физических и химических свойств конечных материалов от размера структурных элементов – наиболее привлекательная сторона наночастиц. В частности, в материалах с полупроводниковыми свойствами снижение размера кристаллитов с 10 до 1 нм, дает скачек к существенному росту ширины запрещенной зоны. Исследование электронной структуры объектов в зависимости от размера положительно

сказывается на технологиях синтеза материалов с улучшенными и уникальными каталитическими свойствами, а в совокупности указанных характеристик с магнитными свойствами появляется возможность формирования эффективных сорбционных и каталитических материалов, управляемых магнитным полем для удаления из реакционной среды [67]. Следует отметить и тенденцию к существенному росту механических характеристик композиционных и керамических наноструктурированных материалов по отношению к объемным.

В современной литературе описан широкий набор методов синтеза наноразмерных частиц на основе оксидов металлов, традиционно методы классифицируют исходя из способа получения: диспергирование (способ «сверху-вниз») и конденсация (способ «снизу-вверх») [68, 69]. Главным отрицательным моментом стратегии «сверху-вниз» считается несовершенство морфологии и структуры синтезируемой поверхности (наличие дефектов на поверхности, кристаллографические повреждения и тд.), данный факт существенно влияет на физические и химические свойства как поверхности, так и всего материала. К недостаткам относятся и размерные ограничения, обусловленные возможностью получения частиц только в субмикронном диапазоне. Избежать указанные недостатки позволяет стратегия «снизу-вверх», в результате реализации которой формируются нанообъекты с однородным химическим составом и минимальным количеством дефектов, как на поверхности, так и в объеме частиц. Благодаря описанным преимуществам, данной стратегии уделяется большое внимание исследователей [69]. Жидкофазные методы синтеза наноразмерных частиц оксидов металлов являются удобными, воспроизводимыми, эффективными и малозатратными [70]. Однако в литературе недостаточно описаны механизмы физико-химических процессов, протекающие в растворах или дисперсиях, а также на границе раздела фаз и твердой поверхности.

Золь-гель метод – перспективный и эффективный конденсационный способ синтеза наноразмерных частиц различной морфологии. К преимуществам данного метода можно отнести низкую температуру процесса, возможность контроля и регулирования размеров формирующихся нанообъектов, высокую степень гомогенности и монодисперсности конечных продуктов, возможность получения многофазных или поликомпонентных композиционных наночастиц, низкие энергозатраты и возможность реализации в лабораторных условиях. Следует выделить важное преимущество золь-гель синтеза в процессах формирования материалов с воспроизводимыми и регулируемыми характеристиками и параметрами – это агрегативная устойчивость синтезированных коллоидных систем. Вместе с тем, данный метод подходит для формирования не только индивидуальных частиц и порошков, но и исходя из коллоидно-химических и физико-механических свойств золь и гелей, существует возможность синтеза и формирования материалов в виде волокон или пленок [68, 69, 71]. Технология формирования

материалов включает в себя несколько последовательных стадий: получение раствора прекурсора, далее процесс гидролиза с переходом в коллоидное состояние (золь), следующая стадия формирования трехмерной структурной сетки за счет формирования контактов между частицами через прослойку растворителя (гель), далее процессы старения, сушки и термической обработки. На данный момент в литературе, термин золь-гель синтез (технология, метод) может применяться и для процессов, в последовательности которых отсутствует или пропущена одна и более стадий.

Хорошо известен ряд работ, описывающих золь-гель метод синтеза индивидуальных и совместных оксидов (или гидроксидных форм) металлов и изучения их структуры и свойств. Например, в работах [72, 73] были синтезированы системы на основе оксидов алюминия и железа (III), где водные растворы нитратов железа (III) и алюминия применялись в качестве предшественников оксидов. В результате было показано, что синтезированные образцы проявляют стабильность при высокой температуре и имеют максимально высокую активность в процессах «циклического химического горения» «Chemical Looping Combustion», что является современной и перспективной технологией сжигания топлива. Можно отметить научный задел коллег, изучающих механизмы кристаллизации в дисперсиях гидроксидов алюминия и железа (III), при этом рассмотрено влияние индивидуальной или сокристаллизации на структуру и свойства материалов [74, 75]. В работах профессора Мальдонадо [76] проведено сравнение физико-химических и каталитических характеристик материалов, синтезированных при использовании совмещенных подходов – золь-гель синтеза и пропитки. Было отмечено, что максимальную эффективность в процессе низкотемпературной конверсии молекул C_2HCl_3 проявляет катализатор, синтезированный золь-гель методом, в то время как образец, синтезированный методом пропитки, более активен при повышенных температурах. В работе [77] приводится исследование сорбционных характеристик в совместной алюмо- и железоксидной системе при очистке водной среды от соединений хрома (VI). Однако следует отметить достаточно сложную процедуру синтеза сорбентов. Порошки были синтезированы путем термической обработки наночастиц, полученных при reflux нагревании смеси нитратов металлов, аммиака и темплатного компонента – триблок-сополимера F-127 в водно-этанольной среде.

Следующим перспективным методом синтеза монокристаллических и наноразмерных частиц можно выделить сольвотермальный (в частном случае, гидротермальный) метод, основанный на хорошей растворимости соединений металлов в растворителе при повышенных значениях температуры и давления. В методическую процедуру метода заложена возможность регулирования температуры и время синтеза, а также степени заполнения реакционной ячейки (контроль давления паров растворителя), что позволяет получать наноразмерные частицы с

заданными морфологией и параметрами. С помощью сольвотермального способа синтеза можно легко управлять морфологией и дисперсностью конечного материала, кроме того, данный метод является перспективным с точки зрения синтеза субмикронных неагрегированных и одинаковых по размеру частиц [78–80].

На данный момент, следует отметить увеличение внимания к объектам, состоящим из нано- или микроразмерных элементов с четко фиксированной структурой и морфологией. Повышенный интерес обусловлен наличием зависимости между размером, формой нанообъектов и свойствами формирующихся материалов. Известно большое количество работ, описывающих результаты экспериментов по гидротермальному методу синтеза индивидуальных образцов Fe_2O_3 и Al_2O_3 и изучению их морфологии и свойств. Данный факт обусловлен большим спектром областей применения материалов. Большое внимание уделяется влиянию на морфологию и свойства конечных продуктов, различных параметров, таких как природа и концентрация прекурсора, наличие и количество поверхностно-активных веществ, интервалы температур и времени синтеза, состав и кислотность дисперсионной среды, и другие [81–84].

Следует отметить, что исследований по синтезу, особенно гидротермальным методом, совместных материалов на основе оксидов железа и алюминия встречается мало. Например, в работе [85] были подобраны условия двухстадийного синтеза сорбционных материалов на основе смешанных оксидов алюминия и железа. На первой стадии с помощью золь-гель технологии были получены наноразмерные частицы, которые в дальнейшем подвергались гидротермальной обработке, в результате были получены порошки и исследованы кинетические данные сорбции фосфат-ионов в зависимости от условий синтеза. Гидротермальный синтез композиционного материала с эквимолярным соотношением оксидов алюминия и железа был рассмотрен в работе [86]. В результате были получены образцы, которые подвергались термической обработке при 500 и 1000 °С, первый образец с составом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показал максимальную адсорбционную емкость по отношению к молекулам органических красителей. Изучение влияния концентрации ионов железа на морфологию, состав и физико-химические свойства частиц бемита, синтезированных гидротермальным методом, показало, что рост содержания железа в начальном растворе приводит к изменению габитуса синтезированных наночастиц $\gamma\text{-AlOOH}$ при варьировании морфологии от стержневидных наночастиц к наночастицам в виде пластин и далее нанотрубок. Применение растворов с низкой концентрацией соединений железа на морфологию алюмооксидных образцов не влияет [87].

Достаточно простым методом синтеза наноструктурированных композиционных материалов считается соосаждение солей металлов из растворов. Например, в исследовании [88] представлены эксперименты по изучению морфологии, состава, текстурных и магнитных характеристик композиционных материалов, полученных в широком интервале температур и

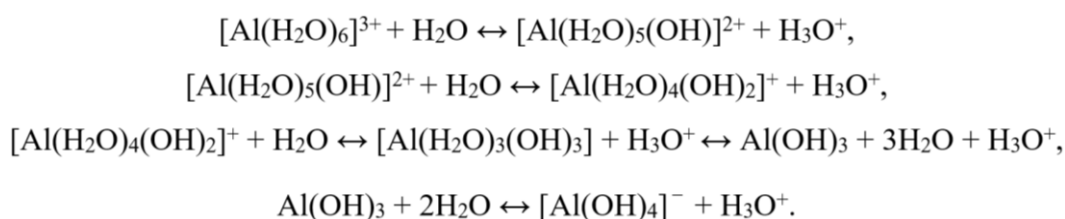
соотношений компонентов. Было отмечено, что площадь поверхности материалов снижается при росте температуры обработки от 500 до 700 °С и при снижении концентрации оксида алюминия в продуктах синтеза. Кроме того, синтез смешанных систем позволил существенно снизить размер кристаллитов оксидов алюминия и железа по сравнению с индивидуальными оксидами. Важным фундаментальным результатом является предложенная авторами фазовая диаграмма состояния оксидов в интервале температур от 300 до 1000 °С. В следующем исследовании [89] рассмотрена возможность использования совместной системы в качестве катализатора в реакции дегидрирования этилбензола, где показана высокая эффективность метода соосаждения. Следует отметить серию работ, направленных на получение новых катализаторов на основе оксидов алюминия и железа для синтеза углеродных нанотрубок или нановолокон [90–93]. В работе [90] была доказана эффективность применения метода соосаждения оксидов для синтеза катализаторов, что приводило к формированию пучков многослойных углеродных нанотрубок. Особенностью разработанных систем является то, что углеродные объекты отличались бездефектной структурой. Комплексный подход к синтезу порошков, включающий контролируемое взрывное горение солей металлов или их соосаждение [93], позволил получить катализаторы роста углеродных нанотрубок. Было показано, что скорость роста и количество углеродного продукта выше в первом случае, чем при методе соосаждения. Данный факт объясняется малым размером железоксидных частиц и более высоким значением площади поверхности катализаторов.

В качестве методов синтеза наноструктурированных объектов можно отметить и подходы сжигания прекурсоров оксидов металлов, в том числе и в присутствии топливных добавок. Например, в работах [94,95] методом сжигания нитратов металлов были получены алюмо- и железоксидные материалы, для которых была исследована каталитическая активность в реакции конверсии оксида азота (I). Способ синтеза наноструктурированных образцов при наличии топливных добавок в системе, позволяющих локально увеличить температуру процесса и обеспечить кристаллизацию оксидов металлов, получил название метода Печини. В работе [96] в качестве прекурсоров использовали растворы нитратов алюминия и железа в этиленгликоле. Полученную систему сушили и переводили в гелеобразное состояние, далее инициировались процессы самопроизвольного возгорания системы и формирования частиц порошка. Синтезированные порошки подвергались термической обработке в интервале от 300 до 1000 °С и применялись для комплексной сорбции катионов никеля и аммония и анионов дигидрофосфата из водной среды. Максимальной сорбционной емкостью характеризовался тот образец, в котором концентрация оксида алюминия составляла 20 %, а Fe_2O_3 представлял собой двухфазную систему (α - и γ - Fe_2O_3). Следует отметить, что значение площади поверхности образцов играла не существенную роль на величину сорбционную емкость.

1.2.2 Особенности реакции гидролиза солей и органических соединений металлов

Процессы гидролиза солей металлов являются основой контролируемого синтеза коллоидных растворов малорастворимых оксидов и гидроксидов металлов, последние в свою очередь относятся к предшественникам или прекурсорам в процессах формирования наноструктурированных материалов.

Хорошо известно, что процесс гидролиза солей алюминия существенно зависит от состава среды и значения рН, протекает в несколько стадий и его механизм можно описать рядом уравнений [97].



Аналогично записывается и гидролиз ионов железа (III). На рисунках 1.7 и 1.8 изображены зависимости состава различных продуктов в растворе от рН среды [97].

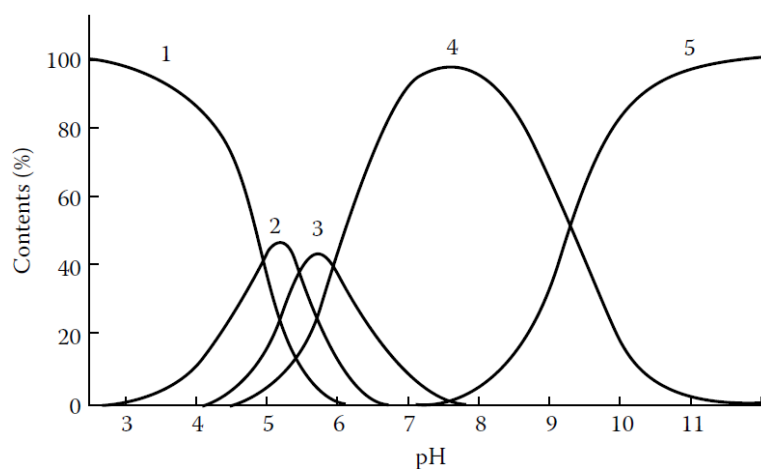


Рисунок 1.7 – Кривые описывающие содержание гидроксокомплексов алюминия в растворе от рН среды: 1 – $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; 2 – $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; 3 – $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4 – $\text{Al}(\text{OH})_3$; 5 – $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ [97]

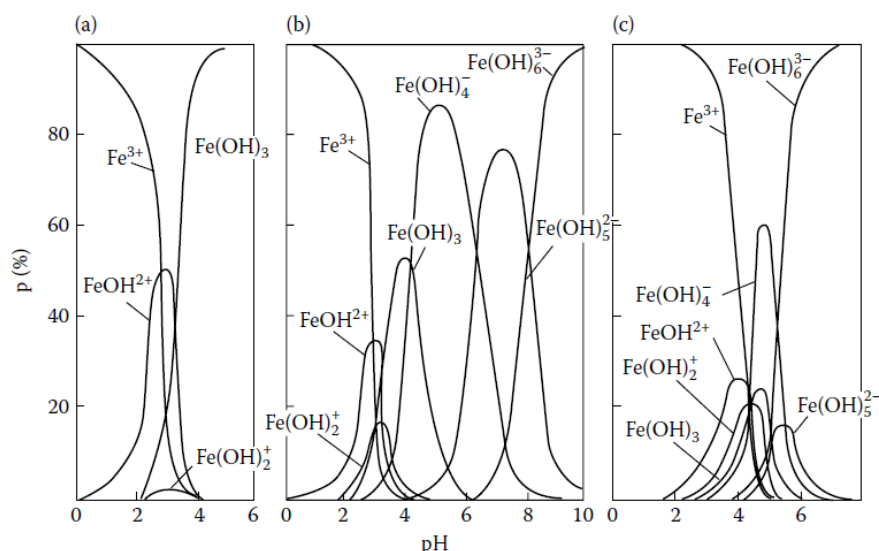


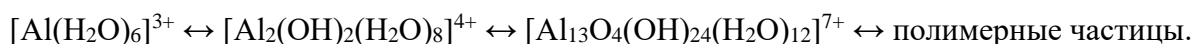
Рисунок 1.8 – Кривые описывающие содержание гидроксокомплексов железа (III) в растворе от pH среды: (a) 10^{-3} моль/дм³, (b) 10^{-4} моль/дм³, а (c) 10^{-5} моль/дм³ [97]

В растворах солей Al^{3+} и Fe^{3+} с высокой концентрацией происходит одновременное присутствие мономерных, димерных и полиядерных форм гидроксокомплексов. Важным разделом при интерпретации механизмов синтеза и формирования наноразмерных частиц является исследование и идентификация полиядерных форм комплексов металлов. Следует отметить, что даже в настоящее время нет однозначной точки зрения на механизмы полимеризации ионов алюминия и структуру продуктов гидролиза, в литературе описаны разрозненные экспериментальные данные, что не позволяет выстроить единую картину процесса. Возможными причинами неоднозначных данных можно назвать и отличия в условиях проведения исследований различными учеными, и относительную сложность изучаемой системы «ион алюминия – вода», кроме того, наличие множества параметров, оказывающих влияние на кислотно-основное равновесие. К этим параметрам можно отнести: начальная концентрация ионов алюминия, значение pH и температуры среды, наличие сопутствующих ионов, природа предшественника и другие.

Общепризнанным можно назвать образование гексааквакомплекса $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ с октаэдрической формой в водных растворах солей алюминия. Последующий рост величины pH приводит к переходу $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в моно-формы аквагидроксокомплексов $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ (диссоциационный механизм). На следующей стадии происходит процесс полимеризации, в результате формируются димерные формы состава: $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$, с образованием диоловой группы между двумя ионами Al^{3+} [5, 98–101].

Если взять за основу одну из моделей формирования первичных частиц «Core-Links» [102], то при дальнейшем росте pH наблюдается формирование или циклических

аквагидроксикомплексов с шестью ядрами – $[Al_6(H_2O)_{12}(OH)_{12}]^{6+}$, или происходит образование бициклических комплексов состава: $[Al_{10}(H_2O)_{16}(OH)_{22}]$. Последующее объединение циклических комплексов приводит к формированию структур содержащих 54 атома алюминия $[Al_{54}(OH)_{144}]^{18+}$, в результате чего возможно образование полимерной структуры с общей формулой $[Al(OH)_3]_n$, но экспериментальные доказательства формирования указанных полимерных форм отсутствуют. При руководстве подтвержденными экспериментальными данными в рамках модели «Cage-Like», образование первичной нерастворимой частицы и формирование полимерных гелей осуществляется через комплекс $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (комплекс Кеггина), при этом указанные структуры сферической формы с размерами от 1,8 до 2 нм [101, 103]. Последующая полимеризация осуществляется путем агрегации комплексов по схеме:



Основное отличие рассмотренных моделей заключается в различных методиках и условиях проведения экспериментов. Так, в первой модели показано, что образование комплексов Al_{54} осуществляется путем титрования соединений алюминия со средней скоростью, а в модели «Cage-Like» раствор основания очень медленно добавляется к раствору соли, при этом фиксируются стадии промежуточного старения, а также влияния температуры. Позднее, в работе [99] была сделана попытка объединения этих моделей, в итоге предложена новая концепция, позволяющая описать механизм всего процесса гидролиза соли алюминия при добавлении основания (Рисунок 1.9).

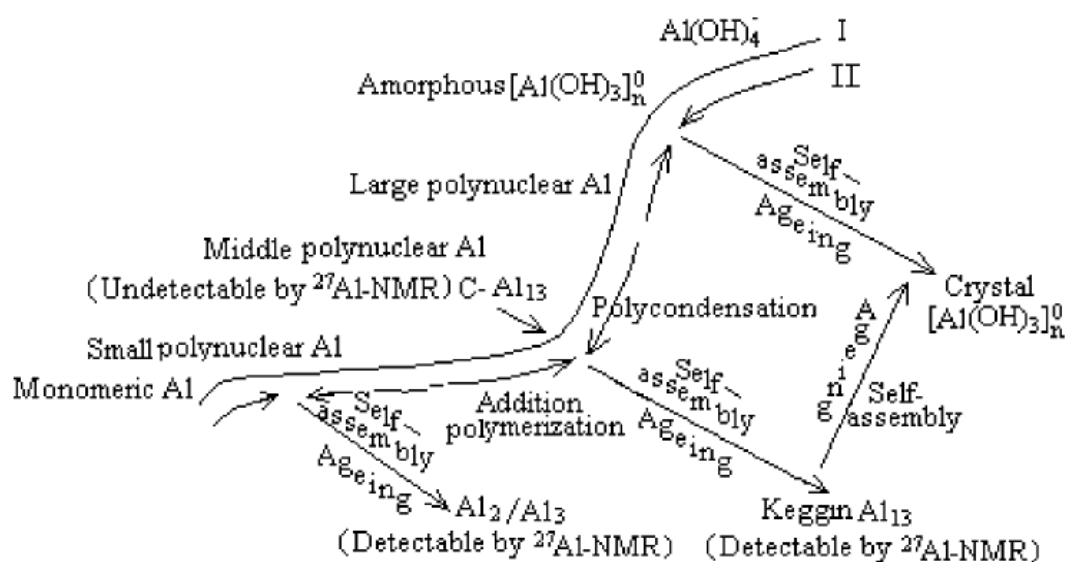


Рисунок 1.9 – Схема механизмов гидролиза солей алюминия [99]

На данный момент нет однозначной концепции о механизмах и структуре полимерных аквагидроксикомплексов на основе Fe^{3+} , это связано с тем, что многочисленные эксперименты

не систематизированы. Кроме того, исследование продуктов гидролиза ионов железа (III), выделение и описание индивидуальных полиядерных комплексов осложнено вследствие высоких скоростей процессов [104]. Считается, что в начальном состоянии в водных растворах солей железа формируются мономерные гексааквакомплексы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, далее происходит замена молекул воды на гидроксильную группу $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ и образуется димерный комплекс: $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$. Рост величины pH в растворе приводит к протеканию процессов оляции и оксоляции, в итоге формируются двойные цепи, состоящие из октаэдров с составом $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$. Образовавшиеся структуры конденсируются в наноразмерные частицы, содержащие около ста атомов железа, частицы имеют размеры от 2 до 4 нм и сферическую морфологию. На следующей стадии в зависимости от условий эксперимента и природы предшественников происходит формирование анизотропных частиц $\alpha\text{-FeOOH}$ или $\beta\text{-FeOOH}$. Например, доказано, что в системе, содержащей хлорид железа, образуется полимерный комплекс – $\text{Fe}_{24}\text{O}_{12}(\text{OH})_{32}^{16+}$, и его локальное окружение аналогично строению акаганеита. В тоже время формирование лепидокрокита осуществляется преимущественно из полимерных комплексов с низкой молекулярной массой [105–110]. Условная схема гидролиза солей железа рассмотрена на рисунке 1.10.

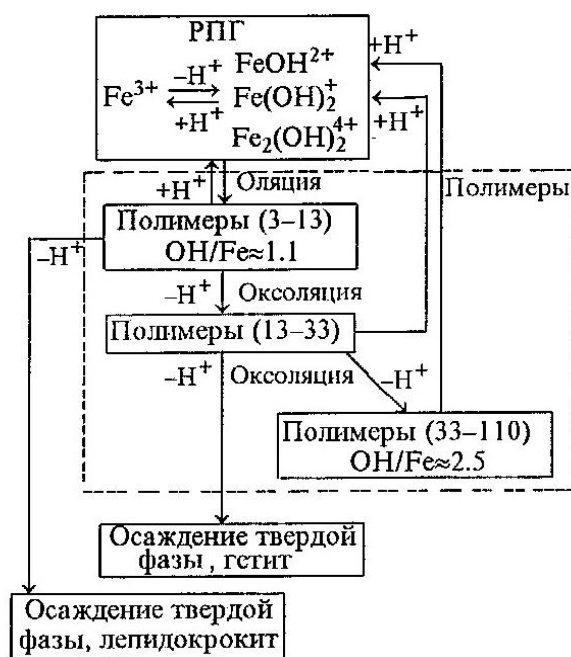


Рисунок 1.10 – Схема механизмов гидролиза солей железа [110]

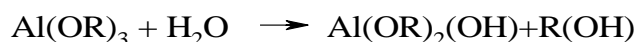
Можно сказать, что ближний порядок в полимерных комплексах на основе ионов железа аналогичен кристаллическим оксигидроксидам железа, в растворах солей алюминия такого не наблюдается. Данные факты хорошо коррелируют друг с другом и объясняют высокую скорость процессов кристаллизации соединений железа, так как нет необходимости в процессах глубокой

перестройки полимерных комплексов. В основу гидролиза заложен менее затратный, с энергетической точки зрения, процесс замены молекул воды на оксо- или гидроксогруппы. Если рассматривать одновременный процесс соосаждения солей Al^{3+} и Fe^{3+} , то наблюдается формирование отличных друг от друга полиядерных гидроксокомплексов. Данный факт обусловлен протеканием процессов гидролиза и поликонденсации солей Al^{3+} и Fe^{3+} независимо друг от друга, захвата конкурирующего иона частицами не происходит. Однако можно выделить две области соотношения компонентов в растворе, влияющих на процессы поликонденсации:

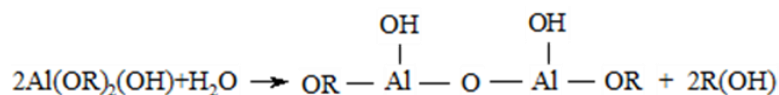
$[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] > 1$, в избытке находятся ионы алюминия, которые стабилизируют частицы $Fe(OH)_3$, процессы коагуляции осуществляются только после полного связывания ионов алюминия в гидроксид;

$[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] \leq 1$, в данном случае, частицы $Fe(OH)_3$ остаются не стабилизированными и коагулируют еще до начала процессов поликонденсации ионов алюминия [111].

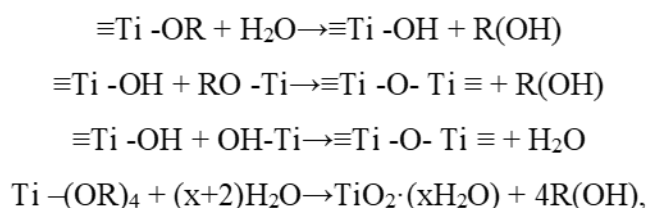
Гидролиз алкоксидов металлов в процессе синтеза наноразмерных частиц протекает по другому механизму. В основе лежат два параллельных процесса, происходящих в органической или водно-спиртовой среде – реакция гидролиза металлоорганического предшественника и реакция поликонденсации. Первичная реакция гидролиза осуществляется по следующей схеме и является лимитирующей [112]:



Далее, продолжение процесса протекает с достаточно высокой скоростью и дальнейшими процессами гидролиза и поликонденсации:

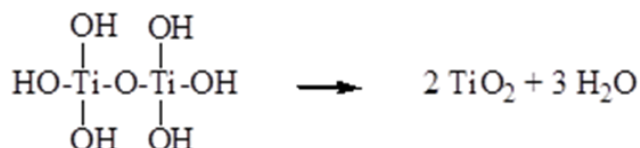


Гидролиз алкоксидов титана осуществляется по аналогичной схеме:



где $R - C_2H_5$.

Кроме того, возможно образование димерных форм и дальнейший переход в аморфные частицы состава $TiO_2 \cdot xH_2O$:



Представленные процессы могут протекать одновременно и параллельно, поэтому контроль скорости индивидуальных реакций позволяет регулировать большинство характеристик систем, образующихся в результате золь-гель синтеза, благодаря этому получают моодисперсные наноразмерные частицы [113].

1.2.3 Устойчивость дисперсных систем, принципы взаимодействия между объектами

Агрегативная устойчивость коллоидных частиц – это один из основных факторов, который необходимо учитывать при синтезе материалов с воспроизводимыми параметрами и свойствами. Теория, название которой образуется из фамилий ученых: Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек (ДЛФО) характеризуется широким математическим аппаратом, определяющим возможность проводить количественные и качественные расчеты, обеспечивает фундамент теоретических и экспериментальных научных исследований, касающихся устойчивости дисперсных систем. В течение последних шестидесяти лет, в связи появлением новой экспериментальной базы, теория была существенно модернизирована, так в классической версии расчет ведется исходя из учета только двух слагаемых сил взаимодействия между поверхностями: сила электростатического отталкивания (U_e) и сила молекулярного притяжения (U_m). При этом первое слагаемое отвечает за электростатическое взаимодействие зарядов ионных атмосфер, окружающих коллоидные частицы, а второе – за межмолекулярные взаимодействия (дисперсионные силы, силы Ван-дер-Ваальса). Следует отметить, что классический подход проводит учет сил отталкивания только электростатической природы, другие виды взаимодействий, обуславливающих стабильность систем, не учитываются. Сегодня хорошо известно, что на поверхности частиц с гидрофильной природой молекулы растворителя (в частном случае – вода) формируют полимолекулярные слои, строение и свойства которых отличается от структуры в объеме растворителя. В результате перекрывания приграничных слоев растворителя на поверхностях взаимодействующих частиц происходит образование структурных слагаемых силы отталкивания (U_s). Кроме того, необходимо учитывать и перекрывание диффузных адсорбционных слоев характерных для нейтральных частиц или молекул, находящихся в растворе. За данный тип взаимодействий отвечает адсорбционная составляющая сил отталкивания. На данный момент известны работы, где проведены расчеты, учитывающие магнитные, осмотические, стерические и другие по своей природе силы. Таким образом, при изучении устойчивости дисперсных систем происходит учет не только сил

молекулярного притяжения и электростатического отталкивания, но и другие слагаемые расклинивающего давления, в совокупности, образующие современную обобщенную теорию взаимодействия [114–116].

Основным результатом полуэмпирического математического расчета в рамках теории ДЛФО является величина энергии парного взаимодействия частиц и ее зависимость от расстояния между поверхностями. Уравнение для расчета энергии можно записать:

$$U(h) = U_e + U_m + U_s. \quad (1.1)$$

В зависимости от применяемых теоретических приближений, таких как тип и морфологии контактирующих тел (сфера–сфера, сфера–цилиндр, цилиндр–цилиндр, сфера–плоскость, плоскость–плоскость и тд.), выражения для расчета вклада индивидуальных слагаемых энергии взаимодействия могут иметь различный вид.

Для расчета энергии электростатического отталкивания между двумя частицами разной природы со сферической формой применяется следующее уравнение [115–118]:

$$U_e(h) = 64\pi\epsilon\epsilon_0 \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 \exp\{-\kappa h\}, \quad (1.2)$$

где r_i – радиус частиц, нм;

ϵ – диэлектрическая проницаемость среды;

$\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума;

$k = 1,38065$ Дж/К – постоянная Больцмана,

z – кратность заряда иона;

T – температура, К;

$e = 1,60218 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона;

h – расстояние между частицами, нм;

$R = 8.3145$ Дж/(моль·К) – газовая постоянная;

φ_δ – потенциал диффузной части ДЭС, эВ;

$F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея;

$$\gamma = \frac{1 - e^{\frac{-zF\varphi_i}{2RT}}}{1 + e^{\frac{-zF\varphi_i}{2RT}}};$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\epsilon\epsilon_0 RT}} \text{ – параметр Дебая, нм}^{-1};$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \text{ – ионная сила раствора, моль/дм}^3.$$

При изучении процессов взаимодействия частиц одинаковой природы и морфологии можно использовать выражение:

$$U_e(h) = 32\pi\sigma\left(\frac{kT}{ze}\right)^2 \gamma^2 \exp\{-\kappa h\}. \quad (1.3)$$

При изучении частиц, для которых характерно маленькое значение потенциала поверхности уравнение (1.3) принимает вид:

$$U_e(h) = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r\varphi_s^2 \ln[1 + \exp\{-\kappa h\}]. \quad (1.4)$$

Полноценный учет размерного фактора, а также параметров Дебая, природу и концентрацию электролита, осуществлен в уравнении Ошима, Хили и Уайта для расчета составляющей электростатического отталкивания [119,120]:

$$U_e(h) = U_e^*(h) + \frac{8\pi r_1 r_2 cRT}{\kappa(r_1 + r_2)} \left\{ -\frac{1}{48}(\gamma_+^4 + 3\gamma_+^2\gamma_-^2) \frac{\kappa h}{2} \left[1 - th\left(\frac{\kappa h}{2}\right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{48}(\gamma_-^4 + 3\gamma_-^2\gamma_+^2) \frac{\kappa h}{2} \left[cth\left(\frac{\kappa h}{2}\right) - 1 \right] - \frac{\gamma_+^4}{96} \frac{1 - \frac{\kappa h}{2} th\left(\frac{\kappa h}{2}\right)}{ch^2\left(\frac{\kappa h}{2}\right)} - \frac{\gamma_-^4}{96} \frac{\frac{\kappa h}{2} cth\left(\frac{\kappa h}{2}\right) - 1}{ch^2\left(\frac{\kappa h}{2}\right)} \right\}, \quad (1.5)$$

$$\text{где } U_e^*(h) = \frac{\pi\epsilon\epsilon_0 r_1 r_2 (\varphi_1^2 + \varphi_2^2)}{r_1 + r_2} \left\{ \frac{2\varphi_1\varphi_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} \ln \left[\frac{1 + \exp\{-\kappa h\}}{1 - \exp\{-\kappa h\}} \right] + \ln [1 + \exp\{-2\kappa h\}] \right\},$$

$$\gamma_+ = \frac{ze(\varphi_1 + \varphi_2)}{kT}; \quad \gamma_- = \frac{ze(\varphi_1 - \varphi_2)}{kT}.$$

Оценку межмолекулярной силы притяжения можно осуществить, исходя из двух принципиально разных по своей сути расчетов, получивших название макроскопического и микроскопического подходов. В рамках микроскопического подхода расчет взаимодействия между двумя макрообъектами проводится с учетом всех типов межмолекулярных взаимодействий, по уравнению Гамакера [121]:

$$U_m(h) = -\frac{A_{131}}{6} \left\{ \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h} + \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h + 4r_1 r_2} + \ln \frac{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h}{h^2 + 2r_1 h + 2r_2 h + 4r_1 r_2} \right\}, \quad (1.6)$$

где A_{131} – константа Гамакера, Дж.

В основу микроскопического подхода заложено предположение об аддитивности лондоновских сил, что является недостатком теории, который можно нивелировать в рамках макроскопического подхода, в рамках которого взаимодействующие частицы рассматриваются как сплошные среды. В основу концепции заложена идея взаимодействия между частицами через флуктуацию электромагнитного поля, находящегося внутри и за пределами каждой материальной среды [122]. Оценка межмолекулярной составляющей с учетом поправки на

электромагнитное запаздывание дисперсионных сил в рамках макроскопической теории рассчитывается по уравнению [121, 123]:

$$U_m(h) = -\frac{A_{131}r_1r_2}{6(r_1+r_2)h} \left(\frac{1}{1+1.77p} \right) \text{ при } p < 0.5,$$

$$U_m(h) = -\frac{2A_{131}r_1r_2}{(r_1+r_2)h} \left(\frac{2.45}{60p} - \frac{2.17}{180p^2} + \frac{0.59}{420p^3} \right) \text{ при } p > 0.5,$$
(1.7)

где $p = \frac{2\pi h}{\lambda}$; λ – характеристическая длина волны материала частиц, нм.

Для оценки вероятности протекания процесса взаимодействия наноразмерной частицы с поверхностью функционального материала в условиях его погружения в коллоидный раствор, необходимо скорректировать выражение для силы молекулярного притяжения при контакте наночастицы с поверхностью носителя или подложки. Для оценки взаимодействия в системах, где размеры частиц сопоставимы с размерами модифицируемого материала, можно использовать уравнения 1.6 и 1.7, с введением поправок в константу Гамакера, обуславливающую учет природы всех трех сред, участвующих во взаимодействии (A_{132}). При условии, что размер частиц дисперсной фазы намного меньше размеров материала или подложки, то в уравнение вносится поправка, учитывающая взаимодействие высокодисперсных частиц с псевдобесконечной поверхностью. При этом размер r_2 стремится к бесконечности и учитывается только размер частиц дисперсной фазы, выражение для расчета силы молекулярного притяжения принимает вид:

$$U_m(h) = -\frac{A_{132}}{6} \left(\frac{r}{h} + \frac{r}{h+2r} + \ln \left(\frac{h}{h+2a} \right) \right) \quad (1.8)$$

Зависимость структурной составляющей энергии взаимодействия частиц, обусловленной перекрытием граничных слоев у поверхности частиц, рассчитывали по уравнению [119,123]:

$$U_s = \pi r K l^2 \exp(-h/l), \quad (1.9)$$

где l – длина корреляции, нм, K – параметр интенсивности, связанный с упорядоченностью и ориентацией дипольных молекул растворителя, Дж/м³.

Результатом расчетов будет построение зависимости энергии парного взаимодействия частиц от расстояния между их поверхностями (Рисунок 1.11). Интерпретация построенных зависимостей позволяет сделать конкретный вывод о характере взаимодействия объектов, их агрегативной устойчивости и сделать прогноз о возможности дальнейших процессов, осуществляемых на дальних расстояниях. Например, можно отметить, что для малых расстояний (область I) характерно преобладание межмолекулярных сил притяжения, обуславливающих

непосредственный контакт между объектами. Для средних расстояний преобладают силы отталкивания, обусловленные электростатической природой. В результате происходит формирование некоего энергетического барьера – аналога энергии активации, это та энергия, которую необходимо преодолеть системе для сближения частиц и их взаимодействия. При увеличении расстояния между поверхностями (область III) можно зафиксировать появление неглубокого минимума, указывающего на увеличение вклада сил притяжения. Данный факт свидетельствует о формировании малоустойчивых дисперсных систем с периодической структурой, для которых характерно наличие прослоек растворителя между частицами.

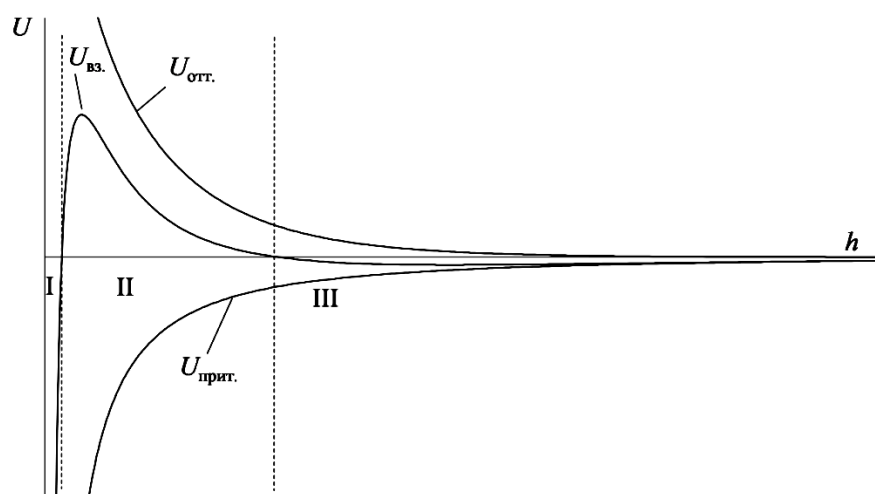


Рисунок 1.11 – Зависимость суммарной энергии взаимодействия между двумя частицами ($U_{вз.}$) и энергий отталкивания ($U_{отт.}$) и притяжения ($U_{прит.}$) от расстояния между частицами

Наличие или отсутствие энергетического барьера или вторичного минимума на кривой парного взаимодействия позволяет предсказать вероятность осуществления коагуляции (взаимодействие однотипных частиц одного размера), гетерокоагуляции (взаимодействие частиц одного размера, но разных по своей природе) и адагуляции (взаимодействие частиц с псевдобесконечной поверхностью). Исходя из результатов расчетов можно сделать вывод о наличии или отсутствии процессов взаимодействия, на основании чего делается корректировка экспериментальных условий нанесения частиц или слоев, таких как время пропитки, температура и состав дисперсионной среды и т.д.

1.3 Целлюлозные материалы, их строение и морфология. Гибридные структуры на основе целлюлозы

1.3.1. Иерархическое строение целлюлозы. Молекулярный и надмолекулярный уровень

К морфологическим особенностям природного полисахарида – целлюлозы можно отнести хорошо организованную иерархическую и фибриллярную структуру. Минимальными структурными единицами полимеров считаются микрофибриллы, которые объединяются и формируют более крупные морфологические объекты с размером от 10 до 50 нм. Установлено, что размер и морфология элементов существенно зависит от происхождения полисахарида [124]. В свою очередь микрофибриллы, длина которых варьируется до нескольких микрометров, проявляют способность к ориентированной упаковке в макрообъекты – макрофибриллы, с поперечными размерами в микрометровом диапазоне [125–127]. На рисунке 1.12 представлена иллюстративная схема иерархического строения целлюлозы.

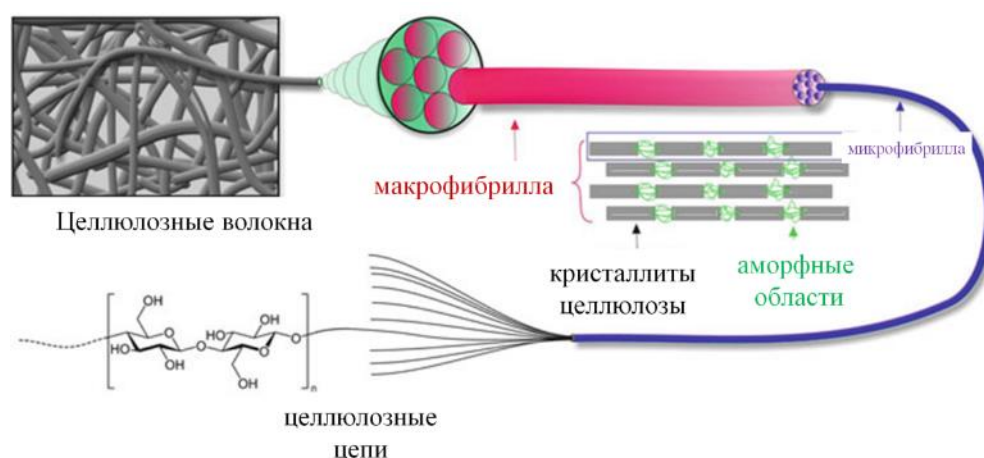


Рисунок 1.12 – Схема многоуровневой организации структуры целлюлозы [127]

Древесина является главным «поставщиком» сырья для выделения и получения целлюлозы, кроме того, для получения целлюлозы широко используются семенные волоски хлопка (содержание полисахарида до 99 %), лубяные волокна льна и рами (содержание полисахарида до 90 %), солома злаков и др. [128].

Особенностью строения целлюлозы является ее линейная форма, образуемая из мономерных звеньев ангидро-β-D-глюкопиранозы (остатков β-D-глюкозы), между которыми образуется гликозидная связь (Рисунок 1.13). В результате образуется стереорегулярная

полимерная цепь, где все асимметрические атомы углерода имеют строго зафиксированную конфигурацию [128].

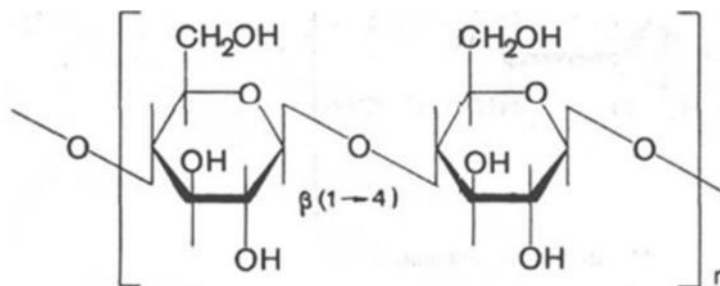


Рисунок 1.13 – Строение мономерного звена целлюлозы [128]

Целлюлоза, в связи со своим природным происхождением, отличается полидисперсным составом и содержит макромолекулы различной длины. Брутто-формулу целлюлозы можно записать следующим образом: $(C_6H_{10}O_5)_n$, или $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$, где индекс n характеризует степень полимеризации (СП), дающей информацию о количестве звеньев в макромолекуле, и ее размер. Традиционно, для полисахаридов приводится усредненная величина степени полимеризации, которая может значительно варьироваться от природы сырья. Например, степень полимеризации 20000 характерна для целлюлозы, полученной из хлопка, для древесной целлюлозы СП варьируется от 5000 до 10000, 36000 – СП полимера из льна [128,129]. Следует отметить, что различные воздействия в виде технологических процессов и переработки, физической и химической модификации, негативно сказываются на молекулярной массе полимера, СП падает.

Характерной чертой макромолекул полисахаридов является наличие многоточечной системы водородных связей, обусловленных внутри- и межмолекулярными взаимодействиями. Для изучения данных связей используют комплекс методов, таких как ИК-Фурье и ЯМР-спектроскопии, данные рентгеновской дифракции. Было установлено образование водородных связей в кристаллической целлюлозе между атомами O-3-H и O-5', и между O-2-H и O-6'. На рисунке 1.14 представлена схема образования водородных связей, обеспечивающих значительную жесткость целлюлозных цепей и приводящих к стабилизации двойной спирали полимера. Благодаря наличию системы водородных связей целлюлоза не подвержена растворению в большинстве растворителей, и для нее характерны высокие физико-механические параметры [130].

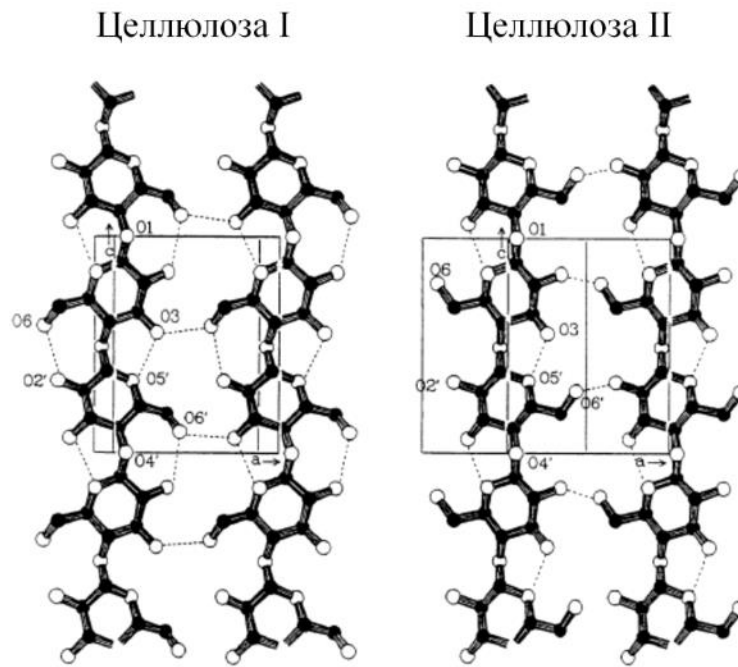


Рисунок 1.14 – Схема образования системы водородных связей в макромолекулах целлюлозы [130].

Исходя из особенностей химического строения целлюлозы, а также ее стереорегулярности и спиральной конформации, полимерные макромолекулы стремятся к агрегированию в высокоупорядоченные структурные объекты. В литературе приводятся данные о классификации целлюлозы, в зависимости от кристаллического строения, для природной, неизменной целлюлозы присвоен индекс ЦI, другие алломорфные модификации идут под шифрами: ЦII, ЦIII, ЦIV [131]. На сегодняшний день экспериментальными методами доказана двухфазная модель строения целлюлозы, предполагающей наличие аморфных низкоупорядоченных областей и кристаллических областей с четко выраженной упорядоченностью. При этом данная модель не учитывает наличие сравнительно малого количества полимера с промежуточной степенью упорядоченности [132]. Для оценки соотношения аморфных и кристаллических областей используются расчетные методы, основанные на применении физико-химических методов анализа: ЯМР- и ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофазового анализа. На основании анализа данных РФА широкое применение получил метод Сегала [133], при применении которого рассчитывают величину индекса кристалличности. Например, для нативной, неизменной целлюлозы индекс кристалличности варьируется от 0,65 до 0,8 [134].

Наравне с природной целлюлозой большое экономическое и техническое значение имеет следующая модификация полимера: целлюлоза II (ЦII), которая образуется в результате процесса осаждения из раствора, например, для формования искусственных нитей целлюлозы. Но основной вклад в производство целлюлозы II вносит технология мерсеризации и аморфизации

хлопка. В основу данного процесса заложена процедура образования щелочной целлюлозы в результате обработки полимера раствором щелочи (NaOH). В результате химических процессов происходит перестройка водородных связей, что выражается в более плотной межмолекулярной сшивке. В результате исследования рентгенофазовым анализом фиксируется изменение интенсивностей рефлексов и смещение их положения, что соответствует изменению параметров кристаллической решетки [130].

Природная архитектура волокон полисахарида содержит множество дефектов, расстояний между фибриллами, пор и капилляров. Для определения области применения и изучения свойств целлюлозы существует необходимость исследовать ряд текстурных характеристик, таких как площадь поверхности и объем пор, установить их средний размер и форму. Пористые свойства целлюлозы выполняют важную функцию в гетерогенных процессах, протекающих на поверхности целлюлозы, а также при синтезе материалов на основе полисахарида. Количественную и качественную информацию о текстурных характеристиках целлюлозы традиционно получают с помощью ряда методов, например, в зависимости от размера пор. Для изучения пор со средним диаметром от 2 до 80 нм применяют малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР), для широкого диапазона пор от 15 нм до 1 мкм – метод ртутной порометрии. В литературе показано, объем и размер пор, рассчитанный из данных ртутной порометрии, выше, чем показывают расчеты по данным МУРР, это связано с тем, что первый метод определяет более крупные поры, находящиеся в большем количестве в структуре волокна. Реже применяются методы сорбции газов, гель-хроматографии и весовой метод плотности волокон [130].

Взаимодействие с молекулами растворителя и последующая сушка существенно изменяют значения размера пор и их общий объем, это связано с процессами набухания в жидкостях. Например, вода, как растворитель увеличивает объем пор, в связи с межкристаллитным и межфибриллярным характером набухания целлюлозы. Полисахарид имеет более развитую структуру и поверхность находясь в воде, чем при сорбции газов сухим образцом. В зависимости от природы полисахарида, удельная площадь поверхности может увеличиться с 1 до 100 или даже 1000 м²/г. Большой разброс величины площади поверхности обусловлен различной степенью набухания полимера, что задается предысторией полимера. Растворитель, в частности вода, разрушает сеть слабых водородных связей в полисахариде. Кроме набухания и повышения удельной поверхности данный процесс приводит к увеличению количества функциональных групп, что существенно увеличивает реакционную способность целлюлозы [130].

По литературным данным известно, что при набухании молекулы растворителя проникают в пустоты и неупорядоченные участки микрофибрилльного пространства, и далее

сорбируются на кристаллических частях. При этом одна часть сорбированных молекул воды удерживается за счет процессов капиллярной конденсации, другая часть из-за растворения в целлюлозе, и, в-третьих, молекулы воды взаимодействуют со свободными ОН-группами целлюлозы. При формировании водородных связей между молекулами воды и ОН-группами в процессе набухания происходит изменение структуры полимера, в том числе и надмолекулярной, способствует увеличению реакционной способности полисахарида.

Исследователями было установлено, что степень набухания зависит от электроповерхностных свойств целлюлозы [135, 136]. Так, в изоэлектрической точке (ИЭТ) степень набухания целлюлозы имеет минимальное значение, данная тенденция наблюдается и для других высокомолекулярных соединений, например, белков [137]. При величине потенциала поверхности, отличающегося от значения ИЭТ, степень набухания должна расти, но при значениях рН меньших, чем рН_{ИЭТ} этого не наблюдается. Для целлюлозы рН_{ИЭТ} находится в районе 2, а в сильноокислой среде начинается процесс каталитической гидролитической деструкции полисахарида [130]. Максимальная степень набухания целлюлозы происходит в щелочной среде. Влияние протонов или гидроксильных групп на набухание целлюлозы (влияние величины рН) обусловлено изменением взаимодействия между цепями макромолекул, что приводит к изменению структуры полимера [138]. В изоэлектрической точке силы отталкивания между фибриллами имеют минимальное влияние, удельная площадь поверхности падает; в то время как в щелочной среде электростатическое отталкивание возрастает, что приводит к росту внутренних пустот и объема целлюлозы [139].

Сложная структурная организация и иерархическое строение определяют доступность всех элементов целлюлозы, которые отличаются как по размеру, так и по природе взаимодействия вещества с полисахаридом (Рисунок 1.15).



Рисунок 1.15 – Схема доступности структурных элементов целлюлозы [140]

Пропитка волокон целлюлозы состоит из трех основных стадий: заполнение молекулами воды капиллярного межфибрильного пространства, заполнение пористой структуры поверхности полимера и взаимодействие молекул растворителя с полисахаридными макромолекулами. Поэтому модификация поверхности целлюлозы, а также формирование волокнистых керамических материалов темплатным методом базируется на способности целлюлозы набухать в воде, обеспечивая развитую поверхность волокон, что способствует равномерному распределению соединений металлов или наноразмерных частиц внутри или на поверхности полимера. Используя эти свойства, на первом этапе темплатного синтеза можно подбирать параметры и условия (рН среды, температура, вязкость и т.д.) для синтеза объектов с регулируемой морфологией и свойствами.

1.3.2 Методы регулирования свойств и структуры целлюлозы

Использование направленных физических или химических воздействий на целлюлозу позволяет модифицировать ее структуру и получать материалы с новыми или заданными свойствами. При этом модификация позволяет как сохранять ценные характеристики исходного

полимера: гидрофильность, механические показатели и др., так и избавиться от негативных в определенных приложениях свойств. Применение модифицированных полимеров на основе целлюлозы за счет специфичности их свойств многократно расширяет количество изготавливаемых материалов и повышает конкурентоспособность и эффективность практического применения полисахаридов, по сравнению с синтетическими аналогами.

Традиционно методы модификации целлюлозы классифицируют на физические и химические, однако, было установлено, что в обоих методах есть вероятность одновременных изменений, как физического строения, так химического состава полисахарида. Кроме того, в литературе описаны работы по использованию комплексной модификации с помощью химического и физического воздействия, например, модификация за счет химической реакции с применением ультразвукового излучения [141, 142].

В модификации целлюлозы, основанной на физическом воздействии, используется ряд методов: ультразвуковое излучение [143], ионизирующее излучение [144], механический помол или активация [145], гомогенизация под высоким давлением (фибриллирование) [146] и другие. Было показано, что изменения в структуре целлюлозы происходят на надмолекулярном уровне, в частности меняются СП полимера, морфология волокон, их поперечные размеры и длина [147]. Модификация влияет на ряд функциональных свойств материалов: текстурные характеристики, сорбционные и механические свойства. Применение сложного технологического оборудования и высокие энергетические затраты являются недостатками модификации полимеров физическими методами.

Модификация полисахаридов за счет химических процессов обычно осуществляется в мягких условиях при атмосферном давлении, низких температурах, не используется сложное и высокотехнологичное оборудование. Реже используются более жесткие условия, например, процесс алкилирования целлюлозы и синтез высокозамещенных эфиров протекает под давлением [148].

С целью формирования новых техничеки ценных свойств материалов на основе целлюлозы используются различные подходы химической модификации. Уникальность строения макромолекул целлюлозы заключается в возможности синтезировать ряд соединений, таких как алкоголяты, галогениды, простые и сложные эфиры неорганических и органических кислот, аминокпроизводные, кислотные производные, комплексные соединения и др. Химическая модификация может приводить к фундаментальным изменениям свойств производных целлюлозы. Так, некоторые простые эфиры растворяются в воде, в то время как для сложных эфиров характерна растворимость в органических средах. Пришитые функциональные группы, такие как гидроксильные, карбоксильные или аминные склонны к диссоциации в растворе, что приводит к изменению заряда поверхности. Появление новых или замещение исходных

функциональных групп целлюлозы приводит к изменению системы водородных связей полимера, это также отражается на заряде поверхности, влияет на общую пористость и ориентацию микрофибрилл, меняет реакционную способность полисахарида и т.д. [149, 150]. В химической технологии наиболее важными продуктами считаются сложные и простые эфиры целлюлозы, а мерсеризированная целлюлоза (ЦП) – это важное промежуточное звено при их синтезе [151].

Модификация целлюлозы с привлечением химических процессов основывается на трех подходах: процессы алкилирования и ацетилирования; реакция этерификации; привитая сополимеризация [125]. Легко реализуемым методом модификации является второй подход, он часто применяется в производстве модифицированной целлюлозы в промышленных масштабах. Известны работы, где в результате процесса этерификации даже при небольших степенях замещения наблюдаются существенные изменения свойств полимера [152].

Таким образом, химическая модификация – это простой и эффективный способ управления свойствами и характеристиками природного полимера, что является актуальным для процессов модификации поверхности целлюлозы наноразмерными объектами и формирования керамических материалов темплатным методом. А процесс этерификации целлюлозы является малозатратным подходом и имеет большой эффект при малых степенях замещения.

В промышленных масштабах также производится ряд производных целлюлозы, для которых характерно проявление ценных свойств, например, полимеры с катионогенной группой представлены карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ), система с неионогенными группами – это цианоэтилцеллюлоза (ЦЭЦ). Далее, путем проведения химических реакций из ЦЭЦ синтезируется амидоэтилцеллюлоза (АЭЦ), которая содержит катионогенную функциональную группу. Указанные производные целлюлозы интересны как для научных исследований, так и для масштабирования в промышленных объемах.

Цианоэтилцеллюлоза – простой эфир целлюлозы, который синтезируется при взаимодействии полисахарида с акрилонитрилом в щелочной среде [153]. Механизм цианоэтилирования включает несколько стадий: во-первых, ионизация целлюлозы в присутствии щелочи, во-вторых, реакция нуклеофильного присоединения акрилонитрила с полианионами целлюлозы.

Величина степени замещения цианоэтилцеллюлозы зависит от условий проведения синтеза и может варьироваться до значений 2,5 – 3, и от нее зависит растворимость. ЦЭЦ со степенью замещения более 2 растворим в органических средах, со степенью замещения 1 растворяется в холодной воде, низкзамещенные производные со СЗ от 0,2 до 0,3 растворим в разбавленном растворе щелочи [154]. Для цианоэтилцеллюлозы характерно наличие специфических свойств, таких как диэлектрические свойства, высокая термостабильность, а

также бактерицидные свойства. Рост термической стабильности и биологической устойчивости хлопчатобумажных тканей характерны для ЦЭЦ со степенью замещения от 0,3 до 0,4, но это приводит к уменьшению гигроскопичности материала. Материалы из цианоэтилцеллюлозы с высокой степенью замещения от 2 до 2,9 отличаются термопластичностью и используются в качестве электроизоляторов для различных приборов и девайсов [128, 154], поэтому можно сделать вывод о целесообразности использования ЦЭЦ в темплатном синтезе с низкой СП.

Амидоэтилцеллюлоза (карбаминовый эфир целлюлозы) – производное целлюлозы с изоциановой кислотой [151]. Синтез амидоэтилцеллюлозы проводится в мягких условиях через обработку ЦЭЦ раствором пероксида водорода в присутствии разбавленного раствора щелочи [155].

Нитрильные группы ЦЭЦ вступают в типичные реакции для нитрильных производных (омыление, восстановление). Щелочные реагенты приводят не только к омылению нитрильных групп, но и удалению цианоэтильных групп, данный факт нужно использовать для подбора условий процесса.

Для карбоксильных производных в виде натриевых солей характерна высокая растворимость в воде. КМЦ и ее натриевая соль из всех простых эфиров имеет широкое практическое применение, при этом соль синтезируют действием монохлоруксусной кислоты на мерсеризированный полисахарид в среде органического растворителя (этанол, изопропанол, бензола). Обработка карбоксиметилцеллюлозы раствором соляной кислоты приводит к переводу в кислотную форму (КМЦ-Н⁺) [156].

Коммерческая КМЦ в натриевой форме хорошо растворима в холодной и горячей воде и имеет степень замещения от 0,65 до 1. КМЦ-Н⁺ применяется в качестве компонентов моющих средств, материалов для проклейки бумажной продукции, связующего и клеящего компонента, пищевой и косметической добавки [128, 156]. Установлено, что наличие карбоксильных групп позволяет расширить сферы использования целлюлозы, обеспечивает наличие особых свойств, таких как развитая поверхность и доступность функциональных групп, высокий заряд поверхности, высокая растворимость и т.д.

Таким образом, химически модифицированные производные целлюлозы по-разному ведут себя в процессах взаимодействия с растворителем, механической и термической обработке. Учитывая эти данные, подход использования производных для модификации и формирования новых материалов является перспективным и простым для регулирования их морфологии и свойств.

1.3.3 Нанокристаллическая целлюлоза, особенности строения и перспективы применения

В течение последних 15 лет, особый интерес вызывает нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) и материалы на ее основе. Зачастую в литературе используется ряд названий: нановискеры целлюлозы, наностержни, нанокристаллы целлюлозы. Данный интерес объясняется уникальным сочетанием свойств НКЦ: биологическая совместимость, способность разрушаться в природной среде, высокая реакционная способность, уникальные оптические свойства, способность к процессам самоорганизации, проявление жидкокристаллической структуры, высокие значения площади удельной поверхности, способность формировать агрегативно устойчивые дисперсии др. [157,158]. НКЦ – это основные кристаллические области природного полисахарида (Рисунок 1.7), которые выделяются путем растворения или деструкции аморфных областей целлюлозы. Данный процесс чаще всего проводится под действием минеральных кислот (кислотный гидролиз) [159–161], или при добавлении биологически активных продуктов – энзимов (биодеструкция), реже, при обработке ионизирующим излучением или с использованием ионообменных смол [162–164]. Полученные объекты характеризуются высокими индексами кристалличности, которые могут превышать значения 0,85. Установлено, что ни молекулы растворителя, ни низкомолекулярные соединения не проникают внутрь кристаллических областей полисахаридов [165].

В литературе известны работы, где частицы НКЦ используются в качестве темплатов для синтеза новых материалов. Например, обжиг частиц НКЦ обработанных органическими соединениями кремния позволяет получать полые стержни оксида кремния с диаметром до 10 нм и толщиной стенок 10–15 нм, длина стержней варьируется от 100 до 150 нм. Синтезированные образцы являются мезопористыми и высокой площадью поверхности более 1500 м²/г [166]. Следует отметить способность НКЦ образовывать равномерные пленки, что можно применять в процессах формирования пленочных неорганических материалов. Так, в работах [167, 168] была отмечена перспектива применения мезопористых пленок в процессах фотокатализа и фотовольтаики. В ряде работ [169–171] отмечено свойство НКЦ формировать хиральную нематическую фазу, что также было применено для получения неорганических пленок темплатным методом.

Все вышеперечисленные уникальные свойства позволяют рассматривать нанокристаллическую целлюлозу как модельную систему при изучении процессов взаимодействия полисахарида и наноразмерных частиц оксидов металлов, учитывать

образование бинарных наноразмерных систем и более глубоко исследовать механизмы темплатного синтеза и формирования керамических волокнистых материалов.

1.3.4 Процессы формирования керамических волокон при использовании ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В ряде работ [172–176] рассматриваются способы получения сплошных и полых волокнистых керамических материалов, основанных на процессах *in situ* золь-гель переходов металлоорганических предшественников на поверхности волокон целлюлозы с последующим обжигом (Рисунок 1.16). Рассмотренный механизм ориентируется на процессы взаимодействия и осаждения предшественника на поверхности полимерного темплата. Наиболее подробно рассмотрен механизм темплатного синтеза с использованием волокон целлюлозы, пропитанных растворами солей в работе [177]. Схема на рисунке 1.16 дает общее понимание о механизме синтеза, но в случае комплексного подхода, сочетающего золь-гель метод и темплатный синтез следует уделять внимание влиянию заранее сформированных наноразмерных частиц, учитывать поправки на их размер и высокие значения площади поверхности и ее заряда. Таких данных в литературе известно мало, механизмы взаимодействия и формирования керамических волокон изучены слабо.

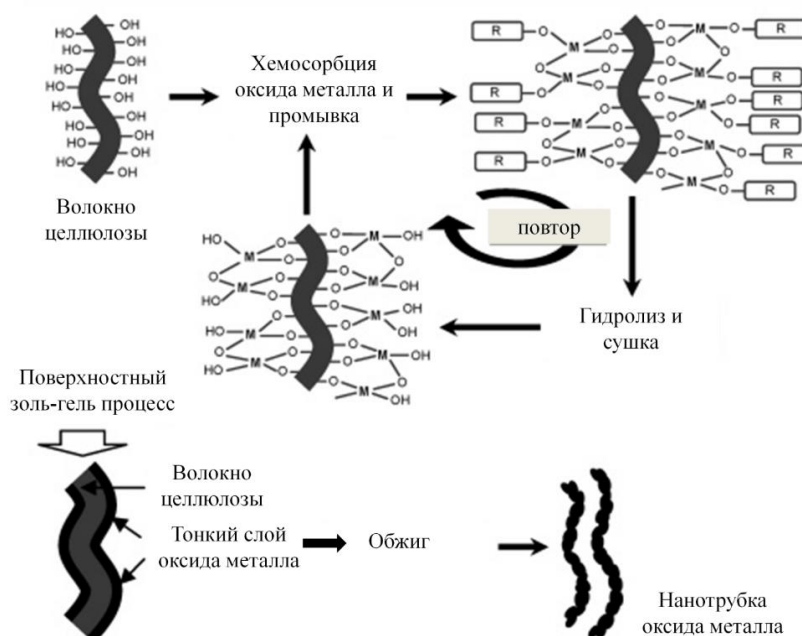


Рисунок 1.16 – Схема темплатного синтеза керамических волокон и трубок [168]

Традиционно в технологии синтеза керамических волокон темплатным методом выделяют три основных стадии. Во-первых, пропитка волокон целлюлозы раствором прекурсора или золею, во-вторых, процедура сушки, предназначенная для удаления растворителя, и, в-третьих, удаление полимерного и образование оксидной фазы в результате обжига.

1.3.5 Механизмы взаимодействия предшественников оксидов металлов и целлюлозных материалов

В научной литературе рассматриваются различные точки зрения по отношению к механизмам взаимодействия целлюлозы с предшественниками оксидов металлов. Наиболее популярной является ионообменный механизм [178], подтвержденный методом ИК-спектроскопии, фиксируя изменение характерных полос карбоксильных групп, участвующих в процессе взаимодействия [179, 180]. Кроме того, в ионообменном процессе возможно участие карбонильных и гидроксильных групп [181, 182], а в основе предполагаемого механизма изучаются процессы образования комплексных соединений [183–188]. Гидроксильные группы целлюлозы могут участвовать в процессе образования полигидроксикомплексов алюминия и встраиваться во внутреннюю координационную сферу [189]. В работе [190] приведены доказательства участия ОН-групп целлюлозы при взаимодействии, приводятся данные о количестве ионов железа, которые превышают число карбоксильных групп. Кроме того, взаимодействие ионов железа с функциональными группами целлюлозы может осуществляться двумя параллельно протекающими механизмами, это ионообменный процесс и коагуляция гидросокомплексов железа [191]. Полученные данные подтверждаются и авторами работы [192], где были доказаны процессы сорбции и гидролиза солей с образованием гидроксида железа, при этом количество захваченного железа соответствовало степени гидролиза соединений железа. Было отмечено, что взаимодействие поверхности целлюлозы с отрицательным зарядом и положительно заряженных неорганических частиц возможно и без участия карбоксильных групп. Закрепление частиц гидроксида железа происходит за счет формирования водородных связей между функциональными группами полимера и гидроксидом металла. Возможность взаимодействия ионов железа, магния, натрия и кальция с гидроксильными и карбоксильными группами целлюлозы доказано методами ИК-Фурье и ЯМР-спектроскопии [180, 193–195]. Кроме того, возможно участие функциональных групп производных целлюлозы (C=O, C–O–C, OH) в процессах комплексообразования с соединениями цинка [196]. Необходимо учитывать и вклад физической адсорбции соединений металлов на

поверхности целлюлозы [197]. Описание процессов взаимодействия с частицами неорганической природы встречается в источниках, относящихся к целлюлозно-бумажному производству, в приложениях регулирования свойств целлюлозы при формировании бумажной массы. Например, в технологические линии внедряют минеральные добавки – диоксид титана, каолин, гипс и др. С научной точки зрения рассмотрен ряд механизмов взаимодействия, включающих механическое удержание, адсорбцию, процессы изменения электрокинетического потенциала, а также флокуляции и агрегации частиц [198].

1.3.6 Особенности трансформации целлюлозы, модифицированной неорганическими компонентами в условиях высоких температур

Термическая обработка целлюлозы на воздухе при температурах до 105 °С приводит к снижению величины геометрических размеров (диаметр, длина), уменьшению реакционной способности ОН-групп и общей гигроскопичности полимера. В процессе сушки наноразмерных частиц оксидов металлов наблюдаются процессы агломерации и укрупнения. В литературе в недостаточной степени описаны процессы, происходящие при сушке совместных систем, на основе целлюлозы и неорганических компонентов. В работе [199] показано, что в результате сушки целлюлозы, содержащей наночастицы, наблюдается «ороговение» целлюлозы, схлопывание пористой структуры с иммобилизацией частиц, приводятся данные об усилении системы водородных связей между целлюлозой и наночастицами [200, 201]. Важным заключением является тот факт, что закрепление наночастиц в структуре волокна предотвращает их укрупнение в процессе сушки [202].

Изучение превращений целлюлозных материалов при термической обработке проводятся для исследований термической и огневой устойчивости полимеров, разработки технологий карбонизации и формирования углеродных материалов, исследования возможности синтеза заданных газообразных или жидких органических продуктов. Нагревание природных полимеров сопровождается удалением химически и физически связанных и инклюдированных молекул воды, а дальнейшая деструкция полисахаридов происходит с расщеплением цепей макромолекул, образованием низкомолекулярных жидких соединений и углеродной фазы. При температурах до 200 °С для макромолекул целлюлозы характерно сохранение кристаллической структуры. Нагрев в атмосфере воздуха приводит к параллельному протеканию процессов окисления и термодеструкции. В случае, когда нагреванию подвергают полимерные волокна, пропитанные растворами солей, то добавляется термогидролиз целлюлозы, вместе с процессами

окисления, дегидратации и разрыва внутримолекулярных связей. Данный процесс связан с кислотным гидролизом, обеспечивающим расщепление гликозидных связей макромолекул полисахарида, и протекает при меньших температурах по сравнению с исходным полимером. Следует отметить неоднозначность выводов о влиянии солей металлов на процессы деструкции целлюлозы, в связи с тем, что неорганические компоненты способствуют образованию поперечных связей и ароматизации целлюлозных фрагментов [177]. Исходя из данных термогравиметрии и спектроскопии был предложен механизм образования металлоксидных материалов с волокнистой морфологией. На первом этапе, в интервале температур от 50 до 200 °С, удаляются молекулы воды, которые связаны с полимером за счет сорбции и химических взаимодействий, в том числе и кристаллизационной воды неорганических соединений. Далее, при температурах от 200 до 380 °С протекает несколько процессов: карбонизация полисахаридов с дальнейшим окислением и конденсационные процессы; разложение соединений металлов начиная с 300 °С, в результате образуются высокодисперсные частицы оксидов металлов, которые при повышении температуры спекаются. Таким образом, при окислительной термической деструкции соледержащей целлюлозы, зарождаются частицы тугоплавких оксидов, происходит их рост и образование контактов, формируется линейная цепочечная структура, воспроизводящая морфологию начального полимерного волокна. Есть все основания считать, что при обработке целлюлозы, содержащей наночастицы, механизм термических процессов протекает по схожему алгоритму, исключая стадию разложения солей. Образование керамических волокон сопровождается химическими процессами, которые прекращаются в интервале температур от 600 до 700 °С, после этого наблюдаются только структурные перестройки, связанные с фазовыми переходами и спеканием оксидных частиц, что задает конечные свойства материалов [177]. В момент термообработки в диапазоне температур от 600 до 1600 °С происходит упорядочение кристаллической структуры и уменьшение количества дефектов кристаллической решетки.

Таким образом, описанные выше процессы, происходящие в целлюлозных материалах, содержащих прекурсоры оксидов металлов, влияют на структурные особенности синтезируемых волокон на основе оксидов металлов. Для образующихся керамических волокон характерна развитая площадь поверхности, высокая пористость и наличие большого количества пор и каналов, что определяет их сорбционные и каталитические свойства. Кроме того, для них характерно наличие сложной микроструктуры, которая задается текстурой материала, размерами и морфологией волокон, размерами металлоксидных зерен. Совокупность данных характеристик и состояние поверхности керамических волокон, наличие функциональных групп и определяют их реакционную активность.

1.3.7 Свойства и области применения керамических волокон, синтезируемых темплатным методом

На сегодняшний день в литературе приведены данные, описывающие синтез и свойства керамических волокон, полученных темплатным методом и с использованием целлюлозы. Из них можно выделить материалы разного состава, например, на основе оксида циркония [177], оксида марганца (III) [203], оксидов железа [204], оксида олова [205], оксида алюминия [206-208], диоксида титана [209, 210]. Известны работы по синтезу волокон смешанного или сложного состава: LaFeO_3 [211], ZnSnO_3 [212], $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ [213], смешанные оксиды меди и циркония [214], оксиды никеля и алюминия [215]. Термической обработкой целлюлозных волокон, пропитанных прекурсорами оксидов металлов в кислородной и инертной атмосферах можно синтезировать как оксидные, так и карбидные материалы [177].

Можно отметить широкий круг областей применения волокнистых керамических материалов. Так, волокна оксида олова и ZnSnO_3 зарекомендовали себя в качестве эффективных сенсоров ядовитых газообразных соединений [211, 216, 217]. Никельоксидные волокна проявляют ряд улучшенных свойств, таких как антибактериальная активность, фотокаталитические и магнитные характеристики [218, 219]. Волокнистые материалы на основе оксидов магния, титана и титаната циркония показали эффективность в реакции фотокаталитического разложения органических загрязнителей [220–222]. Уникальные фотолюминисцентные и электрохимические характеристики проявляют волокна SiO_2 , полученные темплатным методом [223, 224]. Анализ литературы показывает, что для большинства потенциальных областей применения необходимо наличие развитой структуры, высоких значений площади поверхности и анизотропии материалов, все описанные свойства могут регулироваться в процессе темплатного синтеза.

Следует отметить, что темплатный метод дает возможность не только синтезировать волокна различных составов, но и контролировать их свойства и характеристики с помощью варьирования различных параметров, таких как природа растворителя и прекурсора, состав среды, величина pH, наличие и концентрация электролитов, соотношение компонентов, температурный режим сушки и обжига [225]. Показано, что свойства синтезируемых материалов регулируются рассмотренными условиями.

Зачастую, для придания прочности и жесткости керамике и композитам проводят армирование матрицы материалов волокнистыми наполнителями, такие объекты часто используются в авиакосмической отрасли, где востребованы и непрерывные и штапельные керамические волокна с высокой температурой эксплуатации [226]. Прочностные

характеристики при высоких температурах – это основные требования к таким композитам, например, для волокон корундового состава характерна высокая механическая прочность вплоть до 1000 °С, в связи с этим их используют для упрочнения керамических матриц подверженных эксплуатации в жестких условиях [227]. Керамические волокна используют и для наполнения легких металлов и сплавов, армирование алюминиевых или магниевых сплавов позволяет увеличить температуру эксплуатации более чем на 200 °С и сохранить прочность и вес материалов, что открывает новые области применения композитов [1].

Волокнистые материалы объединяют повышенные теплоизоляционные свойства и преимущество эксплуатации материалов в виде гибких матов [228], пластин и листов [229], войлоков [230] или тканей [231]. Для таких материалов характерны более высокие физические и механические характеристики, чем для теплоизоляторов с ячеистой или порошковой структурой при равной объемной плотности [1]. Эксплуатация керамических волокон для теплоизоляционных приложений является традиционной для всех волокнистых материалов [207, 232], это связано высоким тепловым сопротивлением переплетенных и контактирующих волокон, кроме того, мало и количество теплового потока, передающегося кондукцией по телу волокна.

Возможным применением керамических волокон является формование керамической бумаги – тонких материалов с плотной структурой с толщиной до 3 мм. Данные изделия могут эксплуатироваться для специальных приложений и могут обладать гибкой или жесткой структурой в зависимости от технологии производства и наличия или отсутствия связующего компонента [233]. Керамические войлоки и маты применяются в качестве фильтров или носителей катализаторов, в процессах с высокими эксплуатационными требованиями, например, при дожиге и очистке отходящих и выхлопных газов, например, волокна γ -оксида алюминия применяются как подложки для частиц катализаторов, благодаря термической и химической стабильности [234, 235]. Материалы в виде плит или пластин используются в качестве высокотемпературных электроизоляторов и сепараторов в аккумуляторах, а также как элементы электротехнических приборов [236]. Изделия из керамических непрерывных волокон находят применение в производстве уплотнительных материалов или специальной высокотехнологичной одежды [237]. Формование изделий на основе волокон ковшей или лотков для трансфера металла производится для нужд металлургии взамен изделий на металлической основе [1].

Для синтеза алюмооксидных волокон, кроме хлопковой целлюлозы [206–208] используется ряд темплатов различной природы, происхождения и технологии изготовления, например, фильтровальная бумага, сизаль или вискоза [238, 239, 177]. Регулирование режима температурной обработки позволяет контролировать фазовый состав материалов, так могут быть получены рентгеноаморфные образцы или материалы на основе оксигидроксида алюминия, либо

продукты будут представлены различными оксидными полиморфными модификациями, определяет сферу их дальнейшего применения.

Материалы на основе TiO_2 обладают достаточно широкими сферами применения в ряде областей, волокнистая морфология дает возможность увеличения площади поверхности и придания анизотропии материалу, что сказывается на их функциональных свойствах. Так, в работах [220, 240] было показано увеличение фотокаталитической активности волокнистых материалов в реакциях разложения органических соединений, кроме того волокна диоксида титана могут быть легко и эффективно удалены из реакционной смеси и регенерированы [210], по сравнению с традиционными порошковыми фотокатализаторами, сохраняющими седиментационную устойчивость.

1.4 Углеродные материалы, принципы формирования гибридных материалов

1.4.1 Особенности строения углеродных наноструктур

Научные направления, где совместно применяются углеродные наноструктуры и частицы оксидов металлов, посвящены ряду областей. Во-первых, синтез материалов на основе углерода, покрытого оксидами металлов, в результате образуются новые системы с улучшенными физическими и физико-химическими характеристиками, в том числе приобретает термическая и коррозионная стабильность углеродных систем [241–244]. Во-вторых, наполнение и армирование керамических и композиционных матриц углеродными волокнами или трубками [245–250], и, в-третьих, использование углеродных материалов в качестве сорбентов или носителей катализаторов [251–253]. Неоднозначно в литературе освещен вопрос взаимодействия между неорганическим компонентом и углеродными материалами. Большинство авторов считает, что закрепление частиц происходит по пути физической сорбции частиц развитой поверхностью углерода [254, 255]. На данный момент известно достаточно большое количество различных форм углерода, наиболее доступны такие, как графит, алмаз, стеклоуглерод, углеродные волокна, нанотрубки, аморфные порошки. При стремительном развитии технологических процессов в области синтеза и материаловедения именно углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ) привлекают наибольшее внимание благодаря уникальным физико-химическим свойствам [256]. Среди множества преимуществ УНТ и УНВ особенно выделяются их высокое соотношение длины и ширины (>1000), нитевидное строение, которые обеспечивают высокие значения удельной поверхности. Отличные механические,

электрические, теплофизические и оптические свойства обеспечивают углеродным наноматериалам высокий потенциал в качестве базы для создания гибридов. Эти достоинства углеродных нанотрубок и нановолокон позволяют использовать меньше материала, снижая стоимость и токсичность [257]. Углеродные нанотрубки представляют собой плоскость графена, свернутую в бесшовный цилиндр, концы которого закрыты половиной молекулы фуллерена (Рисунок 1.17 [258]). В диаметре УНТ порядка нескольких нанометров, в то время как длина может достигать нескольких миллиметров [259].

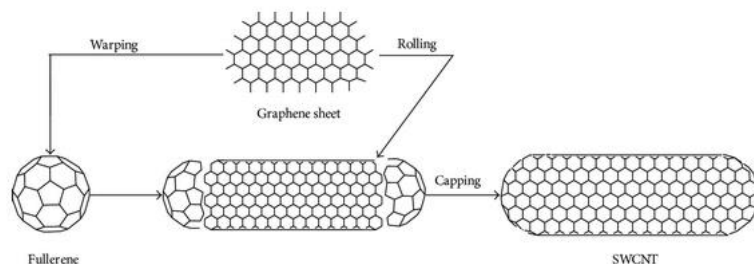


Рисунок 1.17 – Строение углеродных нанотрубок

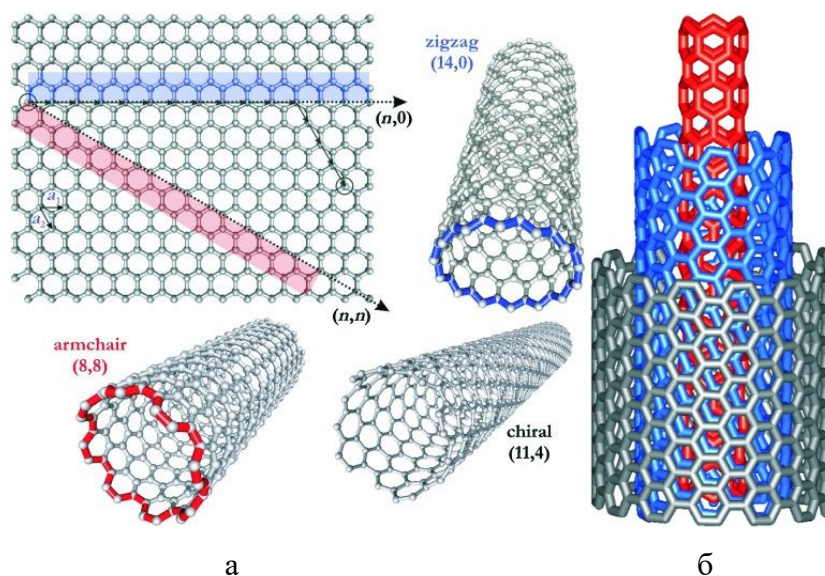


Рисунок 1.18 – Структура нанотрубок (а – зависимость структуры УНТ от ориентации плоскости графена; б – структура МУНТ, состоящая из трех плоскостей графена различной хиральности) [260]

Структура нанотрубок зависит от ориентации плоскости графена, которая определяется вектором хиральности $C_h = na_1 + ma_2$. Пара индексов (n, m) обозначает число единичных векторов вдоль двух направлений гексагональной кристаллической решетки графена. При условии, если $n=m$, УНТ имеют кресельную структуру (armchair), при $m=0$ – зигзагообразную (zigzag), а если

оба условия не выполняются (или $n \neq m$ [261]), то структура является хиральной (chiral). Хиральность определяет электронные свойства УНТ. При условии, если сумма $(2n+m)$ кратна 3, то считается, что УНТ имеют металлические свойства, если нет, то – полупроводниковые [259].

В зависимости от количества слоев, УНТ различают одностенные (однослойные) (ОУНТ – SWCNTs) и многостенные (многослойные) (МУНТ–MWCNTs) [261–264]. Для широкого использования более привлекательны МУНТ, которые существенно дешевле, чем ОУНТ [262, 265]. МУНТ состоят из нескольких концентрических труб графена. Межслоевое расстояние в МУНТ приблизительно равно расстоянию между слоями графена в графите, которое составляет $3,4\text{\AA}$ [259]. Отдельные слои можно охарактеризовать как ОУНТ, которые могут быть полупроводниковыми или металлическими (Рисунок 1.18б). Исследования в области нанотрубок подчеркивают их высокоразвитую поверхность и пористую природу [266]. В МУНТ поры могут образовываться за счет внутренних пустот (от 3 до 6 нм) и агрегации (20-40 нм), возникающей посредством Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между УНТ.

Углеродные нановолокна также относятся к нитевидным наноматериалам, имеют механические и электрические свойства, аналогичные УНТ [256]. Следует отметить, что для нанотрубок характерны такие свойства, как баллистический транспорт электронов, высокая прочность на растяжение вдоль оси (аналогично алмазу), при этом нановолокна обладают более высокой реакционной способностью и переносом электрона через боковые стенки, что важно для функционализации и электрохимического применения соответственно [267]. Первым очевидным отличием от нанотрубок является то, что нановолокна не имеют внутренней полости. По структуре УНВ представляют собой слои графена, которые могут располагаться перпендикулярно оси волокна или под углом [267–269]. Наиболее известны такие структуры УНВ, как: «столбик монет» (или плоскопараллельная, «стопчатая»), «елочная структура» (или стопка конусов, «рыбья кость», коаксильно-коническая), «стопка чашек» (или «ламповые абажуры», «бамбуковая») [267–268] (Рисунок 1.19 [270]). Подобное строение УНВ обусловлено механизмом их роста, которое зависит от геометрических характеристик частицы металлического катализатора и газообразного углеводородного сырья (или СО), который вводится при синтезе нановолокон [270]. В длину УНВ порядка нескольких микрометров, в то время как в диаметре от 5 до 200 нм [256, 269].

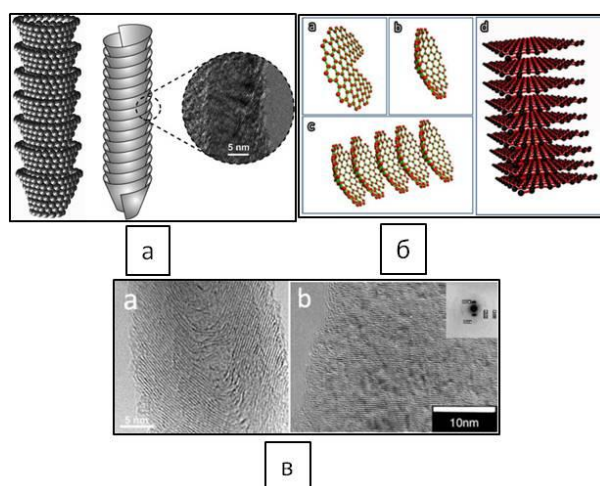


Рисунок 1.19 – Структура УНВ (а – схематичное изображение УНВ со структурой «стопка чашек»; б – упрощенная схема спиральной структуры «стопка чашек», в – ПЭМ изображение демонстрирует наклонную ориентацию плоскостей графена относительно оси волокна [269])

1.4.2 Гибридные системы на основе углеродных материалов, получение и свойства

При создании гибридных систем на основе углеродных наноструктур и неорганических материалов исследователей интересует вопрос возникновения синергетического эффекта или усиления свойств совместных материалов. Традиционно синтез гибридов на основе УНТ и УНВ проводят по двум направлениям: *ex situ* и *in situ*. Первый из них подразумевает отдельную подготовку неорганического компонента с заданным размером и морфологией (обычно сферические наночастицы), затем прикрепление этого компонента на поверхность углерода через ковалентные, нековалентные или электростатические взаимодействия. Напротив, метод *in situ* предполагает синтез неорганического компонента в присутствии исходных или функционализированных УНТ и УНВ, на которых компонент растет в виде частиц, нанопроволок или тонких пленок [253].

В большинстве работ углеродные материалы используются в качестве носителей активных частиц. С этой точки зрения интересно изменение фотокаталитической активности при нанесении диоксида титана на полупроводниковые или металлические нанотрубки. УНТ обладают механической прочностью и большой площадью поверхности, что обеспечивает хорошую адсорбцию при фотокатализе. Авторы в работе [292] нанесли наночастицы диоксида титана со структурой анатаза на многослойные УНТ посредством гидролиза изопророксида титана в сверхкритическом этаноле. Механизм формирования наночастиц оксида основан на адсорбции молекул – прекурсоров на поверхности углерода, которые впоследствии

гидролизуются водой, образующейся при конденсации этанола. Одновременно с этим сверхкритический этанол способствует переносу реагентов на поверхность УНТ, что обеспечивает равномерное нанесение наночастиц (Рисунок 1.20).

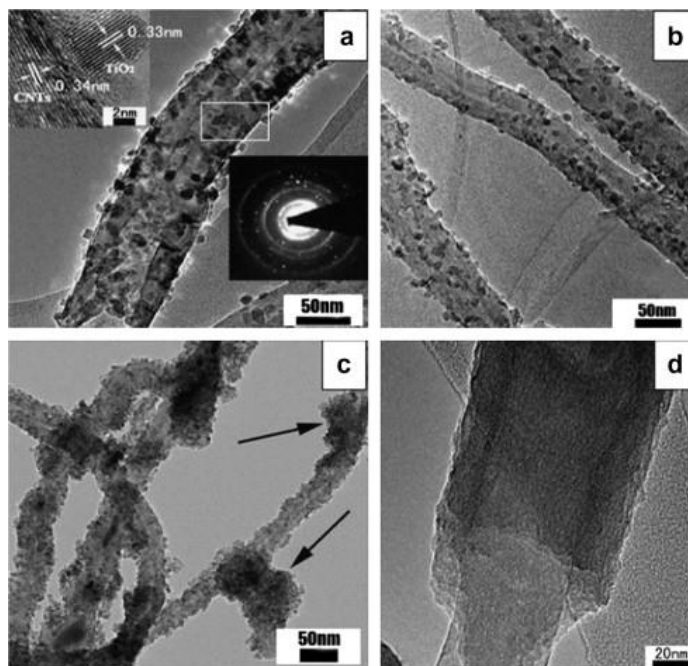


Рисунок 1.20 – ПЭМ - изображения композитов TiO_2 / УНТ в зависимости от соотношения компонентов и времени обработки [292]

Полученный гибрид показал высокую каталитическую активность в реакции разложения фенола при облучении видимым светом, по сравнению с механической смесью TiO_2 и УНТ. Другим вариантом синтеза систем на основе TiO_2 -углерод является *in situ* золь-гель метод. На рисунке 1.21 показано гомогенное распределение наночастиц диоксида титана на поверхности углеродных наноструктур. Исследование фотокаталитических характеристик в процессах очистки водных систем от органических загрязнителей и биологических объектов при облучении ультрафиолетом и видимым светом показало многократное увеличение активности по сравнению с чистыми наночастицами TiO_2 в видимой области спектра.

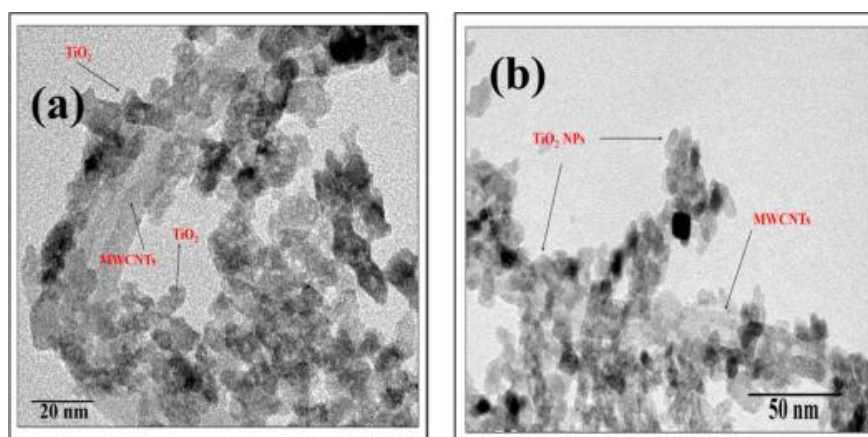


Рисунок 1.21 – ПЭМ изображения гибридов TiO_2 -УНТ

В работе [272] показана возможность использования гибридных систем на основе углеродных нановолокон в качестве анода в высокоэффективных натрий-ионных аккумуляторах. Гибриды состава TiO_2 /УНВ получали путем электроспиннинга с последующей карбонизацией в атмосфере азота (Рисунок 1.22).

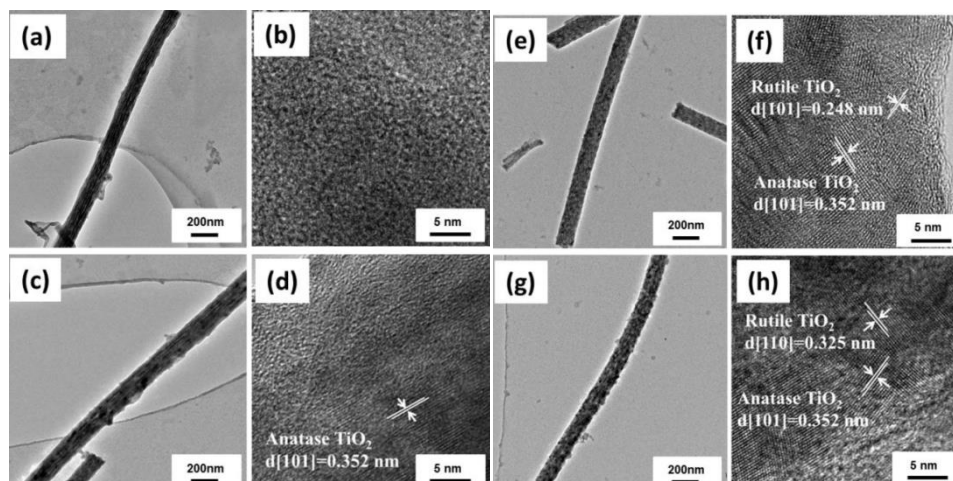


Рисунок 1.22 – Микрофотографии ПЭМ (a, b) TiO_2 /УНВ – 450 °C, (c, d) TiO_2 /УНВ – 550 °C, (e, f) TiO_2 /УНВ – 650 °C, и (g, h) TiO_2 /УНВ – 750 °C композитов

Было установлено, что термическая обработка систем влияет на морфологию и свойства материалов, обработка до 550 °C имеет наивысшую начальную обратимую емкость, наибольшую начальную кулоновскую эффективность и максимальное число повторений (больше ста циклов), максимальная скорость процесса наблюдается при увеличении температуры до 650 °C.

В работе коллег [273] показано улучшение электрохимических характеристик электродов за счет увеличения распределения железа на поверхности углеродных материалов. Гибридные системы получены путем пропитки в растворе соли железа с дальнейшим разложением и образованием оксидной фазы. Наночастицы Fe_2O_3 , закрепленные на углеродных электродах,

показаны на рисунке 1.23. Установлен рост емкости электродов и более высокие окислительно-восстановительные токи для покрытого Fe_2O_3 углеродного электрода.

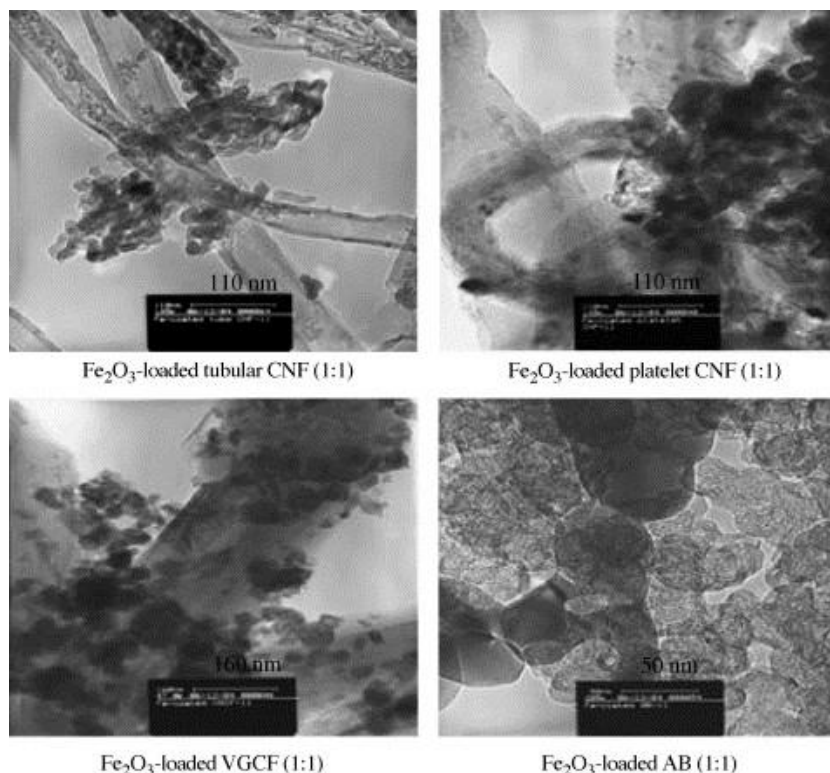


Рисунок 1.23 – ПЭМ изображения углеродных материалов с нанесенными частицами оксида железа (III) [273]

На примере системы: наночастицы магнетита – углеродные нанотрубки рассмотрены процессы формирования наночастиц оксида металла на поверхности углеродного субстрата [274]. Так, УНТ помещали в раствор ацетилацетоната железа (III) с 1,2-гексадекандиолом и добавляли олеиновую кислоту и олеиламин, как восстановитель. В результате происходило формирование наноразмерных частиц оксида железа, как на поверхности, так и внутри нанотрубок (Рисунок 1.24), что являлось следствием процессов диффузии прекурсоров внутрь трубок. Гибридные системы были использованы для создания эффективных электрохимических ячеек.

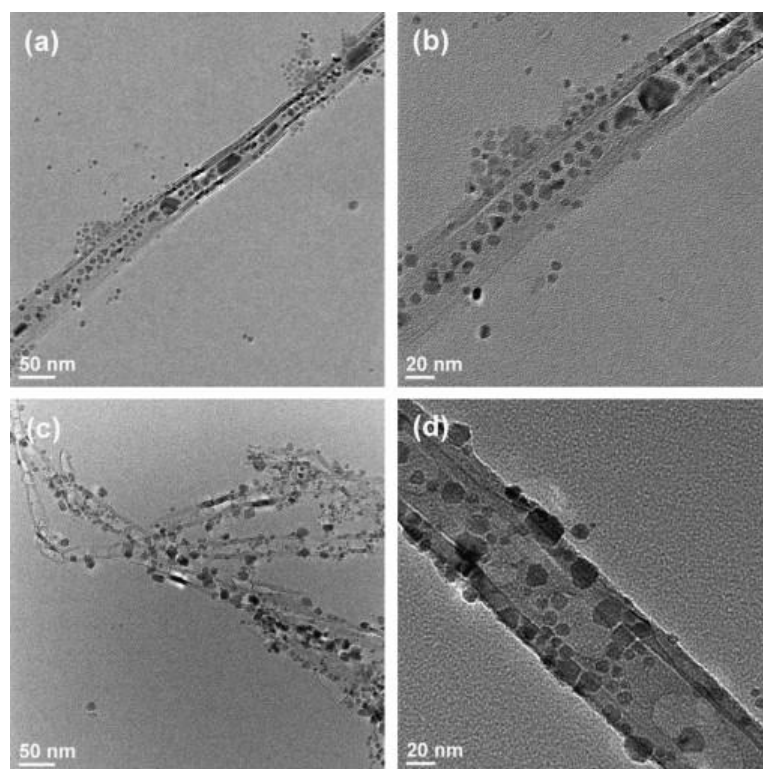


Рисунок 1.24 – Микрофотографии углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами магнетита

На основании литературных данных, можно сделать вывод, что создание гибридных или совместных систем на основе углеродных структур и наноразмерных частиц оксидов металлов приводит к синергетическому эффекту и улучшению функциональных свойств материалов. Однако, если учитывать микро- или мезопористую структуру углеродных нановолокон, то необходимо отметить, что геометрические параметры пор не позволяют проникнуть коллоидам оксидов и гидроксидов металлов во внутреннюю структуру. По нашему мнению, решающим является вопрос химической сорбции, возникающей за счет взаимодействий между функциональными группами на поверхности по механизму конденсации. Также, опираясь на работы в области процессов гетерокоагуляции, необходимо предположить возникновение взаимодействия в рамках теории поверхностных сил. Возникновение двойного электрического слоя на поверхности углеродных волокон по диссационному механизму в водных или водно-органических дисперсных системах однозначно вносит значимый вклад в энергетические поверхностные взаимодействия [245, 272-275]. Таким образом, не раскрытой остается ниша изучения поверхностных процессов, протекающих при взаимодействии дисперсий оксидов металлов и углеродных нановолокон и нанотрубок.

Кроме того, следует отметить роль гибридных материалов с двойным механизмом действия. На сегодняшний день, в основном этот подход реализуется с полимерными носителями, к которым проще прививать функциональные группы, отвечающие за

комплексообразование с ионами тяжелых металлов [276-281]. Анализ данных говорит о достаточной эффективности сорбентов [278], четко обозначенном механизме сорбции [280], но недостатками таких систем являются практически одноразовое использование (невозможность регенерации), плохая стабильность при высоких температурах и агрессивных средах. Альтернативным материалом является углерод, который в последнее время был получен в различных аллотропных и морфологических формах. Его поверхность может быть легко модифицирована и привиты необходимые функциональные группы [282-284]. Получение углерод-металлоксидных сорбентов базируется на использовании углеродных материалов, как носителей сорбционно активных оксидов, но при этом отмечается, что характеристики гибридов возрастают по сравнению с индивидуальными компонентами [285-289] или на поверхности частиц оксидов металлов формируется углеродный слой, который за счет своей микро- и мезопористой структуры захватывает ионы металлов [290-291]. Таким образом, критическая оценка состояния науки в данном вопросе выявила ряд проблем, который необходимо решить: изучение механизма взаимодействия между углеродными компонентами и оксидами металлов; создание гибридных систем, обладающих равноправной сорбционной или каталитической активностью как оксида металла, так и углеродного субстрата.

1.5 Модификация керамических материалов. Пленки и слои мембран и мембранно-каталитических систем

Фактически, модификация поверхности пористых керамических материалов наноразмерными частицами оксидов металлов приводит к формированию мембранных или мембранно-каталитических систем. Мембраны – это пористые проницаемые системы (полупроницаемый барьер), находящиеся между двумя фазами и обеспечивающие селективное проникновение определенных компонентов растворов или смесей. Традиционно, данные барьеры делят на диффузионные или пористые мембраны, при этом, последние широко используются в процессах микро-, ультра- и нанофильтрации, а также обратного осмоса. Пористые мембраны характеризуются анизотропным (ассиметричным) и изотропным строением. В состав мембраны с ассиметричным строением входит поверхностный слой с тонкой пористой структурой и толщиной от одного до 10 мкм, представляющий собой некий селективный (по размеру, молекулярной массе, гидрофильности/гидрофобности и др. параметры разделяемых компонентов) барьер, который получил название селективный или активный слой. Разделение компонентов раствора происходит непосредственно этим слоем, и он всегда

находится со стороны разделяемой смеси. Механическую прочность и устойчивость мембранной системы обеспечивает подложка с крупными порами (обычно макропористая керамика), которая находится под селективным слоем. В процессах разделения, благодаря уникальному строению асимметричных мембран, характерны такие параметры, как высокая производительность, отсутствие процессов закупоривания пористой структуры, срок эксплуатации ограничен химической стабильностью материалов мембраны в разделяемых средах. Для изотропных мембран наблюдается быстрое уменьшение проницаемости из-за загрязнения пор взвешенными объектами и частицами, которые находятся в разделяемых растворах. Применение диффузионных мембран обычно основано на разделении газовых или жидких смесей путем испарения.

Следует отметить, что мембранные процессы разделения компонентов – это достаточно молодые технологии, только начиная с 70-х годов прошлого века мембранную фильтрацию стали рассматривать с точки зрения важного технологического процесса разделения смесей. На данный момент мембранные технологии очистки и разделения имеют обширный перечень областей применения, которые постоянно расширяются и базируются на разных механизмах разделения. В связи с вышесказанным, литературный обзор, направленный на изучение источников, посвященных модификации поверхности керамических подложек и субстратов, в большей степени будет ориентирован на принципы и основы формирования мембран и изучение их характеристик.

1.5.1 Классификация мембран и процессов разделения компонентов. Основные характеристики

Для технически важных процессов разделения жидких систем используются различные методы, например, экстракция, ректификация, перегонка или адсорбция. На сегодняшний день наиболее универсальным и эффективным способом разделения и очистки смесей являются мембранные методы, к ним относятся обратный осмос, микро-, ультра-, нанофильтрация, диализ, электролиз. Разделяемая смесь контактирует с мембраной, и прошедшая через ее структуру среда обогащается или обедняется компонентами, в результате полноты процесса разделения среда может практически не содержать отдельные компоненты или примеси. В зависимости от выбранного мембранного процесса и вида примеси, можно обеспечить удаление компонента, проходящего через полупроницаемый барьер [18].

Традиционно, мембранные процессы классифицируют исходя из размеров, задерживаемых компонентов, в связи с этим выделяют микро-, ультра-, нанофильтрационные и обратноосмотические процессы. В линейке процессов от обратного осмоса к микрофильтрации размер пор мембраны увеличивается, и растет размер задерживаемых частиц, и соответственно мембрана оказывает меньшее сопротивление проходящему потоку при этом давление необходимое для процесса мембранного разделения - падает.

Для мембран, используемых в процессах микрофильтрации, размер пор находится в интервале от 0,1 до 1,0 мкм, происходит удаление мелких взвесей и коллоидных частиц, то есть осуществляется грубая очистка среды, как подготовительная стадия перед процессами более глубокой очистки.

Системы с размером пор от 0,01 до 0,1 мкм применяются в процессах ультрафильтрации, мембраны удаляют коллоидные частицы, микроорганизмы (бактерии и вирусы), а также крупные полимерные молекулы с молекулярным весом более 10000. Низкомолекулярные соединения в данном процессе не задерживаются. Этот тип очистки и разделения широко применяется промышленности и в быту, это объясняется тем, что мембраны качественно очищают питьевую воду от вышеперечисленных примесей, не меняя ее минеральный состав.

Мембраны, используемые в процессе нанофильтрации, имеют поры 0,001-0,01 мкм и предназначены для очистки растворов от органических молекул с молекулярной массой более 300 единиц, и исходя из строения самой мембраны, способны пропускать от 15 до 90 % минеральных солей.

Наличие самых маленьких пор характерно для обратноосмотических мембран, которые относятся к самым селективным полупроницаемым барьерам. Мембраны способны пропускать лишь небольшие органические молекулы и легкие минеральные соли, обеспечивая селективную очистку растворов от всех видов микроорганизмов (в том числе патогенные), большую часть неорганических солей и органических соединений (в том числе соединения железа и гумусовые кислоты, наличие которых определяет цветность воды). Для обратноосмотических мембран характерно удаление до 99 % всех растворенных веществ, они позволяют пройти только молекулам воды, газам и легким минеральным солям, растворенных в ней.

В последнее время мембранные технологии получили новый виток развития благодаря широкой эксплуатации в быту, данный путь стал возможен при привлечении научных исследований и инновационных технологических решений, в результате существенно снизились рабочие давления потоков, а мембранные установки за счет роста удельной производительности и внедрения материалов нового поколения – стали дешевле и доступнее.

Технологии обратного осмоса процессов ультра-, нанофильтрации имеют важные отличия от традиционных фильтрационных процессов, так в результате мембранного разделения

образуются две смеси, одна из которых обогащена растворенным компонентом, в то время как при фильтрации удаляемый компонент концентрируется на поверхности пористого фильтра в виде аморфного или кристаллического осадка. В мембранных технологиях недопустимы процессы накопления и концентрирования растворенных компонентов на поверхности мембраны, так как это приведет к уменьшению ее проницаемости и селективности. Процессы разделения и очистки протекают без фазовых превращений, и основные энергозатраты идут на создание давления жидкого или газового потока для прохождения через мембрану [18]. Разделение компонентов протекает в потоке (это главное отличие от статической фильтрации), направление движения которого осуществляется вдоль поверхности разделительной мембраны, в результате, из начального раствора удаляются отдельные компоненты, которые уходят через пористую структуру мембраны, и происходит концентрирование оставшихся в растворе компонентов.

Как было сказано, что главными характеристиками мембран считаются проницаемость и селективность [19]. Проницаемость – это характеристика прохождения потока компонента раствора через мембрану за единицу времени:

$$G = \frac{V}{\tau} \quad (1.10)$$

где V – объем или масса компонента раствора, прошедшего через мембрану, дм^3 (г); τ – время прохождения через мембрану, час.

Для оценки производительности мембран, отличающихся по своей природе и структуре, но используемых в однотипных процессах разделения, введена величина удельной производительности, характеризующей плотность потока компонента, проходящего через структуру мембраны, и оценивающая проницаемость на единицу площади мембраны при заданных давлениях:

$$J = \frac{G}{S \cdot \Delta P} \quad (1.11)$$

где J – удельная производительность, $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм}$; S – рабочая поверхность мембраны, м^2 ; ΔP – перепад давления, атм.

Селективность – это характеристика мембраны, позволяющая оценить проницаемость по отношению к заданному компоненту раствора и ее количественное значение, определяется соотношением концентрации или массы компонентов в исходном растворе (C_0) и прошедших через мембрану (C_1):

$$R(\varphi) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100 \% \quad (1.12)$$

В связи с тем, что движущей силой разделения компонентов в растворе чаще всего является избыточное давление (или градиент концентрации разделяемых веществ, обуславливающий разницу химических потенциалов), основными эксплуатационными характеристиками мембраны являются: механическая прочность, долговечность и химическая устойчивость по отношению к компонентам раствора. Известно большое количество материалов для изготовления мембран, но классифицируют три группы мембран: полимерные, керамические и жидкие мембраны.

К первой группе относятся полимерные мембраны, их разделяют на пористые и непористые или диффузионные. Под жидкими мембранами определяют системы, содержащие жидкий разделительный барьер внутри пористого пространства микропористого фильтра. Движущей силой удержания жидкости в порах являются капиллярные силы, образующиеся в результате процессов смачивания.

Керамические мембраны могут быть симметричными и асимметричными. Первый тип представляет собой пористые самонесущие пленки и слои, структура таких материалов однородна и чаще всего представлена однофазными системами. Недостатком таких мембран может быть низкая прочность материала. Асимметричные керамические мембраны, как правило, состоят из пористой подложки, чаще всего из оксидов металлов и селективного слоя [261]. К преимуществам керамических мембран по сравнению с полимерными относят высокую рабочую температуру – до 1000 °С и выше; большую механическую прочность; устойчивость к агрессивным компонентам; возможность многократного использования и регенерации [19]. Если рассматривать мембрану в разрезе, то при толщине всей мембраны в несколько миллиметров, размер разделительного селективного слоя – несколько микрон (Рисунок 1.25).

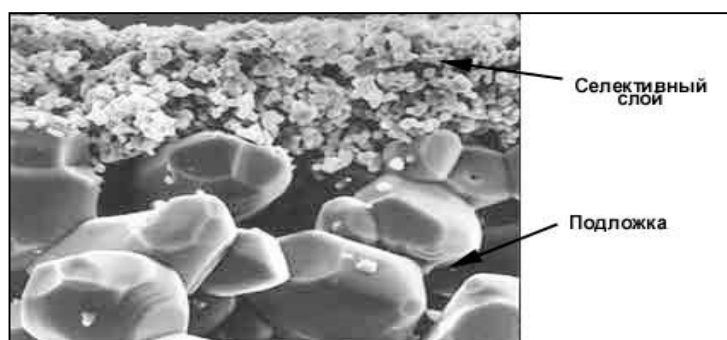


Рисунок 1.25 – Микрофотография, отражающая строение асимметричной керамической мембраны [261]

Нижний слой – подложка или каркас, является самым массивным опорным элементом мембраны, он задает механическую прочность мембраны и ее конфигурацию. Основные требования к подложке – это наличие большой пористости, не менее 40 % и минимальное

гидравлическое сопротивление. Обычно, подложки изготавливают керамическим методом, при условии формирования макропористой структуры со средним размером пор от 10 до 50 мкм.

При необходимости, на поверхность каркаса наносится промежуточный слой путем фильтрования или погружения подложки в суспензию, при этом таких слоев может быть несколько, в результате нанесения каждого слоя следует температурная обработка с целью спекания материала.

Получение разделительного или селективного слоя осуществляется по той же технологии, что и нанесение промежуточного слоя, но с использованием дисперсий с частицами меньшего размера. Для формирования пористой структуры со средним размером около 50 нм размер частиц не должен превышать 100 нм. Основным способом получения дисперсий с частицами такого размера является золь-гель метод.

1.5.2 Симметричные мембраны, металлоксидные пленки, способы получения и применение

Керамическим мембранам и пленкам уделяется особое внимание, обусловленное сочетанием уникальных характеристик и простоты способа получения, большой интерес проявляется к тонким пленкам – двумерным наноструктурам, для которых характерна толщина в нанометровом диапазоне, что приводит к существенному отличию свойств от объемных материалов [294]. Однако существует ряд областей применения, где для выполнения заданных функций и соответствия эксплуатационным условиям слой должен иметь микрометровую толщину. К таким объектам относятся фильтры и мембраны, пористые носители катализаторов, различные покрытия с химической и механической устойчивостью [295, 296]. Под перечисленные параметры подходят керамические металлоксидные пленки, имеющие широкие области применения в промышленности [68]. В качестве наиболее популярных методов синтеза пленок и покрытий на основе оксидов металла можно выделить следующие способы: осаждение из раствора при использовании центробежной силы [297], погружение и пропитка [296, 298-302], осаждение атомно-слоевым методом [303], распыление магнетронным воздействием [304-307], парофазное осаждение с лазерным испарением [307], газохимическое и каталитическое осаждение [308], термообработка аэрозолей [309], электроосаждение [310], испарение [311, 312] и др.

Для формирования металлоксидных мембран и пленок, хорошо распространено применение подхода на основании золь-гель процессов, который отличается простотой и

эффективностью и не требует высокотехнологичного оборудования. По сравнению с процессами испарения или распыления, для золь-гель подхода требуются более мягкие условия, в результате которых формируются как аморфные наноструктурированные слои, так и кристаллические оксидные пленки не содержащих посторонних примесей [302, 313]. Наиболее часто встречающийся методический подход к нанесению и получению металлоксидных слоев заключается в пропитке или погружении пористых или беспористых подложек в коллоидные растворы оксидов/гидроксидов металлов и дальнейшем постепенным вытягиванием.

Алюмооксидные мембраны, пленки или покрытия отличаются высокими величинами термической, химической и радиационной стабильности. Благодаря высоким значениям диэлектрической проницаемости и большой ширине запрещенной зоны, алюмооксидные пленки широко применяются в качестве защитного и осветляющего покрытия, компонента пассивации солнечных батарей, в качестве подзатворного диэлектрика в микроэлектронике, в различного типа датчиках [314]. Пленки на основе Al_2O_3 характеризуются высоким коэффициентом пропускания света, в связи с данным свойством они имеют перспективное применение в оптоэлектронике и аэрокосмической промышленности [306, 315, 316]. В качестве приоритетных областей применения алюмооксидных керамических покрытий можно выделить мембранную технологию и катализ, а также их совместное применение [296, 317]. Керамические мембраны на основе оксида алюминия могут использоваться для удаления из раствора крупных молекул органической или полимерной природы, коллоидов, бактерий и вирусов, кроме того они легко регенерируются путем обратной промывки, термической обработки или стерилизации [318]. В работе [317] представлены данные изучения микроструктуры керамических мембран, синтезированных с применением золь-гель метода. Изучены закономерности, позволяющие регулировать фазовый состав и пористость материалов, показано, что регулирование условий термической обработки влияет на размер пор и производительность мембран. Если рассматривать мезопористые пленки на основе $\gamma-Al_2O_3$ в качестве носителя катализатора, то можно отметить, что каталитическая активность индивидуальных платиновых частиц и частиц, закрепленных в структуре пленки – практически одинакова. Но такие свойства, как удобное извлечение катализатора из реакционной среды и возможность регенерации и повторного использования является несомненным преимуществом [296]. В работе [319], для внедрения в алюмооксидную матрицу наноразмерных частиц других оксидов металлов был предложен метод встречной диффузии, в результате которой происходит формирование коллоидных частиц гидроксида железа в мезопористой матрице оксида алюминия, через которую, с разных сторон, подаются реагенты. Обжиг пленок до $600\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию композиционных материалов состава $\gamma-Al_2O_3-\gamma-Fe_2O_3$. К основным недостаткам можно отнести зависимость концентрации Fe_2O_3 от времени диффузии.

В литературе известно ограниченное число работ, посвященных синтезу алюмооксидных пленок, содержащих оксид железа (III), при этом можно найти достаточно большое количество статей, рассматривающих получение индивидуальных и допированных железоксидных пленок и исследованию их свойств. Такое внимание обусловлено перспективностью полупроводниковых свойств пленок на основе оксида железа что может быть использовано при производстве сенсоров газовых сред, датчиков влажности, устройств с магнитными и оптическими характеристиками [320], каталитически активных материалов и фотокатализаторов [321]. Величина ширины запрещенной зоны пленок на основе оксида железа (III) дает возможность конвертировать до 40 % солнечного излучения, поэтому полученные материалы перспективны для получения солнечных батарей [320, 322]. К перспективным областям фотокаталитического применения железоксидных пленочных материалов можно отнести и процессы разложения воды с образованием молекулярных форм кислорода и водорода. Низкое значение ширины запрещенной зоны, высокая химическая стабильность в водных растворах, распространенность и биосовместимость является преимуществом пленок Fe_2O_3 , позволяющее применять его в видимом свете [323]. К недостаткам можно отнести высокую скорость рекомбинации носителей заряда, маленькие значения диффузной длины дырок и электропроводности. В качестве подходов по нивелированию указанных недостатков можно выделить допирование пленок катионами металлов. Например, при допировании $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ионами алюминия происходит рост в 2–3 раза величины эффективности преобразования фотонов в ток по сравнению с индивидуальными пленками, следует отметить наличие экстремума у фотоэлектрохимических свойств соответствующего 0,5% содержанию Al^{3+} , в качестве основной версии роста проводимости сделано предположение об образовании структурных напряжений при замещения более крупных ионов железа на меньшие по размеру ионы алюминия [310].

1.5.3 Использование золь-гель подхода в процессах формирования селективного слоя

Не смотря на простоту и отсутствие требований к наличию высокотехнологичного оборудования, технология получения, нанесения и закрепления наноразмерных частиц, синтезированных золь-гель методом в процессе формирования селективных слоев керамических мембран, отличается своей многостадийностью. Кроме того, процесс зависит от ряда параметров и условий, таких как состав и pH дисперсионной среды, концентрация и размер частиц в

коллоидном растворе, вязкость и агрегативная устойчивость золя, а также режим термической обработки, включая стадии сушки и обжига.

Как уже было сказано, золь-гель технология формирования селективных слоев керамических мембран многостадийна и на первом этапе осуществляется процесс нанесения золя или композиции, включающей золь оксида металла и модифицирующих добавок, на пористую поверхность каркаса. Под действием капиллярных сил происходит впитывание растворителя в пористую структуру и концентрирование частиц дисперсной фазы с последующим формированием слоя геля на поверхности. Данный этап сопровождается перераспределением наночастиц из объема дисперсии к поверхности подложки происходящим в связи с образованием дальнедействующих сил. На последней стадии, гелеобразный слой подвергается термической обработке, что обеспечивает спекание металлооксидным частицам с керамической поверхностью и формирование микро- или мезопористой структуры. Варьирование размеров частиц в золе, состава композиции и температуры обжига позволяет регулировать размер и объем пор селективного слоя. Концентрация дисперсной фазы, вязкость и рН среды регулируют толщину слоев, к которой существуют определенные требования, она должна быть минимальной, для уменьшения гидравлического сопротивления потоку, и в тоже время достаточной, для сохранения механической прочности, обычно толщина селективного слоя варьируется от 2 до 10 мкм [324].

1.5.4 Процессы формирования макропористой керамики – основы для получения мембран

Благодаря тому, что строение большинства керамических материалов пористое, то возможны различные диффузионные процессы прохождения жидких и газовых смесей. Такая группа материалов обрела название – проницаемой керамики, и ее используют для получения фильтров (процессы сушки, грубой очистки жидких и газовых потоков, фильтрование осадков), огнеупорных и звукопоглощающих материалов; подложки для керамических мембран [325]. Исходя из назначения проницаемой пористой керамики и условий ее эксплуатации можно сформулировать технические требования, предъявляемые к ней, далее, исходя из озвученных требований, выбираются способы синтеза, рецептура шихты и режимы процессов.

Геометрия, форма и размер пор являются определяющими характеристиками для керамических пористых фильтров и не должны превышать минимальных размеров частиц,

удаляемых при фильтрации. При этом, число закрытых и тупиковых пор должно быть минимальным, в связи с тем, что они не участвуют в процессе фильтрации.

Кроме традиционного сырья для получения керамики на основе природных глин, применяются очень чистые и плотные оксиды, нитриды или карбиды металлов. Физические и механические свойства синтезируемых керамических материалов задаются природой химической связи и кристаллической структурой [326].

Керамика на основе корунда – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, самой стабильной полиморфной модификаций оксида алюминия, характеризующейся высокими диэлектрическими, механическими и теплозащитными свойствами – имеет особое значение. Обычно, процесс изготовления керамики протекает при высоких температурах обжига (1700-2000 °С), при этом в составе находится более 95 % оксида алюминия, а остальная часть представлена стеклофазой. В зависимости от содержания Al_2O_3 от 95 до 99 % свойства керамики могут незначительно изменяться [325].

Бокситовая горная порода является исходным сырьем для производства алюминиевой руды. К бокситам относят минеральные образования, содержащие не менее 40 % соединений алюминия в пересчете на оксидную фазу, так как в состав этих природных минералов еще входят оксиды/гидроксиды железа, водные алюмосиликаты (каолинит), минералы кальция и титана, небольшие примеси соединений магния, хрома, ванадия, фосфора и галлия [327]. Обширные мировые и российские запасы делают его перспективным сырьем для производства керамических материалов.

По своему минеральному и химическому составу маложелезистые бокситы Среднего Тимана (Республика Коми, Россия) подобны глинам, которые применяются в мировой промышленности производства огнеупоров и керамики [328, 329]. В связи с этим является актуальным проведение исследований по разработке физико-химических и технологических основ синтеза пористой керамики с использованием природного сырья Северного Урала.

Ряд технических параметров, таких как химическая стойкость, прочность, пористость, а также рыночные характеристики – себестоимость, доступность, производственные мощности и тд являются базовыми критериями при производстве керамических макропористых подложек. Применение природных ресурсов дает возможность существенно снизить себестоимость при получении фильтрационных и мембранных керамических материалов.

Повышение общей пористости, количество открытых пор и проницаемости керамики можно обеспечить за счет наличия выгорающей добавки, в качестве которой можно применять продукты и отходы деревообрабатывающей промышленности, например, опилки, целлюлозу, лигнин, муку, древесный уголь, золы, кокс и другие. Однако недостатком увеличения общей пористости материала, является уменьшение его механической прочности, поэтому актуальным остается поиск оптимального соотношения пористости и эксплуатационных характеристик

керамики. Например, в работе [330] изучается влияние добавки отходов переработки бурых углей – полукоксов на пористую структуру керамических материалов. Наличие полукокса в составе шихты обеспечивает не только рост пористых свойств материалов, но и экономию энергии, затраченную на термическую обработку, этот факт связан с возможностью производить обжиг в условиях дополнительно выделяющегося тепла при сгорании коксов, при этом тепловой избыток возможно перенаправлять на другие процессы, например, сушку. В работе [331] изучены механические характеристики, процент усадки по массе и объему, плотность и пористость керамики, шихта которой содержала зерновые отходы в качестве выгорающей добавки.

Перспективным материалом для получения пористых подложек мембран является кордиерит [332] – каркасный алюмосиликат магния, имеющий тройное кристаллическое соединение с брутто формулой $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ или $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, кристаллическая решетка представлена на рисунке 1.26.

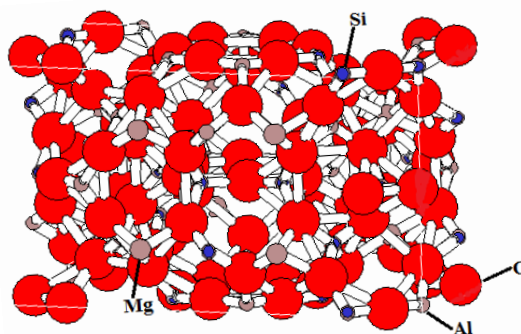


Рисунок 1.26 – Схема кристаллической решетки кордиерита

Для кордиерита характерно уникальное сочетание свойств: низкий коэффициент термического расширения, высокая прочность и твердость, химическая и термическая стойкость и диэлектрические свойства. При температуре $1435\text{ }^{\circ}\text{C}$ минерал плавится с разложением на муллит и магнезиальное стекло. Керамику на основе кордиерита применяют в различных областях промышленности в качестве термоустойчивого носителя катализаторов, огнеупорных и футеровочных элементов, фильтров, мембран и др.

Таким образом, получение пористой керамики сложный и многостадийный процесс, в результате которого необходимо найти оптимальные соотношения состав – пористая структура – технологические параметры. Несомненно, использование минерального сырья дает значительные экономические преимущества по сравнению с дорогими синтетическими аналогами, но вопрос регулирования структуры и состава материалов остается открытым.

1.5.5 Ассиметричные керамические мембраны. Состав, структура и методы получения

Для достижения максимальных значений производительности разделительный слой мембраны не должен обладать большой толщиной и в то же время обеспечивать высокую селективность. Однако, тонкая мембрана не может обладать высокой механической прочностью по отношению к повышенным давлениям и деформациям в широком интервале температур. Для решения данной проблемы были разработаны мембраны асимметричного типа, в которых макропористый слой составляет до 99,5 % общей толщины и несет функцию подложки для селективного слоя, не создающего сопротивления переносу. Формирование рабочих слоев мембраны с необходимой толщиной сопряжено с рядом трудностей. Присутствие даже небольшого числа дефектов в виде трещин или сквозных пор заметно уменьшает селективность в связи с прохождением нецелевых компонентов. Формирование мембран композитного типа, включающих слои разного состава, частично решает данную проблему, когда на поверхность мембраны наносится тонкий слой высокопроницаемого, неселективного вещества, позволяющего уплотнить и нивелировать дефекты. Известен метод формирования асимметричной керамической мембраны, которая состоит из пористого носителя и одного или нескольких микропористых слоев, полученных из порошка неорганического состава. Каждый слой состоит из монодисперсных сферических частиц, соотношение размеров частиц в подложке и микропористых слоях равнялось, как 6:1. Нанесение слоев можно проводить как одновременно, так и последовательно с дальнейшим формованием и термической обработкой. В качестве материалов для получения мембран можно использовать термообработанные и фракционированные сферические частицы оксидов алюминия, кремния, циркония или силикатов. Значительный рост эксплуатационных характеристик керамических мембран можно объяснить наличием сквозных однородных пор и формированием регулярной организованной структуры. Такие системы отличаются высокой степенью селективности и производительности и перспективны для применения в микрофильтрации и сепарации газовых и жидкостных потоков [333].

В качестве коммерческих объектов асимметричной структуры можно рассмотреть мембраны TRUMEM и RUSMEM [334]. Мембрана TRUMEM сформирована из трех слоев: металлической пористой подложки, промежуточного слоя из керамических частиц и селективного слоя из частиц оксидов алюминия, титана и циркония с размером около 100нм. Термические напряжения, возникающие между металлическим носителем и селективным слоем, компенсируются за счет наличия промежуточного слоя из неплотно упакованных частиц.

Описанный подход позволяет получить мембраны с узким распределением пор по размерам для селективного слоя. Мембрана RUSMEM используется в процессах нано- или ультрафильтрации и производится на основе системы TRUMEM. В метод получения заложено два параллельных процесса: электродиализа и электрофореза проводимых с разных сторон мембраны, что позволяет регулировать параметры пор селективного слоя. В работе [335], методом электроосаждения получены бездефектные металлокерамические мембраны и рассмотрены их ионоселективные свойства.

Мембраны с керамическим селективным слоем несколько уступают полимерным мембранам по производительности, но выигрывают по селективности у промышленно выпускаемых трековых полимерных мембран. Данный вывод сделан на основании сравнительного анализа, проведенного в работе [336] керамических и полимерных мембран из различных материалов: производных целлюлозы, полипропилена, полиамида и полиэтилентерефталата.

В последнее время, развитие технологии керамических мембран сфокусировано на увеличении проницаемости, химической и термической устойчивости. Технология slip-casting для дисперсий неорганических порошков на пористых носителях используется для получения большинства коммерчески доступных мембран. Золь-гель технология обладает большим числом преимуществ перед традиционным slip-casting методом, в связи с тем, что позволяет синтезировать мембраны с большим разнообразием состава, высокой степенью чистоты, однородностью и реакционной способностью, но, на сегодняшний день, данная технология применяется только в лабораторных масштабах.

Золь-гель методом, были получены асимметричные мембраны с селективным слоем из оксидов алюминия и титана [337]. Показано влияние наличия связующего, концентрации и природы кислоты на размер наночастиц и пористые характеристики мембран. Кроме того, были синтезированы бесподложковые ассиметричные мембраны, в связи с трудностью исследования микроструктуры алюмооксидного селективного слоя. Установлено, что, варьируя различные соотношения компонентов, можно регулировать размер пор мембран от 3,2 до 4,8 нм. Методом spin-coating были получены пленки на основе оксида алюминия и муллита с толщиной от 1 до 3 мкм [338], который заключался в нанесении вязкого золь на полированную поверхность камфоры. Дальнейшее удаление камфорной подложки и термическая обработка позволяет получить мезопористую керамическую пленку – систему, удобную для изучения микроструктуры.

Известна технология формирования нанофильтрационных мембран [339], в виде одно- и многоканальных керамических трубок. Мембраны состоят из макропористой алюмооксидной подложки и нанесенных на нее мембранных микропористых слоев, состоящих из оксидов

алюминия, титана, циркония или церия (Рисунок 1.27). Такие системы используются для биологических приложений, разделение и концентрирование макромолекул белков и полисахаридов в пищевой промышленности и очистка питьевой воды от микроорганизмов и возбудителей заболеваний. Асимметричные мембранные системы эффективно решают задачи опреснения соленой морской воды, водоподготовки в сферах ЖКХ, очистка технологических и бытовых стоков. Большие перспективы применения таких мембран прослеживаются в газоперерабатывающей и нефтехимической промышленности, например, разделение углеводородных топлив от воды и соединений серы, высокотемпературная очистка и разделение газовых потоков, мембранный катализ. Удельная производительность мембран по воде до $120 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм})$, средний размер пор селективного слоя находится в интервале от 3 до 7 нм, селективность варьируется от 60 до 85 % в зависимости от компонентов смеси.



Рисунок 1.27 – Фотографии нанофильтрационных керамических мембран асимметричного типа

В работе [340] получены асимметричные керамические мембраны с подложкой на основе диоксида титана и селективным слоем из наночастиц Al_2O_3 , которые получали золь-гель методом из бутаоксида алюминия. Показано влияние температуры спекания и концентрации полимерной добавки и на средний размер пор, плотность образца и общую пористость. В результате были подобраны оптимальные условия для предотвращения растрескивания селективного слоя мембраны при обжиге. В области низких температур изучена газовая проницаемость мембран. В работе [341] предложен золь-гель способ получения керамических мембран с использованием наночастиц корунда. Без их применения формировались алюмооксидные слои с размером пор от 1 до 5 нм, при использовании наночастиц корунда размер пор мембран варьировался от 10 до 60 нм, тем самым повышая производительность в 3 – 5 раз. Мембраны применялись в процессах ультрафильтрации. В статье [342] предложена технология формирования пористых слоев на основе γ -оксида алюминия с бимодальным распределением пор, она основана на добавлении в золь Al_2O_3 частиц полистирольного латекса сферической формы. После обжига образуется бимодальная пористая структура с размером 4 – 6 нм и 50 нм, количество маленьких пор больше,

чем крупных, которые образуются за счет выгорания сферических частиц полимера. Для алюмооксидных мембран с бимодальной пористой структурой характерно меньшее гидравлическое сопротивление по сравнению с мономодальными системами.

Таким образом, разработка способов получения бездефектных асимметричных керамических мембран с контролируемыми параметрами пористости и состава является актуальной задачей современного материаловедения.

1.5.6 Области применения мембранно-каталитических систем

Сочетание различных составов, морфологии и текстурных характеристик одной монолитной матрице существенно расширяет свойства и области применения мембран. Добавление каталитически активных элементов на поверхность или в пористую структуру мембран, позволяет сочетать процессы одновременной очистки жидкого или газового потока и каталитических преобразований веществ. Перед учеными стоит вызов по созданию систем, обладающих оптимальными соотношениями параметров каталитическая активность – производительность – селективность.

Мембраны и толщиной от 50 до 200 мкм на основе анодного Al_2O_3 получены в работе [343] и использованы в ряде процессов проточного катализа в газовой среде, разделения газовых смесей, и фильтрации жидких потоков, и порами с диаметром от 17 до 210 нм. Методами термического напыления палладия и пропиткой раствором H_2PtCl_6 пористой мембраны были получены мембранно-каталитические системы с частицами платины и палладия. Полученные системы не теряли свою эффективность и функциональные свойства вплоть до температуры 850 °С и были устойчивы в широком интервале рН от 3 до 11. Газопроницаемость мембран протекает по механизму диффузии Кнудсена с высокими значениями производительности по молекулярному азоту. Мембранно-каталитические системы состава $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ проявили высокую активность в модельных процессах окисления СО и гидрирования пропилена, наличие палладия на поверхности мембран существенно увеличивает селективность по отношению к водороду. Так же мембраны зарекомендовали себя в процессах жидкостной фильтрации с высокими значениями производительности до $75 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм}$.

Важной задачей является решение проблемы очистки отходящих газов различных производств, двигателей внутреннего сгорания и топливосжигающих установок, что рамках которой необходима глубокая очистка от монооксида углерода [344], эффективно удаляющегося

с помощью каталитического окисления [345]. Процесс окисления угарного газа может протекать в присутствии гомогенных или гетерогенных катализаторов [346].

Применение гранулированных или порошковых катализаторов ограничено в связи с наличием высокого гидродинамического сопротивления в проточных реакторах, что можно решить путем нанесения каталитически активного слоя на пористую керамическую подложку или мембрану [347]. Например, в работе [348] катализаторы наносили непосредственно на поверхность синтетической пенокерамики или на ее поверхность предварительно модифицировали слоем оксида алюминия и/или оксида церия, после чего наносили катализатор [349]. В работах [350, 351] было предложено применение керамических мембран в качестве носителей, во внутренней пористой структуре которых был равномерно распределен высокодисперсный активный компонент. В результате было показано, что мембрана выполняет роль микроканального реактора, а реакция углекислотного риформинга спиртов, идет с более высокими скоростями чем со стационарным слоем катализатора аналогичного состава в проточном реакторе.

На сегодняшний день для получения мембранно-каталитических систем или нанесения и закрепления каталитически активных частиц применяют различные подходы: спекание порошков [352], золь-гель метод [353], осаждение из газовой фазы [354], а также различные варианты комбинации данных методов. К достоинствам мембранно-каталитических систем можно отнести повышенную рабочую температуру эксплуатации; химическую стойкость; высокую механическую прочность; удобство регенерации [355]. Важным моментом производительности таких систем, является сохранение пористой структуры и отсутствие закупорки каналов и пор мембран [356]. Мембранно-каталитическая система асимметричного типа состоит из 2-х или более слоев, которые формируют последовательно [357]. Нанесение (закрепление) каталитического активного слоя на поверхность керамических мембран, для процессов удаления коллоидов и механических примесей, позволяет объединить механическую фильтрацию с каталитическую нейтрализацию (Рисунок 1.28).

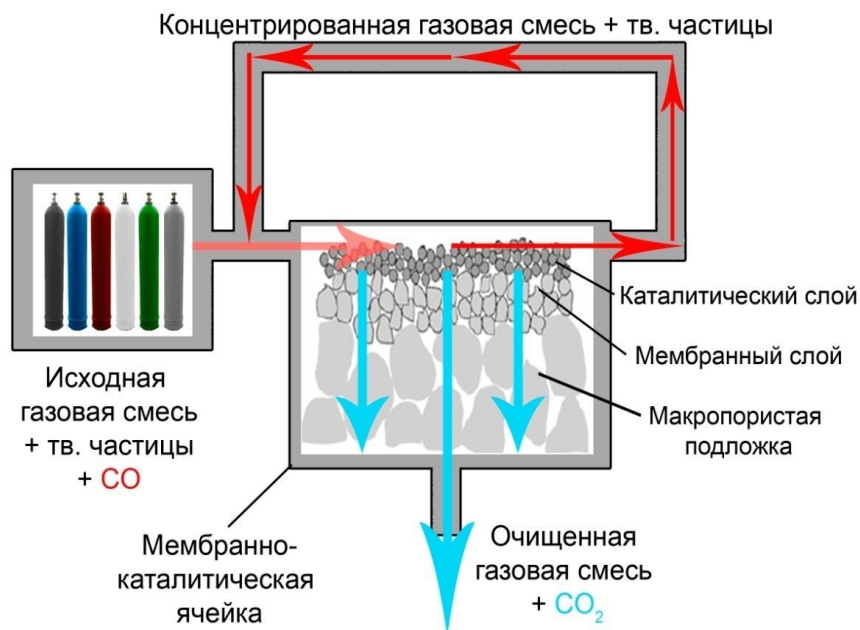


Рисунок 1.28 – Схема керамической фильтрационной мембраны

Таким образом, в данном разделе литературного обзора рассмотрены вопросы получения наноструктурированных слоев, состоящих из частиц оксидов металлов на поверхности пористой керамики. Наибольшей перспективой для применения данных материалов с модифицированной поверхностью обладают области, связанные с мембранными или мембранно-каталитическими процессами разделения и очистки жидких или газообразных сред. Нанесение наноразмерных частиц на керамическую поверхность может протекать за счет технологических параметров, обусловленных характеристиками коллоидного раствора (вязкость, концентрация, потенциал поверхности частиц и др.), а вот закрепление частиц на инертной, с химической точки зрения, керамике обусловлено только процессами, протекающими при высокотемпературной обработке и спекании. Модернизация традиционных подходов и разработка новых методов получения фильтрационных асимметричных мембран или мембранно-каталитических систем с характеристиками, сопоставимыми или превосходящими существующее на рынке аналоги - это сложная и актуальная научная задача.

На основании анализа обзора литературы по объектам исследования следует, что при модификации поверхности функциональных материалов присутствует ряд ключевых вопросов, решение которых позволит целенаправленно управлять процессом формирования новых функциональных материалов с контролируемыми свойствами и структурой. Во-первых, отсутствуют систематические данные, описывающие процессы взаимодействия поверхности макрообъектов с наноразмерными частицами в водной или водно-органической среде. Во-вторых, не смотря на массив литературных данных, необходим комплекс экспериментальных

данных, описывающих бинарные системы, такие как, их природа и морфология, соотношение компонентов, состав дисперсионной среды, фазовый состав, что позволит детально регулировать и контролировать свойства материалов. В-третьих, не раскрыты вопросы влияния высокотемпературной обработки гибридных материалов на состав, морфологию и свойства конечных продуктов. В-четвертых, необходимо установление корреляции между составом, строением, реакционной способностью материалов с их функциональными свойствами, таким как сорбционная и каталитическая активность, мембранно-разделительные характеристики.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методы синтеза и модификации объектов

2.1.1 Синтез наночастиц оксидов алюминия, титана, железа и никеля

Выбор оксидов алюминия, титана, железа и никеля основан на нескольких критериях. Во-первых, это возможность контроля процессов гидролиза и формирования наночастиц с заданными размерами и составом, во-вторых, развитая поверхность и текстурные характеристики материалов, получаемых на основе данных оксидов, в-третьих, высокие химическая и термическая стойкость и высокие значения сорбционной и каталитической активности. Данные оксиды широко распространены в природе и в следствии высокой химической и термической устойчивости, развитой поверхности и каталитической активности применяются для получения целого спектра функциональных материалов. Для условного обозначения гидроксидных и оксидных форм металлов, рассмотренных в литературном обзоре, автор выбрал последнюю, подразумевая, что в дисперсиях находятся аморфные частицы, состоящие из комбинации аква- и гидроксокомплексов, а при термической обработке формируются различные полиморфные модификации оксидов металлов, в зависимости от указанных условий.

Наночастицы оксида алюминия были получены золь-гель методом путем контролируемого гидролиза двух видов предшественников: кристаллогидрата хлорида алюминия и изопропилата алюминия. Хлорид алюминия растворяли в воде и при постоянной температуре и перемешивании с помощью магнитной мешалки. Далее по каплям добавляли раствор аммиака, в качестве гидролизующего агента. Глубину протекания процесса контролировали по величине pH раствора. Массовая доля оксида алюминия находилась в интервале от 3 до 5 %. Золь из изопропилата алюминия был получен по методу Йолдаса описанной в работе [358]. При интенсивном перемешивании и температуре 75 °C навеску изопропилата алюминия добавляли в колбу с водой. Далее проводили процесс пептизации добавлением концентрированной азотной кислоты. Соотношение компонентов в системе составляло 200:1:0,07 – вода, изопропилат алюминия и азотная кислота, соответственно. В результате были получены устойчивые золи оксида алюминия.

Наночастицы оксида железа (III) получали с использованием двух методов, во-первых, с помощью контролируемого гидролиза $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в присутствии раствора аммиака, во-вторых,

был использован метод Крекке [359], основанный на добавлении раствора FeCl_3 к кипящей воде. Количество кристаллогидрата рассчитывали, исходя из синтеза коллоидных растворов с концентрацией дисперсной фазы (в пересчете на оксид железа (III)) от 0.5 до 1.0 %.

В случае получения композиционных порошков на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, на первой стадии проводили синтез индивидуальных золь, которые затем смешивали в рассчитанных пропорциях. Для синтеза композиционных порошков в гидротермальных условиях синтез совместных дисперсий осуществляли путем соосаждения из растворов соответствующих хлоридов с различным соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$, включая индивидуальные системы. В качестве осадителя использовали раствор аммиака. Величину pH растворов варьировали в интервале от 2,5 до 6,0 в зависимости от соотношения компонентов.

Для синтеза наночастиц диоксида титана в изопропиловый спирт, содержащий определенное количество воды и концентрированной азотной кислоты, добавляли тетраэтоксититан при постоянном перемешивании [360]. В результате получали золь диоксида титана, для которого осуществляли процедуру замены растворителя на водную среду, путем удаления спирта под вакуумом на роторном испарителе. Массовую долю дисперсной фазы варьировали в интервале от 0,5 до 2%.

Наночастицы оксида никеля получали методом контролируемого гидролиза нитрата никеля в воде. Раствор соли нагревали до кипения и по каплям добавляли раствор гидроксида натрия при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. В результате получали опалесцирующий коллоидный раствор с концентрацией дисперсной фазы 0,1 – 0,3 масс. %.

Для очистки полученных дисперсии от низкомолекулярных соединений и ионов электролитов была проведена процедура диализа, которая осуществлялась с применением полупроницаемой мембраны Cellu Sep (регенерированная целлюлоза). Завершение процесса очистки фиксировали с помощью качественных реакций на ионы, например, по отрицательной реакции на ионы Cl^- (с использованием раствора нитрата серебра).

2.1.2 Синтез нанокристаллической целлюлозы и производных целлюлозы

Перед синтезом волокна целлюлозы подвергали процедуре многократной очистки, путем обработки полимера в растворе HCl с концентрацией 0,1 моль/дм³ в течение 1 часа, далее волокна промывали дистиллированной водой и обезвоживали. На втором этапе полимер обрабатывали в течение 1 часа раствором аммиака, с концентрацией 5,6 моль/дм³, с дальнейшими процедурами отмывки и обезвоживания. Обработкой органическими растворителями - этанолом, и далее

ацетоном на керамическом фильтре добивались отмывки целлюлозы от примесей смол и жиров. На последней стадии целлюлозу промывали водой и сушили в лиофильных условиях.

Синтез НКЦ осуществляли процессом ацетолита в смеси уксусной и фосфорновольфрамовой кислот в присутствии пероксида водорода. Фракционирование и выделение монодисперсных частиц НКЦ проводили центрифугированием. Для очистки водной дисперсии нанокристаллической целлюлозы от низкомолекулярных соединений использовали диализные мембраны с размером пор 12-14 кДа.

Процесс аморфизации (мерсеризации) полисахаридных волокон осуществляли при добавлении раствора NaOH с концентрацией 5,2 моль/дм³ и последующими стадиями промывки дистиллированной водой и сушкой в лиофильных условиях [129].

Для синтеза цианоэтилцеллюлозы использовали волокна, прошедшие предварительную процедуру мерсеризации. Далее, в водном растворе гидроксида натрия (2,8 моль/дм³) проводили реакцию с акрилонитрилом, количество которого превышало содержание целлюлозы в 4 раза (на одно ангидроглюкозное звено) [361]. По окончании реакции, щелочь нейтрализовали уксусной кислотой, далее образец промывали водой до нейтральной реакции и сушили в лиофильных условиях. Схема реакции синтеза ЦЭЦ представлена на рисунке 2.1.

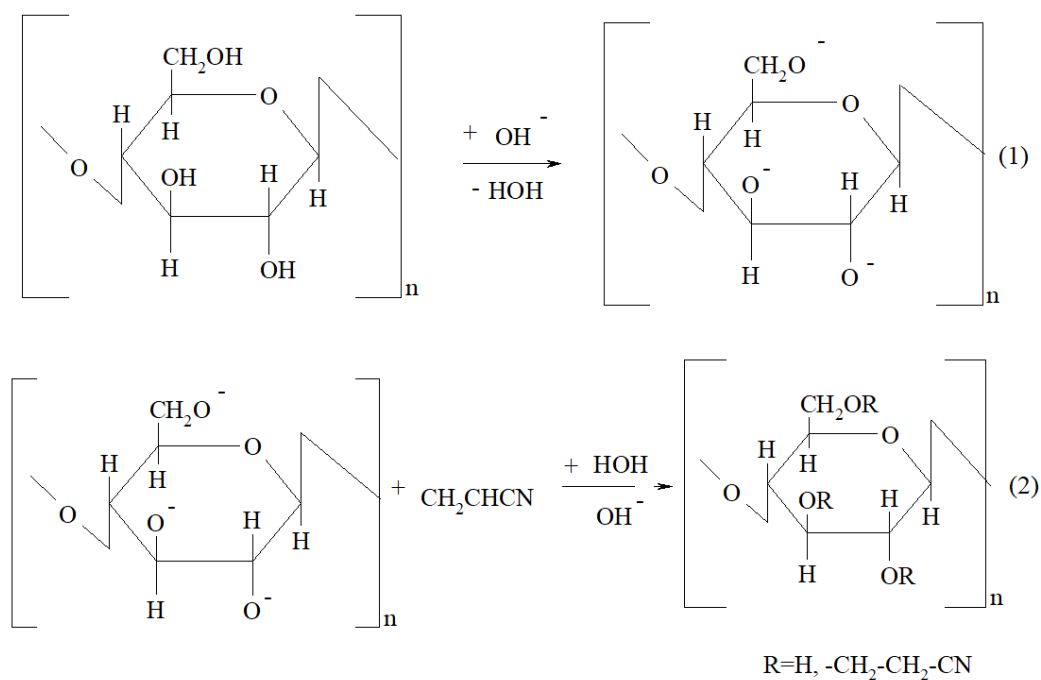


Рисунок 2.1 – Схема реакции синтеза цианоэтилцеллюлозы

Синтез амидоэтилцеллюлозы проводили в растворе гидроксида натрия при значении pH в интервале от 9,1 до 9,3, реакцией с пероксидом водорода с последующим декатионированием раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³ HCl, промывкой водой до нейтральной

реакции и сушкой в лиофильных условиях [155]. Схема реакции АЭЦ представлена на рисунке 2.2.

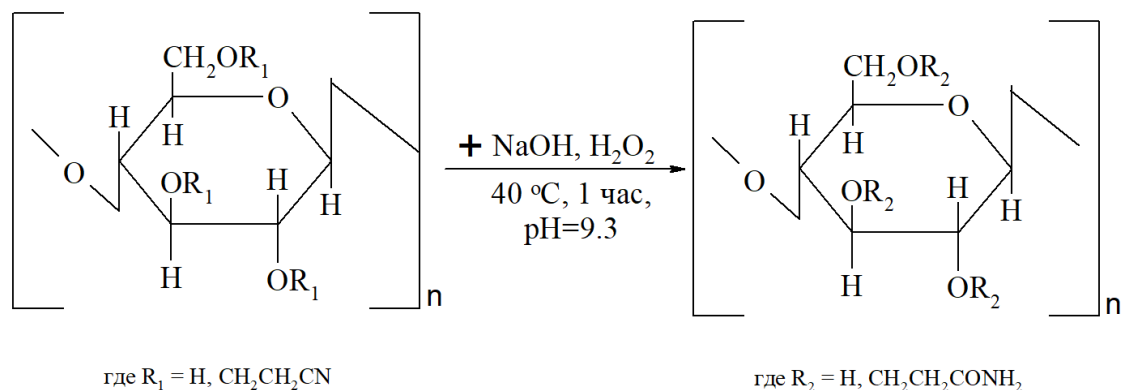


Рисунок 2.2 – Схема реакции синтеза амидоэтилцеллюлозы

Синтез карбоксиметилцеллюлозы проводили в несколько этапов, во-первых, волокна целлюлозы в течение 30 минут обрабатывали 5,4М раствором NaOH, после чего добавляли изопропиловый спирт. Во-вторых, раствор монохлоруксусной кислоты в изопропиловом спирте добавляли в колбу с целлюлозой, и перемешивали в течение трех часов при температуре 55 °С. В результате синтезировали натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы, которую переводили в форму свободной поликислоты (КМЦ-Н⁺) путем обработки водно-этанольным раствором соляной кислоты. Далее образец промывали на стеклянном пористом фильтре водно-этанольным раствором до нейтральной реакции и сушили в лиофильных условиях [156]. Схема реакции синтеза КМЦ-Н⁺ приведена на рисунке 2.3.

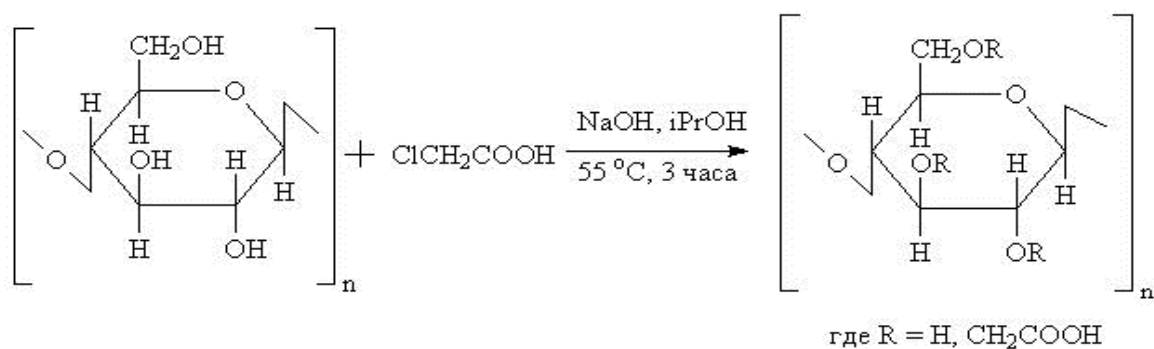


Рисунок 2.3 – Схема реакции синтеза карбоксиметилцеллюлозы

Содержание азота в образцах определяли CHN-элементным анализом на приборе Vario microCUBE и оно составляло 1,62 % и 1,58 % для цианоэтилцеллюлозы и амидоэтилцеллюлозы, соответственно. Степень замещения цианоэтилцеллюлозы рассчитывали по формуле 2.1:

$$CZ_{ЦЭЦ} = \frac{M_u \cdot \omega(N)}{A_N \cdot 100 - M_{фр} \cdot \omega(N)}, \quad (2.1)$$

где M_u – средняя молекулярная масса ангидроглюкозного звена, 162 г/моль; $\omega(N)$ – содержание азота в образце, %, A_N – атомная масса азота, 14 г/моль, $M_{фр}$ – молярная масса цианоэтильного радикала, 53 г/моль.

Степень замещения амидоэтилцеллюлозы рассчитывали по формуле 2.2:

$$CZ_{АЭЦ} = \frac{M_u \cdot \omega(N)}{A_N \cdot 100 - M_{фр} \cdot \omega(N)}, \quad (2.2)$$

где $M_{фр}$ – молярная масса амидоэтильного радикала, 71 г/моль;

Исходя из результатов расчетов, степени замещения для цианоэтилцеллюлозы и амидоэтилцеллюлозы имели одинаковое значение и составили 0,2.

Степень замещения для образца карбоксиметилцеллюлозы находили обратным потенциометрическим титрованием [239] и рассчитывали по формуле 2.3:

$$CZ_{КМЦ} = \frac{M_u \cdot \omega(COOH)}{M_{COOH} \cdot 100 - M_{фр} \cdot \omega(COOH)}, \quad (2.2)$$

где $\omega(COOH)$ – содержание карбоксильных групп в образце, %; $M_{фр}$ – молярная масса карбоксиметильного радикала, 58 г/моль; M_{COOH} – молярная масса карбоксильной группы, 45 г/моль. По результатам титрования, содержание карбоксильных групп было равно 6,6 %, что соответствует степени замещения 0,26.

2.1.3 Модификация поверхности материалов наноразмерными частицами оксидов металлов

В основе нанесения и закрепления наноразмерных частиц оксидов металлов на поверхность целлюлозных, углеродных и керамических материалов лежат два основных подхода. Во-первых, материал целиком или частично погружается в дисперсию оксида металла и далее сушится для удаления дисперсионной среды (Рисунок 2.4). Время выдержки в растворе и количество повторений для каждого образца подбирается экспериментально, в зависимости от заданного соотношения компонентов и толщины слоя.

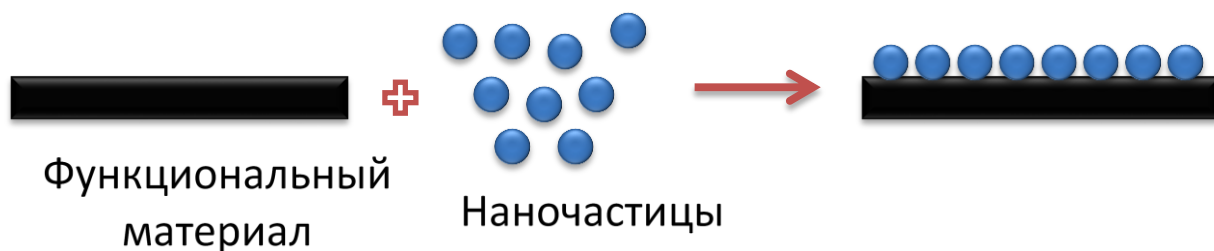


Рисунок 2.4 – Схема процесса модификации поверхности материалов

Второй подход основан на пропитке поверхности функциональных материалов органическими и неорганическими соединениями металлов (прекурсорами оксидов), далее в систему вносится гидролизующий агент, в результате чего осуществляется реакция гидролиза с образованием наноразмерных частиц на поверхности системы (Рисунок 2.5). Кроме того, была использована реакция термического разложения соединений металлов с образованием оксидной фазы.



● - Al_2O_3 , TiO_2 , NiO , Fe_2O_3

◐ - AlCl_3 , $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$, $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3

ГА - гидролизующий агент (NH_4OH , NaOH)

Рисунок 2.5 – Схема модификации поверхности прекурсорами оксидов металлов с последующим гидролизом

2.1.4 Подходы к расчету энергии парного взаимодействия между объектами

Расчет энергии взаимодействия между частицами проводили по классической (с учетом сил электростатического отталкивания и молекулярного притяжения) или обобщенной (с учетом структурной составляющей) теории ДЛФО (формула 1.1). Расчет электростатической составляющей проводили по уравнению Ошима–Хили–Уайта (формула 1.5). В качестве радиуса частиц r_i использовали величину гидродинамический радиуса, измеренного с помощью динамического светорассеяния. Для волокон углерода и целлюлозы радиус частиц был принят

равным 1 мкм. Величину потенциала частиц, определенную методом микроэлектрофореза, брали значение потенциала диффузного слоя φ_i . Расчет параметра Дебая проводили в приближенных к эксперименту условиях, например, в дисперсиях не подверженных диализу расчет проводили исходя из концентрации электролита в золе после реакции гидролиза, а в коллоидных растворах, прошедших процедуру диализа, расчет проводили из остаточной концентрации электролита 0,005 моль/дм³.

Расчет составляющей молекулярного притяжения проводили по формуле 1.7 в рамках макроскопической теории. Значение сложной константы Гамакера A_{131} , которая характеризует взаимодействие двух однотипных частиц через прослойку растворителя, было взято из литературных источников: для Al_2O_3 – $4,17 \cdot 10^{-20}$ Дж, для Fe_2O_3 – $3,4 \cdot 10^{-20}$ Дж [362], для TiO_2 – $2,5 \cdot 10^{-20}$ Дж [363], для NiO – $3,5 \cdot 10^{-20}$ Дж [364], для целлюлозы – $1,2 \cdot 10^{-20}$ Дж [365], для углеродных материалов – $2,8 \cdot 10^{-20}$ Дж [366], для материалов на основе кордиерита – $3,5 \cdot 10^{-20}$ Дж [367]. Для расчетов энергии парного взаимодействия между частицами оксида и поверхностью материала величина константы Гамакера A_{132} была посчитана по уравнению (2.4):

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \cdot (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}), \quad (2.4)$$

где A_{11} , A_{22} и A_{33} – константы Гамакера для оксидов металлов, функционального материала и воды [368] в вакууме соответственно.

Слагаемое отвечающее за структурную составляющую сил отталкивания рассчитывали по уравнению 1.9.

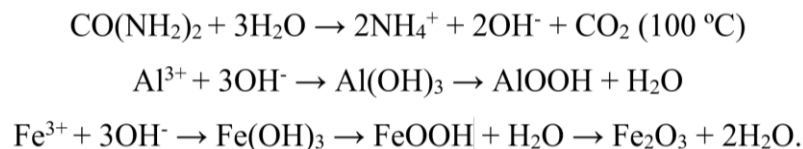
2.1.5 Получение наноструктурированных порошков оксидов алюминия и железа (III)

Смешанные порошки оксидов алюминия и железа (III) получали путем термической обработки золь, смешанных в определенных пропорциях, рассчитанных по уравнению 2.5. Золи предварительно очищали с помощью диализа. Смешанные дисперсии сушили при температуре 60 °С до удаления дисперсионной среды, далее порошки перетирали и обжигали до температуры 700 °С.

$$\frac{V_3(Al_2O_3)}{V_3(Fe_2O_3)} = \frac{m(Al_2O_3)}{m(Fe_2O_3)} \frac{\rho_3(Fe_2O_3)}{\rho_3(Al_2O_3)} \frac{\omega(Fe_2O_3)}{\omega(Al_2O_3)}, \quad (2.5)$$

где $\frac{m(Al_2O_3)}{m(Fe_2O_3)}$ – заданное соотношение компонентов в порошке; ω – массовая доля оксида металла в коллоидном растворе.

Кроме того, синтез порошков проводили с использованием гидротермального метода. Для этого были приготовлены три серии растворов. Во-первых, смешанные растворы хлоридов алюминия и железа (III) с различным соотношением компонентов. Вторая серия была представлена смешанными растворами хлоридов металлов с добавкой карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ исходя из соответствующих схем реакций:



В процессе нагревания происходит гидролиз мочевины с образованием гидроксида аммония и углекислого газа. Гидроксид ионы взаимодействуют с катионами металлов, в результате чего образуются гидроксидные формы металлов, диоксид углерода частично увеличивает давление в процессе гидротермального синтеза.

В третьей серии гидротермального синтеза использовали заранее синтезированные совместные золи.

Растворы помещали в стальные автоклавные ячейки с тефлоновыми вкладышами, степень заполнения была постоянной – 80 %. Ячейки помещали в сушильный шкаф и выдерживали в течение 24 ч при температуре 160 °С. Синтезированные порошки отделяли от раствора центрифугированием и многократно промывали дистиллированной водой. Далее порошки сушили при температуре 50 °С, часть образцов обжигали до температуры 700 °С.

2.1.6 Получение керамических волокон темплатным методом

Схема синтеза керамических волокон с использованием целлюлозных волокон в качестве темплата представлена на рисунке 2.6. Полимерные волокна помещались в золи оксидов алюминия, железа или титана и выдерживались в течение 1 часа при температуре 25 °С. Соотношение компонентов составляло $m(\text{оксид}) : m(\text{целлюлоза}) = 1:10$. Далее полученные совместные системы подвергались сушке при 70 °С, а затем при 105 °С до постоянной массы. Для установления влияния добавок оксида железа (III) на морфологию, строение и свойства алюмооксидных волокнистых материалов, целлюлозные образцы помещали в совместные золи оксидов алюминия и железа с разным их соотношением.

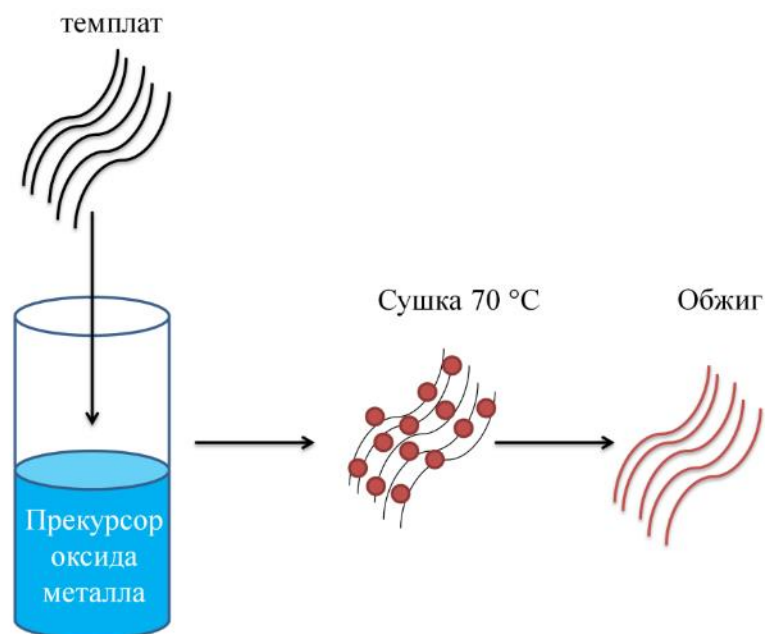


Рисунок 2.6 – Схема получения керамических волокон темплатным методом

Полученные композиции на основе целлюлозы, содержащей наночастицы оксидов металлов, подвергали термической обработке в воздушной атмосфере по разработанному режиму до 700 и 1200 °C и изотермическими выдержками. В процессе обжига полимер выгорает и образуются оксиды металлов, сохраняющие волокнистую форму целлюлозы. Фотографии некоторых керамических волокон представлены на рисунке 2.7а.



Рисунок 2.7 – Макрофотографии керамических волокон смешанных оксидов алюминия и железа (а) и Fe_2O_3 (б, в), обработанных при 700 °C (б) и 1200 °C (а, в)

Для изучения влияния pH среды на структуру и морфологию волокон целлюлозу пропитывали золями Fe_2O_3 без диализа (pH 1.36) и после диализа (pH 5.54). Синтезированные материалы были обработаны при температурах 700 и 1200 °C. Макрофотографии образцов представлены на рисунке 2.7б, в.

В качестве волокнистых темплатов были использованы углеродные нановолокна, которые помещались в золи оксидов алюминия, железа или титана и выдерживались в течение 1 часа при температуре 25 °C. Соотношение компонентов варьировалось от 1:1 до 1:10 =

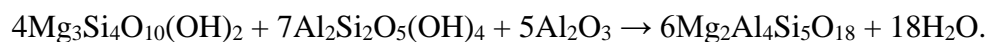
m(оксид):m(УНВ). Был разработан температурный режим обжига углерод-металлоксидных композиций в воздушной атмосфере. УНВ с нанесенными наночастицами оксидов металлов сушили при 120 °С в течении часа и обжигали на воздухе до 800 °С в течение 10 часов, в результате формировались системы, состоящие из наноразмерных частиц или волокон оксидов металлов.

2.1.7 Методика получения органо-неорганических нанокомпозитов на основе эпоксидного полимера

Были синтезированы композиционные полимерные материалы, армированные наноразмерными волокнами оксида алюминия, полученные по методике, описанной в пункте 2.1.6. Материалы получали на основе эпоксидного олигомера (ЭО, марки ЭД – 20). Процесс полимеризации осуществляли изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом (изо-МТГФА) с добавлением 2,4,6,-трис(диметиламинометил)фенола (ДМАМФ). Соотношение компонентов в реакционной системе было равно $m(\text{ЭО}) : m(\text{изо-МТГФА}) : m(\text{ДМАМФ}) = 1 : 0,784 : 0,015$. Нановолокна оксида алюминия вводили в изо-МТГФА, а затем добавляли к общей смеси. Далее компоненты перемешивали и вакуумировали в течение 30 минут с последующим нагревом до температуры 50 °С в течение 20 минут. Реакционную смесь переносили в стальные формы и отливали в виде балок. Реакцию полимеризации проводили в течение 3 часов при температуре 160 °С. Содержание неорганических волокон в композиционных материалах составляло 0,5, 1 и 5%.

2.1.8 Методика синтеза макропористой керамики кордиеритового состава

Макропористую керамику получали из минерального сырья традиционным керамическим методом. Получали смесь порошков природных минералов в следующих соотношениях: Состав 1: каолинит – 45%, тальк – 40%, глинозем – 15%; Состав 2: боксит – 20%, тальк – 40%, глинозем – 29%, диоксид кремния – 11%. Выбор данных соотношений был основан на количественном элементном анализе минерального сырья и исходя из стехиометрических соотношений для получения кордиеритового состава в соответствии со схемой реакции:



Шихту перемалывали в коллоидной мельнице до постоянного размера частиц, который определяли с помощью седиментационного анализа. Оптимальным временем размола было принято 9 часов (Рисунок 2.8).

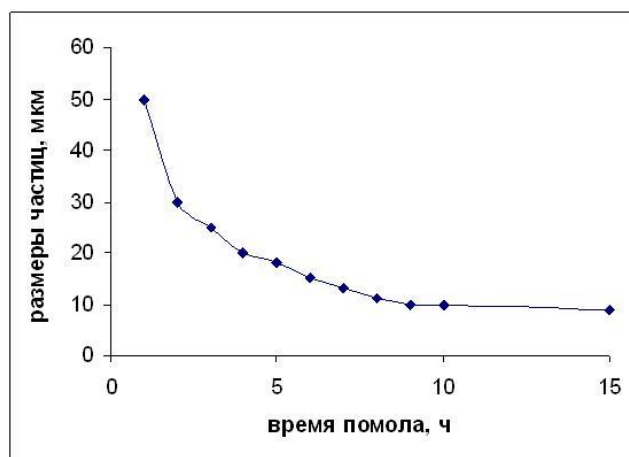


Рисунок 2.8 – Зависимость размера частиц шихты от времени размола

Формование образцов проводили односторонним полусухим прессованием в круглых пресс-формах из нержавеющей стали, прикладываемое усилие составляло 70 МПа при скорости нагружения 0,2 – 0,3 МПа/с. 5% водный раствор поливинилового спирта использовали в качестве связующего компонента.

Выбор режима термической обработки осуществлялся по результатам синхронного термического анализа и включал несколько стадий. На первой стадии обжиг материала проводился до температуры 750 °С со скоростью подъема 2 °С/мин, далее скорость нагревания составляла 7 °С/мин до температуры 1380 °С и изотермической выдержкой 60 минут. В результате получали макропористые керамические образцы в виде дисков (Рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 – Макрофотографии пористых керамических образцов

2.1.9 Получение мезопористых пленок оксидов алюминия и железа (III)

Для синтеза мезопористых оксидных материалов в виде индивидуальных пленок получали композицию, включающую золь оксида алюминия и поливиниловый спирт. Содержание ПВС в золе составляло 5 %. Наличие в коллоидном растворе пленкообразующего полимера позволяет регулировать вязкость золя, предотвращать процессы образования микротрещин при термической обработке и контролировать пористость конечного продукта, что является важным фактором при получении качественных селективных слоев с заданными характеристиками [369]. В случае синтеза композиционных слоев на основе оксидов алюминия и железа, поливиниловый спирт добавляли в смешанные дисперсии, при этом содержание оксида железа в пленках варьировали в диапазоне от 0 до 100 %. Композиции помещали в чашки Петри и контролировали толщину жидкого слоя и сушили при комнатной температуре. В результате происходило формирование прозрачных композиционных пленок, макрофотография одного образца представлена на рисунке 2.10а. Полученные пленки подвергались термической обработке до температуры 700 °С и скоростью 2–3 °С/мин. В результате обжига формировались мезопористые пленки на основе оксида алюминия с толщиной от 7 до 9 мкм и различной концентрацией Fe₂O₃ (Рисунок 2.10б).

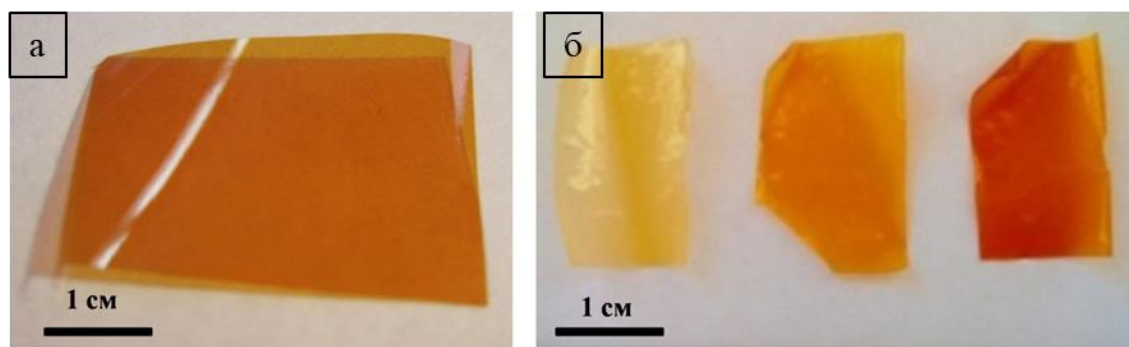


Рисунок 2.10 – Макрофотографии полимерной пленки (а) и алюмооксидных пленок с различной концентрацией Fe₂O₃ (б)

2.2 Методы исследования образцов

2.2.1 Методы исследования размеров, морфологии, структуры и текстурных характеристик образцов

Измерение гидродинамического размера наночастиц проводили методом динамического светорассеяния с использованием термостатируемой ячейки в стеклянной или полистирольной кювете при угле рассеяния 173° в автоматическом режиме, и использованием «General Purpose» модели анализа. Измерение электрокинетического потенциала осуществляли методом лазерного доплеровского электрофореза при температуре 25°C в универсальной капиллярной U-образной поликарбонатной кювете с интегрированными позолоченными электродами. Исследование гидродинамического размера наночастиц и их электрокинетического потенциала проводили на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS (Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар).

Рентгенофазовый анализ материалов осуществляли на дифрактометре XRD-6000 фирмы SHIMADZU (Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар) с источником излучения – $\text{CuK}\alpha$, и порошковом дифрактометре ДРОН-3М (Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург) с источником излучения $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 0,178892$ нм). С использованием комплекса программ и кристаллографических баз данных проводили идентификацию пиков и расчет параметров элементарной ячейки (PDWin 4.0, ICDD: The International Centre for Diffraction Data, WWW-МИНКРИСТ [370]). Весовая схема метода наименьших квадратов применялась для расчетов параметров элементарной ячейки, размер ОКР рассчитывали по уравнению Шеррера (2.6):

$$D = \frac{0.90\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.6)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина дифракционного максимума на полувысоте, θ – угол дифракции.

Изучение морфологии полученных образцов и размеров структурных элементов осуществляли с применением комплекса электронной микроскопии. Были использованы сканирующий электронный микроскоп VEGA3 TESCAN с EDX-анализатором (Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар), просвечивающий электронный микроскоп Philips EM-420 с ускоряющим напряжением 100 кВ (ФТИ РАН, Санкт-Петербург), просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения JEM-2200FS с ускоряющим напряжением 300 кВ (Институт катализа СО РАН, Новосибирск), атомно-силовой микроскоп Solver P47 (Институт катализа СО

РАН, Новосибирск). Энергодисперсионный анализ выполнен на рентгеноспектральном микроанализаторе Bruker Quantax 200.

Методом совместной дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии исследовали термические эффекты образцов на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG (Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар) и NETZSCH STA 429 CD (Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург) со скоростью нагрева 10–20 °/мин.

Текстурные характеристики: площадь поверхности, размер и объем пор полученных образцов определяли методом низкотемпературной физической сорбции азота на приборе ASAP 2400 V3.07 (Новосибирск, Институт катализа СО РАН) или Quantachrome Nova 1200a (Санкт-Петербург, Университет ИТМО) при рабочей температуре 77 К с предварительной дегазацией образцов при 150 °С в вакууме. Метод ртутной порометрии проводился на приборе AutoPore IV 9500 V1.09 (Новосибирск, Институт катализа СО РАН).

Изучение оптических характеристик металлоксидных пленок проводили на двухлучевом сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV–1700 (Сыктывкар, Институт химии Коми НЦ УрО РАН). Спектры поглощения были сняты в диапазоне длин волн 200–900 нм. В качестве эталона была использована кварцевая подложка.

Анализ степени окисления и локальной атомной структуры около поглощающего атома (Fe) проводились методом рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS и XANES). Спектры *K*-края Fe (7112 эВ для металла) измеряли на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения. Энергия электронного пучка накопительного кольца составляла 2.3 ГэВ при токе 80-100 мА. В качестве стандартов также использовались порошкообразные образцы оксидов железа в формах α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ и FeO. Обработку спектров поглощения выполняли с помощью пакета программ Iffeffit 1.2.11. После выполнения стандартных процедур выделения фона, нормировки и выделения атомного поглощения, проводилось Фурье-преобразование EXAFS 2-11 Å⁻¹ при значении весовой функции k^3 . В качестве исходной модели использовалась структура стандарта Fe₂O₃.

2.2.2 Изучение каталитических свойств материалов в реакции разложения пероксида водорода

Для изучения каталитических свойств материалов в качестве модельного процесса была выбрана реакция разложения пероксида водорода. Измерение кинетических данных проводили на спектрофотометре Shimadzu UV–1700. Начальный раствор H₂O₂ соответствовал следующим

параметрам: оптическая плотность раствора имела значение около единицы при длине волны 201 нм и толщине поглощающего слоя 1 см (соответствует концентрации 5 ммоль/дм³). В условиях постоянного перемешивания в раствор H₂O₂ помещали анализируемые материалы, содержащие оксид железа. За точку отсчета был выбран момент внесения образца в раствор. Отбор проб осуществляли через каждые 30-60 минут, далее их фильтровали и вносили в кварцевую кювету и измеряли оптическую плотность. В процессе эксперимента растворы с образцами и пероксидом водорода помещали в темное место для нивелирования действия света на разложение пероксида водорода.

2.2.3 Изучение процессов адсорбции соединений Cr(VI) из водных растворов

Методика эксперимента по изучению сорбции соединений Cr(VI) из водных растворов заключалась в следующем. К навеске адсорбента добавляли аликвоту раствора бихромата калия с массовой концентрацией Cr(VI) от 2,5 до 30 мг/л и перемешивали в течение 20 мин. Величина pH растворов находилась в узком интервале от 6,5 до 6,9. Далее дисперсию центрифугировали или фильтровали через тефлоновые фильтры. Фотометрический метод с добавкой дифенилкарбазида использовался для определения концентрации Cr(VI) (спектрофотометр Shimadzu UV-1700, длина волны 540 нм). Для маскировки ионов железа (III), применяли фторид натрия, который связывает ионы в бесцветный устойчивый комплекс [FeF₄]⁻.

Реакция дихромат-ионов с дифенилкарбазидом имеет окислительно-восстановительный характер. Дихромат-ионы восстанавливаются до ионов Cr²⁺, образующих внутрикомплексную соль с енольной формой дифенилкарбазона, имеющую красно-фиолетовую окраску с максимумом поглощения 540 нм. Последняя является продуктом окисления дифенилкарбазида [371].

Далее строили изотермы адсорбции, которые анализировались с применением моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Линейная форма изотермы Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e, \quad (2.7)$$

где C_e и q_e – равновесные концентрации ионов в жидкой (мг/дм³) и твердой (мг/г) фазах соответственно, q_m – емкость монослоя (максимальная сорбционная емкость, соответствующая полному заполнению монослоя), мг/г, K_L – коэффициент адсорбции, зависящий от энергии адсорбции и температуры, дм³/мг.

Линейная форма изотермы Фрейндлиха имеет вид:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (2.8)$$

где K_F и n – константы Фрейндлиха.

2.2.4 Оценка фотокаталитической активности образцов на основе диоксида титана

В оценку фотокаталитической активности образцов на основе диоксида титана заложен процесс деградации красителя родамина Б в УФ области электромагнитного излучения. Деградация проводилась в течение 40 минут, под излучением с длиной волны $\lambda = 365$ нм и мощностью 13 Вт. Концентрация Родамина Б в растворе определялась фотометрически с применением спектрофотометра SHIMADZU UV-2550 при длине волны 553 нм, что соответствует максимуму поглощения красителя. Исходный раствор имел концентрацию $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Навеска фотокатализатора добавлялась к раствору красителя и перемешивалась в течение 30 минут в темном месте, для установления сорбционного равновесия. Далее отбирали аликвоту, центрифугировали и определяли концентрацию красителя. Таким образом, определялся процент сорбции, и устанавливалась исходная концентрация раствора. Измерения оптической плотности проводилось через каждые 10 минут. Полученные образцы сравнивались с коммерчески доступным катализатором TiO₂ (P25 Degussa). Кроме того, проводили холостой опыт разложения красителя без наличия катализатора.

ГЛАВА 3. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Изучение механизма взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов и нанокристаллической целлюлозы

Формирование материалов на основе природных полимеров и оксидов металлов возможно за счет регулирования их поверхностных свойств, варьирования состава дисперсионной среды и химической модификации, как полимера, так и неорганических наночастиц [372]. При этом можно получать как гибридные системы, которые характеризуются наличием сильной связи между объектами органической и неорганической природы, ковалентной природы, так и композиционные материалы, строение которых обусловлено электростатическим связыванием, силами Ван-дер-Ваальса или стерическими факторами. Целенаправленное формирование органо-неорганических материалов на основе целлюлозы (волокнистой или микрокристаллической) возможно при изучении природы взаимодействия в гетерогенной системе. Хорошей модельной системой, с точки зрения физической химии поверхности, является наноразмерная кристаллическая целлюлоза, объединяющая свойства природного полимера и наноразмерного объекта. Так как взаимодействия протекают в условиях коллоидного раствора с водной дисперсионной средой, то в их основу закладываются процессы, основанные на формировании расклинивающего давления между поверхностями двух частиц одинаковой или различной природы. Данные механизмы хорошо описываются с точки зрения классической и обобщенной теории ДЛФО, однако, для полноценной оценки энергии парного взаимодействия в литературе отсутствуют данные об основных коллоидно-химических характеристиках наноразмерных целлюлозных материалов.

На первом этапе в работе исследованы электрокинетические свойства и агрегативная устойчивость коллоидных растворов нанокристаллической целлюлозы в водной среде и в водном растворе электролита. По данным исследования золь НКЦ методом динамического светорассеяния, средний гидродинамический размер частиц в золях, полученных из различных природных прекурсоров, может варьироваться от 120 до 240 нм. Для расчетов были выбраны данные 181 ± 3 нм, ЭКП частиц $-45,6 \pm 0,9$ мВ, что характерно для нативных или малоизмененных полимеров на основе целлюлозы [373]. Наличие высокого отрицательного заряда на поверхности наночастиц целлюлозы, который формируется по диссационному механизму, обеспечивает

сильное электростатическое отталкивание частиц, в результате дисперсия является агрегативно-устойчивой.

На рисунке 3.1 приведены концентрационные зависимости электрокинетического потенциала наночастиц целлюлозы в растворе электролита. Видно, что наблюдается логарифмическая зависимость потенциала поверхности от концентрации KCl (рис 3.1а). При низких концентрациях электролита наблюдается интенсивное изменение потенциала поверхности, что связано с изменением параметров двойного электрического слоя, со сжатием диффузной оболочки. Увеличение концентрации электролита влечет за собой уменьшение толщины диффузного слоя и, как следствие, уменьшение дзета-потенциала. Зависимость ЭКП от отрицательного логарифма (ρC) можно выразить уравнением прямой с коэффициентом корреляции ($R^2=0.986$), в результате экстраполяции, прямая пересекает ось потенциала в точке около нуля (Рисунок 3.1б). Данный ход зависимости указывает на отсутствие специфической адсорбции ионов хлорида калия на поверхности НКЦ [374].

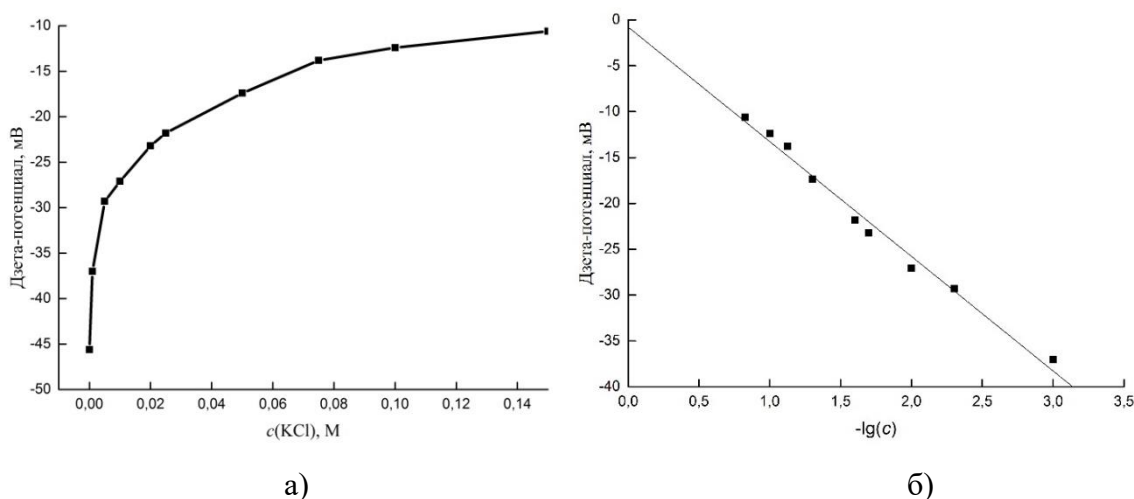


Рисунок 3.1 – Зависимость электрокинетического потенциала наночастиц целлюлозы от концентрации (а) и отрицательного логарифма концентрации (б) электролита

На рисунке 3.2 приведены концентрационные зависимости гидродинамического размера частиц и оптической плотности дисперсии НКЦ. При добавлении электролита, золь предварительно подвергали механическому перемешиванию в течение 1 минуты. Было отмечено, что ход полученных зависимостей имеет одинаковую тенденцию. При введении в систему электролита с концентрацией менее $0,01$ моль/дм³ наблюдается уменьшение параметров: гидродинамического размера и оптической плотности в дисперсии (Рисунок 3.3). Выявленная тенденция характерна для процесса сжатия диффузной оболочки ДЭС в результате действия электролита. Присутствие KCl с концентрацией 10^{-3} моль/дм³ приводит к уменьшению значения гидродинамического размера частиц наноцеллюлозы примерно на 7% (с 181 нм до 169 нм) по

сравнению с золем, не содержащим хлорид калия. Последующий рост концентрации электролита приводит увеличению оптической плотности и размера частиц спровоцированные процессами коагуляции. Максимальное увеличение оптической плотности характерно для дисперсий с содержанием электролита от 0.010 до 0.025 моль/дм³. Далее рост зависимости замедляется, и оптическая плотность выходит на плато при концентрации – 0.100 моль/дм³, что указывает на достижение порога быстрой коагуляции.

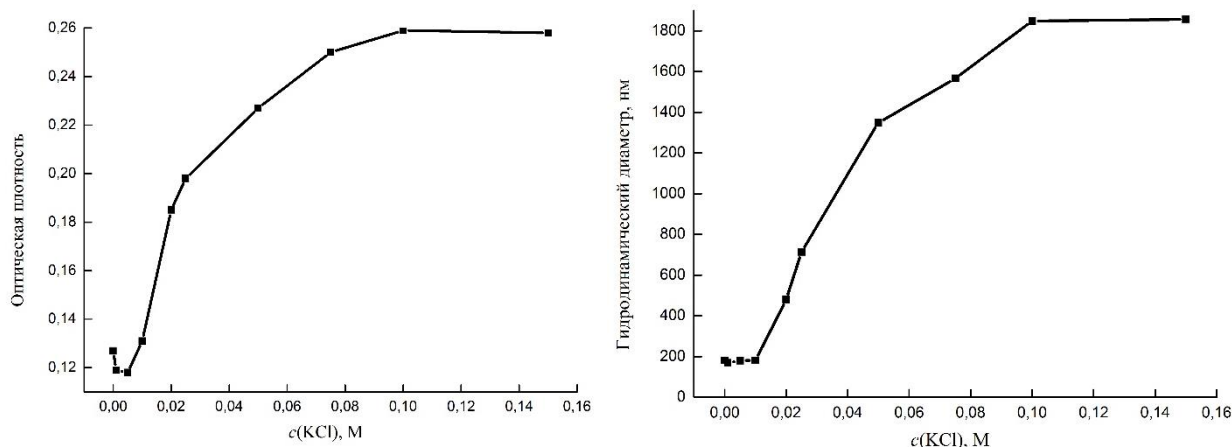


Рисунок 3.2 – Зависимость оптической плотности (а) и гидродинамического размера наночастиц целлюлозы (б) от концентрации электролита

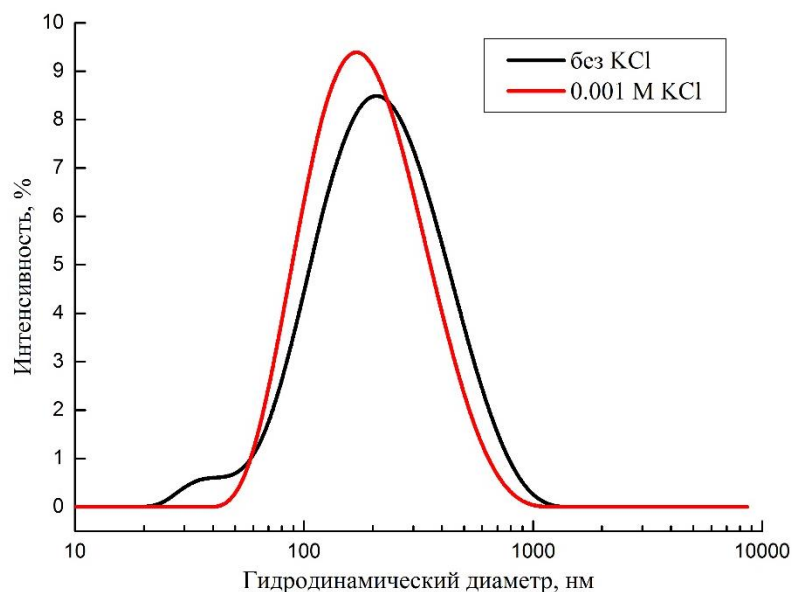


Рисунок 3.3 – Кривые распределения частиц НКЦ по размеру в суспензии без добавки KCl и в присутствии 0,001 М KCl

Изучение оптической плотности в зависимости от времени показало, что в течение 20 минут изменений не происходит, кроме системы с концентрацией KCl - 0.010 М (Рисунок 3.4), что говорит о неизменности размеров частиц во времени.

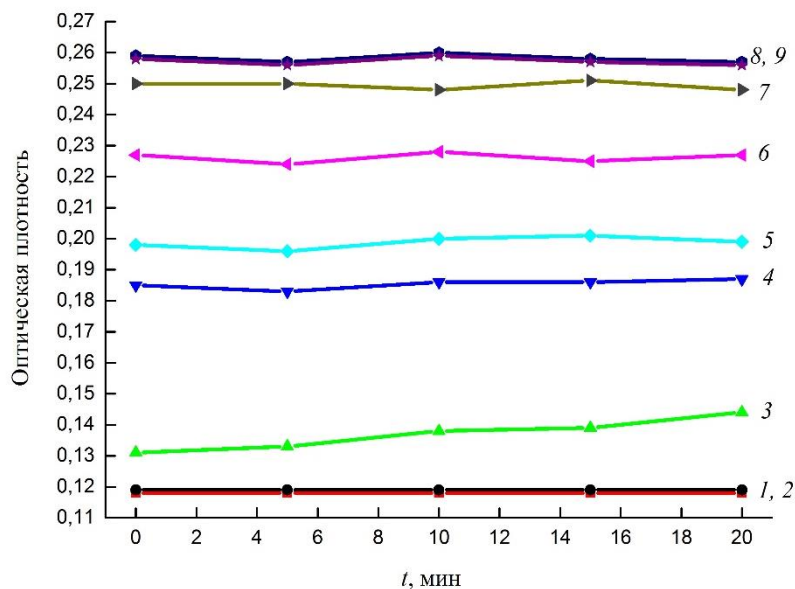


Рисунок 3.4 – Кинетическая и концентрационная зависимости оптической плотности: (концентрация хлорида калия: 1 – 0,001; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,02; 5 – 0,025; 6 – 0,05; 7 – 0,075; 8 – 0,1; 9 – 0,15 моль/дм³)

Величину порога быстрой коагуляции оценивали исходя из кинетической зависимости скорости коагуляции, при этом учитывался тот факт, что при достижении порога – скорость процесса имеет максимальное значение и не изменяется с ростом концентрации хлорида калия. Скорость процесса оценивали по интенсивности изменения оптической плотности во времени в начальное время эксперимента [375]. Изучение кинетических параметров в системе без предварительного перемешивания (Рисунок 3.5) показывает, что в течение первых секунд в золях с концентрацией электролита больше 0,02 моль/дм³ наблюдается резкое изменение оптической плотности, а затем выходит на плато. Снижение скорости изменения величины оптической плотности наблюдается при падении концентрации электролита до 0,005 моль/дм³, далее изменений не происходит. О достижении порога коагуляции можно судить по тому признаку, что начальный участок зависимостей для дисперсий НКЦ с концентрацией KCl более 0,075 моль/дм³ практически совпадает.

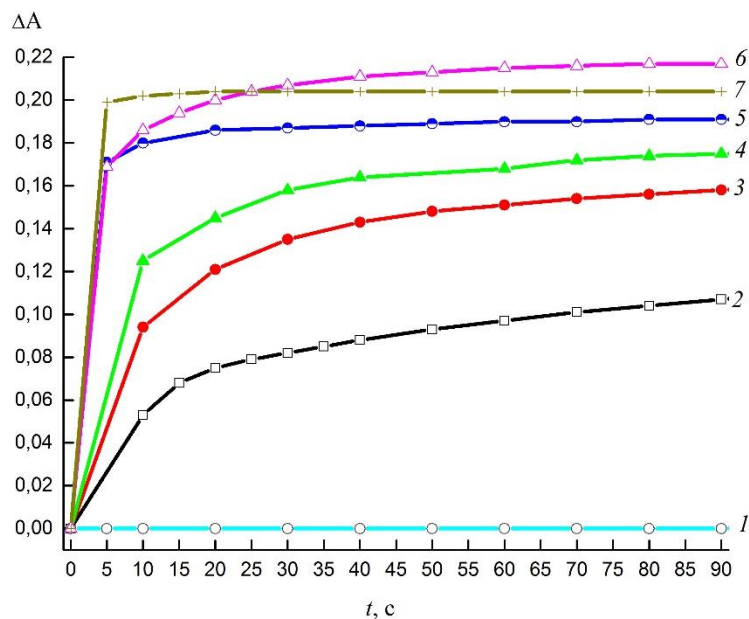


Рисунок 3.5 – Кинетическая и концентрационная зависимости оптической плотности (концентрация хлорида калия: 1 – 0,005; 2 – 0,02; 3 – 0,025; 4 – 0,05; 5 – 0,075; 6 – 0,1; 7 – 0,15 моль/дм³)

При изучении зависимости $\lg W - \lg c_i$, можно получить уточненные данные относительно порога быстрой коагуляции, где W – фактор стабильности, описывающий соотношение констант быстрой (k_f) и медленной (k_s) коагуляции, их значения определяются исходя из наклона кинетической зависимости оптической плотности [376] для процессов быстрой и медленной коагуляции. Результаты расчетов приведены на рисунке 3.6а, где показано, что точка пересечения позволяет определить значение порога быстрой коагуляции, соответствующее концентрации хлорида калия 0,08 М.

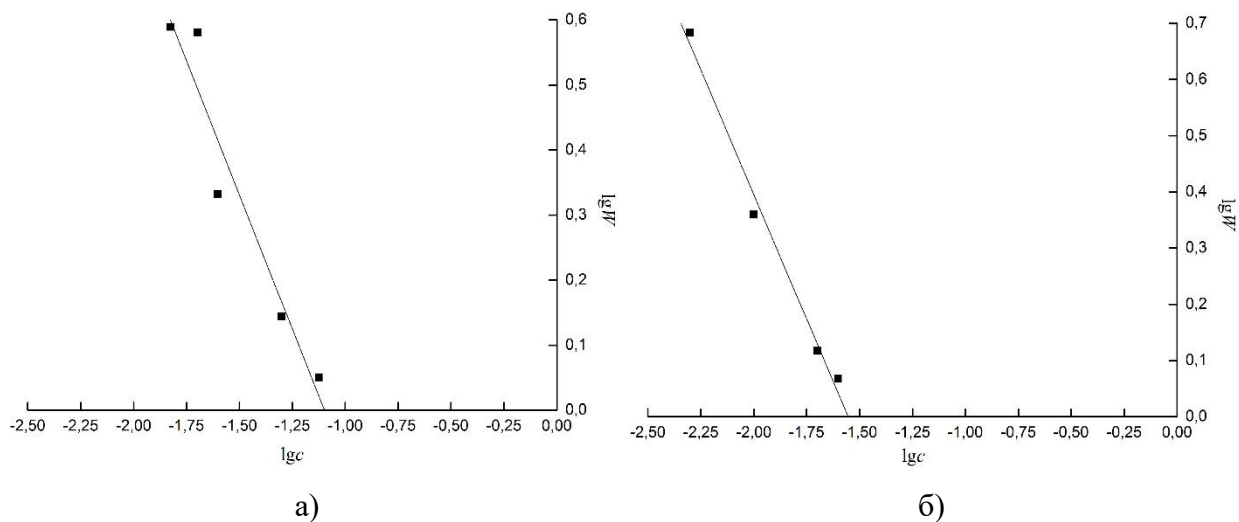


Рисунок 3.6 – Зависимость экспериментального (а) и расчетного (б) фактора устойчивости от концентрации хлорида калия в логарифмических координатах

Использование теории ДЛФО так же позволяет определить значение порога быстрой коагуляции. В первом приближении предполагалось, что частицы НКЦ имеют сферическую форму. На рисунке 3.7 приведены рассчитанные энергетические кривые взаимодействия двух наночастиц целлюлозы в зависимости от концентрации электролита (классическая модель). Для дисперсии НКЦ с концентрацией хлорида калия $0,001 \text{ моль/дм}^3$ наблюдается высокий потенциальный барьер (99 kT) и незначительный потенциальный минимум с глубиной порядка 0.01 kT на дальнем расстоянии 101 нм . Увеличение концентрации КСl до $0,01 \text{ моль/дм}^3$ приводит к снижению величины потенциального барьера до 70 kT и росту дальнего потенциального минимума до значения 0.24 kT на расстоянии 21 нм , для данной концентрации экспериментально установлен процесс медленной коагуляции. Последующий рост концентрации хлорида калия приводит к увеличению глубины и смещению дальнего потенциального минимума в область меньших расстояний, в результате наблюдается процесс медленной коагуляции при наличии энергетического барьера. По расчетам, увеличение концентрации электролита более $0,05 \text{ М}$ приводит к исчезновению потенциального барьера, что расходится с экспериментально установленным процессом медленной коагуляции (Рисунок 3.5).

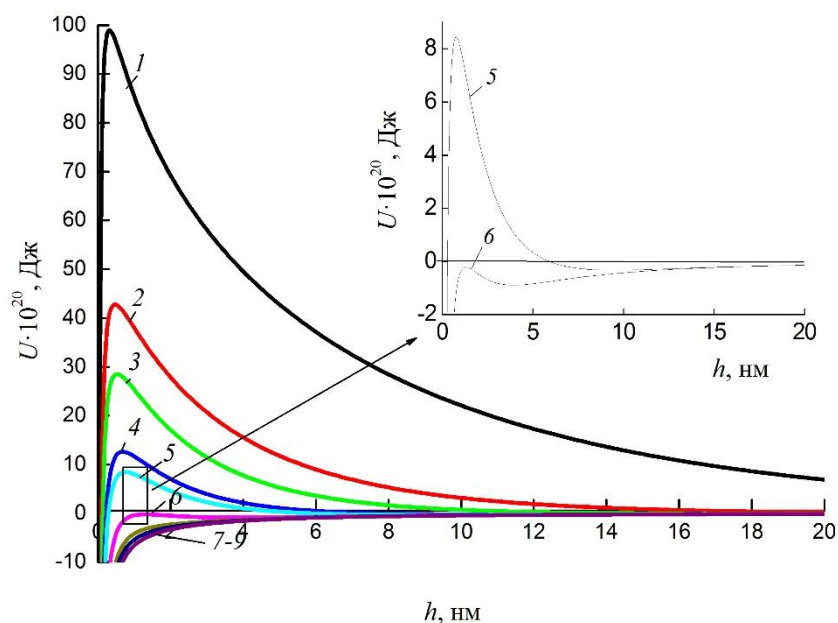


Рисунок 3.7 – Зависимости энергии парного взаимодействия частиц наноцеллюлозы (концентрация хлорида калия: 1 – $0,001$; 2 – $0,005$; 3 – $0,01$; 4 – $0,02$; 5 – $0,025$; 6 – $0,05$; 7 – $0,075$; 8 – $0,1$; 9 – $0,15 \text{ моль/дм}^3$)

Фактор стабильности системы был рассчитан по формуле (3.1):

$$W = \frac{1}{1 - \exp(U_{\min} / kT)}, \quad (3.1)$$

где U_{\min} – энергия парного взаимодействия во втором потенциальном минимуме (расчет проводили с учетом того, что процесс коагуляции протекает во второй потенциальной яме), k – константа Больцмана, T – температура [377]. На рисунке 3.6б представлены результаты расчетов, показано, что порог быстрой коагуляции составляет 0.028 моль/дм³. Данное значение отличается от экспериментального, что может быть связано с существенным вкладом структурной составляющей сил отталкивания, возникающей за счет образования граничных слоев жидкой среды у поверхности наноразмерных частиц. Следует учесть и тот факт, что в первом приближении теории ДЛФО используется сферическая форма взаимодействующих частиц, а по результатам исследований электронной микроскопией (Рисунок 3.8) и литературным данным для наноразмерных частиц целлюлозы характерна стержневидная форма.

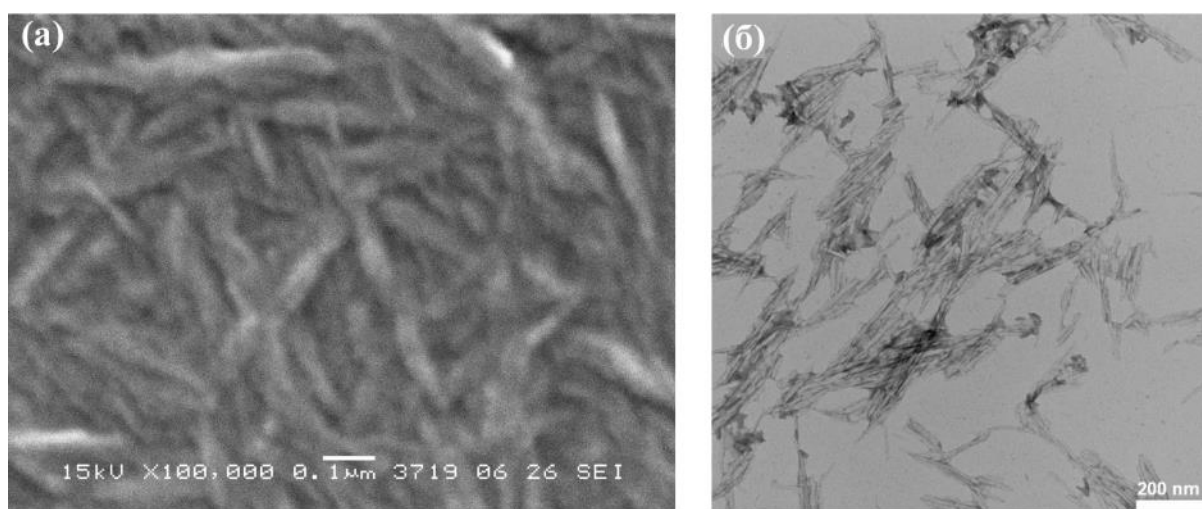


Рисунок 3.8 – Микрофотография частиц НКЦ (а) СЭМ и (б) ПЭМ

Расчет параметров структурной составляющей осуществляется на основании экспериментально полученных данных фактора устойчивости, при условии совпадения теоретического и экспериментального значения. На рисунке 3.9 приведены данные теоретического фактора устойчивости в зависимости от корреляционной длины структурных сил при $K=10^6$ Дж/м³, значение l равно 2,2 нм (раствор с концентрацией хлорида калия $0,02$ моль/дм³). Рост концентрации электролита приводит к снижению величины корреляционной длины. Разрушающее влияние ионов электролита на структуру воды в приграничном слое, а также увеличение их адсорбции в плотной части двойного электрического слоя приводит к уменьшению протяженности граничных слоев [378].

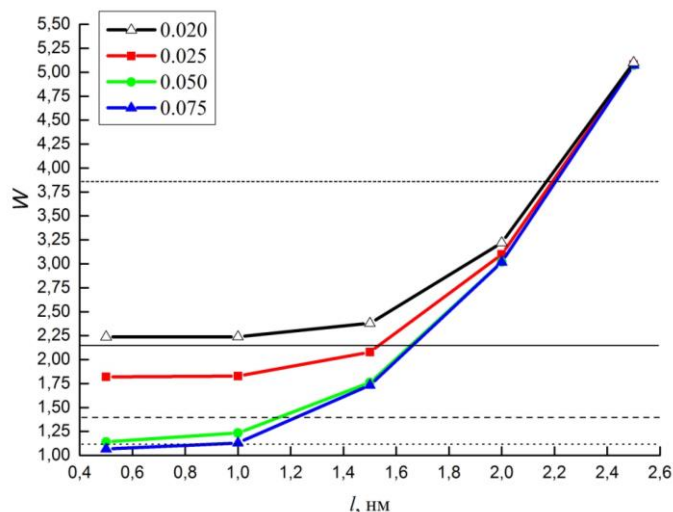


Рисунок 3.9 – Зависимости теоретического фактора устойчивости от корреляционной длины структурных сил при различных концентрациях хлорида калия для $K=10^6$ Дж/м³ (линии соответствуют экспериментальному значению фактора устойчивости золь)

На рисунке 3.10 приведены две кривые энергии парного взаимодействия наночастиц целлюлозы в золе с концентрацией электролита 0,05 моль/дм³, рассчитанные в рамках классической и обобщенной теории ДЛФО. Отсутствие потенциального барьера на зависимости, полученной по классической модели, не согласуется с данными по скорости коагуляции, полученными экспериментально. Учет структурной составляющей сил отталкивания приводит к возникновению потенциального барьера, и указывает на барьерный механизм коагуляции. Образование коагуляционных контактов возможно по безбарьерному механизму, протекающему в дальнем потенциальном минимуме.

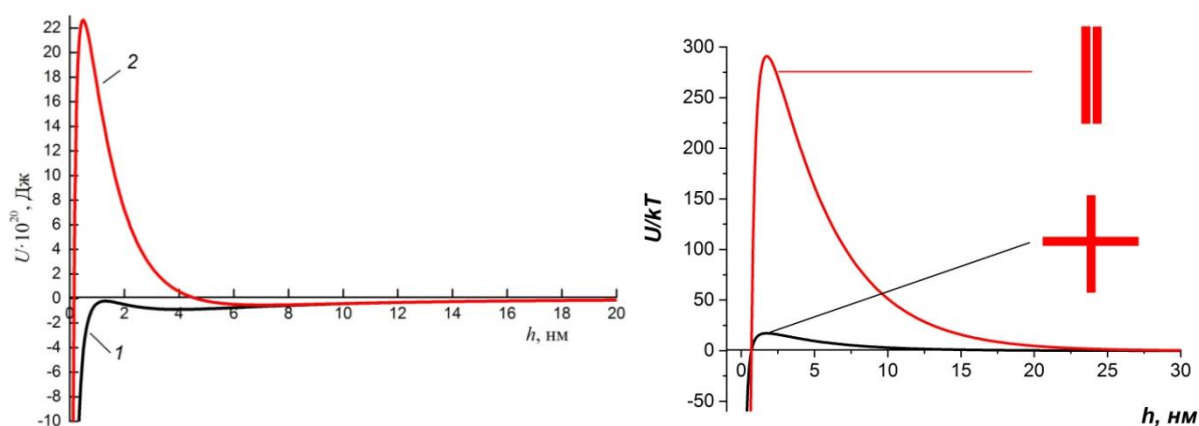


Рисунок 3.10 – Зависимости энергии парного взаимодействия частиц НКЦ в растворе 0,05 М КСl, рассчитанные без учета (1) и с учетом (2) структурной составляющей (а) и кривые энергии парного взаимодействия частиц НКЦ в предположении скрещенной и параллельной ориентации (б)

Часто в литературе анизотропные частицы в некотором приближении рассматриваются как сферические с размером равным значению гидродинамического диаметра или диаметра сферы, образующейся при произвольном вращении вокруг центра симметрии. Теория ДЛФО позволяет вносить корректировки на форму частиц, рассматривая их как цилиндры и вытянутые параллелепипеды, при этом, можно оценить вклад в расклинивающее давление, обусловленный ориентированием кристаллов в пространстве: параллельное или скрещенное. Кривые энергии парного взаимодействия частиц НКЦ в форме параллелепипеда с шириной $w = 10$ нм и длиной $L = 200$ нм, рассчитанные в предположении параллельной и скрещенной ориентации приведены на рисунке 3.10б. При параллельной ориентации частиц высота барьера составляет около 300 кТ, для скрещенных частиц это значение значительно меньше - 18 кТ, т.е. величина барьера на два порядка ниже, в обоих случаях имеется дальний потенциальный минимум. Следует отметить, что значения потенциального барьера для скрещенной ориентации и сферических частиц наноцеллюлозы близки, так как взаимодействие происходит через контакт в одной условной точке, в то время как при параллельном ориентировании – через контакт всей плоскости параллелепипеда, взаимодействие по такому принципу энергетически не выгодно и система остается агрегативно устойчивой.

Результаты исследования зависимости потенциала поверхности и размера частиц от рН показывают, что при содержании хлорида калия 0.010 моль/дм³ начинается процесс медленной коагуляции, поэтому для изучения были выбраны дисперсии с концентрацией электролита $0,001$ и $0,005$ М. При росте рН до значений $4,5 - 5,0$ наблюдается резкое уменьшение электрокинетического потенциала, далее зависимость изменяется незначительно (Рисунок 3.11а), данная тенденция характерна для обеих концентраций хлорида калия. Снижение абсолютного значения потенциала поверхности связано с ростом степени ионизации функциональных групп на поверхности наночастиц целлюлозы. Величина изоэлектрической точки $pH_{ИЭТ}$, установленная путем линейной аппроксимации, находится в кислой области и составляет $1,7$. Тангенс угла наклона зависимости $d\zeta/dpH$ имеет величину $10 - 12$ мВ/единиц рН, что существенно отличается от значения 58 мВ/ единиц рН, характерной для зависимости межфазного потенциала. Полученную зависимость можно объяснить исходя из концепции формирования приграничного слоя растворителя, образующегося на поверхности твердой частицы, что в итоге приводит к смещению границы скольжения между фазами внутрь жидкой среды [378]. На рисунке 3.11б показано изменение размера частиц в зависимости от рН. Для обеих зависимостей, в интервале рН от 4 до 10 не наблюдается никакого изменения размеров частиц. Однако снижение величины рН приводит к резкому росту размеров частиц, обусловленным снижением потенциала поверхности и потерей агрегативной устойчивости вследствие уменьшения вклада сил электростатического отталкивания. Для системы, с

концентрацией хлорида калия 0,001 М наблюдается увеличение гидродинамического размера частиц при значении рН – 3,0. Рост рН до значения 3,5 приводит к увеличению размеров частиц при содержании электролита 0,005 моль/дм³, этот процесс наблюдается при значениях ЭКП менее -20 мВ.

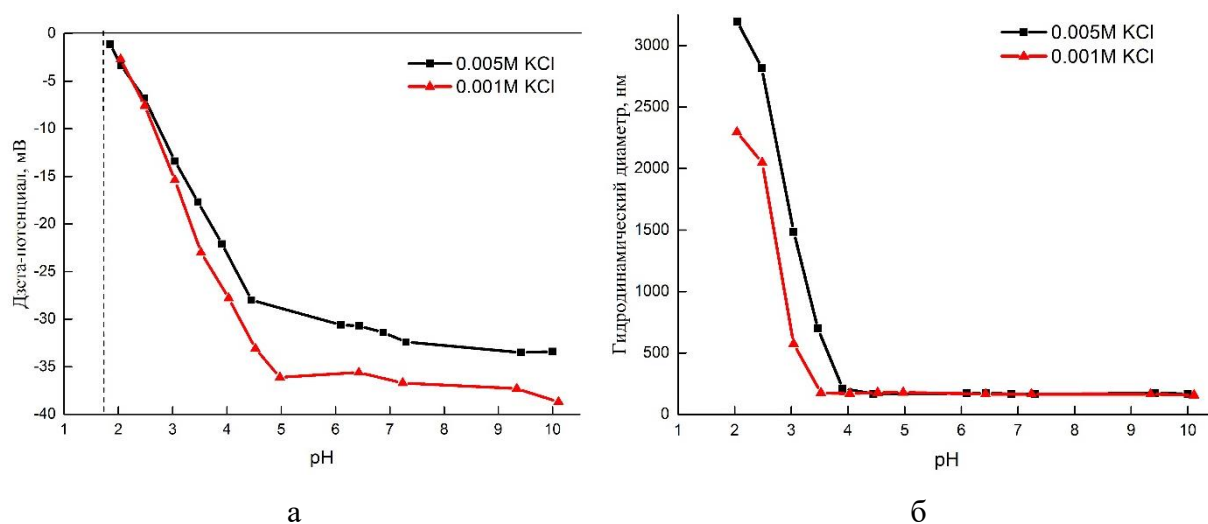


Рисунок 3.11 – Зависимость ζ -потенциала (а) и размера частиц (б) от рН среды при различных концентрациях КСl

Таким образом, получен набор данных позволяющих, оценить поведение индивидуальных наноразмерных частиц целлюлозы в водной среде в присутствии и без электролита. Приведены новые данные об агрегативной устойчивости коллоидных растворов. Оценка взаимодействия наночастиц оксидов металлов и НКЦ проводилась с использованием теории ДЛФО, в рамках процесса гетерокоагуляции. Средний размер частиц, значения электрокинетического потенциала и массовая доля дисперсной фазы индивидуальных зелей представлены в таблице 3.1 (данные ДРС и микроэлектрофореза). Исследование процессов взаимодействия частиц проводилось без добавок электролита и в присутствии хлорида калия с концентрацией 0,001 М.

Из литературных данных, известно, что при добавлении индифферентных электролитов к гидрозолям оксидов и гидроксидов металлов, происходит изменение толщины диффузной части ДЭС, что приводит уменьшению потенциала поверхности и увеличению размеров частиц, что подтверждается данными из таблицы 3.1.

Для изучения процессов взаимодействия полимерных наночастиц и металлоксидных наночастиц были проведены исследования описывающие изменения гидродинамических размеров и потенциала поверхности частиц в совместных системах. Смешивание противоположно заряженных наночастиц целлюлозы и оксидов металлов в воде сопровождается сильными взаимодействиями электростатического характера, что способствует формированию

композиционных или гибридных коллоидных систем. Изменение концентрации одного из компонентов системы, в частности, оксида металла, дает возможность контролировать общий заряд поверхности совместных систем и устойчивость зольей. Как было показано ранее, внесение индифферентного электролита в раствор позволяет оказывать влияние на строение двойного электрического слоя частиц, его параметры, что является способом регулирования процессов взаимодействия в совместных системах.

Таблица 3.1 – Данные размеров частиц и значения ЭКП индивидуальных систем

Система	Гидродинамический размер, нм		Электрокинетический потенциал, мВ		Массовая доля, %
	В водной среде	В присутствии 1mM KCl	В водной среде	В присутствии 1mM KCl	
Al ₂ O ₃	75,3±0,5	106.0±8,0	+53.0±1,4	+41,8±1,6	2,52±0,12
Fe ₂ O ₃	16,3±0,3	26,7±0,8	+41,5±2,1	+38,4±1,1	0,52±0,05
TiO ₂	29,0±1,3	78,0±5,0	+39,8±1,5	+36.0±3,0	1,60±0,08
НКЦ	270,0±10,0	227,0±3,0	-59,0±3,0	-43,0±1,0	2,52±0,12

Концентрационные зависимости потенциала и размеров частиц в совместных дисперсиях наночастиц целлюлозы и оксида алюминия в присутствии хлорида калия с концентрацией 1 mM и без добавления электролита, представлены на рисунках 3.12 и 3.13. В интервале концентраций от 2 до 17 % оксида алюминия в совместной дисперсии наблюдается постепенное уменьшение значений потенциала поверхности и рост гидродинамического диаметра частиц, по сравнению с исходной целлюлозой, связано это с тем, что заряд поверхности целлюлозы частично компенсируется положительным зарядом частиц оксида алюминия. Совместные дисперсии остаются стабильными, и общий заряд поверхности совместных частиц имеет отрицательный знак (Рисунок 3.12). Следует отметить, что при добавлении хлорида калия, совместные частицы имеют более низкие значения ЭКП, что объясняется сжатием ДЭС целлюлозы.

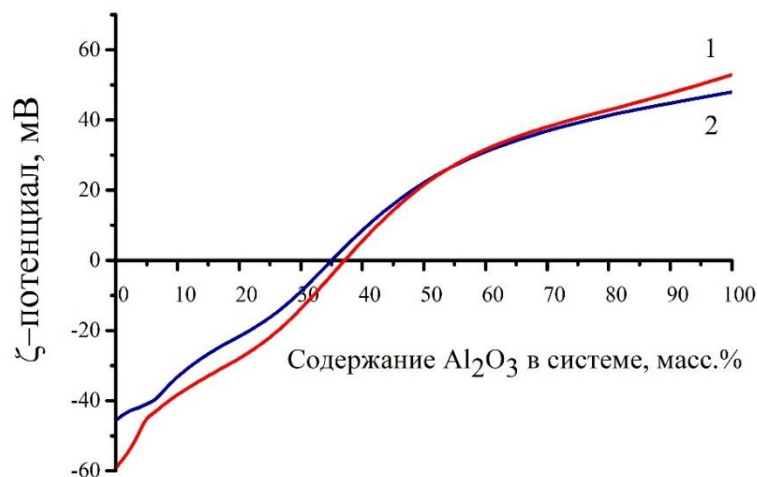


Рисунок 3.12 – Концентрационная зависимость электрокинетического потенциала в системе целлюлоза – оксид алюминия (1 – в водной среде, 2 – в присутствии электролита)

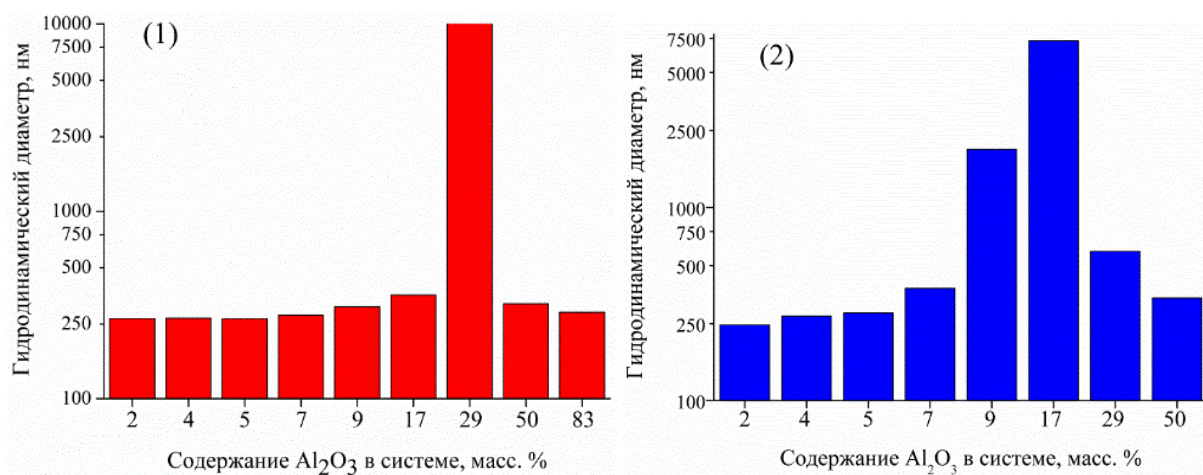


Рисунок 3.13 – Концентрационные зависимости размеров совместных частиц в системе целлюлоза – оксид алюминия (1 – без электролита, 2 – в присутствии электролита)

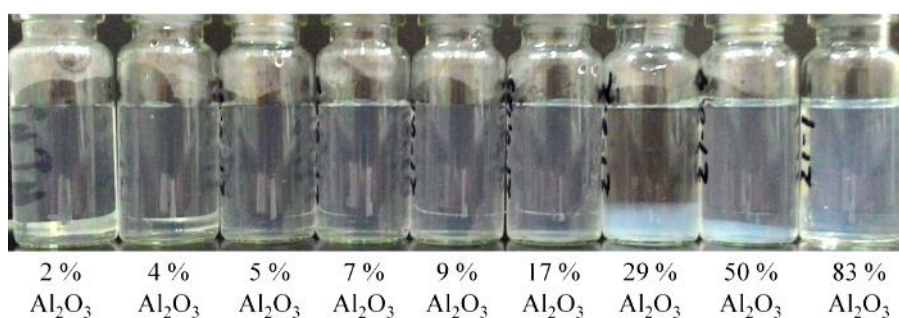


Рисунок 3.14 – Фотографии совместных коллоидных растворов НКЦ- Al_2O_3

Рост концентрации оксида алюминия до 30–40 % сопровождается увеличением размеров совместных частиц от 400 нм до формирования агломератов с размером в несколько микрометров (Рисунок 3.13) и потере агрегативной устойчивости (Рисунок 3.14), что является следствием быстрой коагуляции. Дальнейшее увеличение количества наночастиц оксида

алюминия в совместной системе приводит к полной компенсации заряда поверхности целлюлозы и дальнейшее формирование общего заряда частиц обеспечивается только за счет вклада неорганического компонента. Совместные системы с концентрацией Al_2O_3 более 50 %, представляют собой стабильные коллоидные растворы, процессы коагуляции не наблюдаются. Для данных систем электрокинетический потенциал приобретает положительные значения и наблюдается увеличение размера частиц по сравнению с исходной НКЦ. Наличие электролита не оказывает существенного влияния на соотношение компонентов при изучении процессов устойчивости совместных систем.

Для системы НКЦ– TiO_2 наблюдаются аналогичные тенденции (Рисунок 3.15, 3.16).

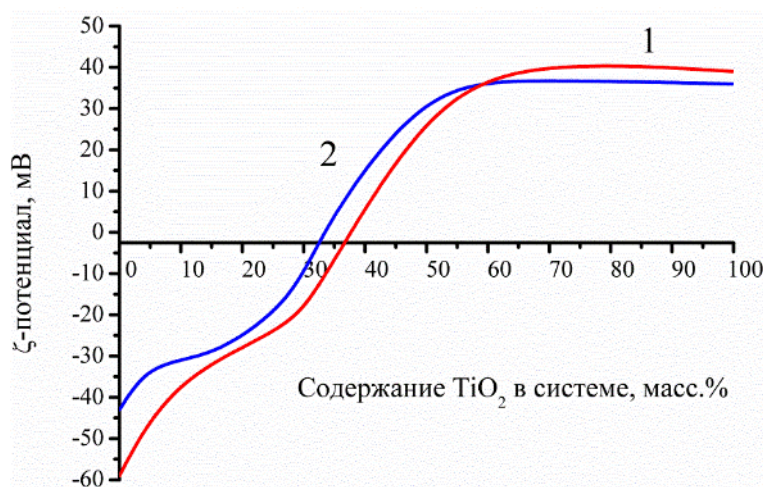


Рисунок 3.15 – Концентрационная зависимость электрокинетического потенциала в системе целлюлоза – диоксид титана (1 – без электролита, 2 – в присутствии электролита)

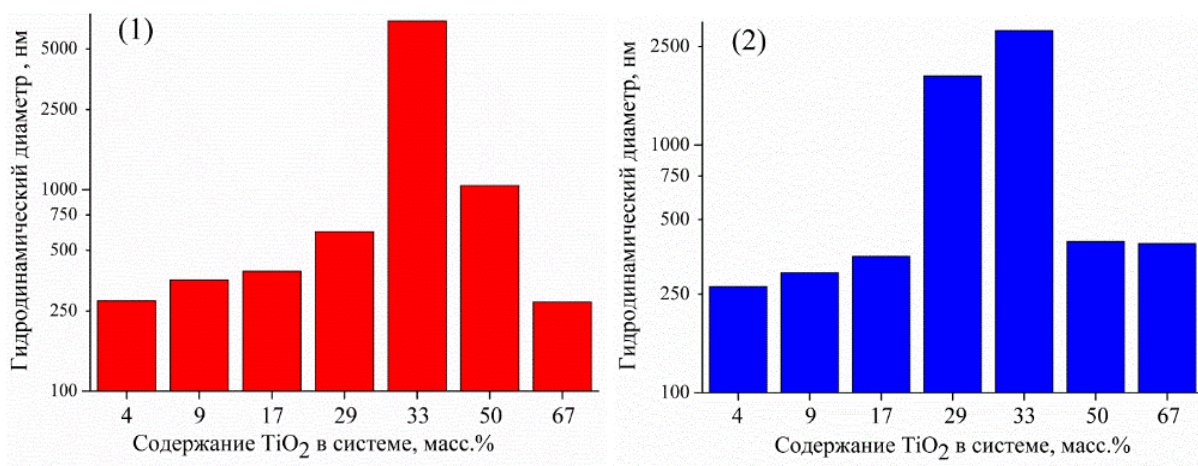


Рисунок 3.16 – Концентрационные зависимости размеров совместных частиц в системе целлюлоза – диоксид титана (1 – без электролита, 2 – в присутствии электролита)

В совместной дисперсии нанокристаллическая целлюлоза – диоксид титана наблюдается быстрая коагуляция при содержании оксида металла в системе 30–40 % (Рисунок 3.17). При

концентрации диоксида титана более 50 %, для системы характерны общий положительный заряд и сохранение устойчивости, как и в случае с дисперсией оксида алюминия.

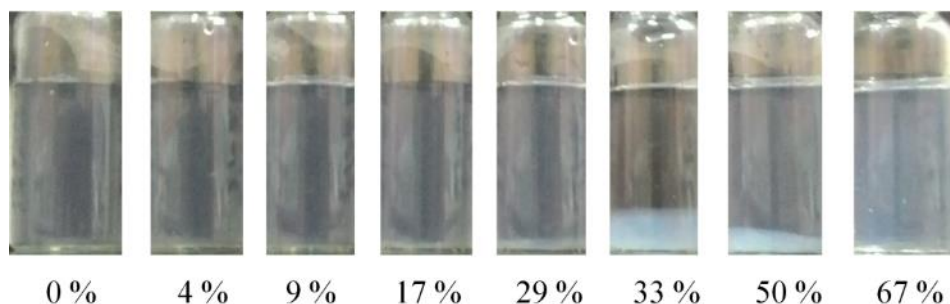


Рисунок 3.17 – Фотографии совместных коллоидных растворов целлюлоза – диоксид титана

Для совместной системы содержащей оксид железа электрокинетический потенциал увеличился с -53 до $+41$ мВ, проходя через ноль при концентрации $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 26$ мас.%, при этом размер частиц достигал максимума $\sim 5,9$ мкм (Рисунок 3.18). В целом зависимости ζ -потенциала от содержания Fe_2O_3 в дисперсиях аналогичны концентрационным зависимостям для других оксидов металлов. В диапазоне концентраций оксида железа 17 - 50 мас.% присутствие электролита приводит к дестабилизации суспензии и увеличению размера агломератов по сравнению с растворами без электролита (при концентрации $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 28,6$ мас.%). При низкой концентрации Fe_2O_3 (до 20 мас.%) наблюдается медленное увеличение потенциала поверхности. Диапазон неустойчивости системы НКЦ- Fe_2O_3 в присутствии КСl увеличивается (Рисунок 3.19) по сравнению с растворами без электролита.

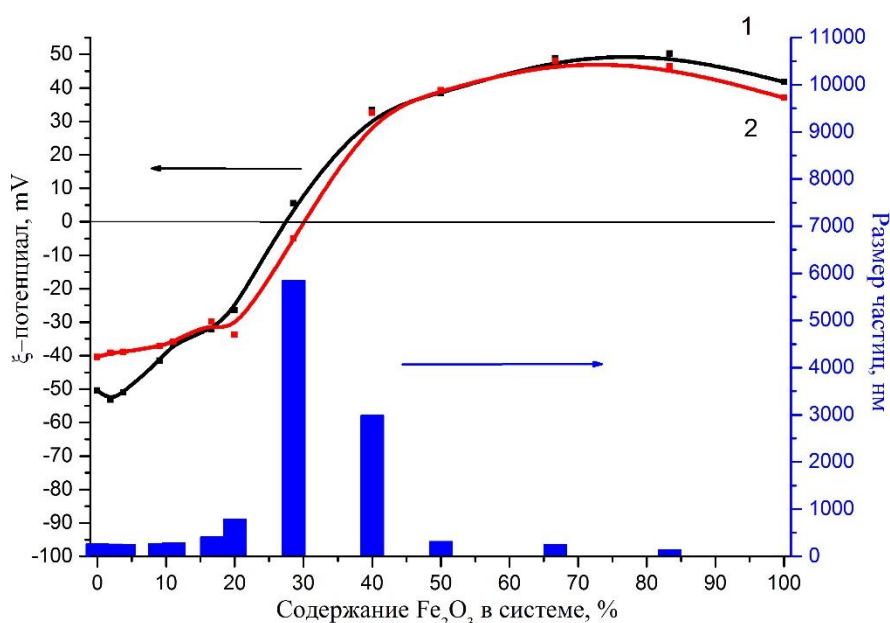


Рисунок 3.18 – Концентрационные зависимости электрокинетического потенциала и размера частиц в системе НКЦ- Fe_2O_3 (1 – в водной среде, 2 – в присутствии электролита КСl 1 мМ)

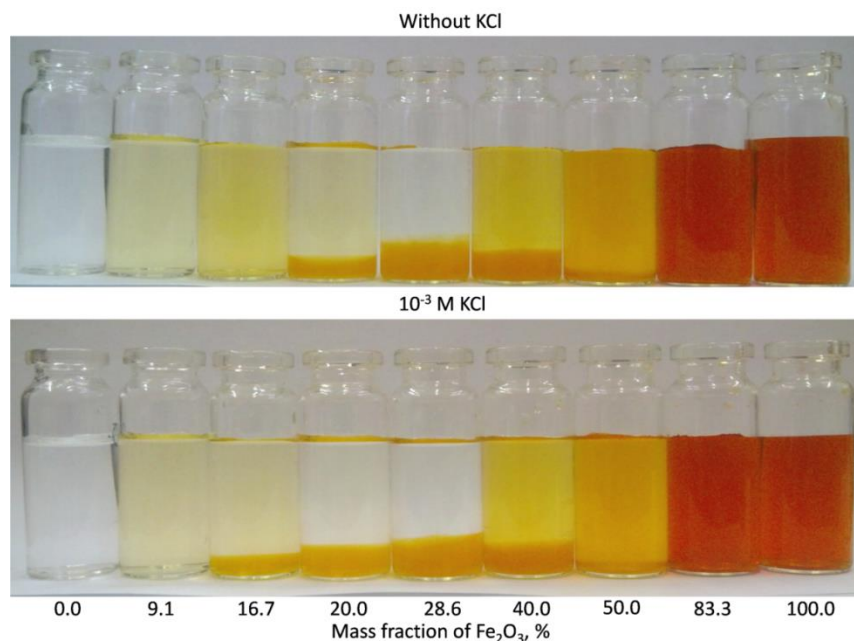


Рисунок 3.19 – Фотографии совместных коллоидных растворов НКЦ- Fe_2O_3

Таким образом, гибридные системы стабильны вне диапазона значений ζ -потенциала от -30 до +30 мВ. Видно, что в обоих случаях полная потеря агрегативной и седиментационной устойчивости произошла только при 28,6 мас.% Fe_2O_3 , надосадочная среда полностью прозрачна. Формирование отрицательно заряженных совместных частиц происходит при низком содержании оксида железа, при более высоких концентрациях Fe_2O_3 происходит формирование положительно заряженных агрегатов, состоящих из частиц НКЦ и большого количества наночастиц Fe_2O_3 .

На рисунке 3.20 показаны кривые распределения частиц по размерам в гибридных дисперсиях НКЦ- Fe_2O_3 с различным содержанием оксида железа. При увеличении концентрации наночастиц оксида железа наблюдается постепенный сдвиг исходной кривой распределения размеров наноцеллюлозы в сторону больших размеров, при этом форма кривой остается прежней. При увеличении концентрации оксида железа более 70%, наблюдается дополнительный пик со средним диаметром, характерным для индивидуальных частиц Fe_2O_3 . Однако видно, что средний гидродинамический диаметр индивидуальных частиц оксида железа в гибридных дисперсиях НКЦ- Fe_2O_3 был меньше, чем размер в исходном золе оксида железа. Данный факт объясняется большей энергией притяжения крупных частиц Fe_2O_3 к частицам НКЦ по сравнению с частицами оксида железа, которые обладают меньшим размером. Кроме того, в литературе описаны процессы формирования сложных систем типа: «ядро-оболочка», за счет возникновения более сильных энергий взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса) для крупных частиц, характеризует высокую вероятность нахождения этих частиц на поверхности [379]. Вид

кривых распределения частиц по размерам для других оксидов в совместных системах имеет схожий характер.

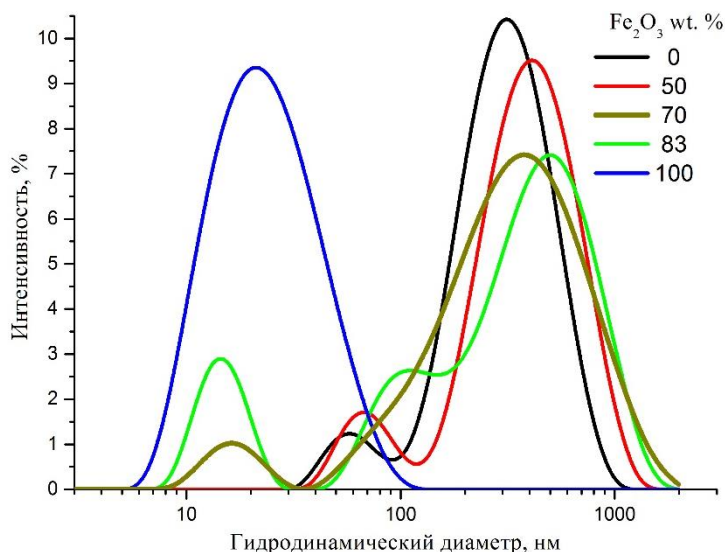


Рисунок 3.20 – Распределение размеров частиц в системе НКЦ- Fe_2O_3 , по результатам динамического рассеяния света

Исходя из комплекса данных, для систем наночастицы целлюлозы – оксид металла можно выделить область устойчивости совместных дисперсий, который определяется интервалом значений потенциала поверхности (от -30 до +30 мВ) совместных частиц без электролита, что хорошо согласуется с литературными данными [380]. Влияние соотношений полимера и оксида металла на устойчивость систем определяется вкладом заряда поверхности индивидуального компонента.

Результаты расчетов для оценки энергии взаимодействия между наноразмерными частицами оксидов металлов и целлюлозы в смешанных и индивидуальных дисперсиях представлены на рисунках 3.21 - 3.23. Для индивидуальных систем характерно присутствие потенциального барьера, при этом для системы НКЦ – НКЦ он на порядок больше, чем для оксидов металлов. Наличие высокого потенциального барьера обуславливается преобладающим вкладом сил электростатического отталкивания, соответственно, стабильностью системы к взаимодействию частиц и их коагуляции. Данный фактор подтверждается и отсутствием вторичного потенциального минимума. При взаимодействии разноименно заряженных частиц оксидов металлов и частиц целлюлозы (кривые 3 на рисунках 3.21-3.23), при всех расстояниях частиц друг от друга, преобладают силы межмолекулярного притяжения, в результате чего наблюдается коагуляция в первичном потенциальном минимуме.

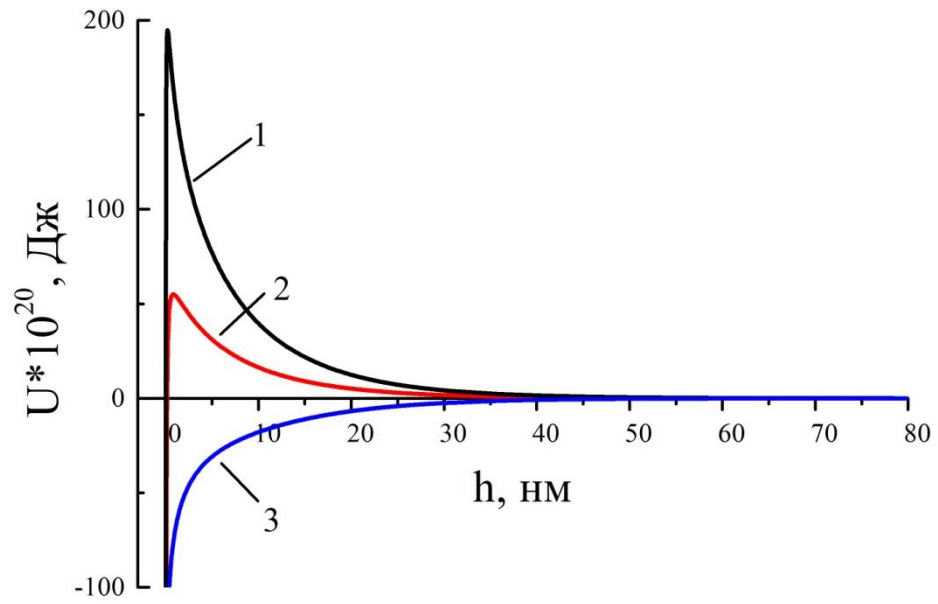


Рисунок 3.21 – Зависимости энергии парного взаимодействия в системах:
 наноцеллюлоза – наноцеллюлоза (1), оксид алюминия – оксид алюминия (2),
 оксид алюминия – наноцеллюлоза (3)

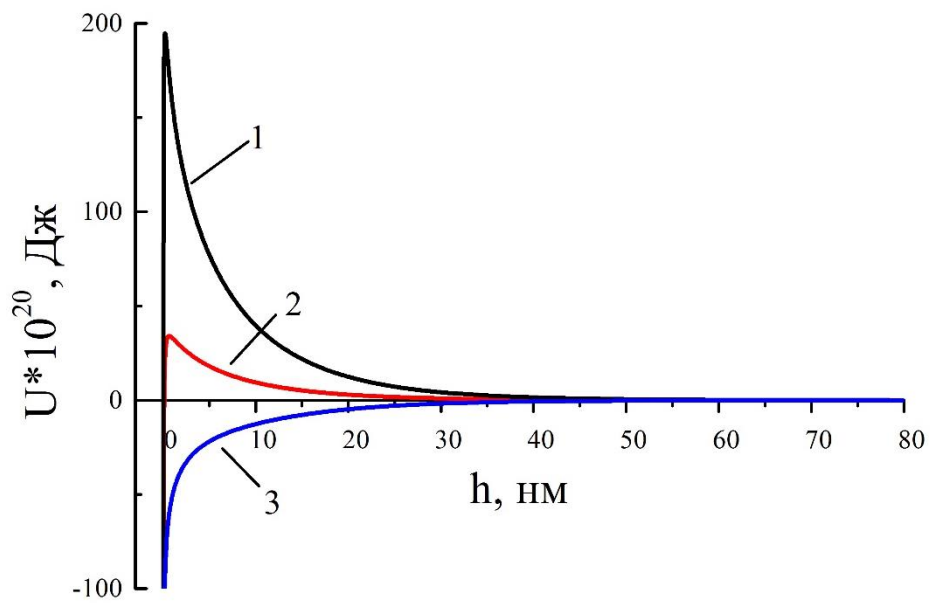


Рисунок 3.22 – Зависимости энергии парного взаимодействия в системах:
 наноцеллюлоза – наноцеллюлоза (1), диоксид титана – диоксид титана (2),
 диоксид титана – наноцеллюлоза (3)

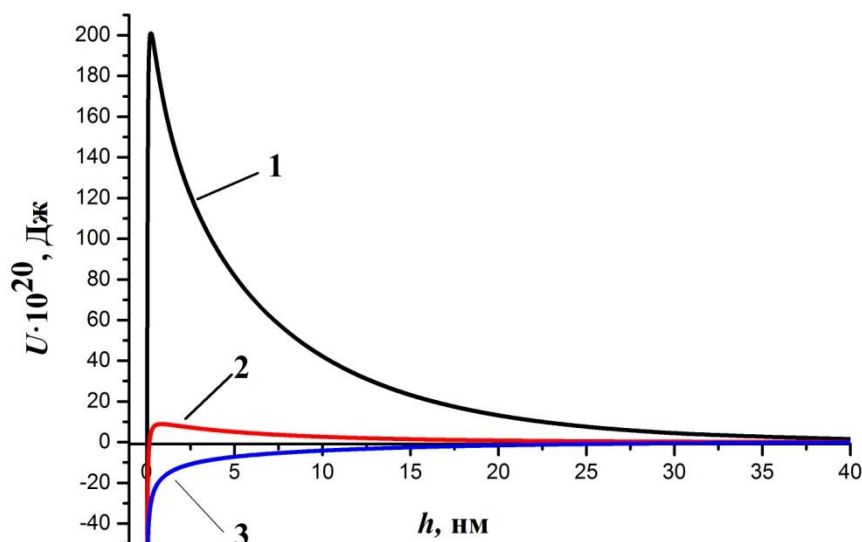


Рисунок 3.23 – Зависимости энергии парного взаимодействия частиц в системах:
 наноцеллюлоза – наноцеллюлоза (1), оксид железа – оксид железа (2),
 оксид железа – наноцеллюлоза (3)

Образование прочных коагуляционных взаимодействий сопровождается процессом коагуляции в первичной потенциальной яме, этот фактор обуславливает основной вклад в формировании гибридных систем на основе целлюлозы и оксидов металлов.

Нами было предположено, что механизм закрепления или адсорбции наночастиц оксидов металлов на поверхности целлюлозы, с образованием сложных частиц по типу ядро-оболочка, основан на процессах компенсации заряда поверхности. Для оценки соотношения компонентов с разноименными зарядами, взаимодействие которых приводит к полной нейтрализации, можно рассчитать количество элементарных зарядов Z , приходящихся на отдельную частицу [381]:

$$Z = 4\pi\epsilon\epsilon_0 \frac{kT}{ze^2} \kappa^{-2} \left[2\sinh\left(\frac{1}{2} \frac{ze\phi}{kT}\right) + \frac{4}{\kappa} \tanh\left(\frac{1}{4} \frac{ze\phi}{kT}\right) \right] \quad (3.2)$$

В таблице 3.2 представлены результаты расчетов элементарных зарядов, приходящихся на одну индивидуальную частицу.

Таблица 3.2 – Данные по числу элементарных зарядов и соотношению частиц оксидов металлов и целлюлозы

	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	НКЦ
Число элементарных зарядов	861	422	47	3865
Число частиц	449	916	10800	100

Данное значение существенно зависит от размера частицы, так для оксида алюминия равно 861, для оксида титана – 422, оксида железа – 47. Число элементарных зарядов с отрицательным знаком, приходящихся на частицу наноцеллюлозы, равно 3865.

Таким образом, полная нейтрализация заряда происходит, когда на сто наночастиц целлюлозы осуществляется взаимодействие с 449 частицами оксида алюминия, 916 частицами оксида титана и более десяти тысяч наночастиц оксида железа. Соотношения компонентов в системе были рассчитаны по уравнению 3.3 [381]:

$$\varphi_n = \frac{n(M_x O_y)}{n(\text{НКЦ})} = \frac{\rho(\text{НКЦ})}{\rho(M_x O_y)} \left(\frac{r(\text{НКЦ})}{r(M_x O_y)} \right)^3 \frac{m(M_x O_y)}{m(\text{НКЦ})}, \quad (3.3)$$

где φ_n – отношение количества частиц оксида металла к количеству частиц целлюлозы; ρ – плотность частиц, г/см³ (для частиц $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3,68$ г/см³; $\rho(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,24$ г/см³; $\rho(\text{TiO}_2) = 3,9$ г/см³; $\rho(\text{НКЦ}) = 1,5$ г/см³); r – радиус наночастиц, нм; m – масса частиц, г.

По результатам расчетов, компенсация заряда в совместной системе происходит при содержании оксида металла - 53, 49 и 32% для оксидов алюминия, титана и железа, соответственно. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по количеству наночастиц оксидов металлов, обеспечивающих нейтрализацию заряда поверхности целлюлозы, показало, что в теории для оксидов алюминия и титана получаются более высокие значения 49–53 %, в то время как экспериментально установленная концентрация - 30–40 %. Данный факт можно объяснить тем, что компенсация заряда поверхности целлюлозы будет осуществляться за счет формирования крупных агломератов, где частицы оксидов металлов одновременно нейтрализуют поверхность двух и более частиц наноцеллюлозы. Для системы, содержащей оксид железа значения теоретических и экспериментальных концентраций компонентов – близки.

Полученные совместные системы были высушены и исследованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Как было показано ранее (Рисунок 3.8), индивидуальные наночастицы целлюлозы обладают стержневидной (rod-like) морфологией, что характерно для систем, полученных методом контролируемой деструкции природных полисахаридов с использованием минеральных кислот [382]. Совместные системы с маленькой концентрацией наночастиц оксидов металлов, например, частицы в системе, содержащей 4% Al_2O_3 (Рисунок 3.24а, б) имеют морфологию, характерную индивидуальным наночастицам целлюлозы. При этом для гибридных частиц наблюдается увеличение размеров, появляется рельеф, характерный для сферических частиц, что, позволяет говорить о закреплении оксида алюминия на поверхности наночастиц полимера. Увеличение концентрации неорганических частиц приводит к образованию крупных агломератов с развитой поверхностью (Рисунок 3.24 в, г).

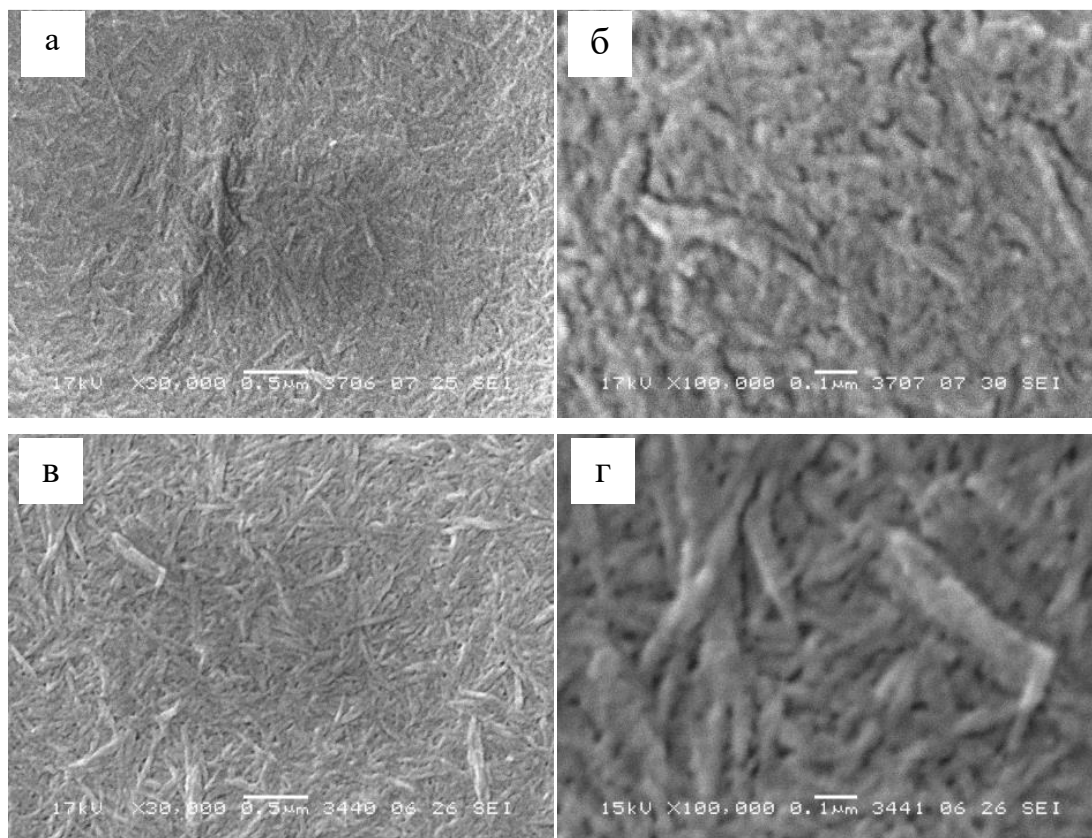


Рисунок 3.24 – Микрофотографии СЭМ совместных систем на основе целлюлозы при различном содержании Al_2O_3 : *a, б* – 4 %; *в, г* – 29 %

Для гибридных частиц с малым содержанием оксида титана (Рисунок 3.25а) так же характерно отличие размеров и рельефа поверхности по сравнению с индивидуальными наночастицами целлюлозы.

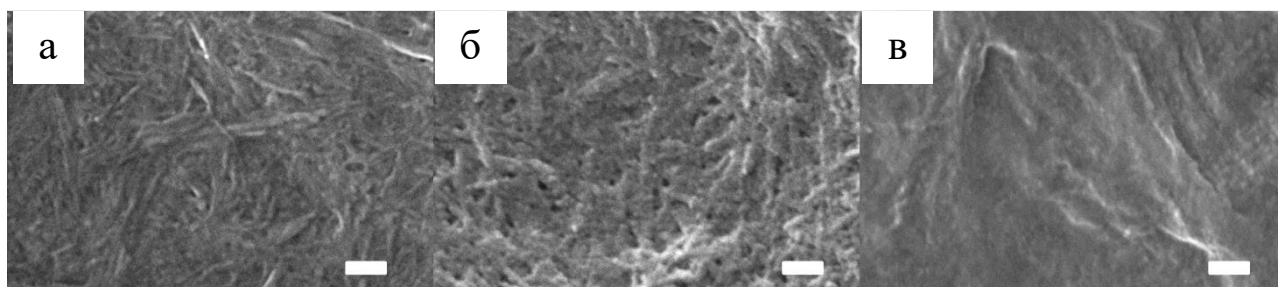


Рисунок 3.25 – Микрофотографии СЭМ совместной системы на основе целлюлозы с различным содержанием TiO_2 : *a* – 9 %; *б* – 33 %, *в* – 67 %. (метка – 200 нм)

Увеличение концентрации оксида титана до 33 % приводит к формированию крупных, рыхлых агломератов с поперечными размерами более 80 нм (Рисунок 3.25 б). Избыточное количество оксида металла (67 %) приводит к формированию образцов, для которых наличие

стержневидной формы не очевидно (Рисунок 3.25 с), фактически, система образована матрицей из наночастиц диоксида титана, в которой распределены частицы НКЦ.

По данным ПЭМ для системы НКЦ- TiO_2 можно наблюдать наличие наночастиц диоксида титана на поверхности частиц НКЦ, дальнейшее увеличение концентрации неорганического компонента приводит к покрытию поверхности полимера наночастицами TiO_2 (Рисунок 3.26 б). В итоге формируются частицы типа «core-shell» или «ядро-оболочка», центром которой является стержнеобразная наночастица целлюлозы, окруженная оболочкой из металлоксидных частиц.

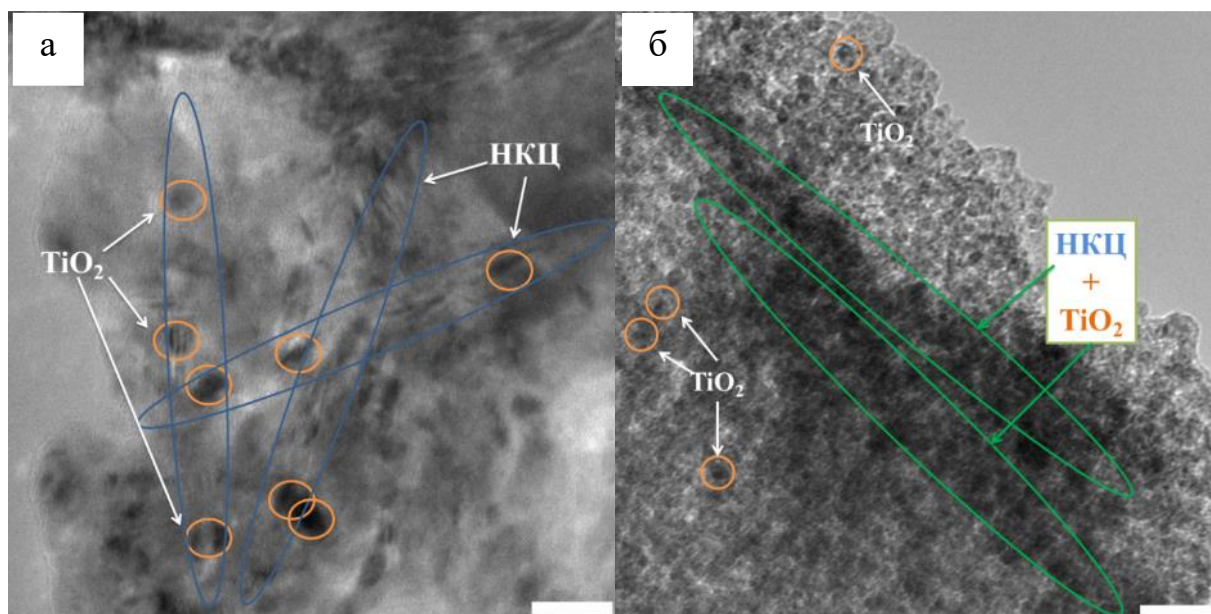


Рисунок 3.26 – Микрофотографии ПЭМ совместных систем с различным содержанием оксида титана: 9 % TiO_2 (а) и 67 % TiO_2 (б) (метка – 20 нм)

По данным электронной микроскопии для совместной системы 89%НКЦ-11% Fe_2O_3 формируются частицы аналогичные для других оксидов, повторяющие морфологию исходных частиц НКЦ (Рисунок 3.27 в, г). В результате агломерации гибридных частиц поверхность образца, содержащего 40% Fe_2O_3 имеет более плотную структуру (Рисунок 3.27 д). Таким образом, в системе наблюдаются процессы гетероагрегации гибридных дисперсий НКЦ- Fe_2O_3 в соответствии с механизмом, описанным как «нейтрализация заряда – перезарядка поверхности» [402], и представленным на рисунке 3.28.

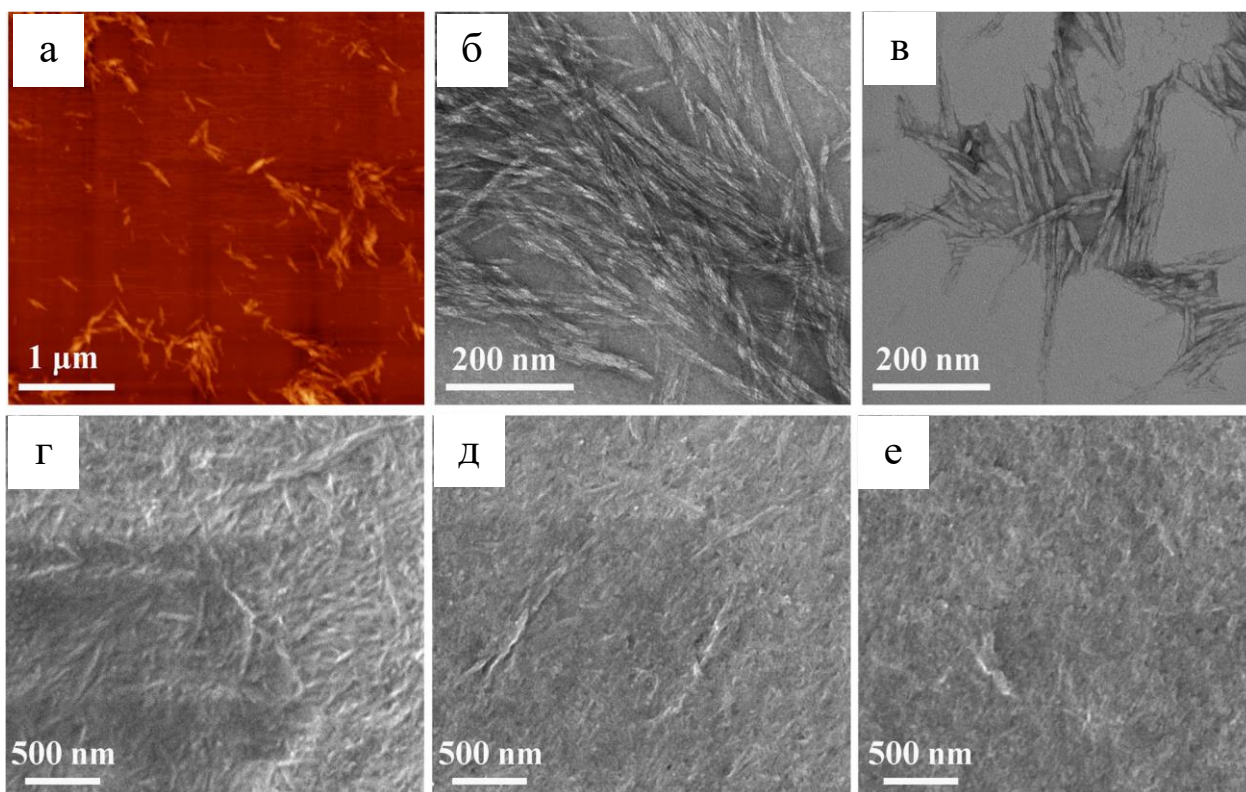


Рисунок 3.27 – Микрофотографии АСМ (а), ПЭМ (б, в) и СЭМ (г-е) наночастиц целлюлозы (а, б) и совместной системы с различным содержанием Fe_2O_3 : в, г – 11 %; д – 40 %, е – 70 %

В индивидуальном состоянии частицы оксида металла и целлюлозы устойчивы к агрегации (Рисунок 3.28 а). В случае совместной системы, наночастицы оксида металла прикрепляются к частицам НКЦ за счет электростатического взаимодействия. При низких концентрациях Fe_2O_3 образуются первичные гетероагрегаты, состоящие из одной частицы целлюлозы и одной или нескольких наночастиц оксида. При этом, поверхность первичного гетероагрегата сохраняет высокий отрицательный заряд, что способствует сохранению стабильности системы (Рисунок 3.28 б). По мере увеличения концентрации Fe_2O_3 величина потенциала поверхности уменьшается за счет нейтрализации зарядов, что приводит к дальнейшей агрегации первичных гетероагрегатов (Рисунок 3.28 с). В момент, когда концентрация Fe_2O_3 превышает максимум количества оксида, необходимого для нейтрализации заряда, (~ 26 мас.%), избыток наночастиц Fe_2O_3 присоединяется к НКЦ, что приводит к полному изменению заряда (Рисунок 3.28 д). Дальнейшее увеличение содержания оксида железа приводит к появлению свободных наночастиц (Рисунок 3.28 е).

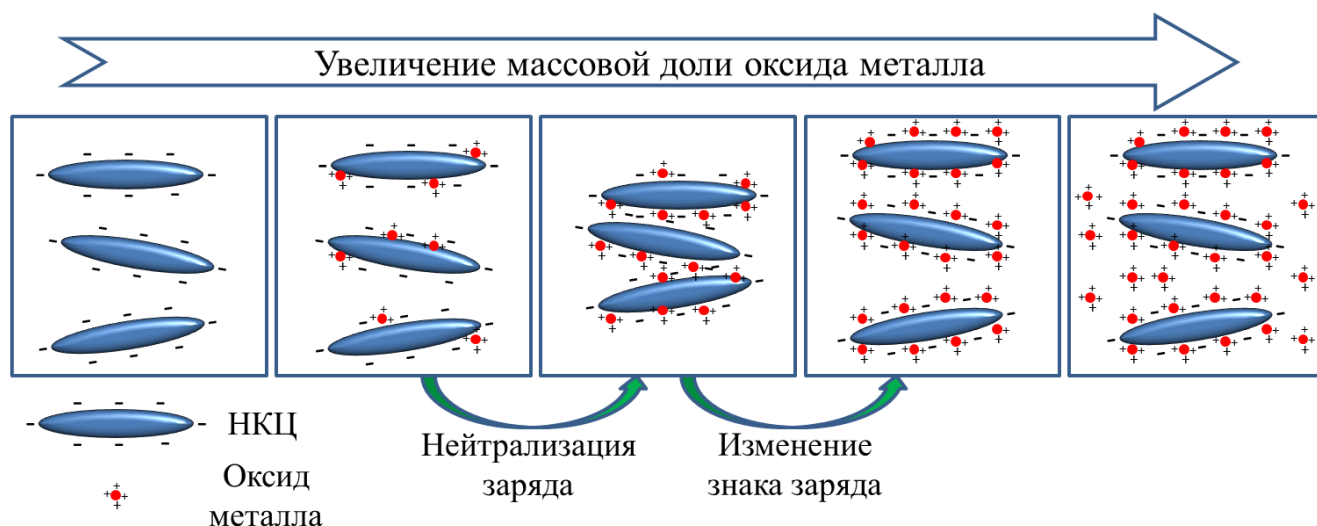


Рисунок 3.28 – Схема механизма гетерокоагуляции НКЦ и Fe_2O_3 при разных концентрациях оксида

Предложенный механизм процесса формирования совместных органо-полимерных систем может быть использован для описания всех типичных наноразмерных объектов, обладающих разноименным зарядом поверхности. Так, например, были исследованы системы на основе нанокристаллических частиц хитина, с положительно заряженной поверхностью и наночастицами оксида марганца, имеющих отрицательный заряд [383].

В литературе описано, что при взаимодействии между полимерными и неорганическими наноразмерными частицами в основе формирования совместных систем может лежать не только электростатическое взаимодействие, а также формирование водородных связей между компонентами. Одним из информативных методов, для установления данного типа связи может выступать ИК-Фурье спектроскопия. В спектрах нанокристаллической целлюлозы присутствуют основные пики, соответствующие колебаниям функциональных групп малоизмененных целлюлоз (Рисунок 3.29) [384]. Для гибридных систем характерно наличие всех пиков, наблюдающихся в спектре для индивидуальной наноцеллюлозы, новые полосы, а также полосы характерные колебаниям функциональных групп неорганических оксидов не наблюдаются. Можно отметить изменения в области $3700\text{-}3000\text{ см}^{-1}$, характерной валентным колебаниям гидроксильных групп. В литературе описана связь формы и асимметрии данных полос с образованием и силой водородных связей. При этом низкочастотная область полосы отвечает за гидроксильные группы, вовлеченные в сильные водородные связи, высокочастотная – в слабые [385]. Оценка индекса асимметричности полосы может быть проведена исходя из соотношения характеристик пика на его полувысоте. Для немодифицированных целлюлоз степень асимметрии находится около единицы, что говорит о равном участии слабых и сильных водородных связей при взаимодействии [386]. Полоса исходной НКЦ практически симметрична, но индекс

асимметрии равен 1.16, что редко встречается для полисахаридных материалов на основе целлюлозы (Рисунок 3.29(1)). Данный факт указывает на вклад гидроксильных групп, участвующих во взаимодействиях за счет слабых водородных связей, что объясняется развитой поверхностью частиц наночеллюлозы, и наличием большого числа активных функциональных групп [158, 387].

Значительные изменения в области $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ наблюдаются на ИК-спектрах совместных частиц на основе наночеллюлозы и оксида алюминия (Рисунок 3.29(2)). Максимум полосы смещается в более высокочастотную область, происходит и существенное снижение величины индекса асимметричности (Таблица 3.2), что объясняется образованием новых водородных связей между функциональными группами на поверхности наночастиц целлюлозы и оксида алюминия, в том числе и с возможным участием атома кислорода глюкозидной связи.

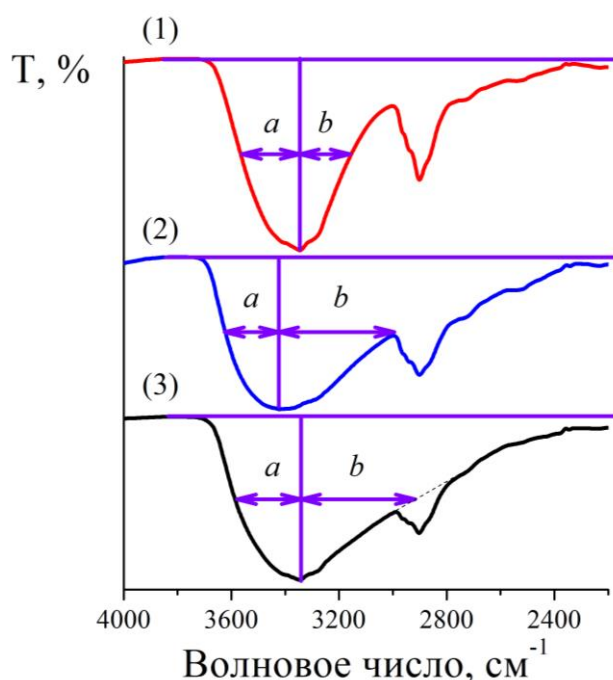


Рисунок 3.29 – ИК-спектры исходной наночеллюлозы (1), и совместных систем: наночеллюлоза-оксид алюминия (2), наночеллюлоза-диоксид титана (3)

Таблица 3.3 – Характеристики полосы поглощения ОН-групп для систем на основе НКЦ

Образец	Индекс асимметричности a/b	ν_{OH}^{max} , см^{-1}
наночеллюлоза	1.16	3346
наночеллюлоза-оксид алюминия	0.47	3426
наночеллюлоза-диоксид титана	0.56	3343

На спектрах совместных частиц наноцеллюлозы и оксида титана (Рисунок 3.29(3)) происходит увеличение асимметрии полосы в области $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, по сравнению с исходной НКЦ. Индекс асимметричности уменьшается до значения 0,56, что свидетельствует об формировании водородных связей между свободными ОН-группами на поверхности НКЦ и TiO_2 . Смещение полосы поглощения в области $3700\text{--}300\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область без смещения максимума, может говорить о образовании водородных связей с высокой энергией.

Образование водородных связей между функциональными группами на поверхности наночастиц полисахарида и оксидов металлов является положительным вкладом в процессе образования гибридной частицы, такой вклад, как правило на один или два порядка больше электростатических сил, что обуславливает прочное закрепление наночастиц на поверхности.

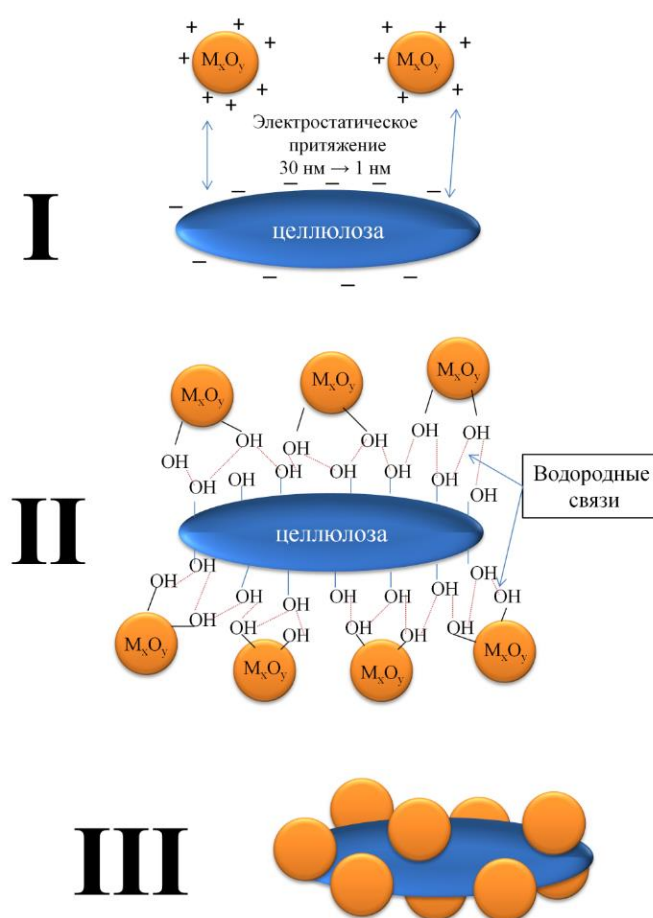


Рисунок 3.30 – Схема механизма образования гибридных наночастиц на основе целлюлозы и оксидов металлов

Таким образом, можно предложить примерную схему механизма взаимодействия наночастиц целлюлозы и оксидов металлов, приводящего к образованию гибридных систем (Рисунок 3.30). На первой стадии взаимодействие осуществляется за счет дальнедействующих сил. В связи с наличием разноименных зарядов на поверхности частиц, вклад электростатических

сил притяжения преобладает и в зависимости от природы неорганических частиц, взаимодействие начинается с приближения на 20-30 нм и протекает по механизму необратимой гетерокоагуляции в первичном потенциальном минимуме. На второй стадии, дальнейшее взаимодействие сопровождается образованием водородных связей между гидроксильными группами на поверхности наночастиц, которые обуславливают прочное закрепление неорганических частиц на целлюлозе. Формирование гибридных частиц сопровождается частичной или полной компенсацией заряда поверхности целлюлозы и образованием монослоя из металлоксидных наночастиц на поверхности НКЦ (третья стадия). Далее, образование заряда на поверхности совместных гибридных частиц будет обусловлено только процессами формирования двойного электрического слоя на поверхности оксида металла по адсорбционному механизму, и будет иметь положительное значение.

3.2 Модификация поверхности целлюлозных волокон наноразмерными частицами оксидов металлов

Для модификации поверхности была использована волокнистая беленая целлюлоза, средняя степень полимеризации, определенная по вязкости в кадоксене [388] составляла 810. Первичная модификация целлюлозы заключалась в обработке волокон раствором щелочи (см раздел). Данная обработка, получившая технологическое название – мерсеризация, приводит к структурному переходу модификации целлюлозы из типа I в тип II. В результате формируются полимерные волокна, для которых характерны повышенная аморфизация, низкий индекс кристалличности, рост степени рентгеноаморфности, что является следствием наличия упаковки макромолекул с более низкой упорядоченной и изменением параметров кристаллической решетки.

Одним из параметров, позволяющих оценить степень изменения упорядоченности, является индекс кристалличности - параметр, который может быть рассчитан исходя из данных порошковой рентгеновской дифракции (Рисунок 3.31) [389].

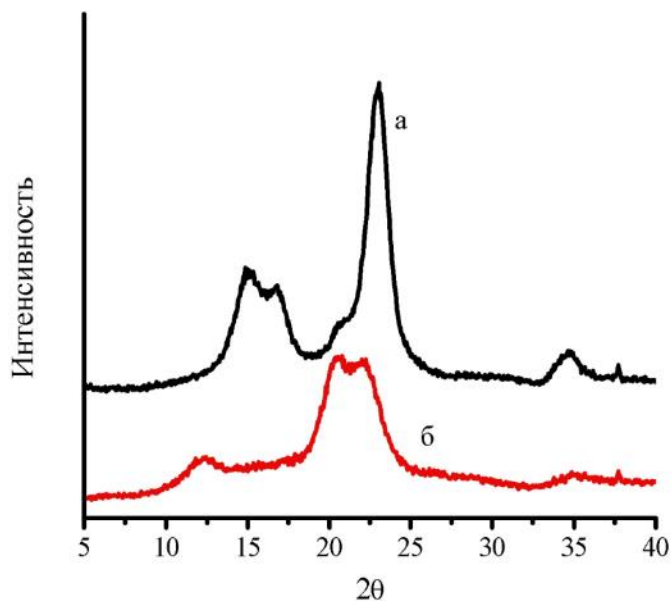


Рисунок 3.31 – Дифрактограммы целлюлозы: исходная (а) и мерсеризованная (б)

В таблице 3.4 представлены индексы кристалличности образцов целлюлозы, в результате процесса мерсеризации кристалличность целлюлозы уменьшается, часть полимера переходит в аморфное состояние, что согласуется с данными, описанными в литературе [390].

Таблица 3.4 – Значения степеней упорядоченности и индексов кристалличности исходной и мерсеризованной целлюлозы

Объекты исследования	Степень упорядоченности целлюлозы		Индекс кристалличности целлюлозы
	K_1	K_2	I_k
Исходная целлюлоза	1,5	1,0	0,85
Мерсеризованная целлюлоза	1,3	1,0	0,53

В таблице 3.4 приведены значения степени упорядоченности целлюлозы, которые получены из данных ИК-Фурье спектроскопии (метод Нельсона и О'Коннора), при этом наблюдается корреляция с данными рентгенофазового анализа, подтверждающая уменьшение индекса кристалличности. На рисунке 3.32 представлены ИК-спектры исходной и мерсеризованной целлюлозы, существенных отличий в спектрах не наблюдается. В области 3700–3000 обратных сантиметров наблюдается широкая полоса поглощения, которая отвечает за валентные колебания гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи. Для образца мерсеризованной целлюлозы наблюдается смещение максимума в высокочастотную область полосы валентных колебаний ОН-групп. О снижении кристалличности мерсеризованной

целлюлозы при сравнении с исходной, можно судить об изменении ширины полосы и смещении ее максимума в высоковольтную область, что является свидетельством снижения количества гидроксильных групп, участвующих в образовании сильных водородных связей, что должно увеличивать их активность и усиливать взаимодействие с наночастицами оксидов металлов. Степень упорядоченности целлюлозы рассчитывается из отношения интенсивностей характеристических полос при 1429 и 897 см^{-1} , и является мерой изменений, происходящих при аморфизации целлюлозы.

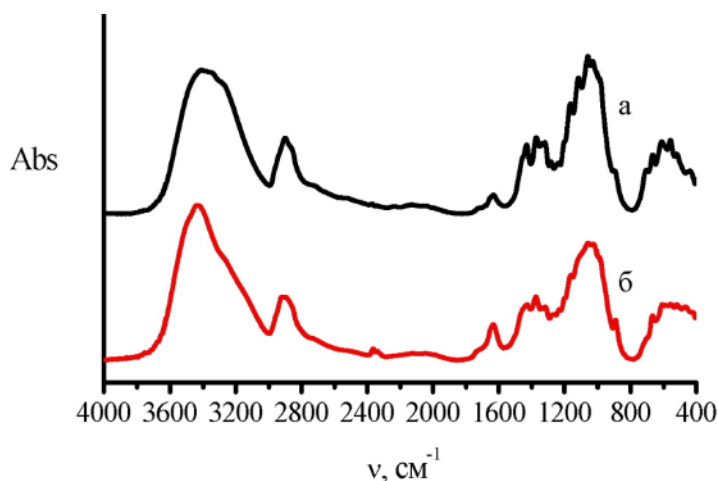


Рисунок 3.32 – ИК-Фурье спектры целлюлозы: исходная (а) и мерсеризированная (б)

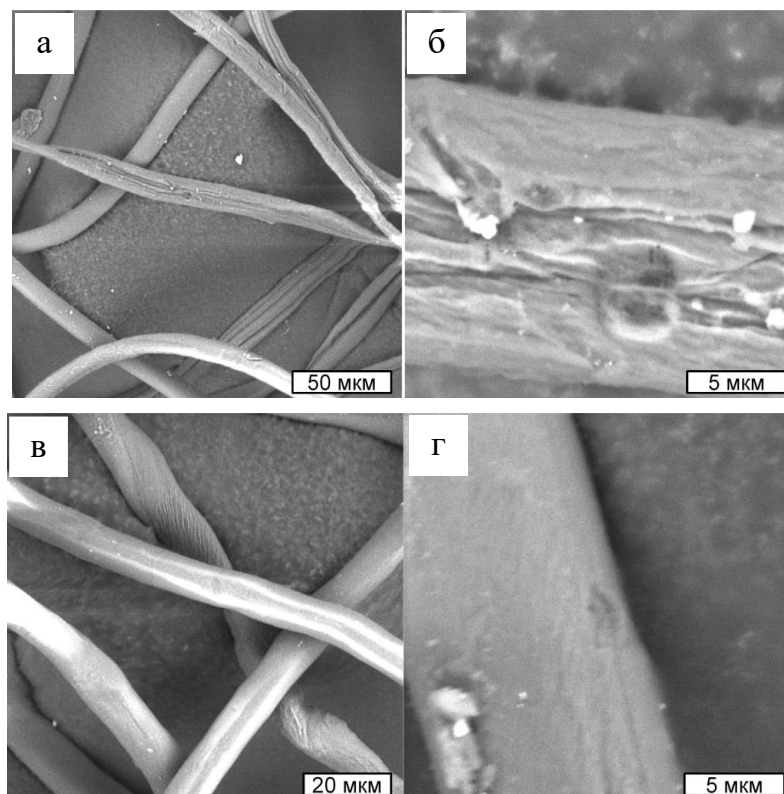


Рисунок 3.33 – Микрофотографии волокон исходной (а,б) и мерсеризированной целлюлозы (в,г)

Обработка целлюлозы в щелочном растворе приводит к сильному набуханию, но после процессов промывки и сушки волокна сохраняют свои геометрические размеры по сравнению с исходными волокнами (Рисунок 3.33). Поверхность обработанных волокон становится более гладкой и менее дефектной.

Были проведены синтезы производных целлюлозы и получены образцы цианоэтилцеллюлозы, амидоэтилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы. По результатам ИК-Фурье спектроскопии, приведенных на рисунке 3.34, выявлено появление новых полос на всех спектрах. Так, для цианоэтилцеллюлозы (Рисунок 3.34 б) характерно наличие полосы в области 2250 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям цианогруппы ($\text{C}\equiv\text{N}$), характерной для нитрилов. В результате синтеза амидоэтилцеллюлозы наблюдается интенсивная полоса в области 1670 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$), характерная для амидов ($-\text{CONH}_2$). Зафиксировано наличие полосы деформационных колебаний аминогрупп ($-\text{NH}_2$) в области 1670 см^{-1} (амид I) и 1650 см^{-1} (амид II) (Рисунок 3.34в). Для образца карбоксиметилцеллюлозы наблюдается сильная полоса поглощения в области 1732 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) (Рисунок 3,34 г). Кроме того, можно отметить изменения формы и симметрии полос в области колебаний гидроксильных групп ($3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$), что характерно для химически модифицированных целлюлоз при изменении водородных связей в системе [391].

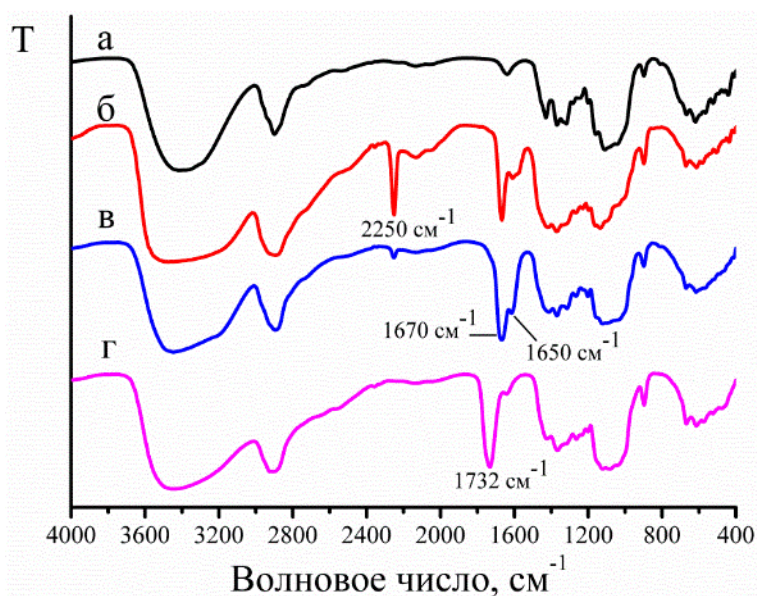


Рисунок 3.34 – ИК-Фурье спектры производных целлюлозы (а – исходный полимер; б – цианоэтилцеллюлоза; в – амидоэтилцеллюлоза; г – карбоксиметилцеллюлоза (в H^+ - форме))

Химическая модификация приводит к изменению и функционального состава и надмолекулярного строения целлюлозных материалов, это выражается в изменении структурной

модификации (переход из целлюлозы I в целлюлозу II) (Рисунок 3.35). Индекс кристалличности (рассчитан по методу Сегала) исходной целлюлозы равен 0,85, у модифицированных образцов индекс находится в интервале от 0,74 до 0,76. Близкие значения индексов кристалличности объясняются одинаковым надмолекулярным строением целлюлозы, что в свою очередь, обусловлено одинаковыми параметрами предварительной стадии модификации и невысокими степенями замещения.

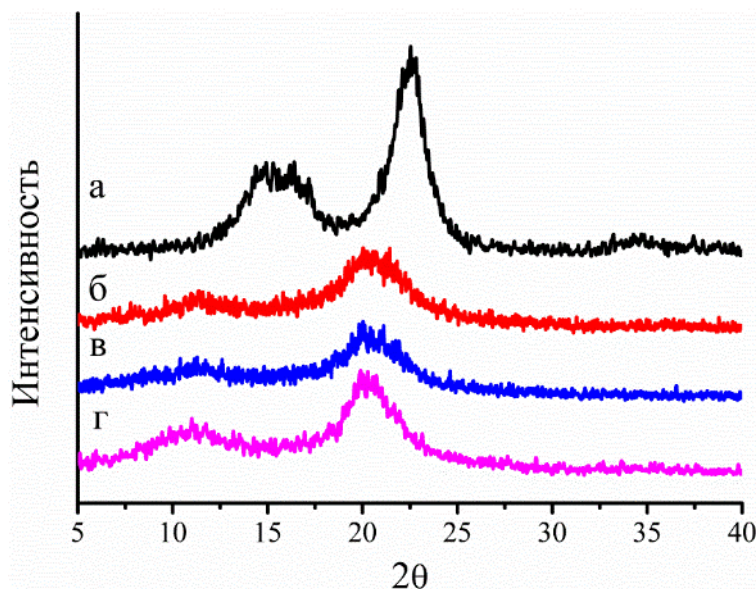


Рисунок 3.35 – Рентгенограммы производных целлюлозы (а – исходная целлюлоза; б – цианоэтилцеллюлоза; в – амидоэтилцеллюлоза; г – карбоксиметилцеллюлоза (в H^+ - форме))

В результате изучения морфологии исходной целлюлозы и ее производных было установлено, что химическая модификация существенных изменений на форму и размеры волокон не производит (Рисунок 3.36). Наблюдается сохранение волокнистой морфологии с типичным для волокон соотношением длина/диаметр (длина: более 500 мкм, средний размер: 10–20 мкм.). Для волокон цианоэтилцеллюлозы можно отметить небольшое уменьшение толщины, по сравнению с исходными, наблюдается более равномерная текстур, уменьшение количества дефектов. В целом, можно говорить о сохранении морфологии, что свидетельствует о мягком модифицирующем действии примененных методов синтеза.

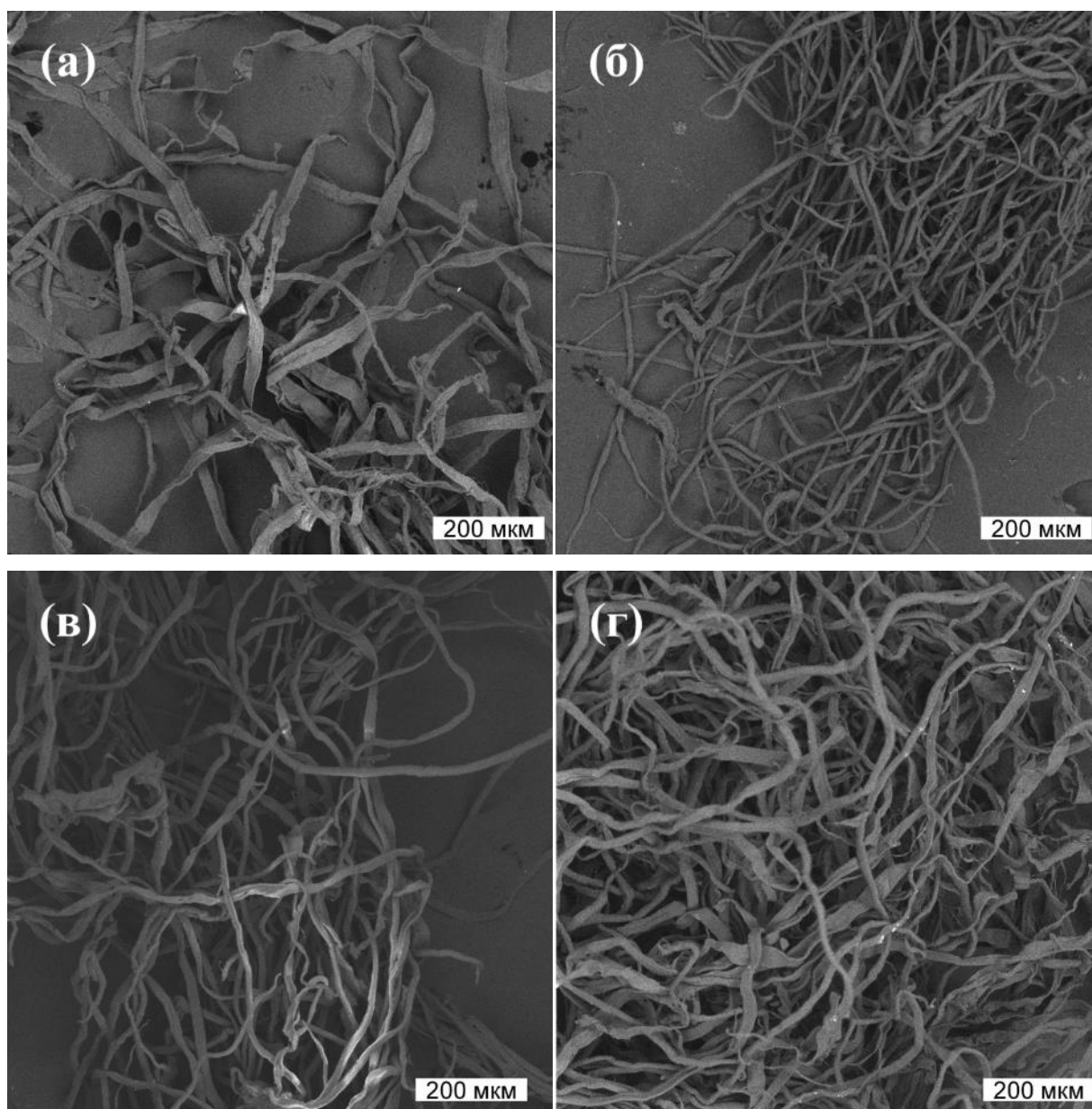


Рисунок 3.36 – Микрофотографии производных целлюлозы (а – исходная целлюлоза; б – цианоэтилцеллюлоза; в – амидоэтилцеллюлоза; г – карбоксиметилцеллюлоза (в H^+ - форме))

Исходя из параметров, полученных в результате экспериментальной и полуэмпирической работы описанной в разделе 3.1, были подобраны условия модификации поверхности целлюлозных материалов наноразмерными частицами оксидов металлов. В частности, для избегания процессов агломерации наночастиц и перезарядки поверхности целлюлозы содержание неорганического компонента не превышало 10 %.

На рисунке 3.37 приведено сравнение ИК-спектров различных производных целлюлозы и образцов, пропитанных золей оксида алюминия. Изменения после добавления наночастиц в основном связаны с изменением симметрии и уширением полосы в области $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (Таблица 3.5).

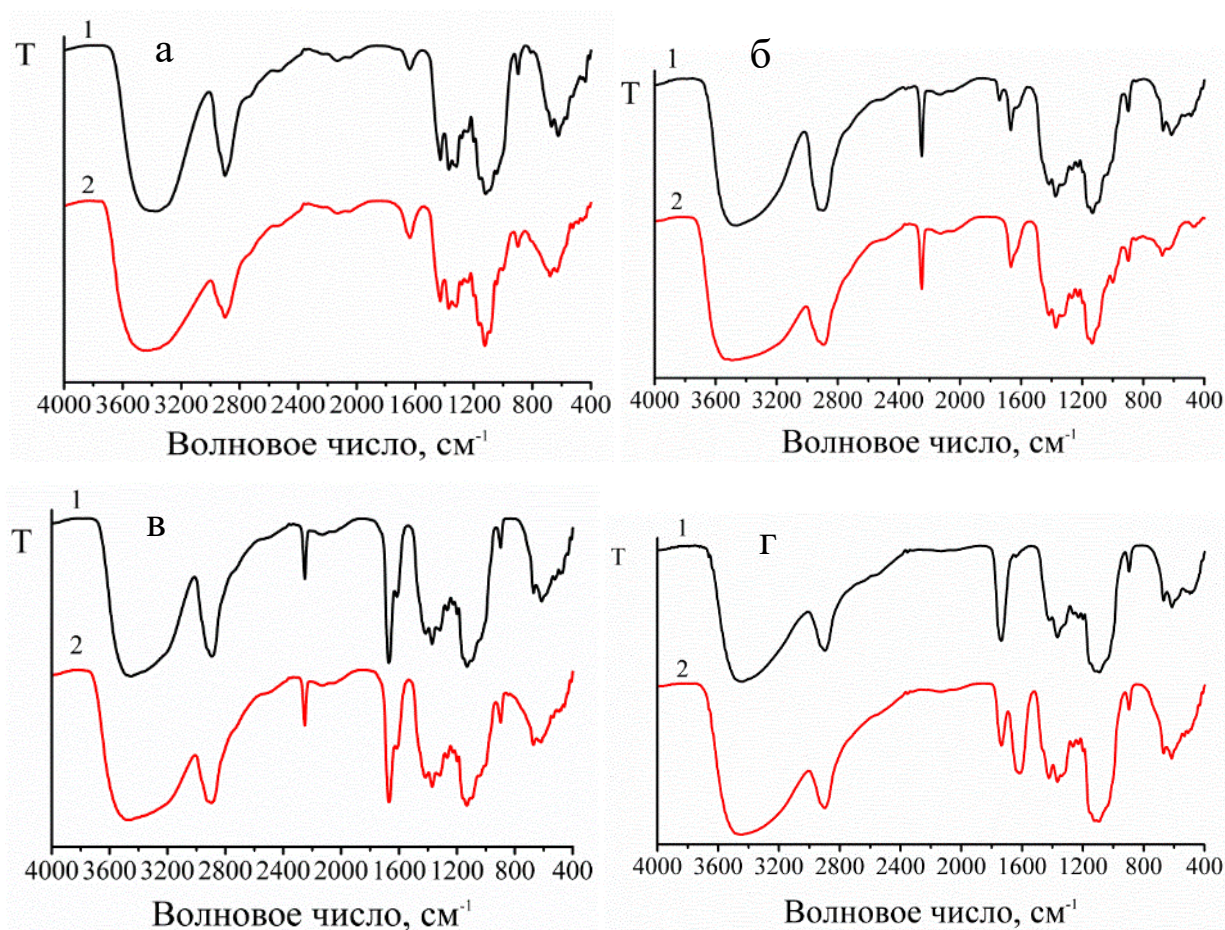


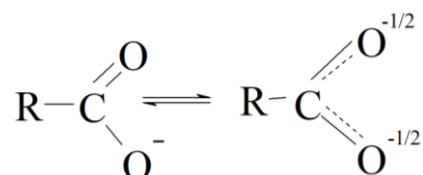
Рисунок 3.37 – ИК-Фурье спектры производных целлюлозы (а – исходный полимер; б – цианоэтилцеллюлоза; в – амидоэтилцеллюлоза; г – карбоксиметилцеллюлоза (в H^+ - форме)), полимер без (1) и содержащий (2) наночастицы Al_2O_3

Таблица 3.5 – Данные по симметрии полосы валентных колебаний гидроксильных групп для совместных образцов на основе производных целлюлозы и оксида алюминия

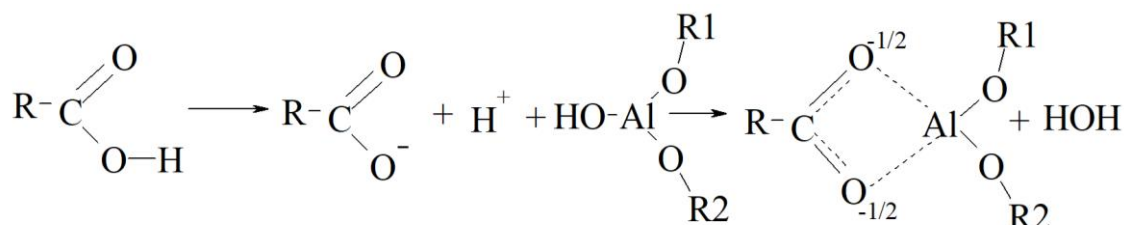
Образец	Индекс асимметричности a/b	ν_{OH}^{max} , cm^{-1}
целлюлоза	0,79	3381
целлюлоза + оксид алюминия	0,47	3431
цианоэтилцеллюлоза	0,40	3460
цианоэтилцеллюлоза + оксид алюминия	0,35	3464
амидоэтилцеллюлоза	0,40	3453
амидоэтилцеллюлоза + оксид алюминия	0,28	3456
карбоксиметилцеллюлоза	0,35	3443
карбоксиметилцеллюлоза + оксид алюминия	0,31	3445

Аналогичные результаты были получены в п 3.1 для образцов на основе нанокристаллической целлюлозы и были связаны с процессами перестройки системы водородных связей в присутствии наноразмерных частиц оксидов металлов. Данный факт был описан в литературе подобных совместных систем, например, композиты хитозан – TiO_2 [392], бактериальная целлюлоза – $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (бемит) [393], целлюлоза – SiO_2 [394], целлюлоза-гидроксид железа [395].

Следует отметить, появление новой полосы в области 1614 см^{-1} для совместной системы карбоксиметилцеллюлоза – оксид алюминия (Рисунок 3.37 г), которую можно отнести к карбоксилатной группе [396]. Кроме того, наблюдается значительное снижение интенсивности полосы в области 1730 см^{-1} , характерной колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$. Данный факт можно связать с тем, что между атомами кислорода карбонильной и гидроксильной групп происходит перераспределение электронной плотности:



Беря во внимание большое количество гидроксильных групп на поверхности наночастиц оксида алюминия [5] и образование карбоксилатной группы, можно предположить формирование связей между гидроксильными группами алюмооксидных наночастиц и карбоксильными группами целлюлозы с по следующей схеме:



Аналогичные результаты наблюдались при модификации поверхности целлюлозных волокон наночастицами других оксидов металлов. Например, для совместных систем на основе целлюлозы и оксида титана изменения в ИК-спектрах связаны в основном с появлением асимметрии (Таблица 3.6) и уширением полосы в области $3700\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 3.38), что характеризует изменение системы водородных связей полисахарида и закреплении наночастиц диоксида титана, аналогично системе содержащей оксид алюминия.

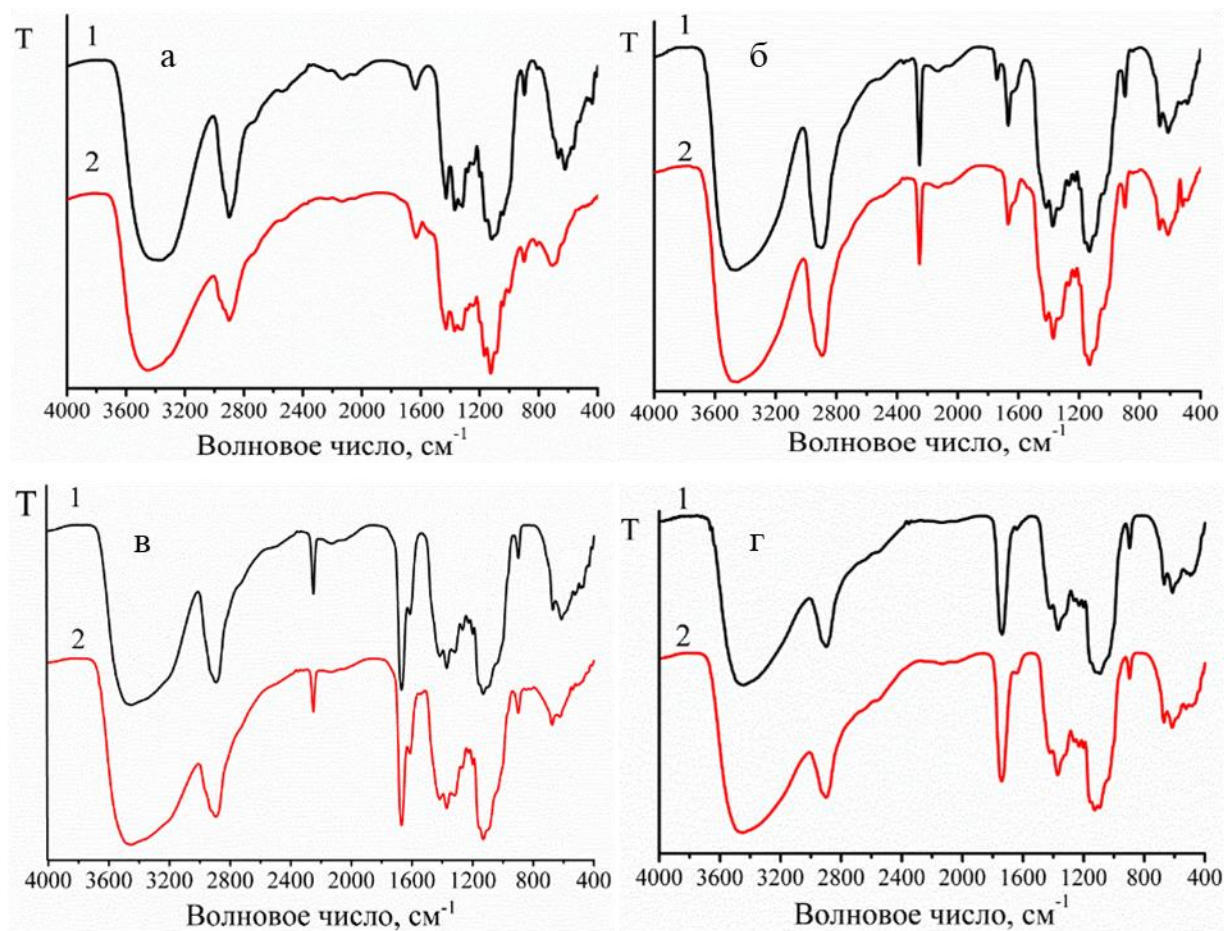


Рисунок 3.38 – ИК-Фурье спектры производных целлюлозы (а – исходный полимер; б – цианоэтилцеллюлоза; в – амидоэтилцеллюлоза; г – карбоксиметилцеллюлоза (в H^+ - форме)), полимер без (1) и содержащий (2) наночастицы TiO_2

Таблица 3.6 – Данные по симметрии полосы валентных колебаний гидроксильных групп для совместных образцов на основе производных целлюлозы и диоксида титана

Образец	Индекс асимметричности a/b	ν_{OH}^{max} , cm^{-1}
целлюлоза	0,79	3381
целлюлоза + диоксида титана	0,36	3451
цианоэтилцеллюлоза	0,40	3460
цианоэтилцеллюлоза + диоксида титана	0,40	3451
амидоэтилцеллюлоза	0,40	3453
амидоэтилцеллюлоза + диоксида титана	0,31	3453
карбоксиметилцеллюлоза	0,35	3443
карбоксиметилцеллюлоза + диоксида титана	0,29	3449

Для образца цианоэтилцеллюлозы, не содержащего частиц оксида титана, наблюдается образование полосы в области 1740 см^{-1} (Рисунок 3.38 б), которую можно отнести к валентным колебаниям С=О группы, появление которой обусловлено реакцией омыления нитрильных групп в щелочной среде во время синтеза ЦЭЦ. Однако, пропитка образца наночастицами оксида титана приводит к удалению полосы, что можно связать с формированием связи между группой и гидроксилами оксида.

Для оценки размеров и формы частиц оксидов металлов на поверхности целлюлозы был использован метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. На рисунке 3.39а изображены кривая рассеяния (дискретные данные) и кривая экстраполяции (сплошная кривая) в нулевое значение при определении функции $p(r)$; по оси абсцисс откладывается вектор рассеяния s в обратных нанометрах, по оси ординат откладывается интенсивность рассеяния $\text{Log } I$ в относительных единицах. На рисунке 3.39 б представлена функция распределения наночастиц частиц по размерам $p(r)$. Анализируя асимметричность кривой можно сказать, что она характерна для удлинённых центров рассеяния, которыми являются наночастицы оксида алюминия, таким образом, они представляют собой системы удлинённой (вытянутой эллипсоидной) формы с радиусом инерции $R_g=61\text{ \AA}$. Максимальный размер центров рассеивания составил 183 \AA , а коэффициент корреляции (достоверности) экспериментальной кривой и кривой расчета - 90.8%. Исходя из формы кривой рассеяния размер частиц находится в узком диапазоне - система монодисперсна. На основании данных экспериментальной кривой малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, представленной на рисунке 3.39 в, была смоделирована пространственная форма наночастицы оксида алюминия (Рисунок 3.39 г). Частицы можно охарактеризовать, как относительно однородные по плотности образования, находящиеся в пористой структуре полимера и находящиеся в контрасте с ним. По данным МУРР агломерация частиц отсутствует.

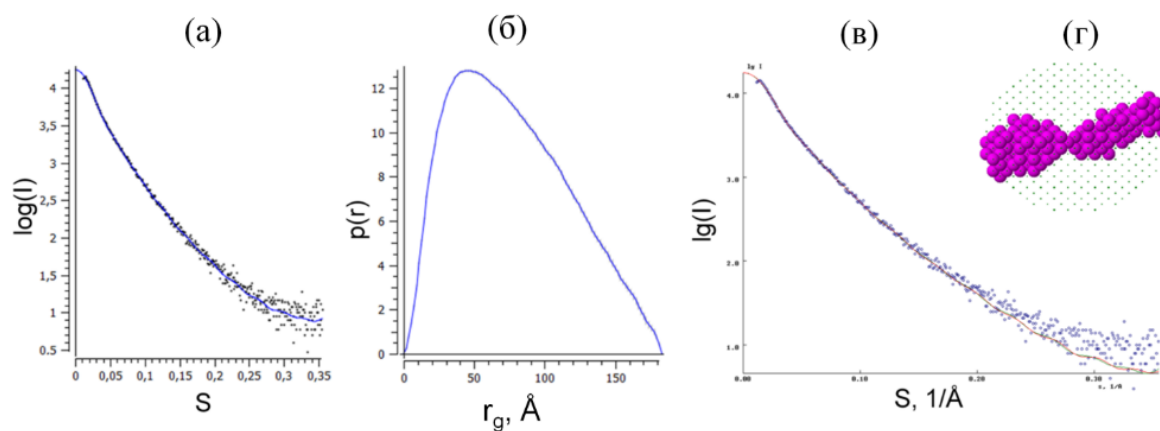


Рисунок 3.39 – Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для совместных систем целлюлоза-оксид алюминия (а–в), форма частиц оксида алюминия (г)

Результаты EDX-картирования поверхности волокон целлюлозы с нанесенными наночастицами Al_2O_3 , подтверждают результаты МУРР. Видно, что наночастицы оксида алюминия (Рисунок 3.40 в) равномерно распределены по всей поверхности полимера.

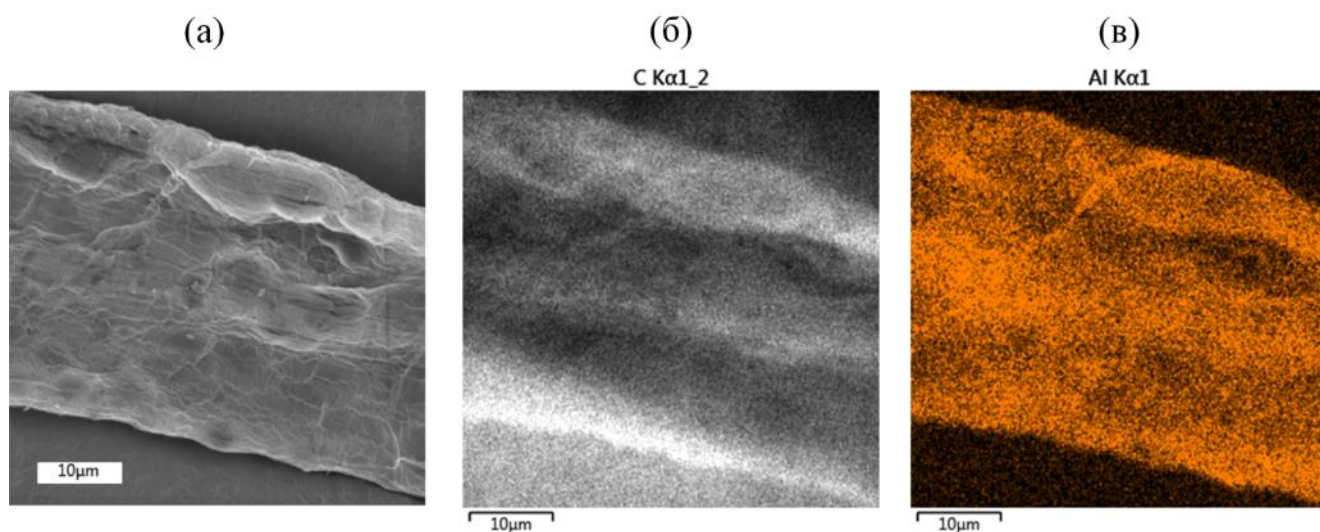


Рисунок 3.40 – Микрофотография поверхности совместных волокон целлюлоза-оксид алюминия (а) и EDX-картирование углерода (б) и алюминия (в) на поверхности

Таким образом, можно сделать вывод, что наночастицы оксидов металлов равномерно наносятся на поверхность волокон целлюлозы и закрепляются за счет электростатических взаимодействий и образования водородных связей на незаполненной поверхности целлюлозы, агрегации наночастиц на поверхности полимера не происходит.

3.3 Изучение физико-химических свойств гибридных систем при высокотемпературной обработке. Процессы формирования волокнистых керамических материалов

Как было описано в главе 1, темплатный метод получения керамических волокон получил достаточно широкое распространение, однако механизмы формирования волокон, влияние предварительной модификации темплата и условия взаимодействия между неорганическим компонентом и полимером изучены недостаточно подробно. В данном разделе приведено комплексное исследование процессов приводящих к формированию керамических волокон, предложен механизм формирования волокнистых или трубчатых материалов.

В процессе получения керамических волокнистых материалов основополагающим параметром является режим температурной обработки объектов. Следует отметить, что при

быстром увеличении температуры может нарушиться волокнистая морфология конечного продукта, отсутствие изотермических выдержек отрицательно повлияет на фазовые и структурные превращения [397]. Сложность технологии формирования волокнистых керамических структур с использованием полимерного компонента основана также на возможных смещениях температуры термических эффектов и их наложении. Основными методами, позволяющими точно описать процессы в результате термической деструкции полимерного темплата являются дифференциальная сканирующая калориметрия и синхронный термический анализ.

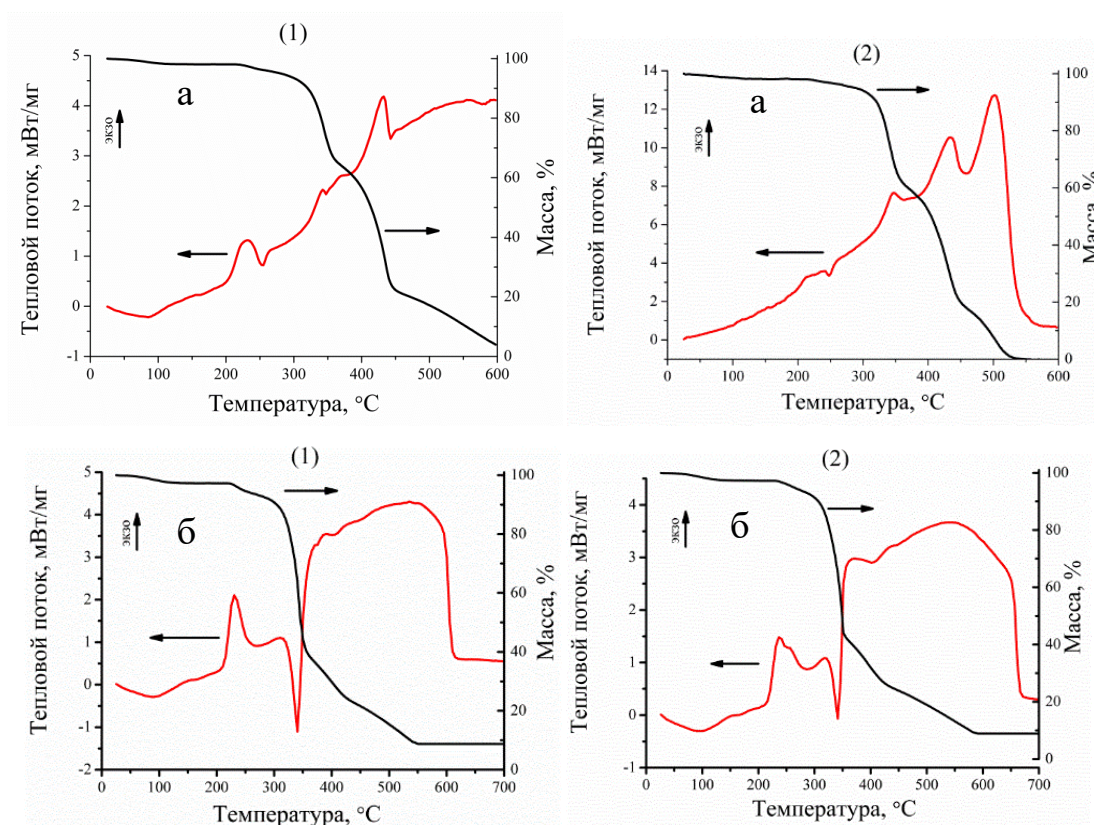


Рисунок 3.41 – Кривые теплового потока и термогравиметрии образцов исходной (1) и мерсеризированной (2) целлюлозы, без наночастиц (а) и содержащих наночастицы оксида алюминия (б)

На рисунке 3.41 показаны кривые ДСК и ТГА при нагревании целлюлозных материалов в атмосфере воздуха. В интервале температур от 90 до 100 °С происходит десорбция поглощенной воды, в интервале от 200 до 250 °С происходит дегидратация, существенными потерями массы сопровождается процесс деполимеризации, в результате которого происходит разрушение гликозидных связей полисахарида, термическая деструкция полимера с образованием левоглюкозана и его удалением, происходит при температурах от 300 до 350 °С. Экзотермический эффект в интервале температур от 420 до 450 °С обусловлен конденсацией

легколетучих продуктов и образованием новых ароматических структур. В области температур от 380 до 540 °С наблюдается максимальная скорость потери массы, связанная с процессами окисления и деструкции органических соединений.

Для систем, содержащих наночастицы оксида алюминия наблюдается похожая тенденция характерная для исходной целлюлозы, но вклад неорганического компонента однозначно влияет на процессы термической деструкции полимера, так при температурах 320-350 °С наблюдается эндотермический эффект, обусловленный разложением продуктов гидролиза хлорида алюминия - хлорида аммония. Рост температуры от 540 до 600 °С приводит к снижению скорости потери массы, процессы выгорания углеродной массы завершаются и начинается формирование материалов на основе оксидов металлов с волокнистой морфологией. Последующий рост температуры до 1100-1300 °С не приводит к изменению массы образцов. В результате термической деструкции целлюлозы, содержащей наночастицы оксида алюминия, зарождаются и растут зерна оксида металла, из которых образуется линейная цепочечная структура, повторяющая форму исходного полимерного волокна.

Изучение продуктов, образующихся в результате термической обработки целлюлозы, пропитанной наночастицами оксида алюминия методом рентгенофазового анализа, позволяет говорить о формировании фазы корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рисунок 3.42). Формирование кристаллической фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит в интервале температур от 600 до 800 °С, при температурах обжига более 1100 °С происходит образование фазы α -оксида алюминия (корунд) [398].

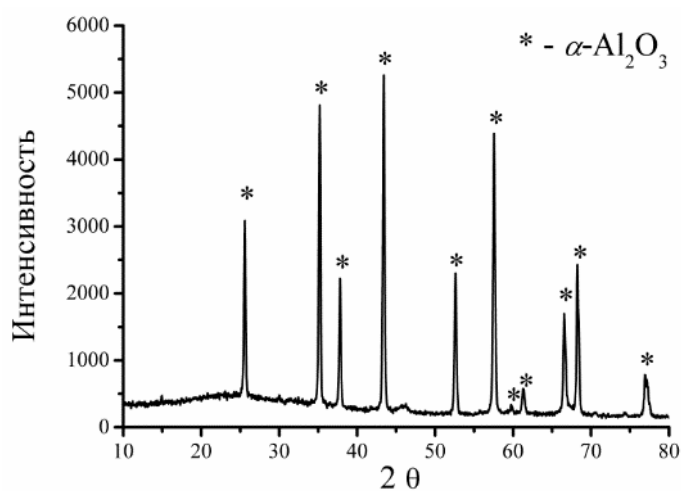


Рисунок 3.42 – Дифрактограмма алюмооксидного образца (1250 °С)

На основании данных термического анализа был подобран режим обработки волокон целлюлозы, с нанесенными наночастицами оксида металла. Данный режим включает несколько стадий и позволяет эффективно удалить полимерный компонент и при этом сохранить

волокнистую морфологию. Режим обжига подобран следующим образом: скорость нагрева $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в интервале температур от 20 до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, далее скорость увеличивается до $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в интервале $700 - 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, с изотермической выдержкой один час при температуре $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рисунке 3.43 представлены микрофотографии продуктов обжига исходной целлюлозы, пропитанной золей оксида алюминия. Видно, что образцы представлены отдельными короткими фрагментами с множеством дефектов, в виде трещин и изломов. При использовании мерсеризированной целлюлозы образуются хорошо спеченные волокна с поперечными размерами от 2 до 5 мкм , сохранившие волокнистую форму целлюлозы, что дает возможность регулирования текстуры волокон на основе оксидов металлов на начальных стадиях синтеза.

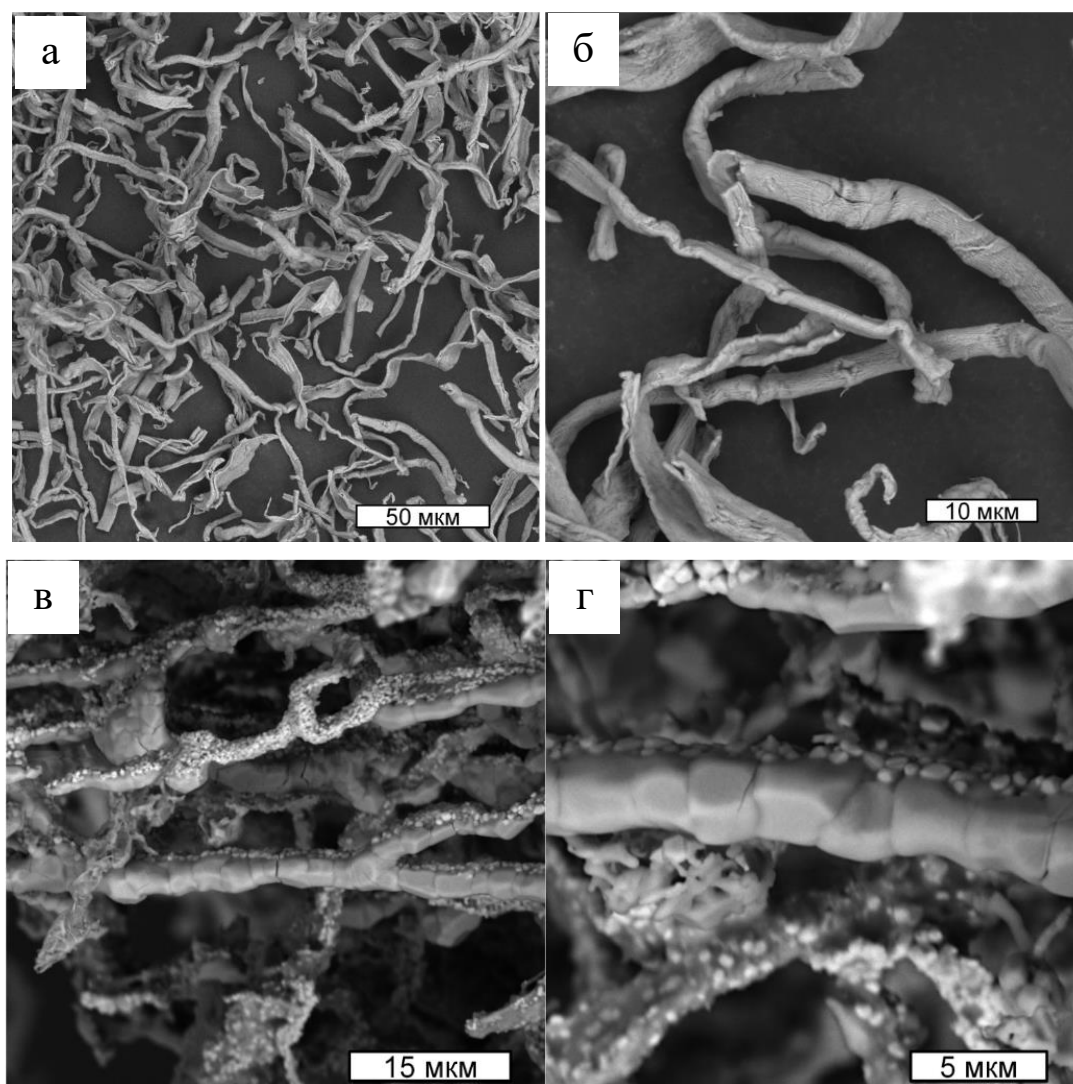


Рисунок 3.43 – Микрофотографии волокон Al_2O_3 , синтезированных в процессе обжига исходной (а, б) и мерсеризированной (в, г) целлюлозы, содержащих наночастицы оксида алюминия

Таким образом, предварительная химическая модификация целлюлозы, изменяющая надмолекулярную структуру полимера, позволяет влиять на процессы взаимодействия наноразмерных частиц и поверхности. В связи с этим, актуальным является установление закономерностей при формировании керамических волокон в результате варьирования свойств поверхности темплата.

Химически модифицированные производные целлюлозы – волокна цианоэтилцеллюлозы, амидоэтилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы были пропитаны наночастицами оксида алюминия. Кроме того, была поставлена задача сравнить характеристики синтезированных материалов с объектами, в которых не использовались заранее сформированные наноразмерные частицы оксидов металлов. Для этого были получены волокна целлюлозы, пропитанные раствором хлорида алюминия. Синтезированные волокна обжигали по разработанному ранее температурному режиму. Конечной температурой обработки являлось 700 °С это связано с тем, что для материалов с термической обработкой до 1250 °С, наблюдается существенное уменьшение значений текстурных характеристик, мешающих установлению закономерностей при функционализации целлюлозы.

В результате были синтезированы волокнистые материалы на основе оксида алюминия. Влияние предварительной модификации целлюлозы на морфологию и свойства волокон осуществлялось комплексом методов: СЭМ, рентгеновская порошковая дифракция и низкотемпературная физическая сорбция азота. Рентгенограммы образцов, синтезированных с применением хлорида алюминия и наночастиц оксида алюминия представлены на рисунке 3.44.

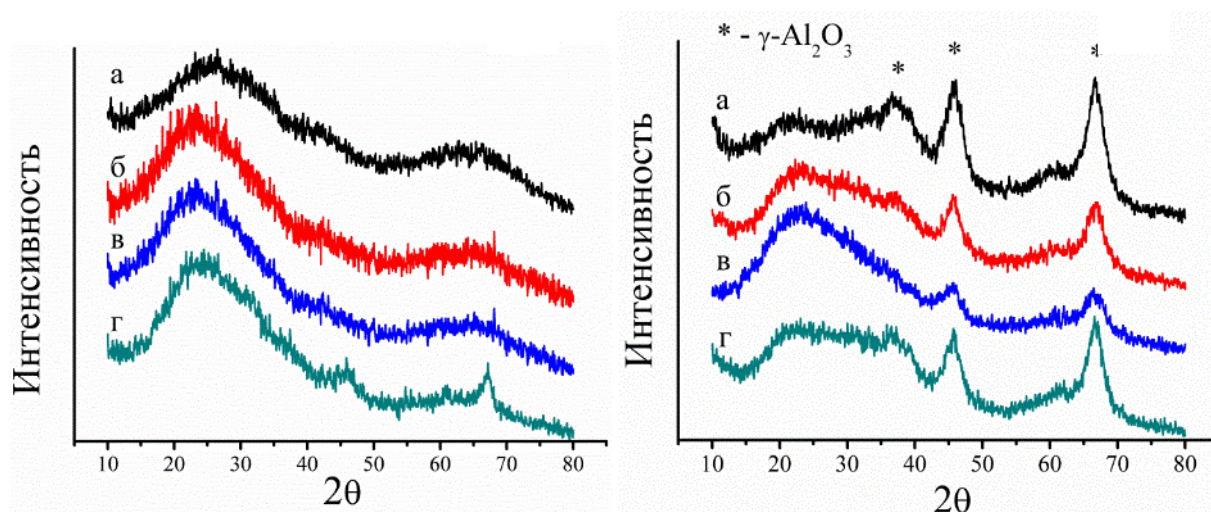


Рисунок 3.44 – Рентгенограммы алюмооксидных волокон, полученных с применением исходной целлюлозы (а); цианоэтилцеллюлозы (б); амидоэтилцеллюлозы (в); карбоксиметилцеллюлозы (г), пропитанных раствором хлорида алюминия (1) и золем оксида алюминия (2)

Дифрактограммы образцов, полученных из золя оксида алюминия, имеют типичный вид для всех исследуемых систем, термообработанных до 700 °С и соответствуют фазе γ -оксида алюминия (карточка JCPDS 10-0425). Материалы, полученные с использованием хлорида алюминия, являются рентгеноаморфными. Формирование кристаллической фазы для образцов, синтезированных с применением наноразмерных частиц, объясняется наличием заранее сформированной структуры в процессе золь-гель синтеза, что сопровождается снижением температуры фазового перехода из аморфного в кристаллическое состояние.

Микрофотографии алюмооксидных образцов представлены на рисунках 3.45 и 3.46. Видно, что использование модифицированных полимеров оказывает влияние на морфологию материалов после обжига.

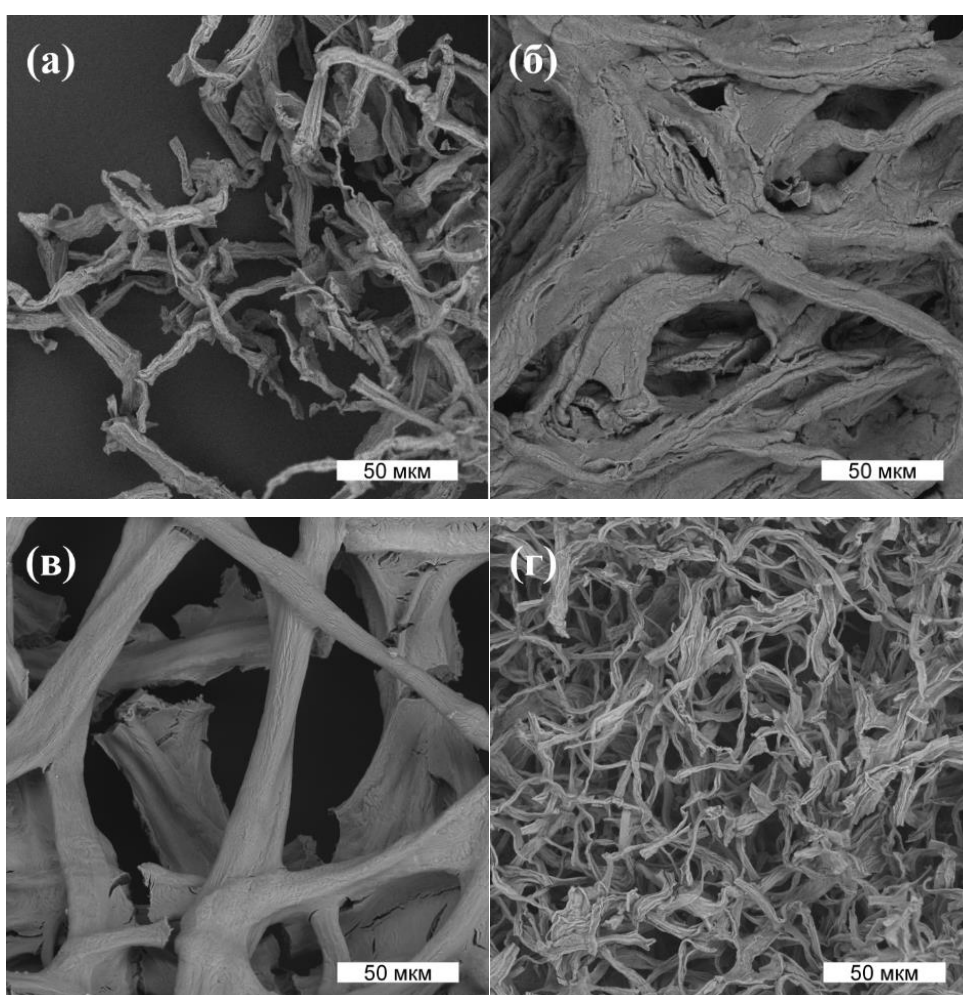


Рисунок 3.45 – Микрофотографии волокон Al_2O_3 , синтезированных с использованием целлюлозных темплатов (а – исходная целлюлоза; б – цианоэтилцеллюлоза; в – амидоэтилцеллюлоза; г – карбоксиметилцеллюлоза (в H^+ - форме)) и хлорида алюминия

Для образцов, полученных с использованием цианоэтилцеллюлозы и амидоэтилцеллюлозы, характерно образование крупных спеченных агломератов с наибольшей

толщиной среди изучаемых объектов, что можно связать с особенностью межмолекулярных взаимодействий в системе, для которых характерно межфибрилярное отталкивание в процессе пропитки и отсутствие способности образовывать водородные связи. В случае использования карбоксиметилцеллюлозы в качестве темплата, наблюдается формирование волокнистой структуры (Рисунок 3.45, г), для размеров волокон характерно уменьшение поперечного диаметра и увеличение длины по сравнению с образцами, полученными из исходной целлюлозы.

Использование наночастиц оксида металла для модификации целлюлозных волокон, позволяет получать керамические волокна с длиной более 200 мкм и средними поперечными размерами 2 – 10 мкм (Рисунок 3.46).

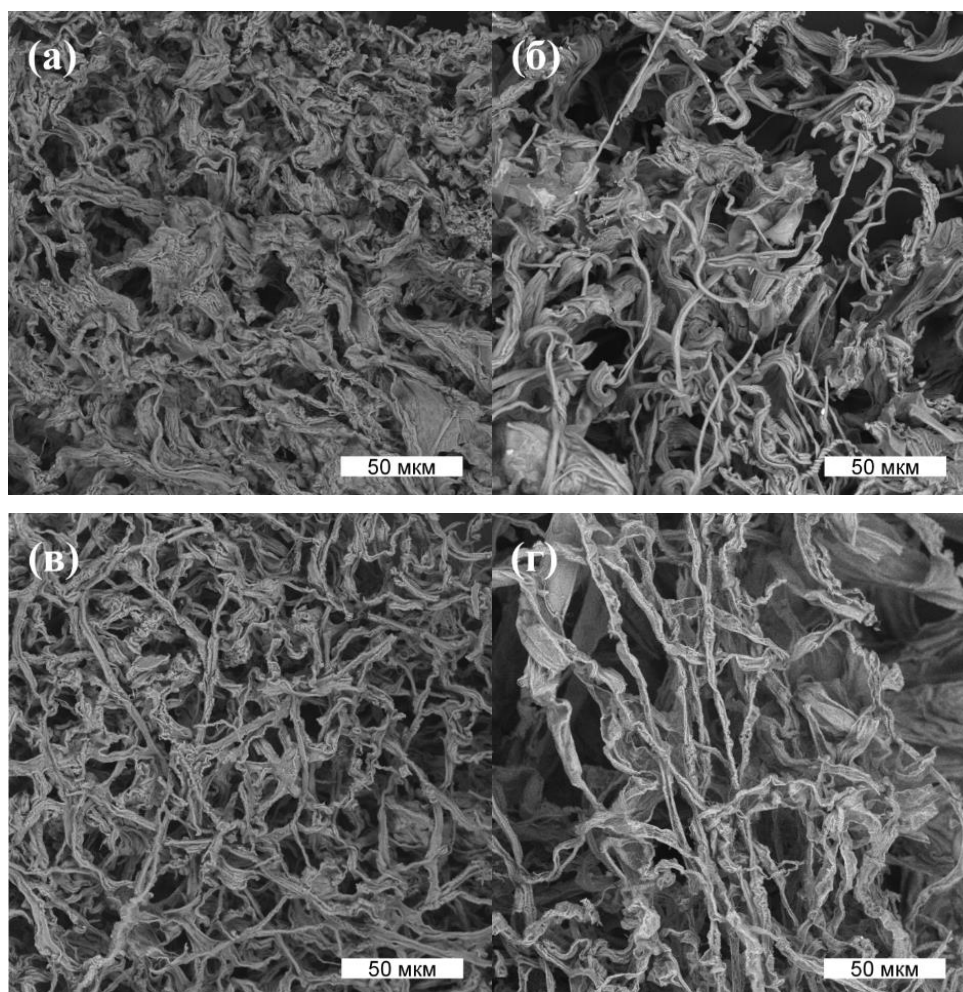


Рисунок 3.46 – Микрофотографии волокон Al_2O_3 , синтезированных с использованием целлюлозных темплатов (а – исходная целлюлоза; б – цианоэтилцеллюлоза; в – амидоэтилцеллюлоза; г – карбоксиметилцеллюлоза (в H^+ - форме)) и наночастиц оксида алюминия

При пропитке полимеров раствором хлорида алюминия образующиеся объекты имеют больший поперечный размер от 5 до 20 мкм и меньшую длину 100–200 мкм. При сравнении

волоконистых образцов, полученных при использовании различных прекурсоров, можно сказать, что применение заранее сформированных наноразмерных частиц для модификации поверхности целлюлозы позволяет получать материалы на основе оксида алюминия с более развитой поверхностью. Усадка волокон в процессе термической обработки приводит к уменьшению величины поперечных размеров керамических волокон по сравнению с геометрическими размерами волокон целлюлозы. Приведенные данные позволяют сделать вывод, существенном влиянии природы темплата и пропитывающего агента на морфологию конечного керамического продукта.

Таблица 3.7 – Текстульные характеристики волокон оксида алюминия

Тип темплата и прекурсора	Удельная площадь поверхности $S_{уд}$, м ² /г	Средний диаметр пор d_n , нм	Объем пор V , см ³ /г
Целлюлоза+хлорид алюминия	33,0±0,7	3,80±0,08	0,0680±0,0014
Целлюлоза+оксид алюминия	77,0±1,5	4,50±0,09	0,1100±0,0023
Цианоэтилцеллюлоза + хлорид алюминия	62,0±1,3	4,40±0,09	0,0830±0,0017
Цианоэтилцеллюлоза + оксид алюминия	159,0±3,3	4,40±0,09	0,197±0,004
Амидоэтилцеллюлоза + хлорид алюминия	60,0±1,3	4,40±0,09	0,0870±0,0017
Амидоэтилцеллюлоза + оксид алюминия	128,0±2,6	4,30±0,09	0,1300±0,0026
Карбоксиметилцеллюлоза + хлорид алюминия	13,0±0,3	4,20±0,09	0,0090±0,0003
Карбоксиметилцеллюлоза + оксид алюминия	134,0±2,7	4,30±0,09	0,1350±0,0027

Данные по физической сорбции азота для алюмооксидных образцов приведены в таблице 3.7. Волокна оксида алюминия, синтезированные с применением цианоэтилцеллюлозы имеют наиболее высокие текстульные характеристики, использование карбоксиметилцеллюлозы приводит к существенному уменьшению площади поверхности. Данный факт объясняется способностью проникновения ионов Al^{3+} во внутреннюю структуру волокон и фибрилл целлюлозы, обусловленной большей ионизацией карбоксильной группы и возможностью формирования мостиковых бидентатных связей с ней. В результате, еще на стадии пропитки, на макромолекулярном уровне целлюлозы происходит химическая сшивка, снижающая активность и площадь поверхности полимера, что и приводит к образованию более плотных непористых керамических волокон в результате термической обработки. Использование цианоэтилцеллюлозных волокон для синтеза керамических материалов позволяет получить образцы с высокой площадью поверхности и объемом пор. Это может быть связано с процессами

взаимодействия внутри фибриллярного пространства и отсутствием водородных связей между гидроксильной и цианогруппой полисахарида.

Волокна, синтезированные с использованием наночастиц оксида алюминия, обладают более высокими текстурными характеристиками, чем в системах, где использовался хлорид алюминия. Это объясняется тем, что наночастицы оксида металла, имеют уже сформированную структуру, и обладают собственной развитой поверхностью. В то время как, пористость материалов, формирующихся при обжиге целлюлозных волокон, пропитанных хлоридом алюминия, задается в основном структурой самого темплата и режимом обжига.

Анализ данных, полученных методом низкотемпературной сорбции азота, позволяет сделать вывод о том, что функциональный состав, предварительная модификация целлюлозных темплатов, использование сформированных наноразмерных частиц влияет на морфологию и текстурные характеристики материалов, позволяя регулировать на площадь поверхности и на объем пор образцов. Таким образом, целенаправленная химическая модификация путем пришивки конкретных функциональных групп на поверхность целлюлозы является одним из способов управления свойствами и текстурными характеристиками конечного продукта. Другим способом является выбор природы предшественника оксида металла – заранее сформированные наночастицы или растворимые формы соединений.

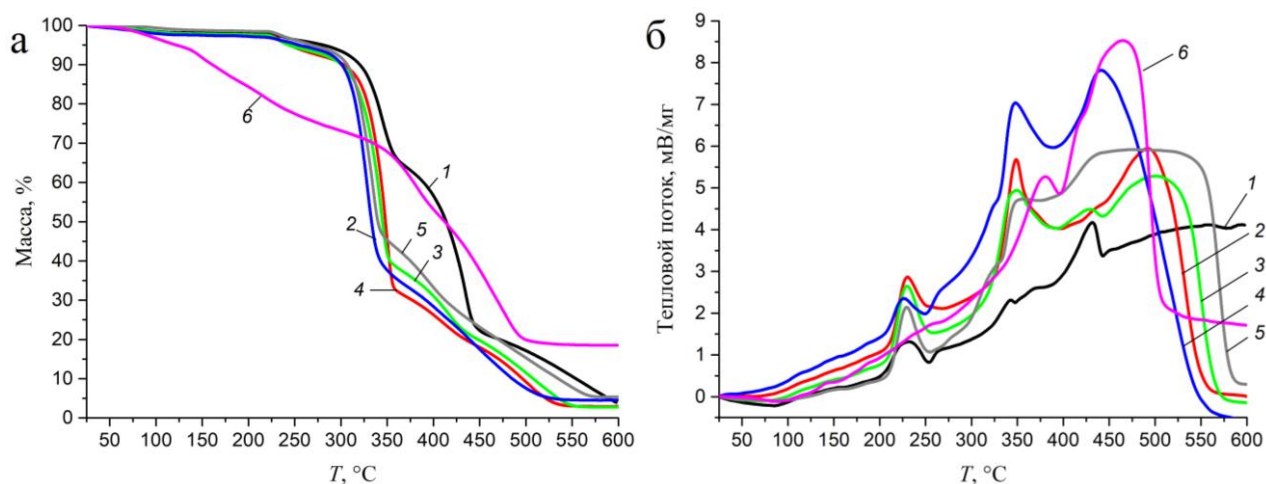


Рисунок 3.47 – Кривые термогравиметрии (а) и тепловых потоков (б) исходной целлюлозы (1) и пропитанной наночастицами оксида алюминия (2), Al_2O_3 -2% Fe_2O_3 (3), Al_2O_3 -10% Fe_2O_3 (4), Al_2O_3 -20% Fe_2O_3 (5), оксида железа (III) (6)

Следующим этапом работы было изучение влияния добавки наночастиц оксида железа на структуру и морфологию волокон оксида алюминия, а также получение индивидуальных волокон оксида железа (III) и изучение их свойств. На рисунке 3.47 представлены данные термического анализа для образцов исходной целлюлозы, а также волокон, пропитанных индивидуальными и совместными золями оксидов алюминия и железа.

По кривым термогравиметрии (Рисунок 3.47 а) и калориметрии (Рисунок 3.47 б) можно отметить, что процессы термического разложения целлюлозы идут по другому механизму, чем в присутствии неорганических наночастиц. Это проявляется в смещении температуры тепловых эффектов и различном ходе кривых термогравиметрии. В целом, ход кривых для исходной и модифицированной наночастицами целлюлозы близок (Рисунок 3.47, кривые 1–5). В интервале температур от 70 до 80 °С наблюдается эндотермический эффект и уменьшение массы на 2 %, что соответствует потере адсорбированной физически связанной воды. Далее при температурах 200–250 °С присутствует экзотермический эффект, сопровождающийся незначительной потерей массы. Дальнейший рост температуры до 340–360 °С приводит к появлению экзоэффекта, интенсивность которого для целлюлозы, содержащей наночастицы, выше, чем для непропитанного полимера. Наблюдаемый эффект можно отнести к глубокой термоокислительной деструкции (пиролизу) полисахарида, в результате чего происходит значительная потеря массы до 60 %. В интервале температур от 300 до 450 °С кривые термогравиметрии для целлюлозы (Рисунок 3.47а, кривая 1) и совместных органо-неорганических систем (Рисунок 3.47а, кривые 2-5) имеют разный ход, причем термоокислительная деструкция полисахаридных волокон, содержащих наночастицы, протекает при более низких температурах и со значительным уменьшением массы.

Далее за экзотермическим эффектом пиролиза полимера наблюдается большой эндоэффект в области 370 °С, относящийся к образованию β -глюкозана. При более высоких температурах проявляется экзотермический эффект, характер и положение которого для разных систем отличается, он связан с процессами окисления полимера и выделением летучих продуктов. Описанный процесс для исходной целлюлозы монотонно протекает в интервале температур от 440 до 600 °С, в то время как для образцов волокон, содержащих наночастицы, процесс заканчивается в интервале 525–570 °С в зависимости от состава композиции. По данным гравиметрии массовая доля оксидов составляет 3–5 %. Стоит отметить отсутствие тепловых эффектов отвечающих за дегидратацию оксидов и гидроксидов алюминия и железа (III), что скорее всего связано с относительно небольшим количеством неорганических частиц в волокнах и, соответственно, минимальным вкладом в общую тенденцию теплового потока.

Данные термогравиметрии для целлюлозы, содержащей наночастицы оксида железа (Рисунок 3.46 а, кривая б), сильно отличаются от остальных зависимостей. Потеря массы происходит более плавно и наблюдается после 75 °С. При температурах больше 500 °С заканчивается процесс пиролиза, что существенно ниже, чем для других образцов. Данные различия, связаны с тем, что для золя оксида железа не была проведена предварительная процедура диализа – очистки от низкомолекулярных электролитов, соответственно в исходной дисперсии присутствует некоторое количество кислоты Льюиса (хлорида железа), что приводит

к интенсификации процесса дегидратации полимера и подавлению ряда процессов, уменьшающих выход углеродной фракции [399, 400].

Таким образом, обработка целлюлозных волокон наночастицами оксидов металлов приводит к смещению термических эффектов, данный факт объясняется каталитическим действием наноразмерных частиц на термоокислительную деструкцию полимера, что было учтено в последующих экспериментах при термической обработке образцов.

На рисунке 3.48 приведены рентгенограммы керамических волокон, синтезированных темплатным методом путем пропитки волокон целлюлозы в золях после диализа.

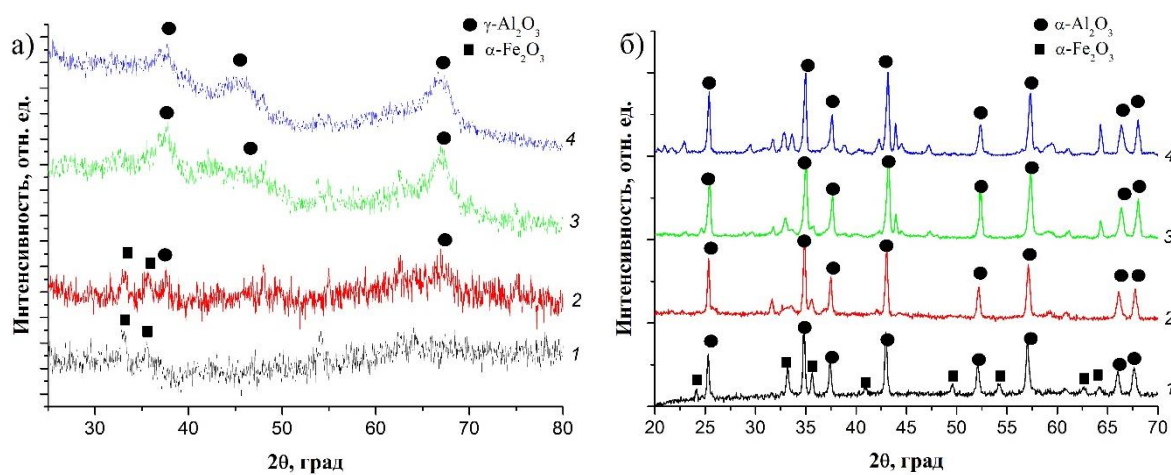


Рисунок 3.48 – Дифрактограммы керамических волокон оксида алюминия с различным содержанием оксида железа: 20% (1), 10% (2), 2% (3), без оксида железа (4). Температура обработки: 700 (а) и 1200 °С (б)

В образцах, с температурой обжига до 700 °С, присутствует фаза слабокристаллизованного (до 10 % Fe_2O_3) или рентгеноаморфного (20 % Fe_2O_3) γ -оксида алюминия. Следует отметить уменьшение степени кристалличности оксида алюминия при росте концентрации Fe_2O_3 в образце, данная тенденция наблюдается и для оксидных порошков, полученных золь-гель методом без использования полимера. Фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляется на рентгенограммах образцов, с концентрацией оксида железа более 10 %. Широкие гало и рентгеноаморфность продуктов свидетельствуют о наноразмерности оксидов металлов. В образцах, синтезированных при 1200 °С, преобладает фаза корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). На рентгенограмме алюмооксидных волокон, не содержащих оксид железа, кроме фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют рефлексы, отвечающие нескольким метастабильным фазам. Рост концентрации оксида железа приводит к уменьшению количества примесных фаз, например, Al_2O_3 в волокнах с концентрацией оксида железа 20 % представлен только фазой корунда. Этот факт объясняется тем, что наноразмерные частицы α -оксида железа, формирующиеся при невысоких

температурах, изоморфны корунду, являются центрами его кристаллизации и равномерно распределены в структуре волокна. Фазу α - Fe_2O_3 можно наблюдать только на дифрактограмме образца оксида алюминия, с концентрацией оксида железа - 20 %, это связано с образованием твердых растворов состава: α - Al_2O_3 – α - Fe_2O_3 (по литературным данным, растворимость Fe_2O_3 в корунде не превышает 8 мол. %. при температуре 1200 °С) [401]. Получение твердого раствора доказывается и ростом параметров элементарной ячейки корунда с ростом содержания оксида железа в образце (для волокон Al_2O_3 : a 4.77, c 13.08 Å; для образца Al_2O_3 –20% Fe_2O_3 : a 4.80, c 13.12 Å), данный факт объясняется изоморфным замещением ионов алюминия на большие по размеру ионы железа в решетке α - Al_2O_3 .

В таблице 3.8 представлен элементный состав керамических образцов, обработанных до температуры 1200 °С. Следует отметить, что кроме кислорода, алюминия и железа в составе может находиться незначительное количество кальция или щелочных металлов, данные элементы содержатся в зольном остатке полимера. Массовая доля Fe_2O_3 в образцах, при пересчете на оксидную фазу, совпадает с заданным значением.

Таблица 3.8 – Данные энергодисперсионного анализа образцов

Элемент	O		Al		Fe		Ca	
	ат. %	σ , %	ат. %	σ , %	ат. %	σ , %	ат. %	σ , %
Al_2O_3 –10% Fe_2O_3	66,6	4,33	29,51	4,63	3,46	0,07	0,43	0,06
Al_2O_3 –20% Fe_2O_3	63,11	4,06	28,78	4,00	7,77	0,86	0,34	0,08

В результате обжига целлюлозы, содержащей только наночастицы Fe_2O_3 , формируется только одна фаза - гематит (JCPDS № 13-534). Данная фаза присутствует в продуктах обжига и при 700 и 1200 °С (Рисунок 3.49).

При росте температуры термической обработки с 700 до 1200 °С наблюдается увеличение размера ОКР с 33 до 157 нм, в результате наблюдается изменение цвета образцов (см. экспериментальную часть). Например, образцы, обожженные до 700 °С, окрашены в темно-красный цвет, для образцов, обожженных до 1200 °С характерна черная окраска. По данным [18], при переходе от тонкодисперсного к высококристаллическому оксиду железа его цвет может меняться от красного до черного, что и было показано нами.

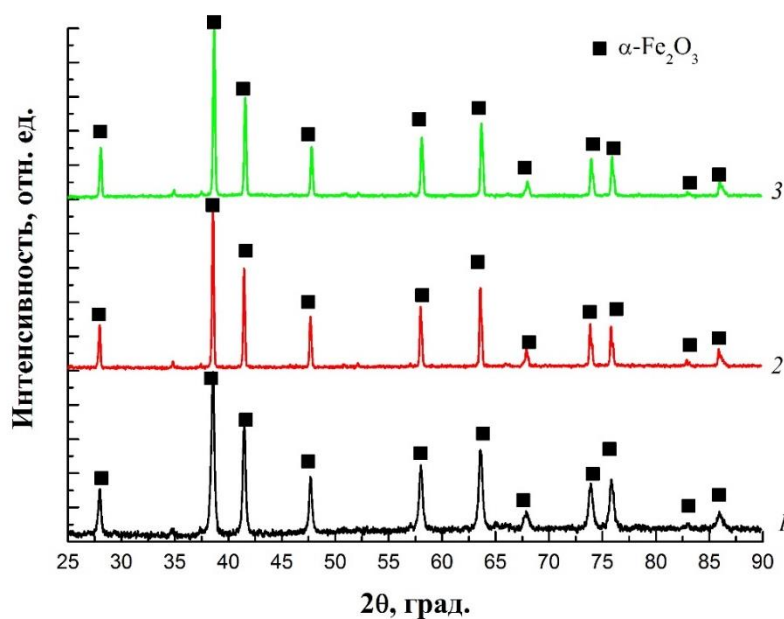


Рисунок 3.49 – Дифрактограммы продуктов обжига композиций: 1 – «целлюлоза – оксид железа без диализа» 700 °С; 2 – «целлюлоза – оксид железа без диализа» 1200 °С; 3 – «целлюлоза – оксид железа после диализа» 1200 °С

Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии поверхности керамических волокон с различным содержанием оксида железа и температурой термической обработки представлены на рисунке 3.50.

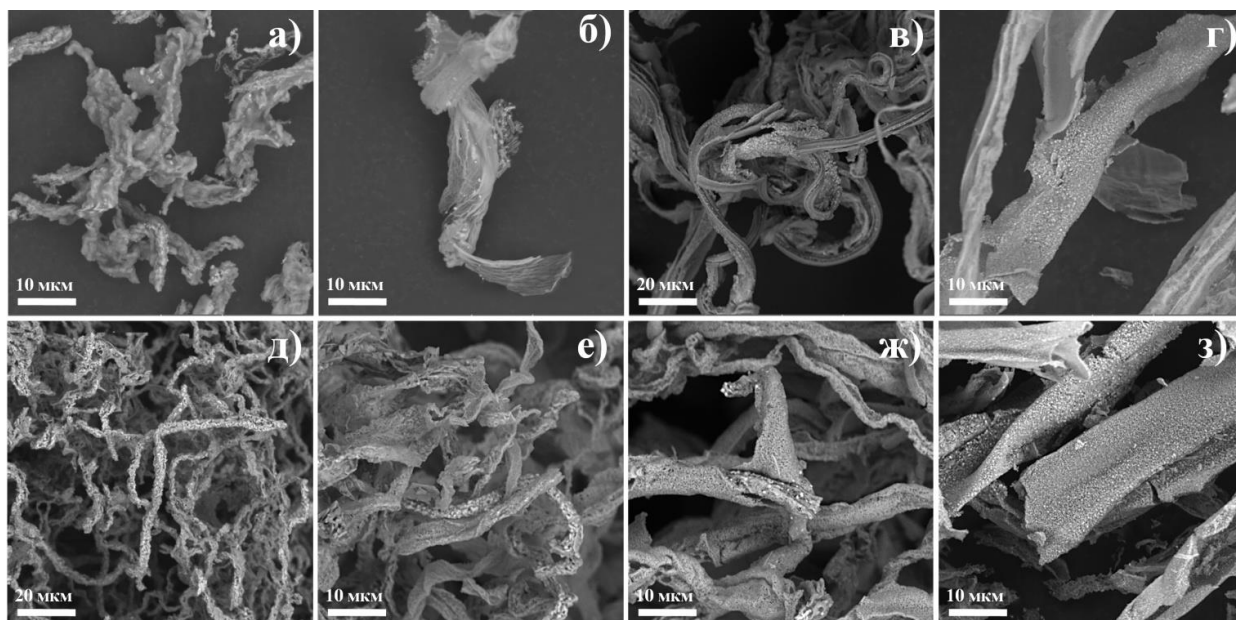


Рисунок 3.50 – Микрофотографии волокон оксида алюминия при разной концентрации Fe_2O_3 0 % (а, д), 2 % (б, е), 10 % (в, ж) и 20 % (г, з); температура обработки 700 °С (а-г) и 1200 °С (д-з)

Для большинства керамических образцов в результате термической обработки образуется волокнистая морфология, характерная для волокон темплата. Рост концентрации оксида железа

приводит к снижению пропорций между длиной и поперечными размерами волокна, и при концентрации оксида железа более 20 % наблюдается разрушение волокнистой морфологии. Наличие контраста (более ярких областей, содержащих элемент с большим атомным номером) на микрофотографиях волокон, позволяет сделать вывод о том, что наноразмерные частицы гематита равномерно распределены на поверхности волокнистых образцов. Более наглядно наблюдается для образцов с содержанием оксида железа - 20%. При этом если при термической обработке при 700 °С частицы оксида железа распределяются по поверхности слабо окристаллизованного γ -оксида алюминия, то в процессе обжига до 1200 °С – они распределяются по поверхности α -оксида алюминия.

Таким образом, было показано, что содержание наночастиц Fe_2O_3 менее 20 % позволяет сохранять волокнистую морфологию и приводит к формированию керамических волокон на основе оксида алюминия с равномерным распределением $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на поверхности. Формирование таких керамических волокон можно объяснить высокой склонностью Fe_2O_3 к процессам агрегации и агломерации даже при небольших температурах. При низких концентрациях оксида железа матрица из оксида алюминия оказывает диспергирующее и стабилизирующее влияние на наночастицы Fe_2O_3 . Следует заметить, что при росте содержания оксида железа до 20 % эффект стабилизации заметно снижается (Рисунок 3.50 г, з). В объеме волокна рекристаллизация гематита затруднена присутствием пор и частиц второй фазы, в то время как, на поверхности алюмооксидного волокна наблюдается быстрый рост частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

На рисунке 3.51 представлены микрофотографии продуктов обжига волокнистой целлюлозы, содержащие только наночастицы оксида железа (до и после диализа). Следует отметить, что обжиг волокон, пропитанных золями, не подверженными процедуре диализа приводит к формированию преимущественно микроразмерных полых волокон - трубок (Рисунок 3.51 а-в, д-ж). Так, в процессе обжига до температуры 700 °С образуются полые трубки, повторяющие морфологию исходных полимерных волокон (Рисунок 3.51 а-в). Поперечные размеры трубок варьируются от 12 до 17 мкм, толщина стенок не превышает 200 нм. Поверхность образцов состоит из наноразмерных частиц Fe_2O_3 с преимущественно анизотропной формой (Рисунок 3.51 в).

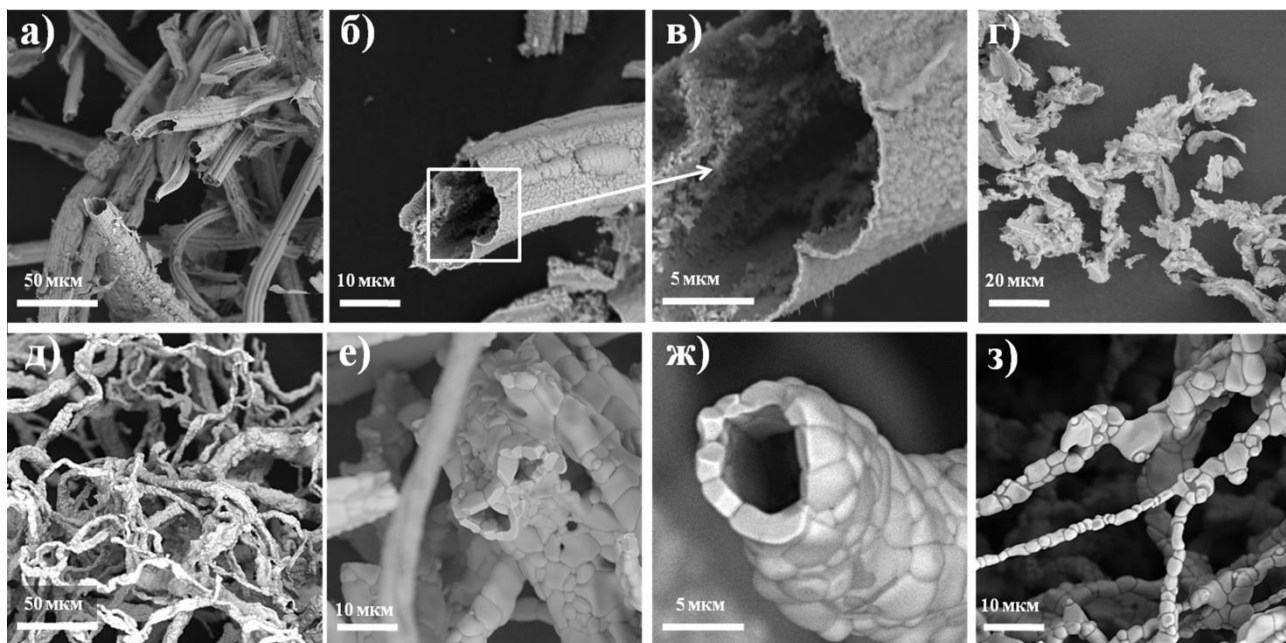


Рисунок 3.51 – Микрофотографии железооксидных образцов в виде трубок (а–в, д–ж) или волокон (г, з). Режим термообработки - 700 °С (а–г) и 1200 °С (д–з)

Существенное спекание образцов происходит при термической обработке до 1200 °С, происходит формирование трубчатых и волокнистых структур, образованных микроразмерными зернами (Рисунок 3.51 д–з). Кроме того, наблюдается снижение поперечных размеров и рост толщины стенок для образцов с трубчатой морфологией. Для образцов, где для пропитки целлюлозы используется дисперсная системы, которая была подвержена очистке с помощью диализа образование полых трубок не характерно, но в целом волокнистая структура сохраняется (Рисунок 3.51 г, з).

Для объяснения процессов формирования образцов с волокнистой или трубчатой морфологией, был предложен механизм, основанный на электростатическом взаимодействии неорганических наночастиц и поверхности волокон целлюлозы. Оценка энергии парного взаимодействия частиц в системах, прошедших процедуру диализа, позволяет зафиксировать образование высокого потенциального барьера. В литературе описано, что в водной дисперсионной среде поверхность волокон целлюлозы имеет отрицательный электрокинетический потенциал, то обусловлено диссационным механизмом образования двойного электрического слоя [403]. Значение изоэлектрической точки ($pH_{ИЭТ}$) для целлюлозы, может находиться в интервале рН от 1,4 до 3,4 [404, 405]. Учитывая данные исследования зависимости потенциала поверхности нанокристаллической целлюлозы от рН среды, представленные в п.3.1, было принято, что значение изоэлектрической точки находится в диапазоне рН 1,5–2,0 (Рисунок 3.11).

При значениях рН раствора больше ИЭТ поверхность целлюлозы заряжена отрицательно. В результате обработки целлюлозы в среде золя оксида металла, значение рН дисперсионной среды которого находится в нейтральной области, происходит закрепление положительно заряженных неорганических наночастиц на отрицательно заряженной поверхности волокон за счет электростатического взаимодействия. Исходя из расчетов, можно наблюдать отсутствие потенциального барьера на кривых парного взаимодействия (Рисунок 3.52, кривые 1 и 2), что также позволяет наноразмерным частицам проходить в структуру волокна. При этом, в результате термической обработки происходит удаление полимерного темплата, спеканию частиц и образованию соответствующих оксидов в форме сплошных волокон.

При обработке волокон целлюлозы в дисперсных системах, у которых рН меньше ИЭТ, происходит перезарядка поверхности целлюлозы, результатом чего происходит электростатическое отталкивание положительно заряженных частиц в золе от однозаряженной поверхности волокон целлюлозы. По расчетам на кривой парного взаимодействия появляется небольшой потенциальный барьер (Рисунок 3.52, кривая 3).

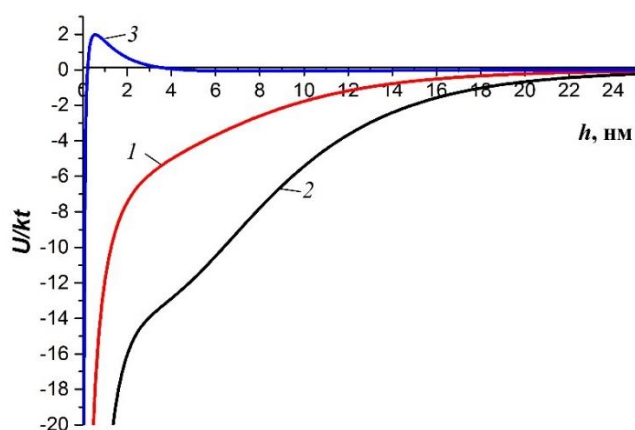


Рисунок 3.52 – Кривые энергии парного взаимодействия частиц целлюлоза – Fe_2O_3 (1, 3) и целлюлоза – Al_2O_3 (2) в дисперсиях до (3) и после (1,2) процедуры диализа

В результате у наночастиц оксида металла отсутствуют предпосылки для проникновения вглубь полимерных волокон, и они преимущественно сорбируются на поверхности волокна. Термическая обработка таких систем приводит к формированию полых волокон. Схема, описывающая теоретический механизм формирования трубчатых и волокнистых форм оксида железа, представлена на рисунке 3.53.

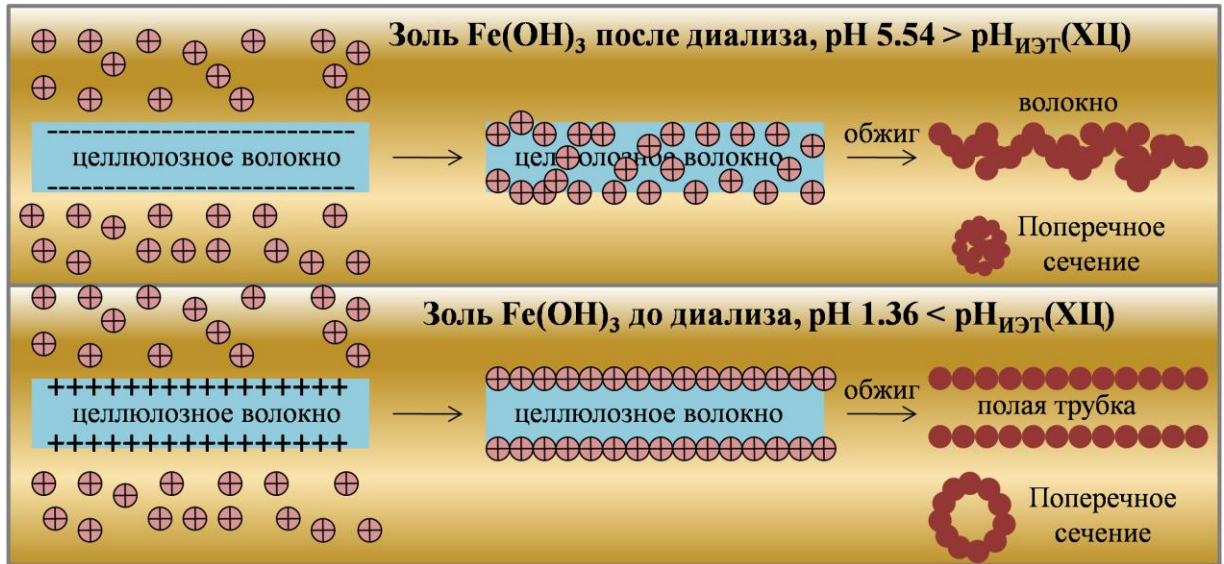


Рисунок 3.53 – Механизм взаимодействия компонентов в системе и формирования трубчатых или волокнистых форм оксида железа

На изотермах сорбции-десорбции образцов волокон присутствуют петли гистерезиса, обусловленные процессом капиллярной конденсации молекул азота в мезопористой структуре (Рисунок 3.54).

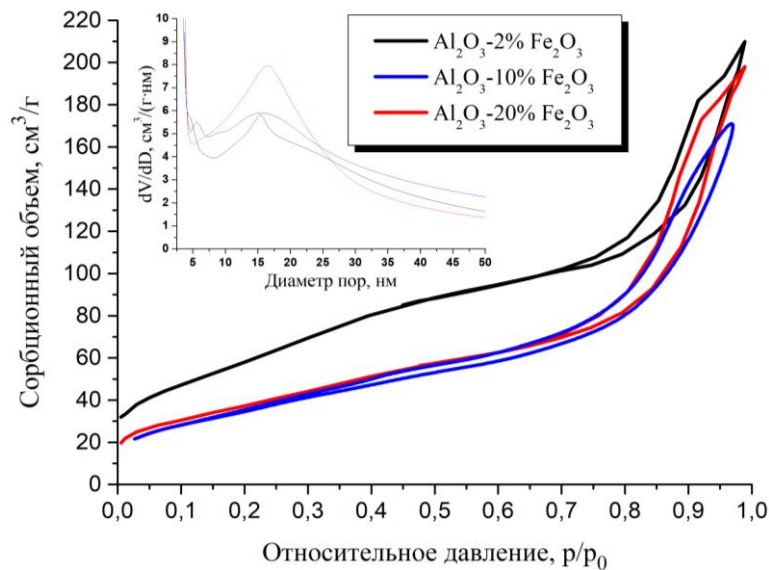


Рисунок 3.54 – Кривые распределения пор по размерам и изотермы сорбции-десорбции для керамических волокон (700 °С)

Вид изотермы сорбции можно отнести к IV типу, размер и форма петли гистерезиса относится к H2 типу, типичному для твердых адсорбентов с трубчатыми порами и узкими открытыми концами и сужениями. Для алюмо- и железоксидных волокон характерно широкое распределение пор по размерам со средним размером 15–17 нм. Удельная поверхность волокон, обожженных до 700 °С, уменьшается с ростом концентрации Fe₂O₃ с 212 м²/г (2%) до 137 м²/г

(20% Fe_2O_3). Это является следствием различной плотности фаз γ -оксида алюминия и гематита, в связи с тем, при условии одинакового размера частиц существует обратно пропорциональная зависимость удельная поверхности от плотности материала.

Удельная площадь поверхности материалов с температурой обработки $1200\text{ }^\circ\text{C}$ существенно снижается по отношению к системам, обожженным до $700\text{ }^\circ\text{C}$. Например, для волокон оксида алюминия удельная поверхность равна $0,7\text{ м}^2/\text{г}$, добавка 2% оксида железа повышает значение до $2,6\text{ м}^2/\text{г}$, 10% и 20% до $3,1\text{ м}^2/\text{г}$ и $5,3\text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Экстремальное падение площади поверхности можно объяснить коллапсированием пористой структуры материалов. Нужно отметить, что при условии одинакового размера частиц значение $S_{\text{уд}}$ должно падать с ростом содержания оксида железа, так как плотность $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($5,3\text{ г}/\text{см}^3$) больше по сравнению с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($4\text{ г}/\text{см}^3$). По полученным данным наблюдается обратная ситуация. Можно предположить, что причина этого объясняется уменьшением размера частиц матрицы (корунда) при увеличении содержания добавки (гематита) в волокне. Наночастицы гематита, формирующиеся при относительно низких температурах в результате обжига целлюлозы с наночастицами, являются центрами кристаллизации корунда вследствие изоморфности с оксидом железа. Рост концентрации наноразмерных частиц Fe_2O_3 приводит к увеличению количества центров кристаллизации, а это в свою очередь влияет на формирование мелких не спеченных частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

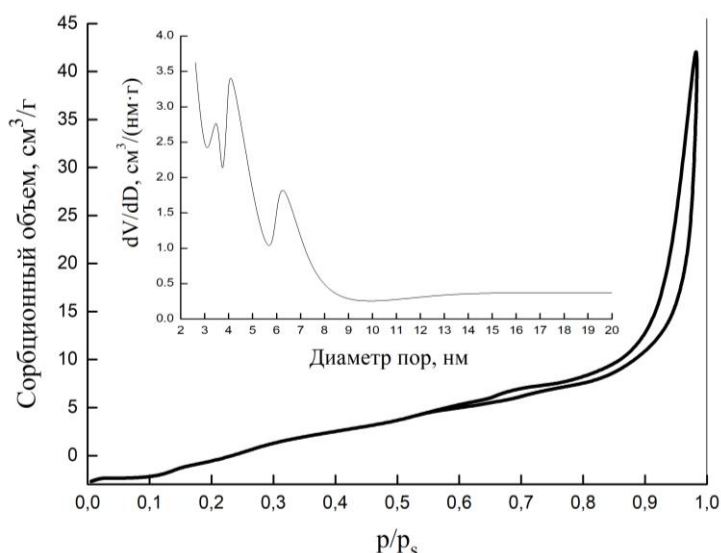


Рисунок 3.55 – Кривая распределения пор по размерам и изотерма сорбции-десорбции для трубок оксида железа ($700\text{ }^\circ\text{C}$)

Площадь поверхности полых трубок Fe_2O_3 при температуре обработки $700\text{ }^\circ\text{C}$, составляет $19,8\text{ м}^2/\text{г}$. По классификации ИЮПАК изотерма сорбции относится к IV типу, соответствующему телам с мезопористой структурой, петля гистерезиса относится к типу H3, что типично для

систем, имеющих щелевидные поры [406] (Рисунок 3.55). Для железоксидных трубок характерно мультимодальное распределение пор по размеру не более 9 нм. Обжиг волокон до 1200 °С приводит к уменьшению площади поверхности до 2 м²/г.

Средний внутренний диаметр трубок, обработанных до 1200 °С, составляет 6,5 мкм (метод ртутной порометрии, Рисунок 3.56). Бимодальное распределение на кривой связано с образованием двойных сростков (Рисунок 3.51 е), средний размер 11,5 мкм.

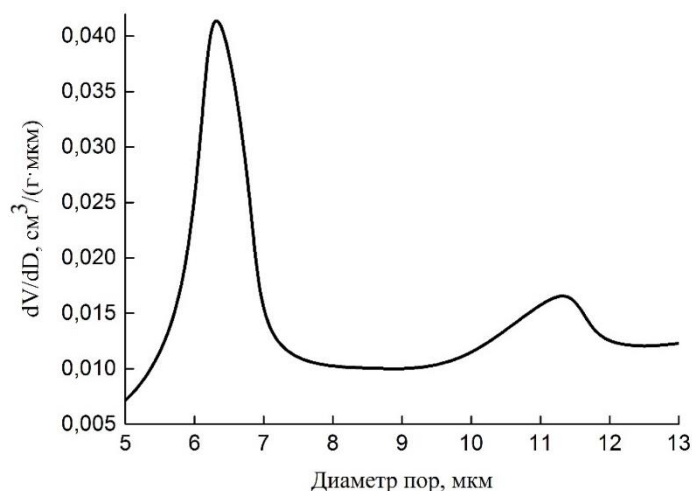


Рисунок 3.56 – Кривая распределения пор по размерам для трубок оксида железа (1200 °С)

Синтез волокон диоксида титана осуществляли по аналогичной для оксидов алюминия и железа методике. При формировании материалов на основе TiO_2 важен контроль процесса термической обработки связанный с получением активной фазы анатаза. Влияние полимера на фазовые переходы диоксида титана при обжиге было исследовано с помощью рентгенофазового анализа. Порошок TiO_2 , полученный золь-гель методом и целлюлозные волокна с наночастицами обрабатывали в интервале температур от 200 до 900 °С с шагом в 100 °С. В результате было показано, что для системы целлюлоза-диоксид титана образование фазы анатаза происходит при более низкой температуре – 300 °С (Рисунок 3.57, а), чем для индивидуального порошка, для которого образование фазы происходит в интервале температур 400–500 °С (Рисунок 3.57, б). Понижение температуры фазового перехода возможно за счет с локального термического перегрева, возникающего при горении целлюлозы [407]. Кроме того, наночастицы TiO_2 , находящиеся на поверхности целлюлозы не подвержены агломерации при термической обработке, по сравнению с образцом, получаемым без темплата. Термическая обработка до 600 °С не приводила к образованию новых фаз.

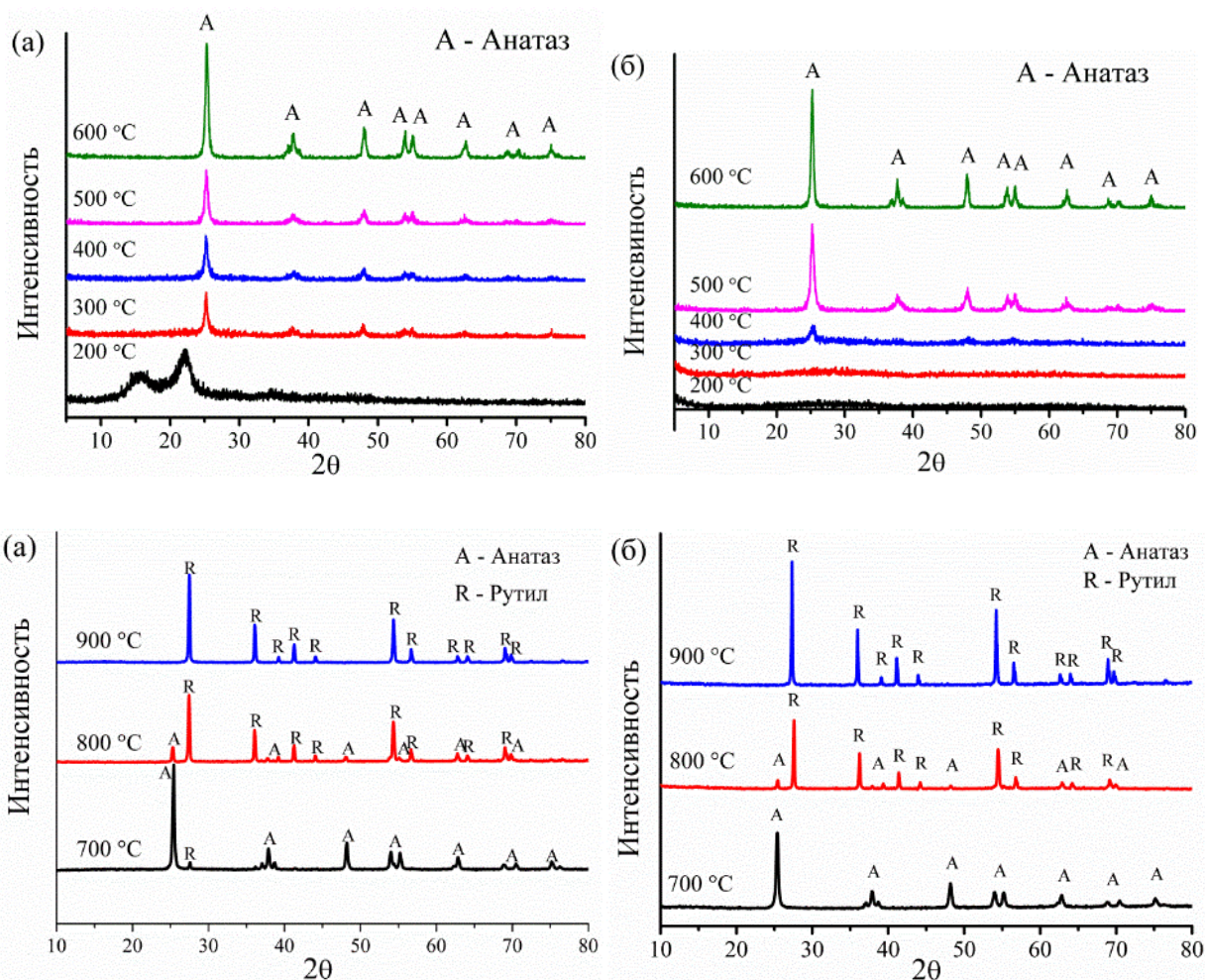


Рисунок 3.57 – Дифрактограммы образцов диоксида титана, синтезированных темплатным (а), и золь-гель (б) методами при различных температурах

Фазовый переход из анатаза в рутил происходит в интервале температур от 700 до 800 °С, при 900 °С присутствует только фаза рутила. Известно, что диоксид титана в фазе рутила практически не проявляет фотокаталитическую активность в реакции разложения органических соединений.

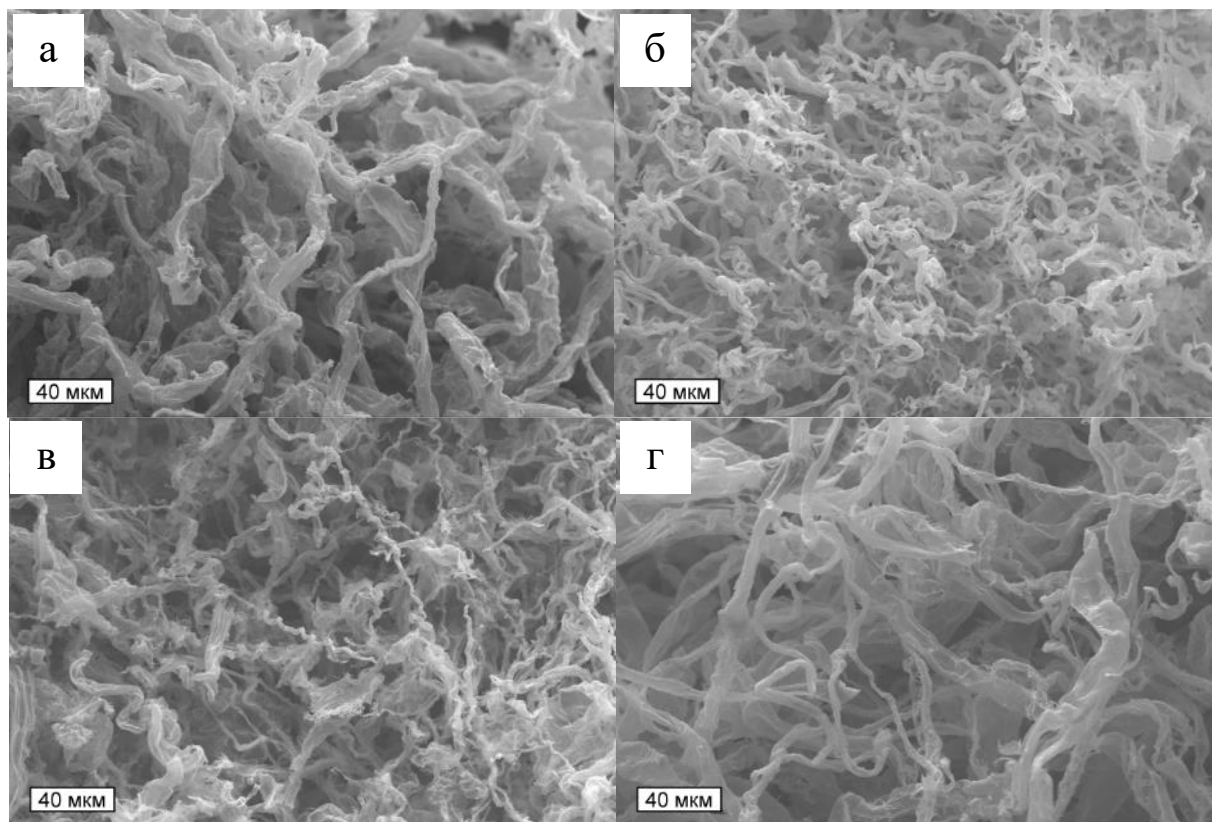


Рисунок 3.58 – Микрофотографии волокон оксида титана, синтезированных с использованием целлюлозных темплатов (а – исходная целлюлоза; б – цианоэтилцеллюлоза; в – амидоэтилцеллюлоза; г – карбоксиметилцеллюлоза (в H^+ - форме))

При термической обработке волокон целлюлозы содержащих наноразмерные частицы диоксида титана формируются неорганические волокнистые материалы. На рисунке 3.58 представлены микрофотографии волокон, полученных с использованием исходной целлюлозы и ее производных в качестве темплатов. Использование последних приводит к формированию волокон с меньшими поперечными размерами по сравнению с неизменным полимером. Средний диаметр волокон TiO_2 варьируется от 5 до 20 мкм, длина сохраняется более 200 мкм.

Химическая модификация целлюлозных волокон оказывает существенное влияние на морфологию и свойства керамических материалов. В результате темплатного синтеза предотвращается агломерация и спекание наночастиц диоксида титана, как это происходит в случае с частицами золя TiO_2 (Рисунок 3.59). Размеры агломератов для системы без использования целлюлозы составляют более 100 мкм.

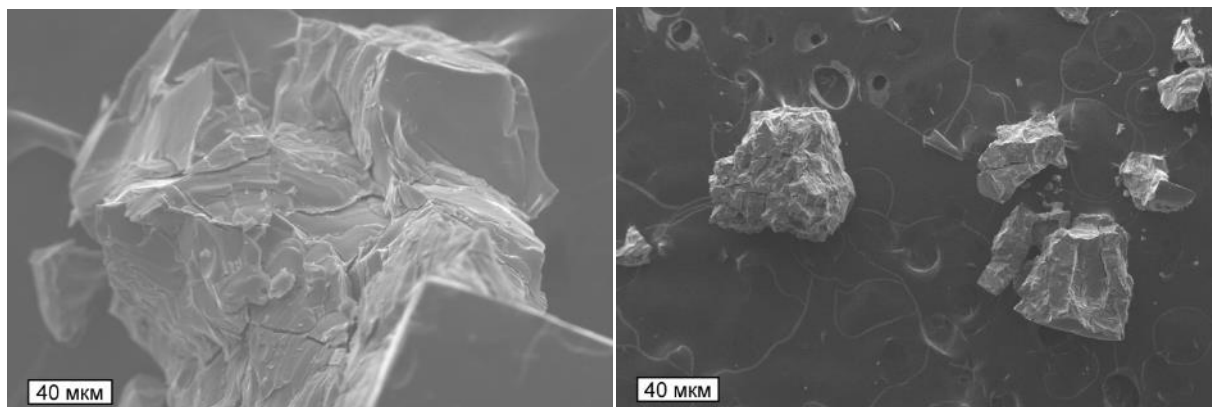


Рисунок 3.59 – Микрофотографии агломератов частиц диоксида титана, полученные золь-гель методом (600 °С)

Отсутствие агломерации можно объяснить равномерным распределением и прочным закреплением металлоксидных наночастиц на поверхности волокон целлюлозы. В результате термической обработки волокон, модифицированных наночастицами, указанные особенности взаимодействия способствуют формированию волокнистых керамических структур, воспроизводящих морфологию целлюлозы.

Взаимодействие наночастиц TiO_2 с поверхностью целлюлозы происходит аналогично системе, содержащей наночастицы оксида алюминия, описанной выше. На стадии помещения волокон полимера в золь оксида металла происходит их набухание, увеличение межфибриллярного пространства и образованию двойного электрического слоя. Далее наночастицы взаимодействуют с поверхностью целлюлозы за счет электростатического притяжения, гидроксильные группы на поверхности компонентов способствуют формированию водородных связей, что, в свою очередь, приводит к прочному закреплению наночастиц на темплате. Термическая обработка целлюлозных волокон, модифицированных наночастицами оксидов металлов, приводит к деструкции и удалению полимера и образованию керамических волокнистых структур (Рисунок 3.60).

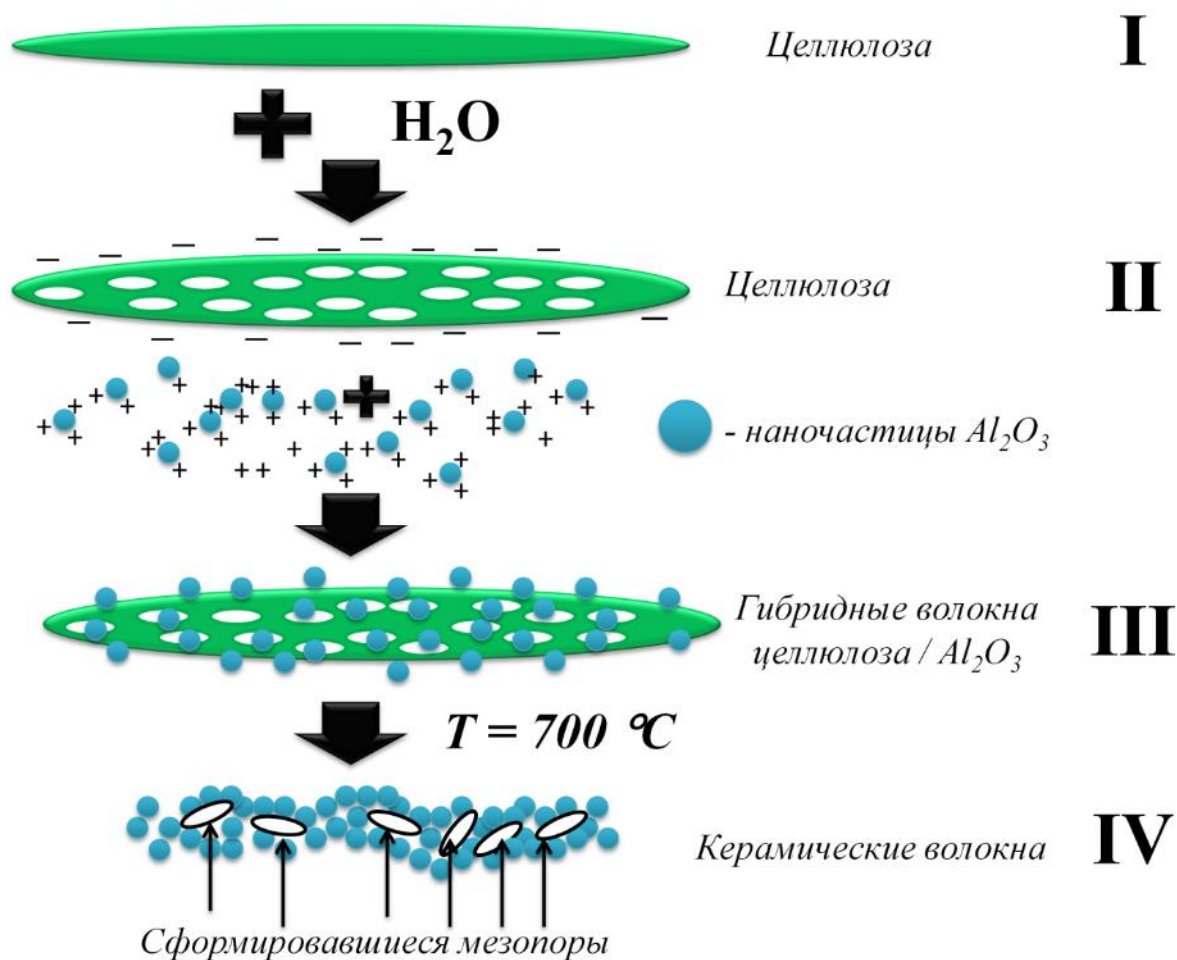


Рисунок 3.60 – Схема механизма формирования гибридных и керамических волокон

3.4 Применение волокнистых керамических материалов в области очистки жидких сред

Области применения синтезированных керамических волокон достаточно обширные. Волокна оксида алюминия были использованы для получения пористых керамических фильтров для очистки водных систем от крупных взвесей и бактерий. С целью получения макропористых керамических фильтров необходимо использование спеченных волокон оксида алюминия с низкой пористостью. В результате экспериментов было показано (раздел 3.3), максимально подходящими под данные критерии и отличающиеся простотой синтеза являются волокна, полученные пропиткой исходной целлюлозы раствором хлорида алюминия. В результате термической обработки пропитанных полимерных волокон были получены волокна оксида алюминия повторяющие волокнистую морфологию целлюлозы и поперечными размерами от 5 до 7 мкм и длиной 200 – 1000 мкм, то есть в результате термической обработки, наблюдается

усадка алюмооксидных волокон в 2 – 4 раза (Рисунок 3.61). По данным рентгенофазового анализа, образцы после термической обработки до 900 °С переходили в модификацию γ -оксида алюминия (Рисунок 3.61).

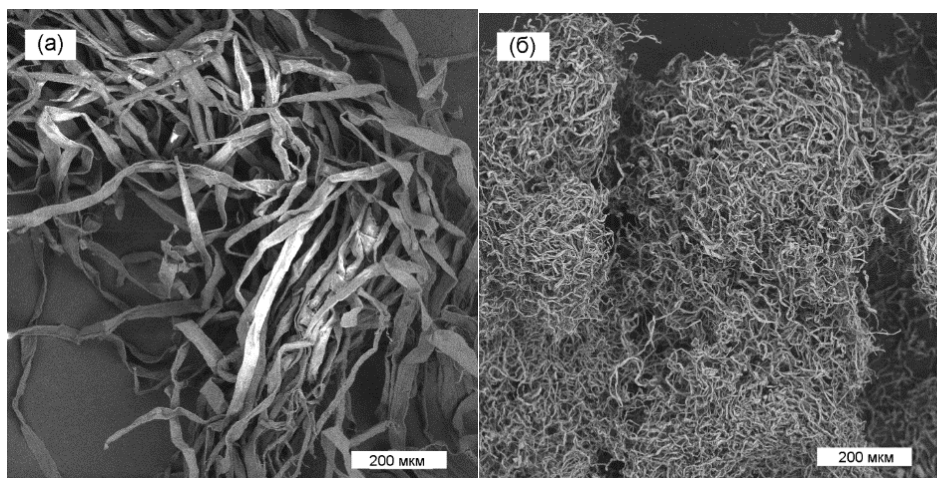


Рисунок 3.61 – Микрофотографии волокон: целлюлозы (а) и оксида алюминия (б)

Пористые керамические образцы формовали в виде дисков методом полусухого прессования при одноосном нагружении. Раствор поливинилового спирта (5%) использовали в качестве связующего при прессовании, порошок оксида магния применяли в качестве спекающей добавки, содержание не превышало 1 % по массе. Термическая обработка запрессованных волокон оксида алюминия до 1550 °С приводит к получению макропористой керамики в виде диска (Рисунок.3.62 а). По данным СЭМ образцы состоят из спеченных асимметричных зерен, для них характерно наличие большого количества открытых пор со средним размером 0,5-2 мкм, выраженной волокнистой морфологии не наблюдается (Рисунок 3.62 б,в). Формирование пористой структуры обусловлено тем, что керамические волокна образуют неплотную упаковку в результате прессования, и их последующее спекание друг с другом приводит к получению керамики с высоким значением открытой пористости.

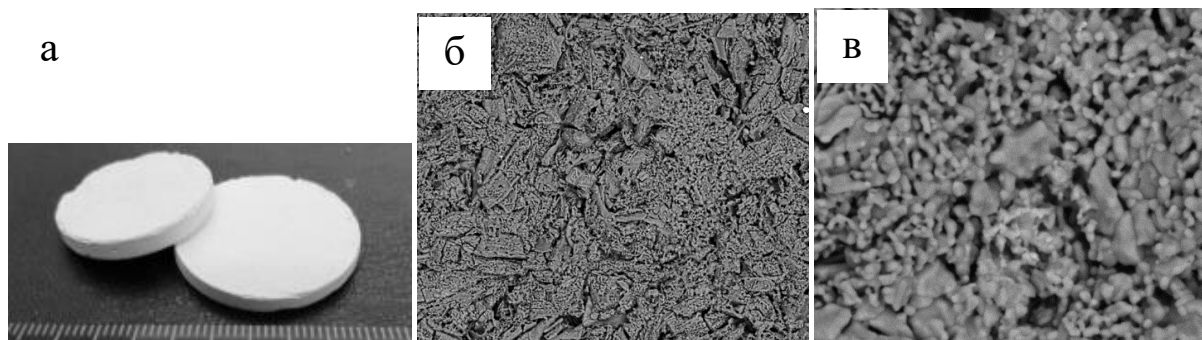


Рисунок 3.62 – Макрофотография пористого фильтра (а) и микрофотографии поверхности алюмооксидной керамики (б, в)

Рефлексы на рентгенограммах керамики, указывают на образование устойчивой фазы корунда (α - Al_2O_3), кроме того наблюдается образование алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4) содержание которой не более 1 % (Рисунок 3.63, б) [307].

Макропористая керамика, полученная из алюмооксидных волокон, имеет мономодальное распределение пор по размерам (данные ртутной порометрии, Рисунок 3.63б), размеры лежат в интервале от 0,5 до 2,0 мкм. Керамику можно отнести к макропористой и применять в процессах микрофльтрации [326]. Макропористая керамика, полученная из керамических волокон, перспективна для применения в следующих областях: очистка газовых и жидких потоков от взвесей и высокодисперсных частиц, а также от биологических объектов, например, бактерий.

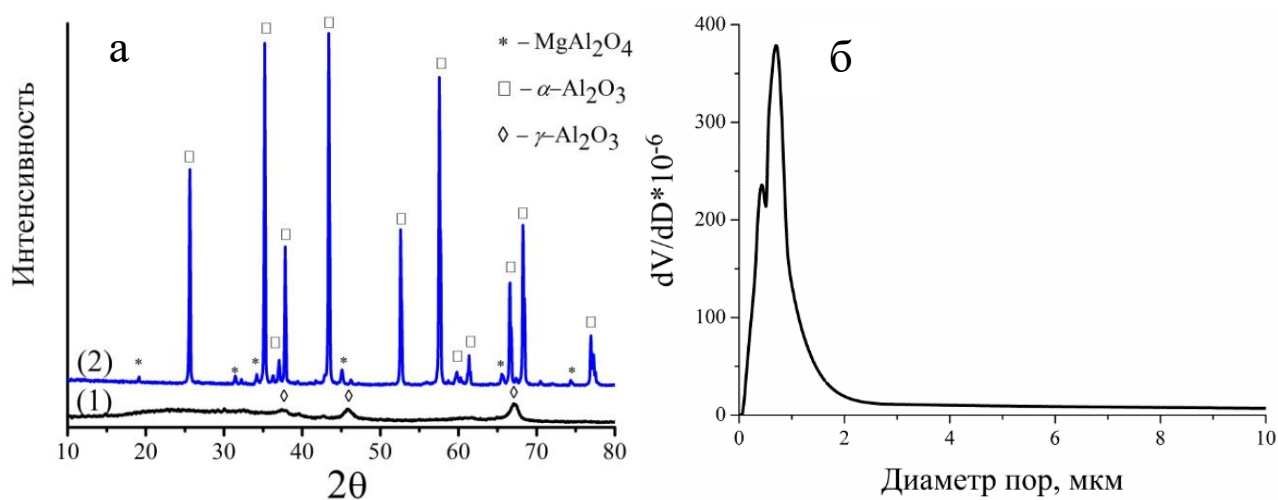


Рисунок 3.63 – Рентгенограммы (а) алюмооксидных волокон (1) и макропористой керамики (2) и кривая распределения пор по размерам для керамики (б)

В таблице 3.9 представлены данные по определению ряда технических характеристик и свойств керамических материалов в сравнении с коммерчески доступным керамическим фильтром, полученным из частиц оксида алюминия. При сопоставимых величинах общей пористости и среднего размера пор, значения удельной проницаемости увеличиваются на 20 %, по сравнению с образцом, полученным из порошка оксида алюминия. Данное преимущество обусловлено формированием структуры со значительно меньшей плотностью упаковки и максимальной величиной открытой пористости. Физико-механические свойства синтезированной керамики являются достаточными для ее использования в процессах микрофльтрации.

Таблица 3.9 – Технические характеристики макропористой проницаемой керамики

Характеристика	Значение	
	Опытный образец	Коммерческий образец
Средний диаметр пор, мкм	1,1±0,3	1,5
Кажущаяся плотность ($\rho_{\text{каж}}$, г/см ³)	1,70±0,05	1,65±0,06
Водопоглощение (W, %)	33,0±3,0	21,3±2,0
Общая пористость (Π_t , %)	57,0±4,0	58,4±4,3
Открытая пористость (Π_a , %)	56±3	34±4
Закрытая пористость (Π_f , %)	1,0±0,5	24,4±4,0
Удельная проницаемость по дистиллированной воде (A , м ³ /м ² ·с·МПа]·10 ³)	3,40±0,12	2,81±0,13
Коэффициент задержания SiO ₂ размером 1 мкм, %	100	100
Предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$, МПа, не менее	20±3	–

В данной главе рассмотрено большое количество систем на основе диоксида титана – перспективного фотокатализатора. Основная задача данного раздела – это сравнение активности для материалов, полученных разными подходами и имеющими волокнистую и порошковую структуру. Среди полученных материалов, все образцы, находящиеся в полиморфной модификации анатаза, проявляли фотокаталитические свойства (термическая обработка в интервале от 300 до 700 °С). При изучении полноты реакции разложения красителя – родамина Б в зависимости от температуры обжига образцов, показано, что самая высокая активность характерна для волокон, температура обжига которых была 600 °С.

Волокна диоксида титана, проявили более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с порошком, синтезированным золь-гель методом, без использования темплата, но относительно меньшую активность по сравнению с коммерческим образцом сравнения P25 Degussa (Рисунок 3.64).

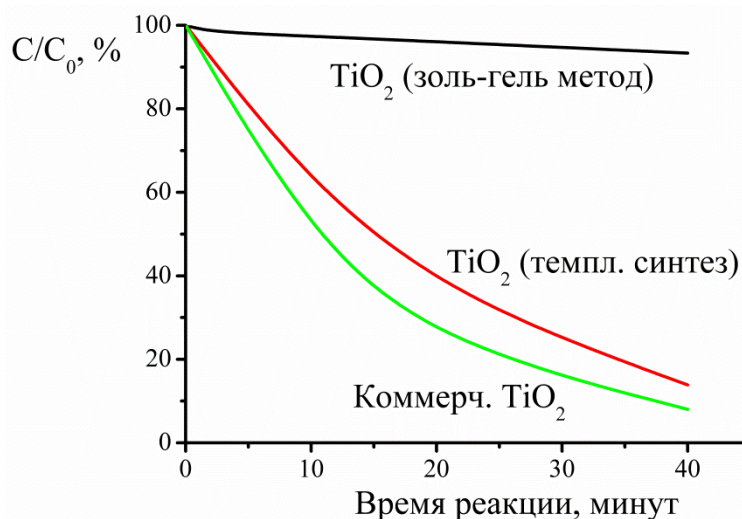


Рисунок 3.64 – Кинетические кривые разложения красителя при использовании материалов на основе диоксида титана

Способность к регенерации катализатора – важная характеристика, показывающая возможность многократного применения. Для возможности проведения процедуры регенерации твердых катализаторов осуществляют их извлечение из реакционной среды. Традиционно, порошковые фотокатализаторы извлекают путем их центрифугирования при высоких значениях центробежной силы, усложнена и процедура их дальнейшей промывки от продуктов разложения органических соединений. Наиболее оптимальным является подход по созданию массивных пористых образцов в виде волокон, матов или тканей из каталитически активного материала, без потери его функциональных свойств, что обеспечивает быстрое и эффективное извлечение из реакционной среды.

Для оценки эффективности извлечения волокон TiO_2 был проведен эксперимент с седиментацией образцов (Рисунок 3.65). Видно, что через пару минут после окончания перемешивания, большинство волокон седиментирует. В течение 20 минут все волокна оседают и надосадочная жидкость полностью прозрачна. Данное свойство позволяет легко извлечь фотокатализатор из реакционной смеси через процедуру декантирования. Благодаря высокой дисперсности, образец сравнения более суток остается во взвешенном состоянии. Таким образом, диоксид титана с волокнистой морфологией обладает существенным технологическим преимуществом перед высокодисперсными порошковыми аналогами, и позволяет упростить регенерацию и повторное использование катализатора при аналогичной эффективности.

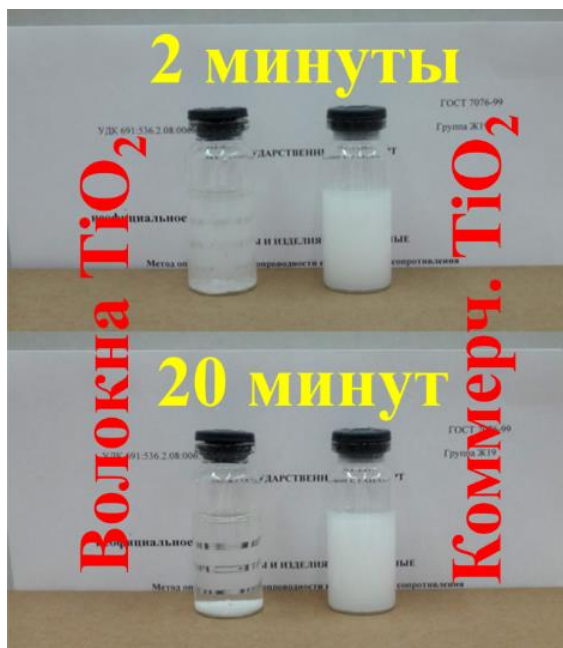


Рисунок 3.65 – Оценка возможности регенерации образцов на основе диоксида титана

Волокна оксидов алюминия и железа, а также их совместные комбинации были исследованы на сорбционную активность по отношению к токсичным соединениям хрома в водной среде. Результаты сорбции, а также сравнение с порошками и пленками на основе оксидов приведены в главе 5.

В данной главе рассмотрены вопросы, затрагивающие межчастичные взаимодействия в гетерогенной системе целлюлоза – оксид металла. Выявление механизма взаимодействия частиц наноцеллюлозы с металлоксидными наноразмерными частицами, изучение устойчивости гибридных систем, размеров и заряда поверхности частиц, позволит целенаправленно регулировать свойства, морфологию и фазовый состав перспективных органико-неорганических нанокомпозитов на основе целлюлозы. Вопрос стабильности зольей нанокристаллической целлюлозы, как в чистом виде, так и в смесях с другими компонентами мало изучен. Массив расчетных и экспериментальных данных, полученных на нанокристаллической целлюлозе, позволяет масштабировать результаты с нано- на макроуровень взаимодействия частиц с волокнистой целлюлозой. Установленные закономерности взаимодействия целлюлозы с неорганическими частицами позволяют получать материалы с заданными морфологией, составом и свойствами. Регулирование заряда поверхности, соотношения компонентов, природы и функционального состава поверхности предшественника и целлюлозы позволяет контролировать характеристики керамических волокнистых материалов, которые показали большой потенциал и эффективность в областях очистки жидких потоков от коллоидных взвесей и загрязнений.

ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

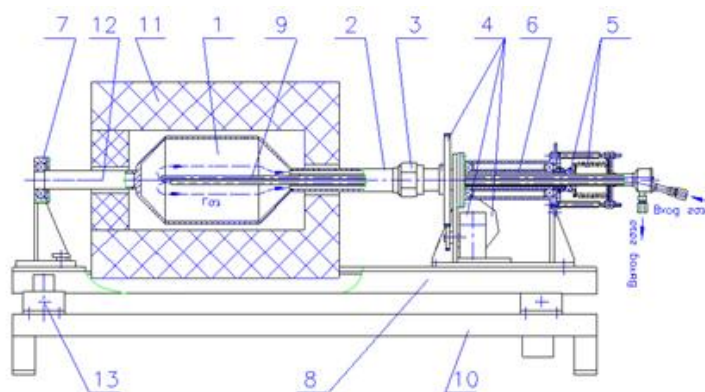
Данная глава разделена на два основных раздела, посвященных разработке методов синтеза и изучению физико-химических свойств гибридных материалов на основе углеродных нановолокон (УНВ) и углеродных волокон микрометрового сечения. Оба объекта исследования имеют отработанные методики получения и, на сегодняшний день, обладают многотоннажными производственными линиями [408]. Потребность в модификации поверхности углеродных материалов связана, в первую очередь, с необходимостью эксплуатации при воздействии высоких температур и агрессивных сред [409, 410], с другой стороны, такие свойства, как прочность и уникальное соотношение длины к толщине позволяют использовать такие системы для армирования полимерных и керамических матриц.

4.1 Модификация углеродных нановолокон. Закономерности взаимодействия с наноразмерными объектами

4.1.1 Синтез и свойства углеродных нановолокон различных морфологических типов

Многообещающим методом получения углеродных нановолокон является каталитический пиролиз углеродсодержащих органических соединений. Методика позволяет синтезировать УНВ в больших количествах, регулировать и контролировать размеры и морфологию продукта и дает возможность вести направленный синтез УНВ на катализаторах, нанесенных на различные подложки. Углеродные нановолокна получали на запатентованной опытной установке с роторным реактором (Рисунок 4.1) в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, в лаборатории исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов.

В процессе вращения реактора частицы катализатора и углеродный продукт постоянно перемешиваются, что обеспечивает массообмен с газообразными реагентами и предотвращает процессы спекания частиц. Изменение морфологии углеродных материалов регулировали типом катализатора, температурой в реакторе и составом углеводородного сырья. В качестве исходного сырья использовали природный газ (C_1) и пропан-бутановую смесь (C_3 - C_4).



- 1 – корпус реактора; 2 – горловина реактора; 3 – гайка;
 4 – привод (электродвигатель, редуктор, зубчатая пара);
 5 – уплотнение вала шаровое; 6 – вал полый; 7 – опора съёмная;
 8 – основание; 9 – термопарный карман;
 10 – рама; 11 – печь; 12 – хвостовик; 13 – ось

Рисунок 4.1 – Схема установки с роторным реактором [413]

Были получены три типа волокон: перистые, коаксиально-конические и стопчатые [411-413]. Для всех образцов характерна длинная волокнистая структура (длина достигает несколько сантиметров), поперечные размеры лежат в нанометровом диапазоне. На рисунке 4.2 представлены микрофотографии УНВ перистого морфологического типа – УНВ (П). Для синтеза использовался катализатор: 78% NiO + 12% CuO / Al₂O₃; углеводородное сырье: C₃-C₄; температура реактора - 700°C.

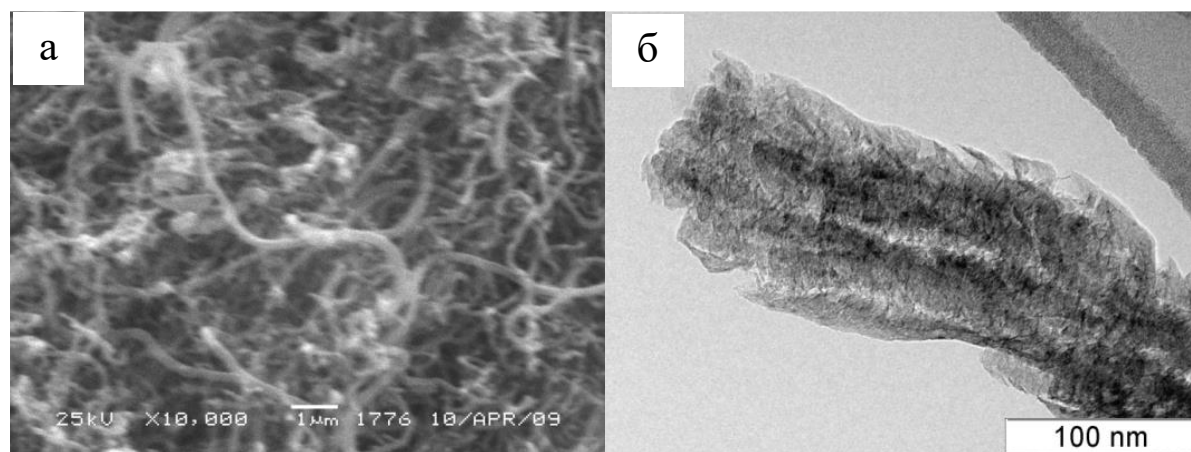


Рисунок 4.2 – Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) УНВ перистого морфологического типа

Средний диаметр УНВ (П) – 67 нм; площадь поверхности – 190 м²/г. Данный тип УНВ характеризуется рыхлой, разупорядоченной структурой, состоящей из отдельных фрагментов графитоподобной фазы. Неупорядоченная структура, наличие дефектов в волокнах позволяет эффективно модифицировать поверхность при более мягких условиях, чем у аналогов. Перистые

УНВ зарекомендовали себя, как хороший темплат для получения волокнистых материалов, основная часть диссертации выполнена на этом типе УНВ.

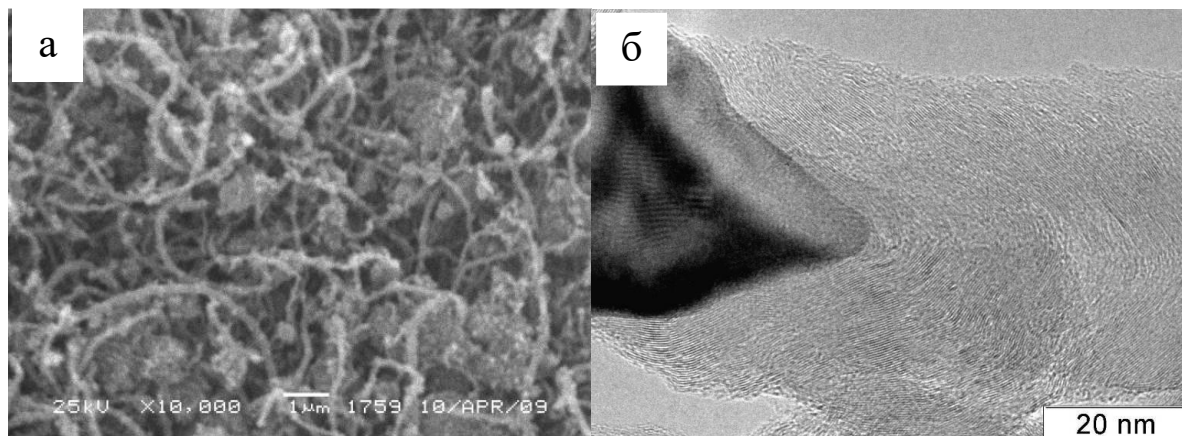


Рисунок 4.3 – Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) УНВ коаксиально-конического морфологического типа

Следующий тип углеродных материалов, используемых в работе, – это УНВ “коаксиально-конического” морфологического типа – УНВ (КК) (Рисунок 4.3). Используемый катализатор: 90%NiO / Al₂O₃; УВ сырье: C₃-C₄; температура синтеза 500°C. Средний диаметр УНВ (КК) – 56 нм; площадь поверхности – 124 м²/г. Для данного типа УНВ характерна упорядоченная структура, когда графеновые слои, завернутые в виде конусов, уложены друг относительно друга.

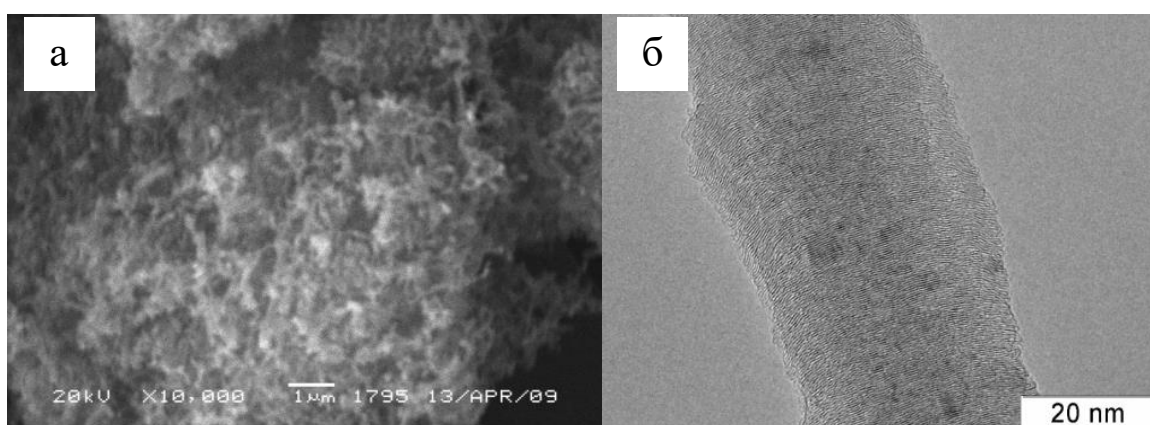


Рисунок 4.4 – Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) УНВ стопчатого морфологического типа

На рисунке 4.4 представлены микрофотографии УНВ “стопчатого” морфологического типа – УНВ (С). Используемый катализатор: 78%NiO + 12% CuO / Al₂O₃; УВ сырье: C₁; T=550°C. Средний диаметр УНВ (С) – 65 нм; площадь поверхности – 145 м²/г. Для данного типа углеродных материалов характерно последовательное наложение графеновых слоев друг на друга

и образование упорядоченной структуры. При проведении экспериментов по модификации стопчатых и коаксиально-конических волокон и использованию их в качестве темплатов, основным недостатком является образование большого количества кокса в процессе синтеза, что наносит ограничения на синтез углерод-керамических систем и образование керамических материалов с развитой волокнистой структурой. Поэтому основные результаты в диссертации получены с использованием углеродных структур перистого морфологического типа.

Таблица 4.1 – Основные характеристики углеродных нановолокон трех морфологических типов

Морфологический тип УНВ	Потенциал поверхности, ζ , мВ		Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Средний диаметр, $d_{ср}$, нм	Константа Гамакера, $A_{22} \cdot 10^{20}$, Дж
	До обработки	После обработки			
Коаксиально-конические	-23,0	-31,5	124	56	2,8
Стопчатые	-4,5	-16,3	145	65	
Перистые	+2,4	-18,6	190	87	

В таблице 4.1 приведены данные по потенциалу поверхности и текстурным характеристикам углеродных нановолокон. Видно, что УНВ (П) обладают более развитой структурой, на поверхности содержатся функциональные группы, диссоциация которых приводит к возникновению двойного электрического слоя и высокого отрицательного заряда.

По данным метода потенциометрического титрования с использованием математического аппарата, предложенного в работе [414], установлено, что в водных дисперсиях углеродных нановолокон, образуется три кислотно-основных центра, с разной степенью активности. Пик в области рК 10-11 относится к гидроксильной группе, рК в области 7-8 относится к карбонильной группе, и рК около 3 характеризует карбоксильные группы (Рисунок 4.5). Для УНВ перистого морфологического типа характерно наличие высокого числа центров, отнесенных к карбоксильным группам.

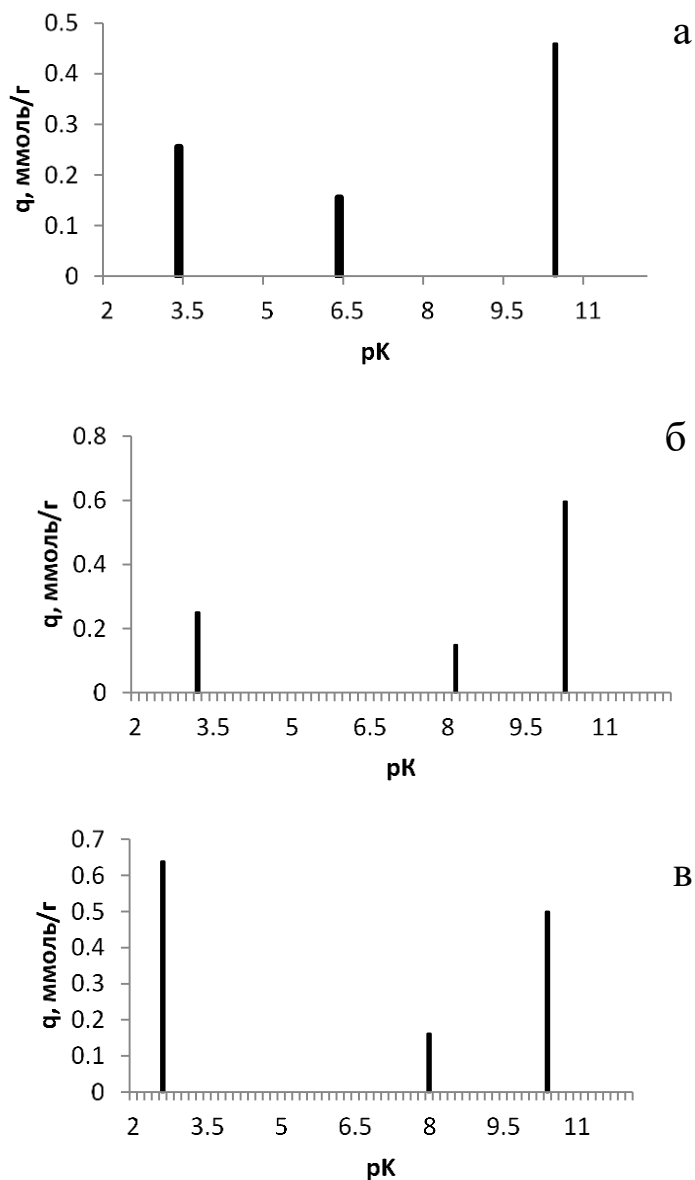


Рисунок 4.5 – pK -спектры углеродных нановолокон различных морфологических типов: коаксиально-конические (а), стопчатые (б), перистые (в)

4.1.2 Изучение процессов взаимодействия между углеродными и металлоксидными наноматериалами

Перед процессом пропитки углеродных наноматериалов частицами оксидов металлов УНВ кипятили в концентрированных минеральных кислотах с целью удаления металлического катализатора, а также функционализации поверхности и снижению общей гидрофобности УНВ. Далее углеродные нановолокна помещали в раствор соли металла или в золь оксида металла.

Соотношение компонентов изменяли в интервале от 1:1 до 1:10 (оксид металла : УНВ). Далее, в течение одного часа делали выдержку с целью установления равновесия процесса сорбции соединений металлов на поверхности углеродных волокон. В результате на поверхности УНВ происходило закрепление наноразмерных частиц оксидов металлов.

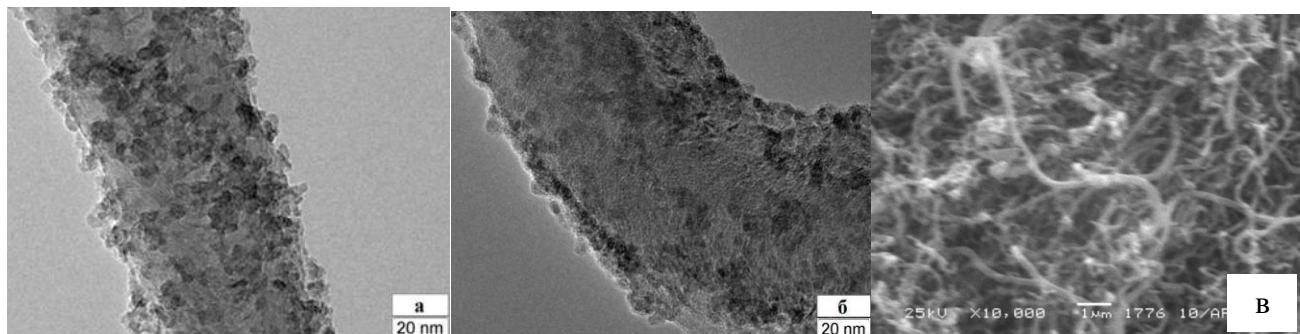


Рисунок 4.6 – Микрофотографии гибридных систем на основе УНВ и наночастиц оксида титана (а), оксида железа (б) и оксида алюминия (в)

На рисунке 4.6 представлены микрофотографии образцов УНВ перистого типа с модифицированной наночастицами поверхностью. Видно, что частицы равномерно распределены по поверхности волокон, отдельных агломератов частиц не наблюдалось. Было проведено сравнение характеристик КР-спектров УНВ исходных образцов и после получения гибридов (в массовом соотношении 10:1). Результаты проведенного сравнения позволяют говорить о том, что наблюдаемые параметры спектров, такие как положение полос, интенсивность полос первого и второго порядка изменяются в пределах погрешности. Т.е. видимых различий в структуре УНВ методом спектроскопии комбинационного рассеяния не обнаружено.

В КР-спектрах УНВ/ Fe_2O_3 при минимальном лазерном воздействии (мощность лазера составляла 0,2 мВт) отчетливо выделяются D-полоса (положение 1336 см^{-1} , ее полная ширина на половине максимума или FWHM составляет 100 см^{-1}) и G-полоса (положение 1598 см^{-1} , FWHM = 59). Полосы второго порядка выражены слабо (Рисунок 4.7 а). При увеличении мощности лазера во время регистрации спектров КР происходит сдвиг D- и G-полос УНВ, связанный с температурным нагревом и начинают проявляться полосы $217, 279, 391, 592, 654 \text{ см}^{-1}$ (Рисунок 4.7 б), характерные для минерала красная охра (Рисунок 8, в). Во время температурного воздействия, скорее всего, происходит частичное выгорание УНВ и в анализируемый спектр попадает сигнал от красной охры, что и фиксируется в спектре.

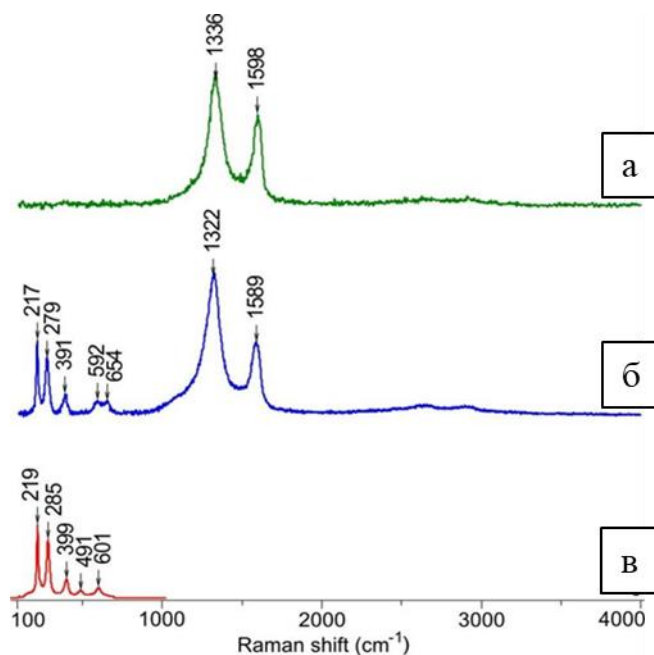


Рисунок 4.7 - КР-спектры образца УНВ/ Fe_2O_3 (а-мощность лазера 0.2 мВт, б -20 мВт), в – эталонный спектр красной охры (База данных Spectral ID)

Аналогичная картина наблюдается при исследовании образцов УНВ/ TiO_2 . При минимальном лазерном воздействии (мощность лазера составляла 0.2 мВт) отчетливо выделяются D-полоса (положение 1332 см^{-1} , ее полная ширина на половине максимума или FWHM составляет 100 см^{-1}) и G-полоса (положение 1600 см^{-1} , FWHM = 53). Полосы второго порядка выражены слабо (Рисунок 4.8 а). При увеличении мощности лазера происходит сдвиг D- и G-полос УНВ, связанный с температурным нагревом во время регистрации спектров КР, и начинают проявляться полосы $154, 404, 512, 622\text{ см}^{-1}$, (Рисунок 4.8 б) характерные для минерала анатаза (Рисунок 4.8 в). Небольшой сдвиг полос и уширение линий у исследованных образцов, в отличие от эталонных, может быть связан с разупорядочением структуры. Далее, во время температурного воздействия происходит частичное выгорание УНВ и в анализируемый спектр попадает сигнал от анатаза, что и фиксируется в спектре.

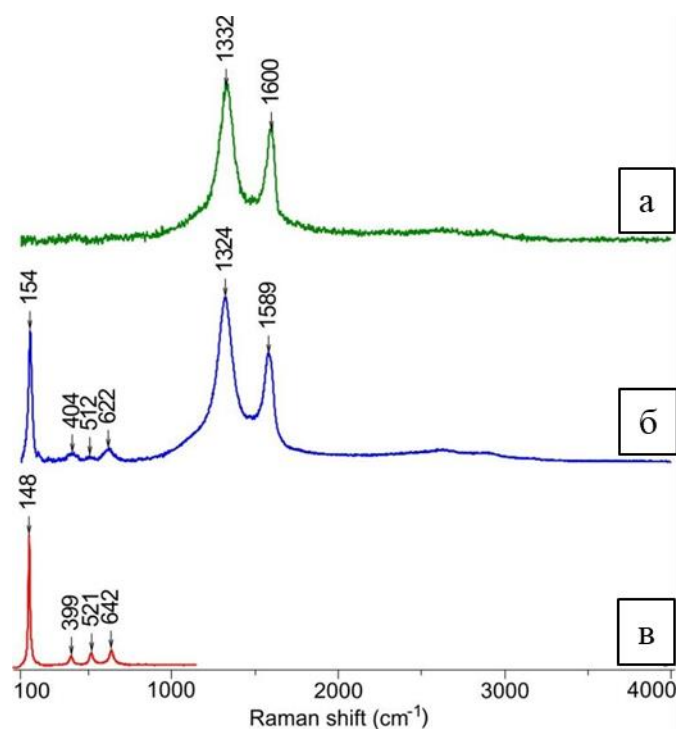


Рисунок 4.8 - КР-спектры образца УНВ/ TiO_2 (а-мощность лазера 0.2 мВт, б -20 мВт), в – эталонный спектр анатаза (База данных ruff.info)

Рентгеноструктурные измерения, показанные на рисунке 4.9, показывают, что кристаллическая структура гибридов в основном определяется кристаллической структурой исходных компонентов.

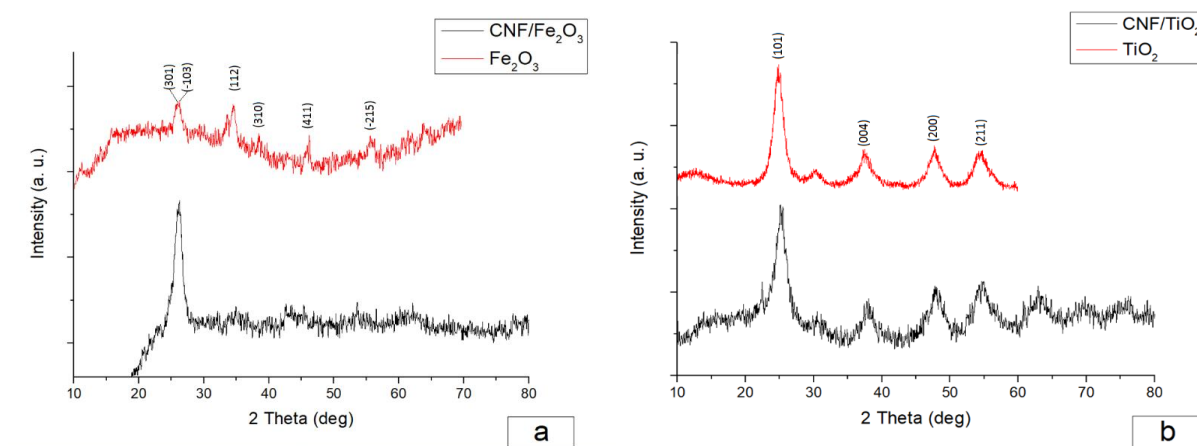


Рисунок 4.9 - Рентгеноструктурный анализ гибридных материалов: а) УНВ/ Fe_2O_3 (10:1); б) УНВ/ TiO_2 (10:1)

Дифрактограмма золь Fe_2O_3 , высушенного при 110°C , характеризуется пиками акаганеита ($\beta\text{-FeOON}$). Интенсивный дифракционный пик УНВ/ Fe_2O_3 (массовое соотношение 10:1) соответствует графиту. Все дифракционные пики на рентгенограмме гибридного образца УНВ/ TiO_2 (массовое соотношение 10:1) и TiO_2 могут быть полностью отнесены к фазе анатаза.

Кристаллическая структура была определена с использованием базы данных AMCSDB [415] (для анатаза `_database_code_amcsdb 0010735`, для акаганеита `_database_code_amcsdb 0001349`).

Изотермы адсорбции-десорбции азота и размер пор УНВ, гибридов, TiO_2 и Fe_2O_3 показаны на рисунке 4.10. Изотермы и размер пор гибридов, определяемые структурой волокон, относятся к типу IV (классификация IUPAC) [406]. Они имеют комбинированные петли гистерезиса H2 и H3. Эти признаки указывают на наличие мезопористой структуры и щелевидных пор. Площадь поверхности для образцов УНВ, УНВ/ Fe_2O_3 (10: 1) и УНВ/ TiO_2 (10: 1) была рассчитана как $161 \text{ м}^2/\text{г}$, $123 \text{ м}^2/\text{г}$ и $131 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

Изотерма порошка диоксида титана, полученного золь-гель методом, относится к типу I, что свидетельствует о преимущественном присутствии микропор, площадь поверхности составляет $148 \text{ м}^2/\text{г}$. Изотерма оксида железа (III) относится к типу IV, петля гистерезиса объединяет типы H2 и H4, площадь поверхности по БЭТ составляет $29 \text{ м}^2/\text{г}$.

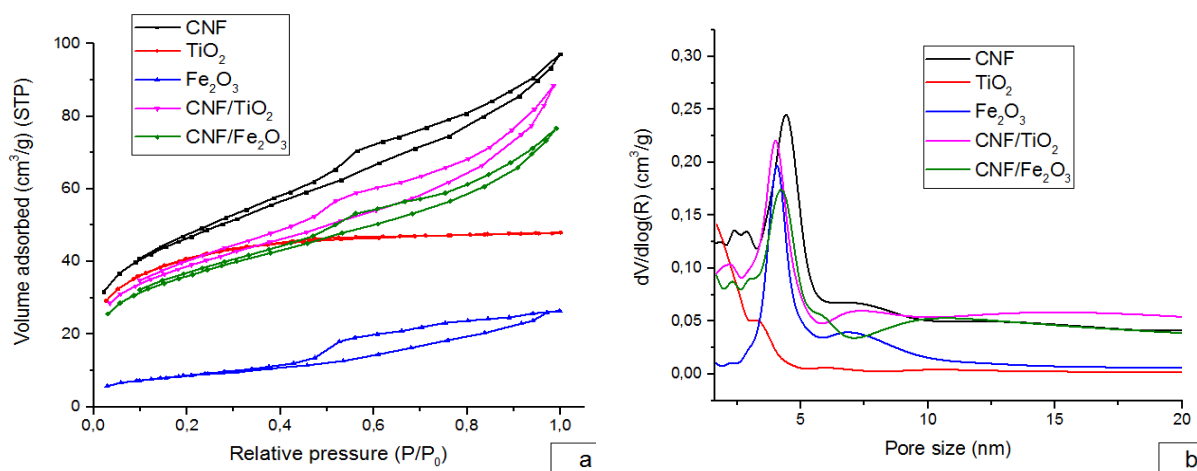


Рисунок 4.10 - Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б)

На рисунке 4.11а представлены результаты расчета энергии парного взаимодействия углеродных волокон с наночастицами оксидов металлов. Из приведенных зависимостей видно, что при взаимодействии частиц одинаковой природы УНВ – УНВ возникает энергетический барьер, препятствующий сближению волокон и коагуляции, дальний потенциальный минимум отсутствует. Расчеты подтверждаются экспериментальными данными, дисперсия волокон после отмытки остается устойчивой в течении нескольких дней (Рисунок 4.11 б). При взаимодействии противоположно заряженных частиц оксидов металлов и УНВ на всех расстояниях преобладают силы притяжения. Процесс гетерокоагуляции протекает с высокой скоростью, для него характерно образование прочных коагуляционных контактов при формировании гибридных систем.

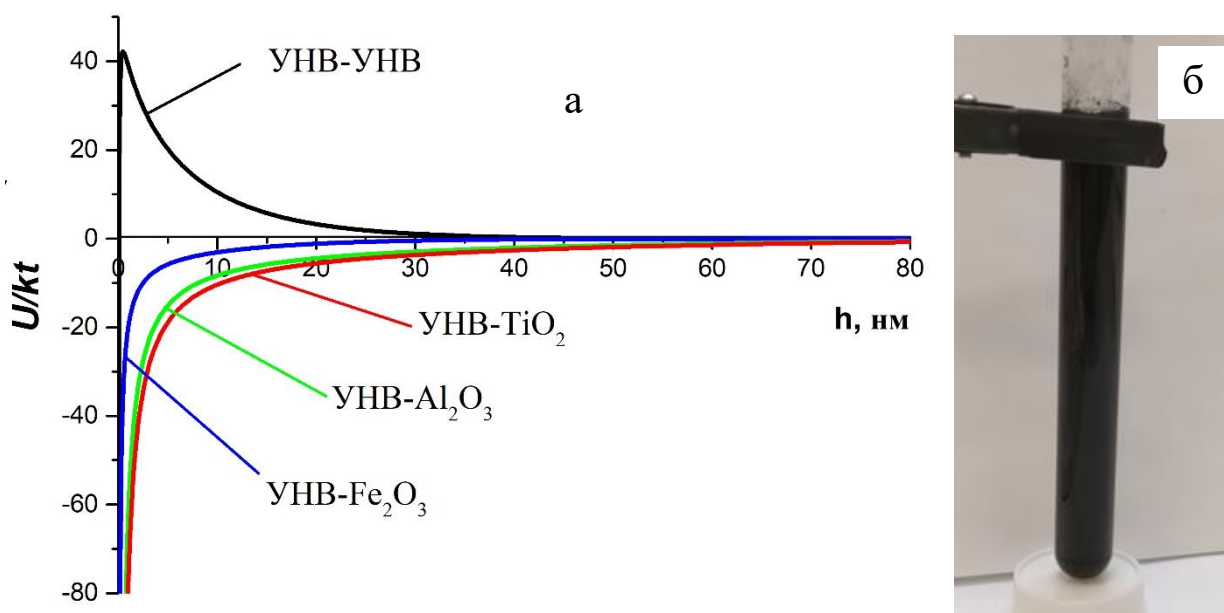


Рисунок 4.11 – Кривые энергии парного взаимодействия углеродных нановолокон с наночастицами оксидов металлов (а) и фотография дисперсии УНВ (б)

4.1.3 Получение волокнистых керамических материалов темплатным методом

Разработка метода синтеза волокнистых материалов на основе оксидов металлов основывалась на данных, полученных для целлюлозы. Был разработан температурный режим обжига углерод-металлоксидных композиций в воздушной атмосфере. УНВ с нанесенными наночастицами оксидов металлов в течение часа сушили при 120 °С и обжигали в течение 10 часов в воздушной атмосфере при 800 °С, в результате формировались системы, состоящие из наноразмерных частиц или волокон оксидов металлов.

Разработку режима обжига и деструкции углеродного темплата исследовали с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. На рисунке 4.12 представлены кривые теплового потока и термогравиметрии перистых УНВ. Следует отметить, что для всех углеродных материалов вид кривых и наблюдающиеся температурные эффекты имеют аналогичную зависимость. Эксперимент проводили в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 5 К/мин. Образцы были предварительно высушены при 120 °С.

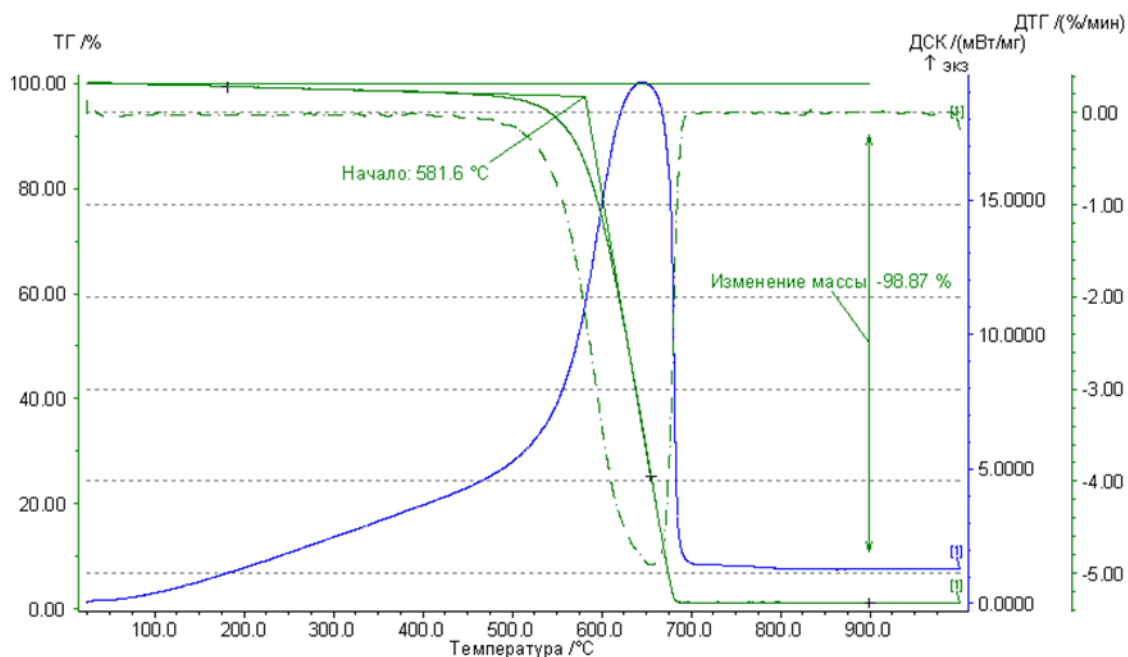


Рисунок 4.12– Кривые теплового потока и термогравиметрии перистых углеродных нановолокон

Снижение массы образца сопровождается резким экзотермическим эффектом, обусловленным деструкцией и выгоранием углерода. В районе 700 °С процессы горения заканчиваются, масса зольного остатка не превышает 1%.

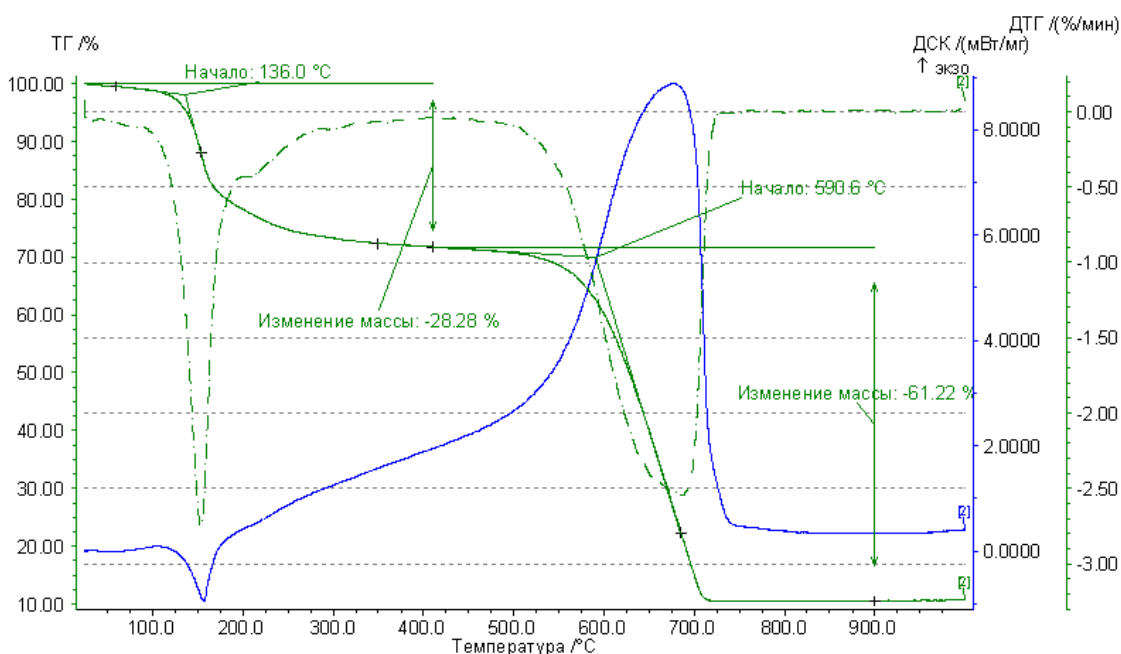


Рисунок 4.13 – Кривые теплового потока и термогравиметрии углеродных нановолокон, пропитанных раствором хлорида алюминия

Исследование тепловых эффектов для углеродных нановолокон, пропитанных раствором хлорида алюминия, показало, что в интервале температур от 130 до 160 °С наблюдается начало потери массы и эндотермический эффект, который относится процессу разрушения кристаллогидрата соли и удаления кристаллизационной воды. В сторону высоких температур смещается точка окончания процесса выгорания углерода, которая завершается около 720 °С. Потери массы составляют 89,5 % (Рисунок 4.13).

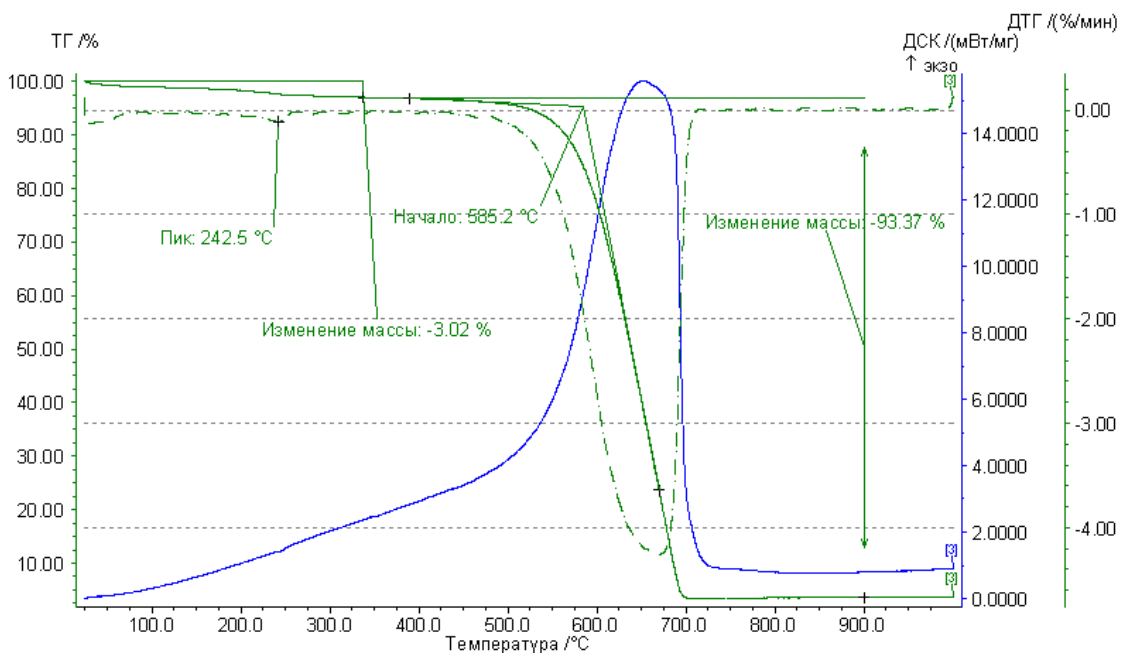


Рисунок 4.14 – Кривые теплового потока и термогравиметрии углеродных нановолокон, пропитанных золев

Наличие наноразмерных частиц в системе не приводит к существенным изменениям при удалении углеродного компонента (Рисунок 4.14). Можно зафиксировать небольшое снижение массы до 300 °С, что объясняется удалением воды из гидратной оболочки наночастиц оксида алюминия. Все тепловые эффекты и процессы изменения массы завершаются при 700 °С, как и в случае исходного углерода. Опираясь на вышеописанные исследования, был сделан вывод о том, что в диапазоне температур от 700 до 750 °С происходит полное удаление углеродного темплата и образование оксидных форм металлов, поэтому оптимальным для обжига композиций является интервал температур от 750 до 800 °С.

После термической обработки гибридной системы УНВ - Al_2O_3 и удаления углеродной матрицы формируются наноразмерные волокна, повторяющие морфологию темплата. По данным рентгенофазового анализа, использование в качестве прекурсора хлорида алюминия или сформированных наночастиц Al_2O_3 , никак не сказывается на фазовом составе нановолокон, образуется гамма фаза оксида алюминия (Рисунок 4.15). На рисунке представлены

микрофотографии нановолокон оксида алюминия, полученных с использованием перистых УНВ и хлорида алюминия и сформированных наночастиц оксида алюминия при соотношении компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{УНВ}=1:6$.

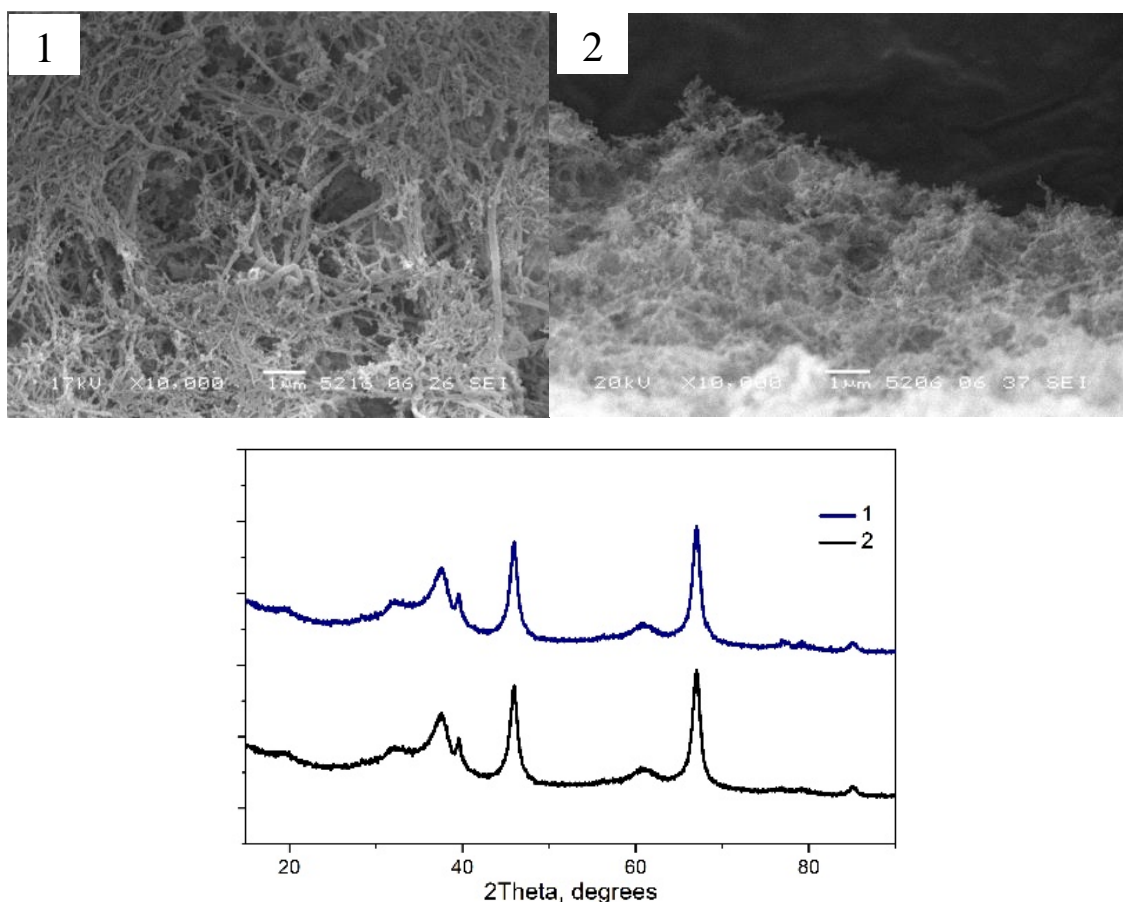


Рисунок 4.15 – Микрофотографии и дифрактограммы алюмооксидных волокон, полученных с использованием: 1 – AlCl_3 , 2 – наночастиц Al_2O_3

Средний размер керамических волокон соответствует исходным углеродным материалам и не превышает 70 нм для системы из хлорида и около 60 нм из наночастиц. Полученные нановолокна оксида алюминия можно охарактеризовать, как материалы с развитой морфологией, площадь поверхности 149 $\text{м}^2/\text{г}$ и 173 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно. Следует отметить, что увеличение концентрации соединений алюминия в начальной композиции приводит к увеличению среднего диаметра волокна до 150 нм и уменьшению площади поверхности до 125 $\text{м}^2/\text{г}$.

Обжиг перистых УНВ, пропитанных раствором хлорида железа (III) или золей оксида железа (III), приводит к образованию рыхлых агломератов частиц оксида железа (III). Размеры частиц варьируются от 100 до 200 нм (Рисунок 4.16). Волокна оксида железа не образуются. По данным РФА оксид железа представлен фазой гематита.

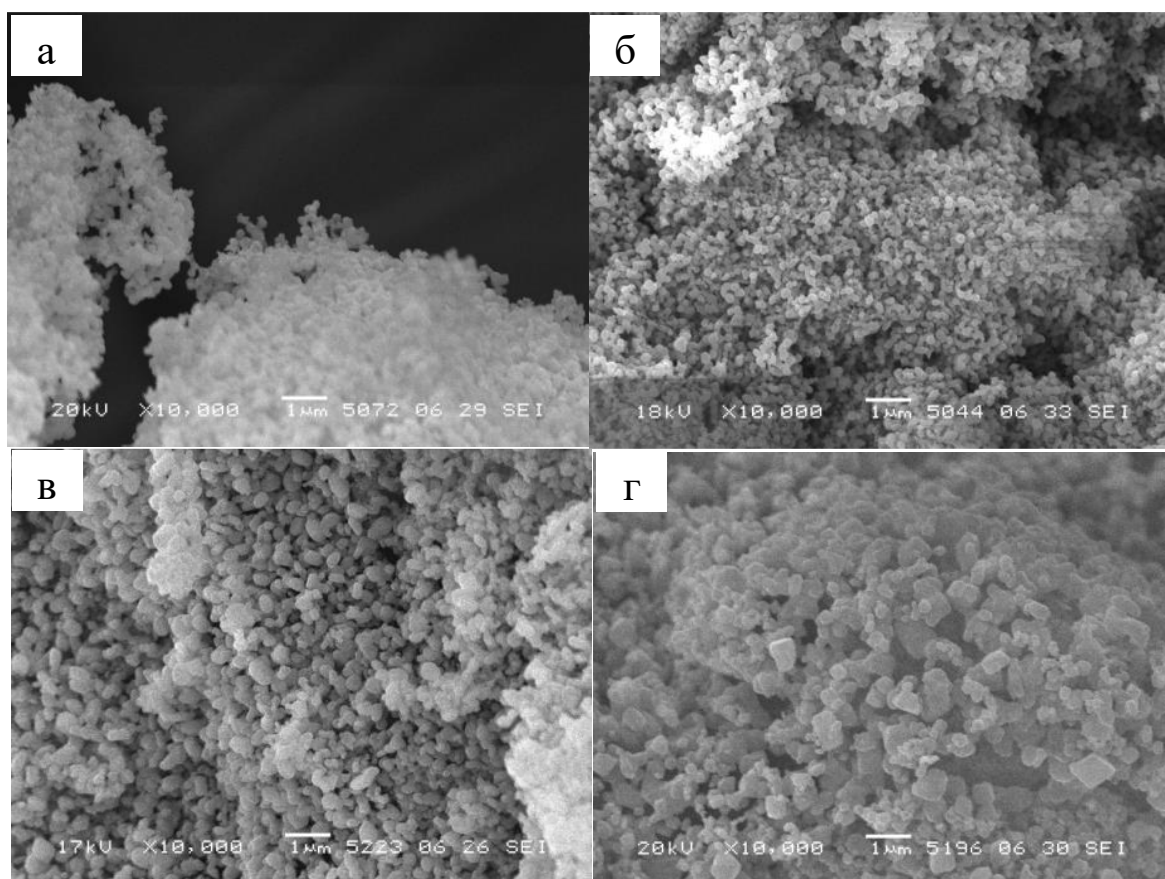


Рисунок 4.16 – Микрофотографии наноструктурированных частиц оксида железа (III), полученных термической обработкой композиций:
 а - FeCl_3 и УНВ (II), б – наночастицы Fe_2O_3 и УНВ (II),
 в - FeCl_3 и УНВ (КК), г – наночастицы Fe_2O_3 и УНВ (КК)

Аналогичная картина наблюдается для систем, полученных с использованием коаксиально-конических УНВ. Наблюдается увеличение размеров частиц оксида железа, средний размер варьируется от 300 до 500 нм (Рисунок 4.17). Для всех образцов, полученных пропиткой и обжигом УНВ с раствором хлорида железа или золей оксида железа, фазовый состав представлен фазой гематита (Рисунок 4.18). Полученные системы являются высокодисперсными с развитой структурой и поверхностью. По данным физической сорбции азота площадь поверхности варьируется от 92 до 122 $\text{м}^2/\text{г}$. Отсутствие волокнистых структур оксида железа можно объяснить двумя факторами, во-первых, более сильным взаимодействием с углеродным волокном, что препятствует образованию контактов между наночастицами, необходимых для сохранения волокнистой структуры в процессе термической обработки, во-вторых, низкой спекающей способности частиц оксида железа. Варьирование соотношений компонентов и вида углеродного темплата также не приводит к образованию нановолокон оксида железа.

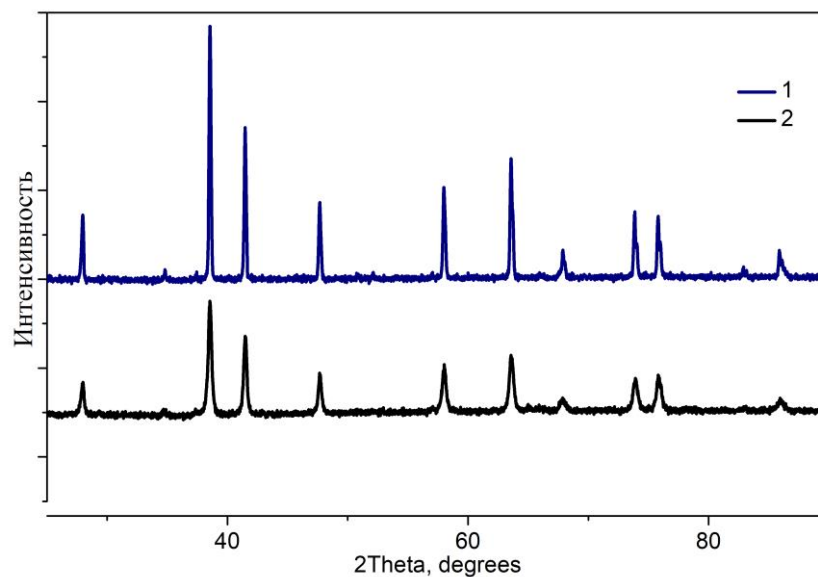


Рисунок 4.17 – Дифрактограммы материалов, полученных термической обработкой композиций: 1 - FeCl_3 и УНВ (П), 2 – наночастицы Fe_2O_3 и УНВ (П)

Для синтеза волокнистых материалов из диоксида титана, в качестве прекурсоров использовали тетраизопропилат титана и золь диоксида титана. Использование коаксиально-конических УНВ в качестве темплата приводит к образованию порошков, состоящих из агломератов частиц с рыхлой, пористой структурой.

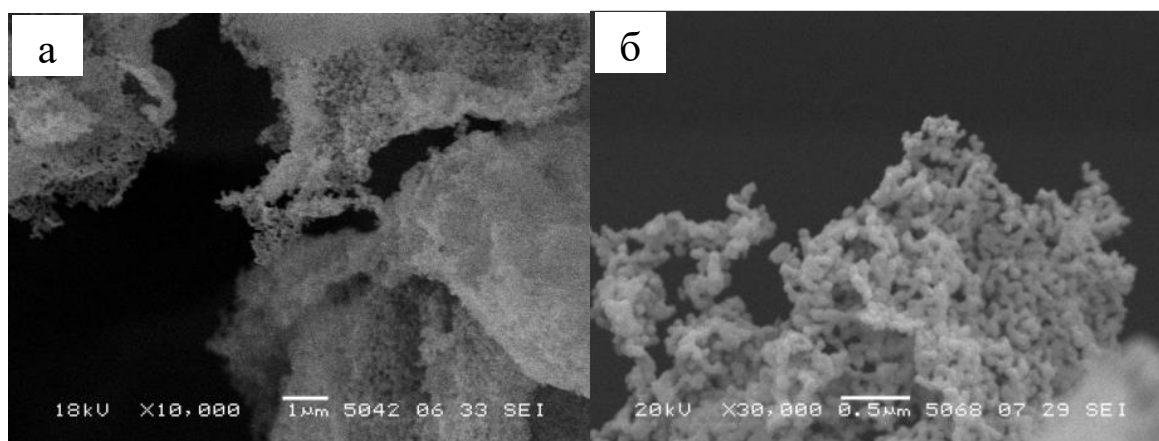


Рисунок 4.18 – Микрофотографии наноструктурированных частиц диоксида титана, полученных термической обработкой композиций:
а - ИПТ и УНВ (КК), б – наночастицы TiO_2 и УНВ (КК)

Размер отдельных частиц не превышает 100 нм (Рисунок 4.18), площадь поверхности порошков составляет 131 и 152 $\text{m}^2/\text{г}$, при использовании изопропилата и частиц, соответственно.

В случае применения перистых УНВ и изопропилата титана образуются волокна диоксида титана со средними поперечными размерами 150 нм. Волокна представляют собой спеченные частицы вытянутой формы (Рисунок 4.19). Площадь поверхности равна 155 м²/г.

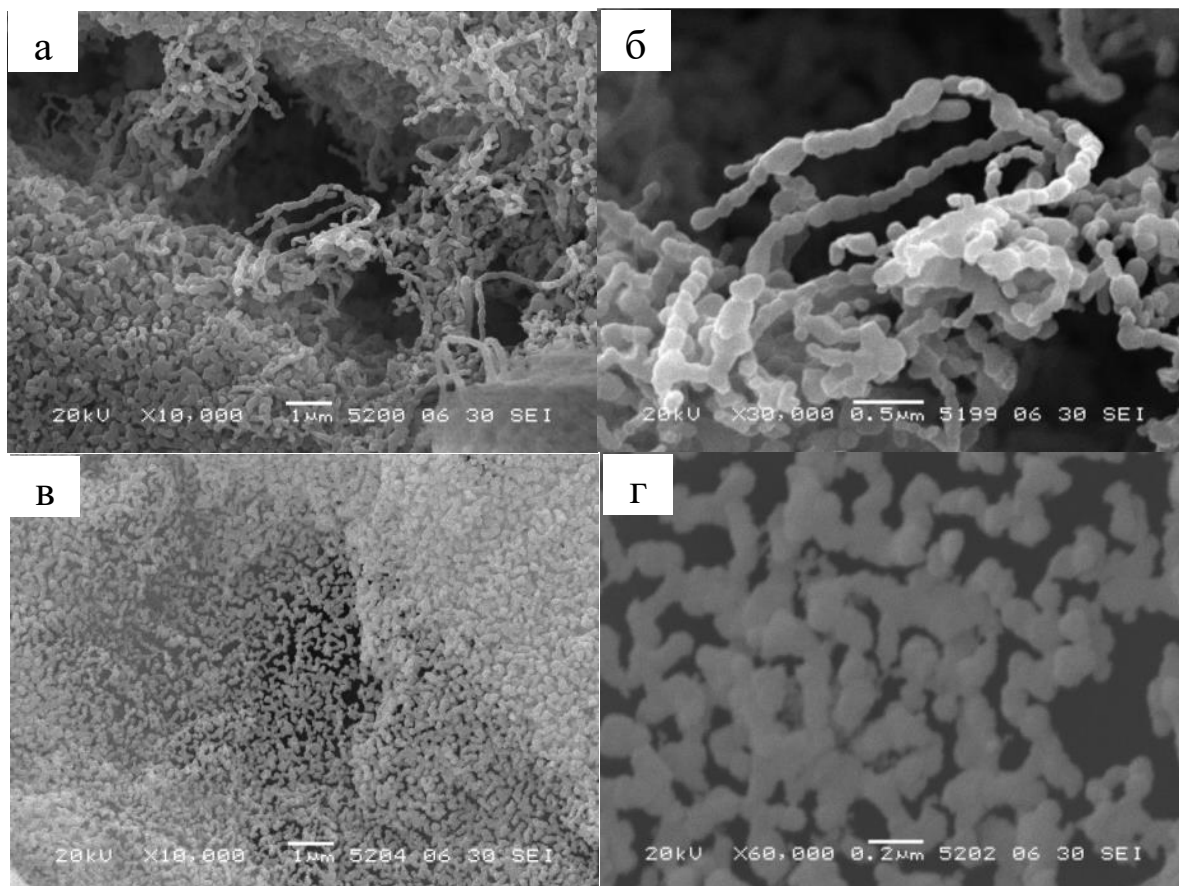


Рисунок 4.19– Микрофотографии наноструктурированных волокон диоксида титана, полученных термической обработкой композиций:
а, б - $(C_3H_7O)_4Ti$ и УНВ (П), в, г – наночастицы TiO_2 и УНВ (П)

При использовании наночастиц диоксида титана для пропитки углеродных нановолокон и дальнейшей термической обработке, образуются волокнистые материалы с размером волокон до 100 нм в поперечном разрезе. Волокна образуют сетчатую структуру с большим числом контактов между собой (Рисунок 4.19 в, г).

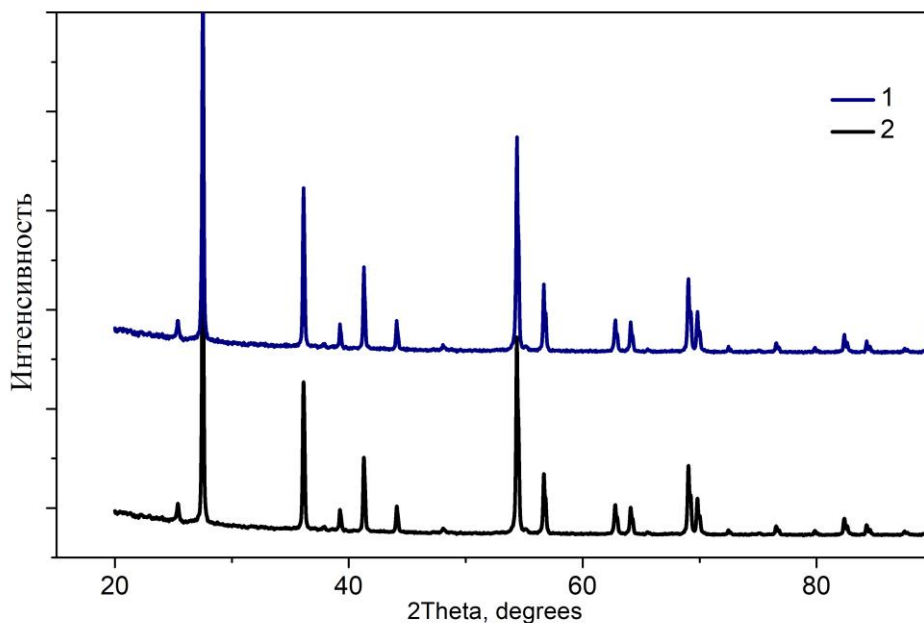


Рисунок 4.20 – Дифрактограммы волокон диоксида титана, полученных термической обработкой композиций: 1 - $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$ и УНВ (П), 2 – наночастицы TiO_2 и УНВ (П)

Полученные системы исследованы методом РФА, в результате термической обработки гибридных композиций до $800\text{ }^\circ\text{C}$ аморфные частицы диоксида титана переходят в фазу рутила (Рисунок 4.20).

Таким образом, предложена методика синтеза наноразмерных керамических волокон и порошков, путем регулируемой термической деструкции углеродных нановолокон с нанесенными на поверхность частицами оксидов металлов или их предшественников. В результате удаления углеродного темплата образуются контакты между частицами оксидов с дальнейшим их спеканием. В результате формируются материалы с высокоразвитой поверхностью и поперечными размерами, не превышающими 100 нм . Данные нановолокна перспективны для применения в таких областях, как армирование полимерных и керамических матриц, носители катализаторов и формирование мембранных систем. Примеры применений образцов приведены в разделах 4.3.3 и 5.2.

4.2 Модификация поверхности углеродных микроразмерных волокон

Во второй части главы представлены результаты модификации углеродных волокон, диаметр которых лежит в микрометровом диапазоне. Данные системы имеют широкую область применения, в том числе армирования полимерных матриц и создание тканей, стеклопластиков

и покрытий. Целью данной работы являлась модификация поверхности волокон для увеличения температуры эксплуатации на воздухе, закрепление каталитически активных частиц и создание систем с развитой площадью поверхности для увеличения контакта с полимерной матрицей.

В работе использовалось углеродное волокно марки УКН-5000, на рисунке 4.21 представлена микрофотография отдельных нитей, средний диаметр волокна находится в интервале около 8 мкм. Поверхность волокон имеет микрорельеф, обусловленный технологическими особенностями вытягивания исходного полимера через сопло экструдера.

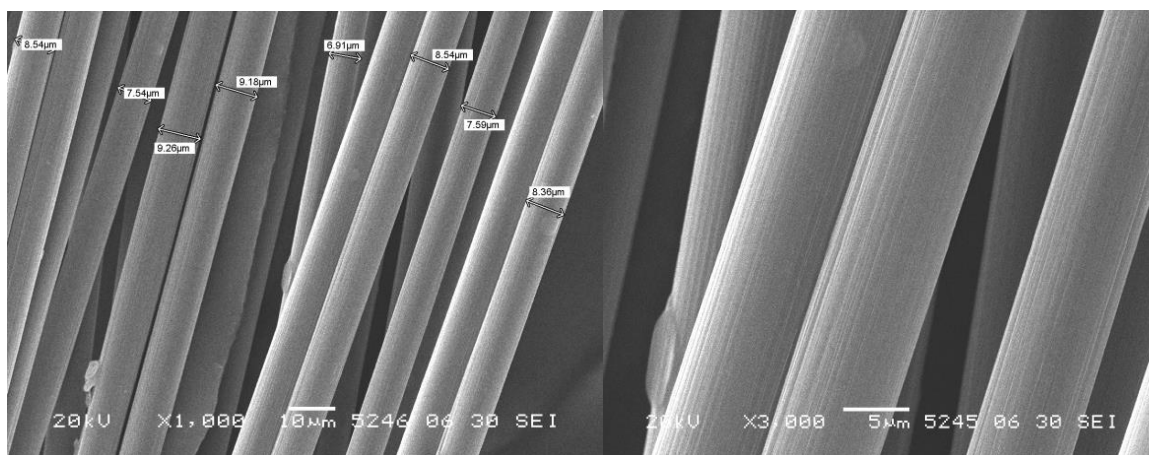


Рисунок 4.21 – Микрофотографии углеродных волокон

Волокна легко пропитываются водными растворами или дисперсиями оксидов металлов, процесса набухания не происходит. Поверхность волокон является относительно инертной, функциональных групп, способных к образованию связей или диссоциации – нет. Взаимодействие наночастиц оксидов металлов с поверхностью углерода обусловлено только взаимодействием за счет сил притяжения или отталкивания.

Расчеты были проведены исходя из взаимодействия наночастиц оксидов металлов с полубесконечной поверхностью углерода. Значение потенциала поверхности принимали равной нулю. Исходя из расчетов энергии взаимодействия (Рисунок 4.22) на всех расстояниях преобладают межмолекулярные силы притяжения наночастиц оксидов металлов к поверхности углерода. Взаимодействие протекает по механизму безбарьерной гетероадагуляции, обеспечивая прочный контакт частиц с поверхностью волокна.

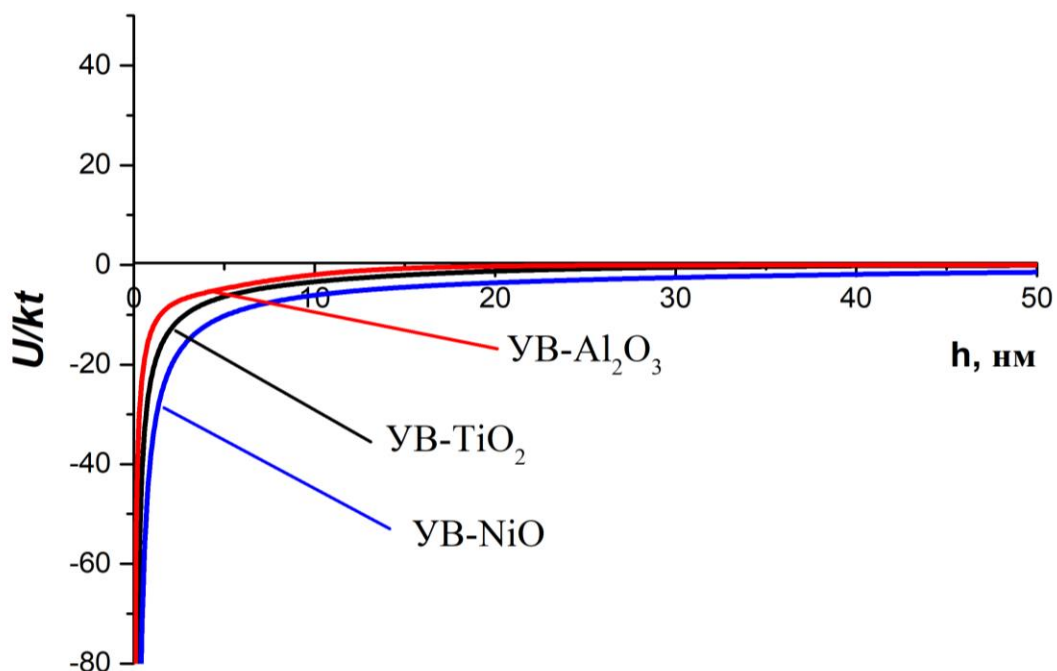


Рисунок 4.22 – Кривые энергии парного взаимодействия частиц оксидов алюминия, титана и никеля с псевдобесконечной поверхностью углеродных волокон

В основу методик модификации поверхности углеродных волокон заложены процессы пропитки, когда волокна помещались в дисперсию наночастиц или раствор перкурсора, полученные системы отмывались от примесей электролитов и избытка частиц и далее подвергались термической обработке до образования оксидной фазы. Количество нанесенного оксидного компонента регулировалось концентрацией исходного раствора и определялось методом гравиметрии.

4.2.1 Модификация поверхности углеродных волокон наночастицами оксида никеля

Данная часть работы была задумана и реализована в стенах Института катализа СО РАН, Новосибирск. Часть совместной работы, сопоставление результатов и практические приложения описаны в кандидатской работе Красниковой И.В. [416]. Интерес и новизна автора настоящей диссертации заключается в интерпретации данных по механизму модификации поверхности углеродных волокон наноразмерными частицами оксида никеля, их взаимодействию и нахождению корреляции между составом и свойствами конечного продукта.

На поверхность волокон наносились предшественники катализатора различными способами: во-первых, пропитка волокон раствором нитрата никеля (Ni1); во-вторых, пропитка

волокон золев оксида никеля (Ni2); в-третьих, пропитка раствором нитратом никеля с дальнейшим осаждением гидролизующим агентом. В качестве гидролизующего агента использовали растворы аммиака (Ni3) и гидроксида натрия (Ni4).

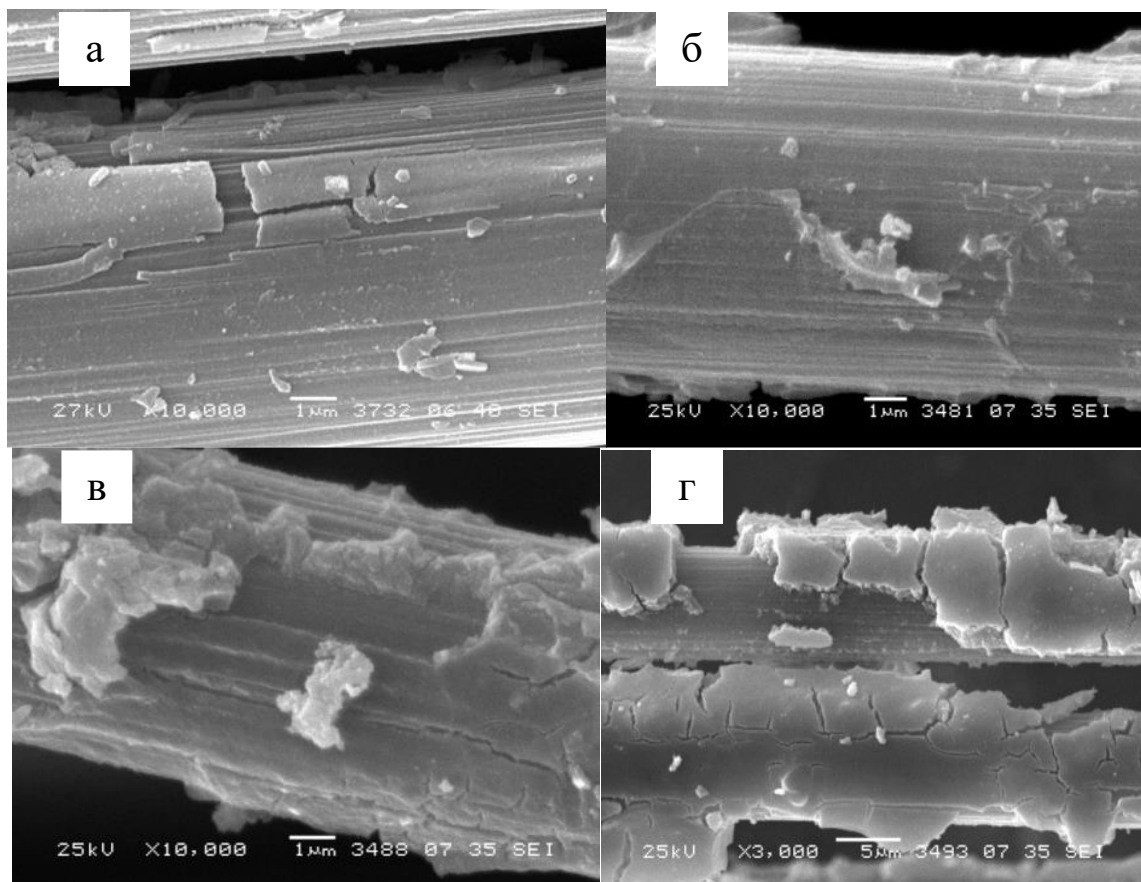


Рисунок 4.23 – Микрофотографии поверхности углеродных волокон с нанесенными слоями из частиц оксида никеля (а – Ni1, б - Ni2, в -Ni3, г -Ni4)

После пропитки образцы помещали в сушильный шкаф с температурой 120 °С на 1 час для удаления воды, затем образцы выдерживались в муфельной печи при 360 °С в течение часа для разложения гидроксидной формы до оксида. Содержание катализатора в образце варьировали от 0,5 до 10 масс. %. На рисунке 4.23 представлены микрофотографии углеродных волокон, поверхность которых модифицирована наночастицами оксида никеля. В случае пропитки волокон раствором нитрата никеля и сформированными наночастицами (Рисунок 4.23а и б) и дальнейшей термообработки, на поверхности образуются равномерные никельоксидные слои, периодически наблюдаются дефекты в виде трещин и отдельных частиц агломератов. Формирование покрытия методом последующего золь-гель перехода приводит к образованию крупных агломератов частиц на поверхности (Рисунок 4.23в и г), данный факт связан с резким и не контролируемым процессом гидролиза нитрата никеля на поверхности УВ. Таким образом, синтезированы системы: углеродное волокно – оксид никеля, активность которых будет

исследована в реакции каталитического разложения углеводородов. Далее образцы помещались в гравиметрический проточный реактор с весами Мак-Бена (Рисунок 4.24б). Установка позволяет исследовать кинетику процесса роста углеродного продукта в режиме реального времени. Образцы обрабатывались в токе водорода для восстановления оксида никеля в металлическую фазу. Для контроля состава образцов на каждом этапе был использован рентгенофазовый анализ (Рисунок 4.24а). Данные XRD подтверждают, что в результате термической обработки происходит образование оксида никеля. После продувки системы водородом, наблюдается формирование металлического никеля.

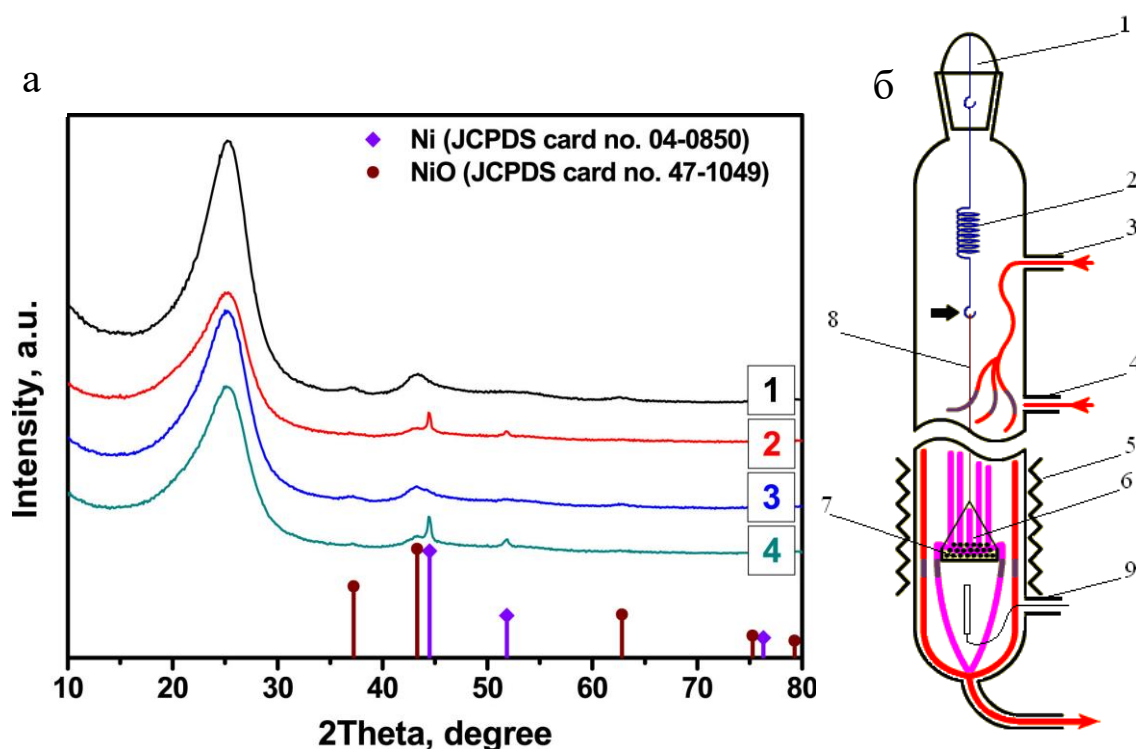
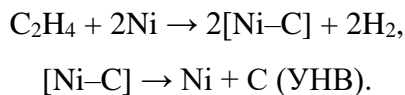


Рисунок 4.24 – (а) Дифрактограммы образцов Ni₂ (1, 2) и Ni₄ (3, 4): 1, 3 - после прокаливания; 2, 4 - после восстановления H₂. (б) Схема проточного реактора с весами Мак-Бена (1 – крышка с держателем, 2 – калиброванная пружина (кварц), 3 и 4 – входы для газа носителя и реагентов, 5 – система нагрева, 6 – кварцевая лодочка, 7 – образец, 8 – фиксирующая нить (кварц), 9 – термопара)

Исследование кинетических закономерностей процесса на модельной реакции позволяет сравнить катализаторы по выходу продукта, времени дезактивации и производительности. Разложение этилена на никеле позволяет получать высокие выходы углеродного продукта, поэтому при фиксировании основных параметров процесса можно изучить зависимость влияния способа закрепления катализатора на выход и характеристики продукта.

В основу формирования углеродных наноструктур заложен процесс каталитической деструкции углеводородного сырья (этилена) на поверхности частиц металлического никеля. Условно, механизм формирования УНВ можно разбить на две основные стадии с образованием переходного комплекса [411-413]:



Таким образом, на единицу массы катализатора формируется определенное количество углерода, до тех пор, пока не произойдет полная дезактивация, за счет зауглероживания поверхности. В таблице 4.2 представлены результаты изучения влияния количества катализатора в системе на образование и выход углерода. Расчет содержания проводился исходя из массы восстановленного никеля на навеске углеродных микроволокон. Можно отметить, что скорость образования углерода падает с ростом содержания катализатора. С одной стороны, увеличение количества катализатора приводит к увеличению выхода углеродных наноструктур, с другой стороны, производительность единицы активного компонента снижается, что свидетельствует об уменьшении эффективности использования катализатора. Очевидно, что необходимое для равномерного покрытия микроволокна количество углеродных структур обеспечивается оптимальной концентрацией катализатора, что позволяет эффективно использовать активный компонент. Таким образом, содержание катализатора - 2,5 % металлического никеля, нанесенного на углеродное волокно, было выбрано оптимальным, в связи с относительно небольшим количеством катализатора и возможностью контролирования выхода углеродных структур в широком диапазоне значений с помощью времени проведения процесса.

Таблица 4.2 – Данные по изучению активности образца Ni₂ в зависимости от содержания катализатора. Параметры процесса: восстановление в токе водорода, сырье - C₂H₄, температура реактора -600 °С

Содержание катализатора, %	Время дезактивации, мин	Выход УНВ, гС/гУВ	Производительность, гС/гNi·мин
10,0	33,5	1,01	0,3
2,5	21	0,75	1,44
1,0	19	0,36	2,17
0,5	16,5	0,29	3,16

Следующим этапом было изучение влияния способа нанесения наночастиц на поверхность углеродных волокон. Все образцы содержали 2,5 % катализатора (в пересчете на металлический никель). На рисунке 4.25 приведены кинетические кривые образования

углеродного продукта. Максимальный прирост массы за счет формирования углеродных структур, наблюдался для образца, полученного нанесением заранее сформированных наночастиц, для него же характерна максимальная производительность (Таблица 4.3). Дезактивация катализатора происходит в среднем в течение 20 минут, как правило, этот процесс обусловлен формированием слоя аморфного углерода на рабочих гранях металлической частицы, что препятствует доступу углеводородного сырья к поверхности.

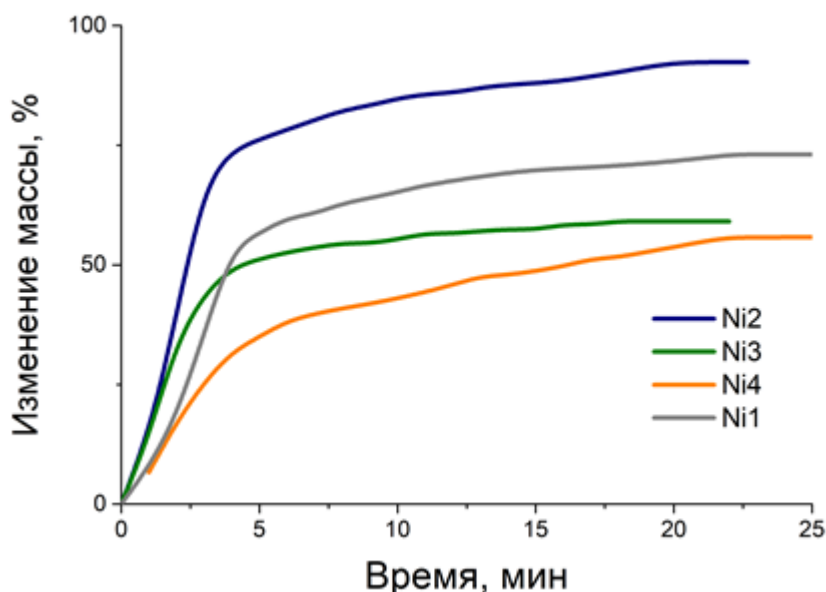


Рисунок 4.25 – Кинетические кривые образования углеродных нановолокон на катализаторах, нанесенных разными методами

Таблица 4.3 – Данные по изучению активности образцов в зависимости от условий нанесения. Параметры процесса: восстановление в токе водорода, сырье - C_2H_4 , температура реактора – 600 °С

Условия нанесения катализатора	Выход УНВ, гС/гМВ	Время дезактивации, мин	Производительность, гС/гNi·мин
Ni1	0,68	20	1,36
Ni2	0,75	21,0	1,44
Ni3	0,57	17,5	1,29
Ni4	0,56	22	1,02

Сравнение систем, синтезированных различными подходами, показало, что при равном выходе углеродного продукта равномерное распределение УНВ по размерам ($d_{ср} \sim 100$ нм) наблюдается при использовании заранее сформированных наноразмерных частиц (образец N2)

(Рисунок 4.26). Для модифицированных углерод-углеродных волокон наблюдается резкое увеличение площади поверхности в 80 раз, с $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$ – для исходных волокон, до $25 \text{ м}^2/\text{г}$ – для модифицированных.

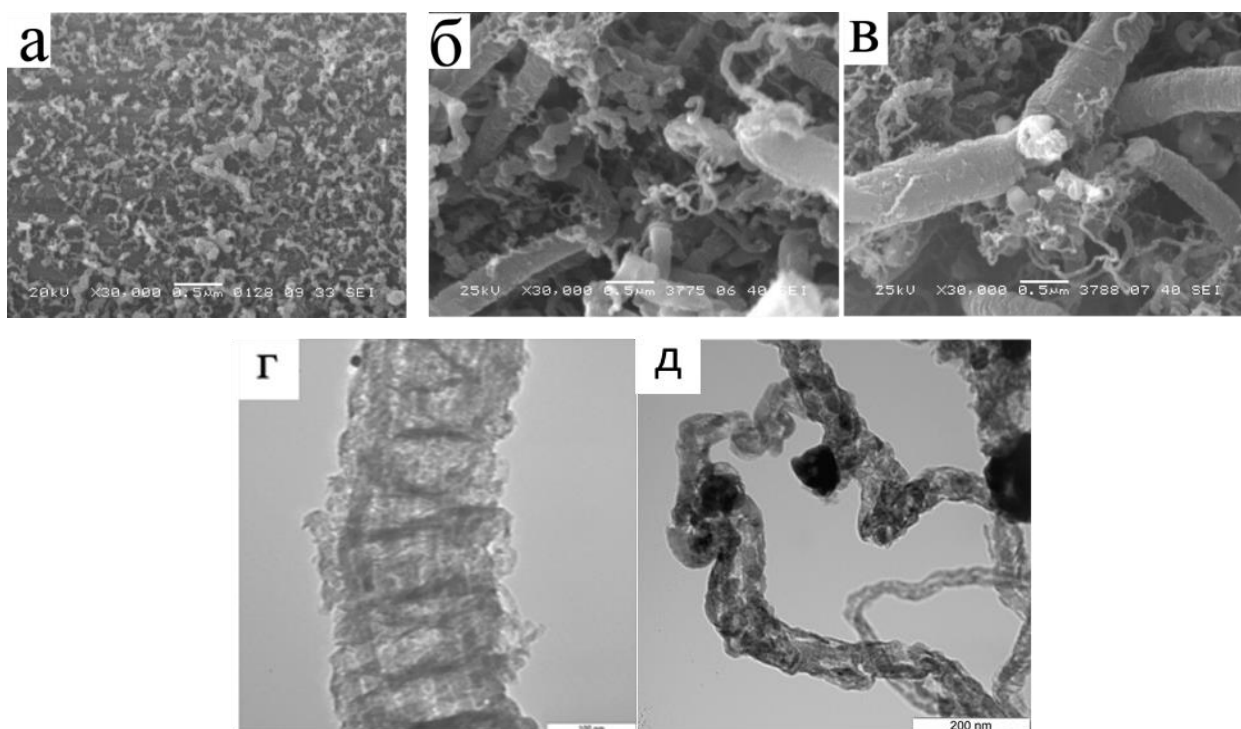


Рисунок 4.26 – Микрофотографии поверхности волокон с модифицированной поверхностью: а - N2, б – N3, в – N4; индивидуальное углеродное нановолокно (ПЭМ): г- N2, д – N4

Из микрофотографий 4.26б и 4,26в следует, что для образцов, полученных пропиткой солями никеля и дальнейшим осаждением, наблюдается бимодальное распределение нановолокон по размерам. В случае гидролиза в присутствии аммиака средний диаметр тонких волокон находится около 100 нм, для крупных волокон - 500 нм; гидролиз едким натрием - 80 нм и 1 мкм, соответственно. Бимодальность связана с формированием частиц катализатора разных размеров, в результате процессов гидролиза на поверхности происходит как формирование наноразмерных частиц, так и образование крупных агломератов (Рисунок 4.23). Следует отметить, что для данных образцов наблюдается рост удельной поверхности (до $90 \text{ м}^2/\text{г}$), что может быть связано с большей дефектностью упаковки графеновых слоев в структуре углеродных нановолокон (Рисунок 4.26д).

Таким образом, разработана универсальная методика модификации поверхности углеродных нановолокон частицами оксида никеля, позволяющая контролировать размер и количество нанесенного оксида. Дальнейшее восстановление оксидной фазы до металлической позволяет формировать уникальные каталитические системы, проявляющие активность в реакции каталитического разложения углеводородов из газовой фазы и осаждение углеродных

нановолокон на поверхность волокна. Разработаны физико-химические основы технологии получения углерод-углеродных композитов, позволяющие регулировать размер и количество формирующихся УНВ и площадь поверхности. Данные системы могут быть рекомендованы для применения в качестве армирующих элементов полимерных матриц, что обеспечивает увеличение контакта волокон с полимером и как следствие, физико-механические характеристики.

4.2.2 Нанесение наночастиц диоксида титана на углеродные микроволокна

Углеродные волокна помещали в тетраизопропилат титана (Т1) или в золь диоксида титана (Т2), их соотношение меняли в интервале от 1:1 до 1:6 (диоксид титана : углеродное волокно). Равномерность распределения компонентов в системе добивались путем перемешивания в течение одного часа, далее, для установления сорбционного равновесия, смесь оставляли на один час. Композицию подвергали термической обработке при 120 °С часа и получали углерод-титаноксидные системы.

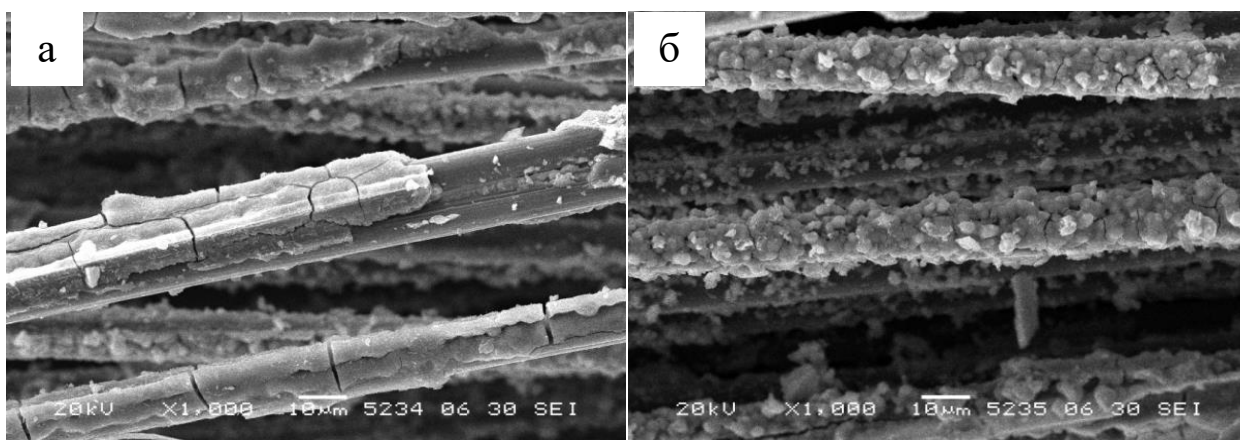


Рисунок 4.27 – Микрофотографии поверхности углеродных волокон с нанесенными слоями из частиц диоксида титана (а – Т1, б - Т2) после процедуры отмывки

На рисунке 4.27 представлены микрофотографии модифицированных углеродных волокон, варьирование способа нанесения диоксида титана не приводит к формированию ровных поверхностных слоев из наноразмерных частиц, наблюдается образование крупных агломератов. Следует отметить, что в случае Т2 агломераты достаточно прочно закреплены на поверхности волокна, данный вывод сделан на основании экспериментов по многократной отмывке и обработке образцов в УЗ-ванне, с целью удаления избытка наночастиц и не закрепленных

агломератов. Для образцов из серии Т1 характерна потеря частиц диоксида титана до 15%. По данным РФА диоксид титана находится в рентгеноаморфной фазе.

На следующем этапе был проведен синтез диоксида титана волокнистой формы, путем удаления углеродного темплата – образцы обжигали при до температуры 800 °С в воздушной атмосфере, в результате происходило удаление углерода и формирование образцов на основе диоксида титана. На рисунке 4.28 представлены кривые теплового потока и термогравиметрии для образца углеродных микроволокон. Скорость нагрева составляла 5 К/мин, воздушная атмосфера. Процесс горения углерода в присутствии кислорода сопровождается резким экзотермическим эффектом и существенным снижением массы образца, которые завершаются при 700 °С. Исходя из полученных данных, для предотвращения избыточного выделения тепла, в интервале температур от 500 до 800 °С скорость нагрева уменьшали в 2 раза (до 2,5 °С/мин) и делали изотермическую выдержку при 800 °С в течение одного часа. В результате углеродный темплат полностью удалялся и формировалась волокнистая структура диоксида титана.

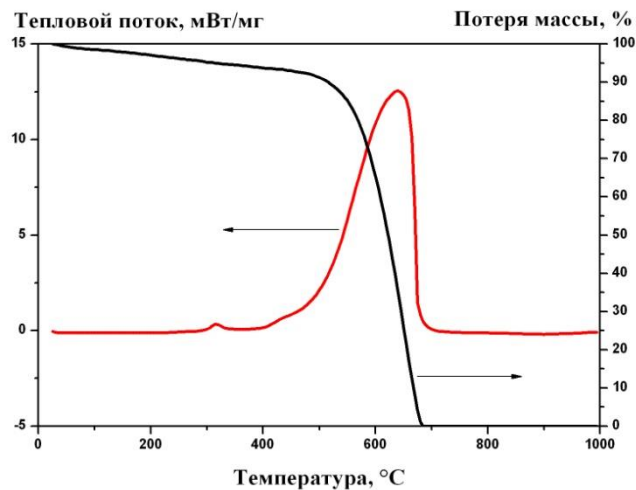


Рисунок 4.28 - Кривые теплового потока и потери массы исходного образца углеродных волокон

Термическая обработка композиций на основе углеродных волокон с изопропилатом титана позволяет получить поликристаллические наноструктурированные волокна, состоящие из кристаллитов оксида титана (Рисунок 4.29). Полученные волокна не являются полыми и сохраняют длину, соответствующую геометрическим размерам исходной углеродной матрицы (Рисунок 4.29). Средний поперечный размер волокон диоксида титана уменьшается до 2 мкм. Удельная поверхность образца, измеренная методом низкотемпературной физической сорбции азота, составляет 150 м²/г. Высокая температура обжига приводит к тому, что диоксид титана в составе образовавшихся волокон находится в фазе рутила.

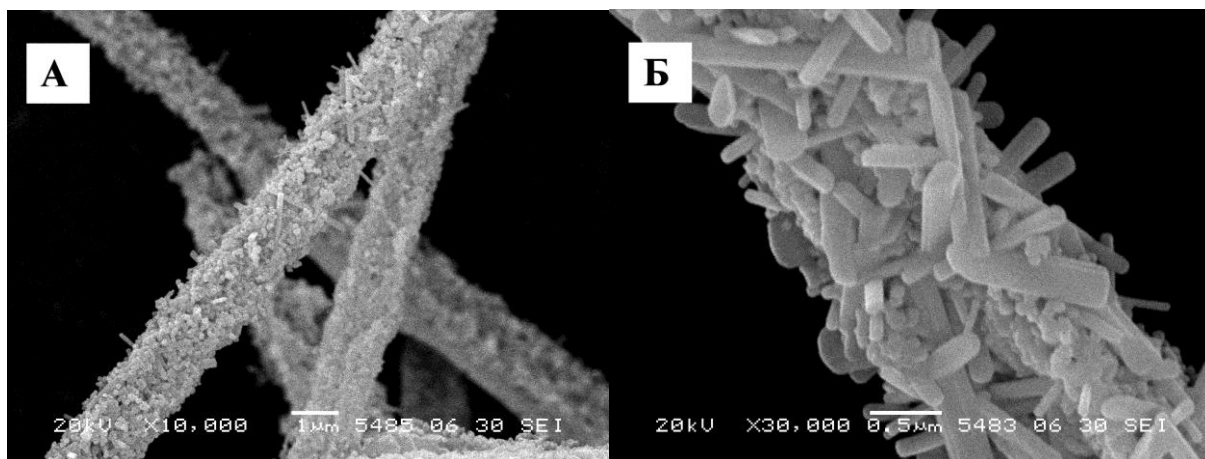


Рисунок 4.29 – Микрофотографии волокон диоксида титана (Т1)

Использование сформированных наночастиц при модификации поверхности углеродных микроволокон приводит к получению систем, представленные волокнами и расположенными на них сферическими частицами (Рисунок 4.30), размер которых составляет 1-2 мкм. Формирование микросфер связано с концентрированием и агрегацией на поверхности углерода наночастиц диоксида титана, которые выступают в роли первичных структур, что согласуется с механизмами, предложенными в работах [419, 420]. Данная система также представлена фазой рутила с примесным содержанием анатаза (Рисунок 4.31).

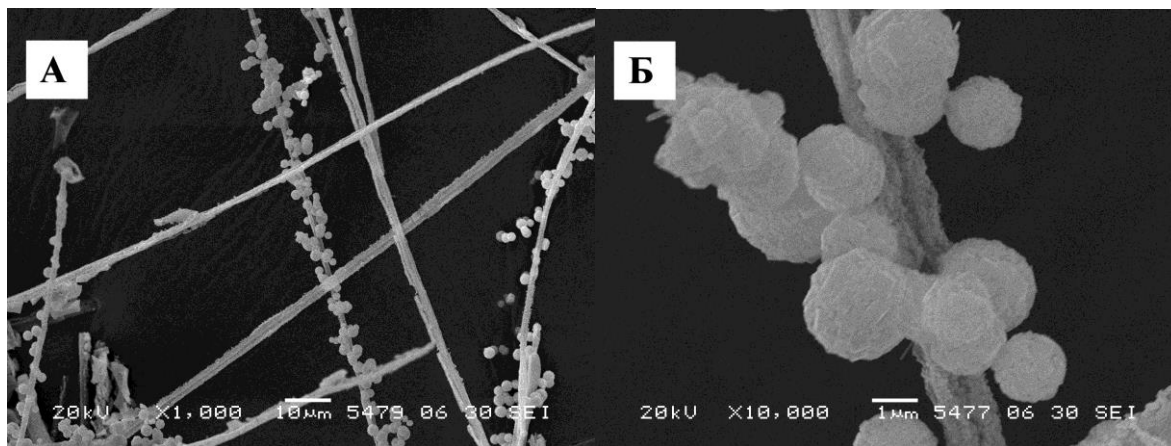


Рисунок 4.30 – Микрофотографии волокон диоксида титана (Т2)

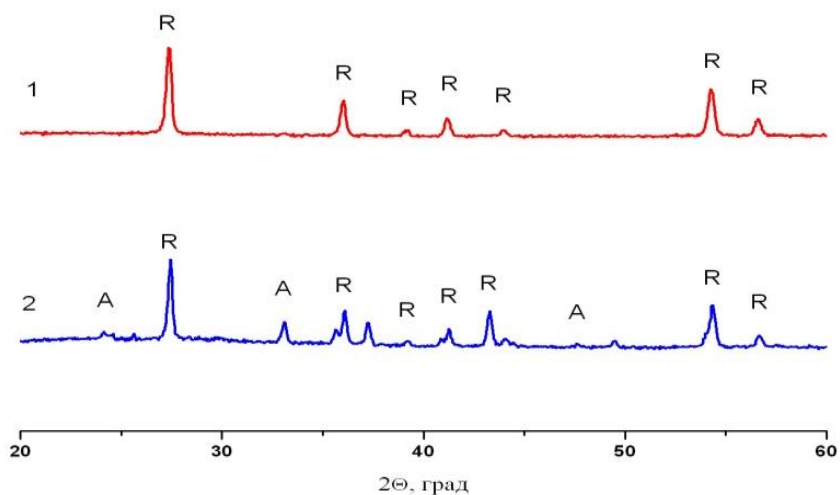


Рисунок 4.31 - Дифрактограммы образцов диоксида титана, красный – Т1, синий – Т2 (А – анатаз, R – рутил)

Таким образом, синтезированы волокнистые материалы двух типов, содержащие частицы диоксид титана. Во-первых, углеродные волокна, покрытые агломератами наночастиц диоксида титана, такие системы перспективны в фотокаталитических приложениях, для очистки водных и газовых сред от органических загрязнений. В частности, модификация поверхности апробирована на массивных образцах – углеродных тканях, углеродной бумаге, где разработанная методика показала свою эффективность. Во-вторых, поликристаллические волокна на основе диоксида титана могут быть использованы в электродной или лакокрасочной промышленности, где за счет своей анизотропии, возможно изменение функциональных свойств.

4.3 Области применения углерод-оксидных и керамических волокнистых материалов

4.3.1 Увеличение термической стабильности углеродных волокон

К недостаткам углеродных материалов можно отнести высокую чувствительность к кислороду воздуха, в том числе при повышенных температурах. Для увеличения температуры эксплуатации на поверхность волокон наносились наноразмерные частицы оксида алюминия или раствор соединений алюминия с дальнейшим добавлением гидролизующего агента. Если говорить о дальнейшей эксплуатации углеродных волокон, важно, чтобы нанесенный слой оказывал минимальное влияние на материал, не изменял геометрические параметры волокон и

не менял своих свойств в процессе эксплуатации. В результате модификации, на поверхности формируется тонкий слой из частиц оксида алюминия (Рисунок 4.32). Содержание оксидной фазы варьировали от 1 до 10 масс.%, последующая отмывка образца и обработка в ультразвуковой ванне не приводила к существенной потере оксида алюминия (не более 0,5-1 %).

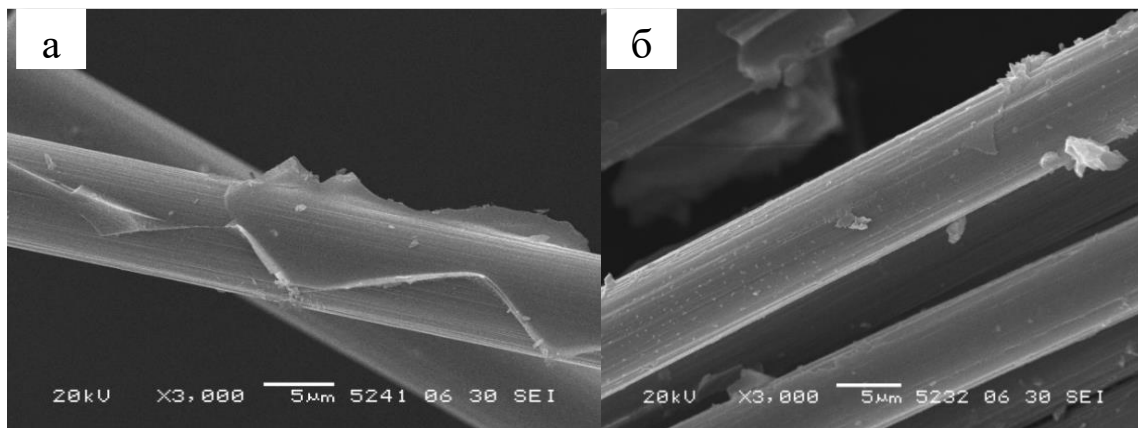


Рисунок 4.32 – Микрофотографии модифицированной поверхности углеродных волокон, полученных с использованием: а – AlCl_3 , б – наночастиц Al_2O_3

Температура эксплуатации (Таблица 4.4) оценивалась по данным метода термогравиметрии. Образцы предварительно отмывали и сушили при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ с целью удаления физически связанной воды из структуры оксида алюминия. Температурой эксплуатации считали то значение температуры, после которой потеря массы образца превышала 1%. Формирование слоя оксида алюминия путем последующего гидролиза хлорида алюминия на поверхности углеродных волокон приводит к формированию тонкой равномерной пленки на поверхности волокна, что обеспечивает отсутствие доступа кислорода воздуха к углеродному субстрату. Температурный интервал эксплуатации увеличивается на 18%. Наночастицы оксида алюминия, полученные золь-гель методом, также образуют слой на поверхности углерода, однако, меньшая температура эксплуатации скорее всего связана с пористой структурой слоя, интервал увеличивается на 8%.

Таблица 4.4 – Значения температуры эксплуатации материалов

Наименование материала	Температура эксплуатации на воздухе, $^\circ\text{C}$
УВ	350 ± 5
УВ+ Al_2O_3	378 ± 5
УВ+ AlCl_3 +ГА	416 ± 5

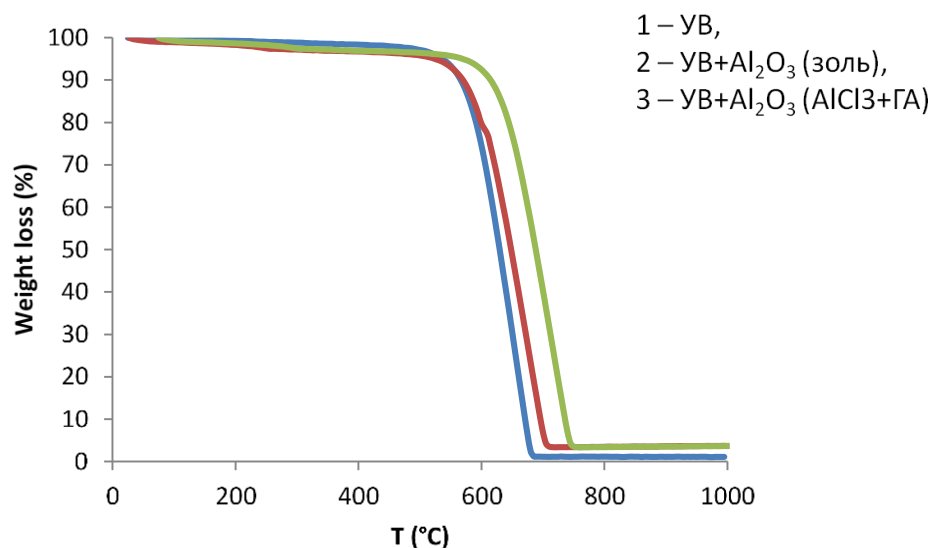


Рисунок 4.33 – Кривые термогравиметрии углеродных микроволокон (1), углеродных микроволокон, пропитанных золей Al₂O₃ (2) и раствором AlCl₃ (3)

Для образцов углеродных волокон, пропитанных золей и раствором хлорида алюминия, наблюдается увеличение термической устойчивости. В результате удаления волокнистого темплата происходит образование волокон оксида алюминия с диаметром 3-5 мкм (Рисунок 4.34). По данным рентгенофазового анализа оксид алюминия представлен фазой γ -Al₂O₃ (Рисунок 4.35).

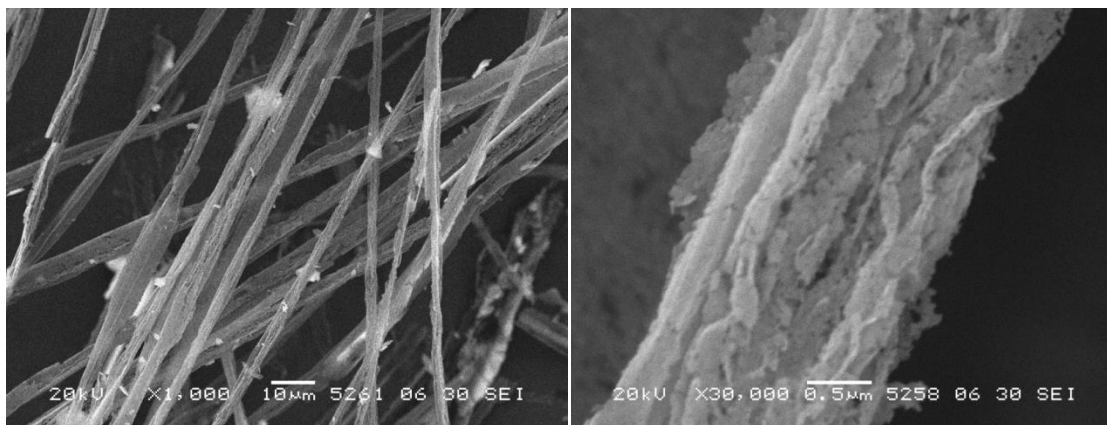


Рисунок 4.34 – Микроснимки волокон оксида алюминия, полученных термической обработкой гибридных материалов

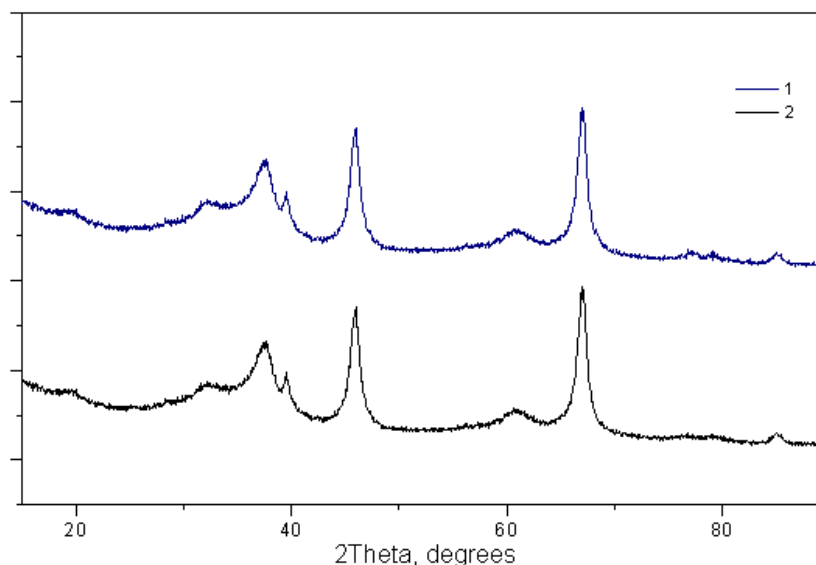


Рисунок 4.35 – Дифрактограммы алюмооксидных волокон, полученных с использованием:
1 – AlCl_3 , 2 – золя Al_2O_3

В отличие от керамических волокон, рассмотренных в Главе 3, материалы, полученные с использованием углеродных микроволокон, обладают более хрупкой и пористой структурой, формирование волокон в виде керамических фильтров к положительному результату не приводит, что может быть связано с изначально разной природой предшественника волокон. Углеродные волокна менее пористые, что препятствует более глубокой пропитке предшественниками наночастиц оксида.

4.3.2 Изучение фотокаталитических свойств волокнистых материалов

Для изучения фотокаталитической активности материалов на основе углеродных волокон и диоксида титана были проведены исследования влияния температуры обработки образцов. В качестве исследуемого образца была выбрана система с нанесенными частицами оксида титана (Т1). На рисунке 4.36 представлены рентгенограммы образцов, обработанных при различных температурах. При термической обработке происходит образование фазы анатаза (JCPDS № 21-1272), а также наблюдаются пики характерные фазе рутила (JCPDS № 21-1276). Очевидно, что в процессе обжига степень кристалличности образца увеличивается.

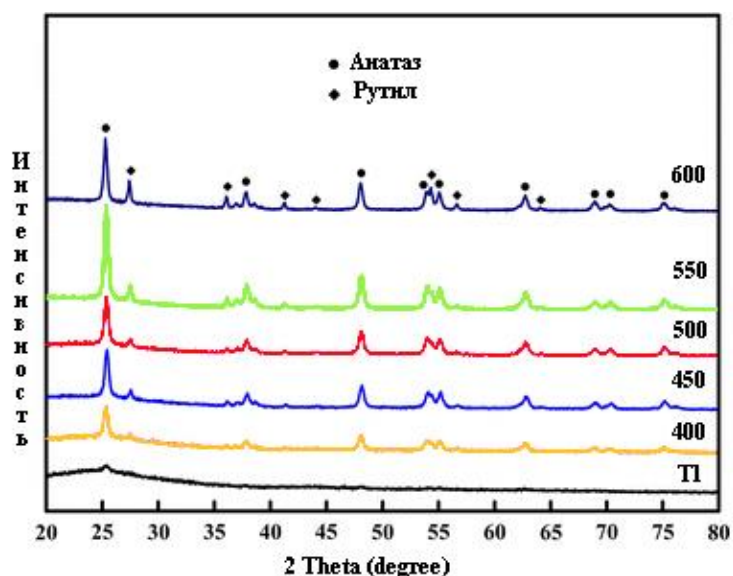


Рисунок 4.36 – Дифрактограммы образца T1 при различных температурах

Оценку фотокаталитической активности материалов – углеродные волокна/TiO₂ проводили по деградации Родамина Б в водных растворах под действием УФ излучения. Предварительно были проведены эксперименты по определению сорбционной емкости образцов в условиях темноты, значения величины адсорбции красителя для всех образцов приведены в таблице 4.5. Можно отметить, что количество остаточного Родамина Б в растворах после сорбции в течение 60 минут уменьшается с увеличением температуры прокаливания образца, за исключением образца, прокаленного до 600 °С. Это связано с частичной деструкцией углеродного волокна и увеличением удельной площади поверхности.

Таблица 4.5 – Значения сорбционной емкости образца, в зависимости от температуры обжига

Образец	Сорбционная емкость, мг/г	Кажущиеся константы скорости разложения, мин ⁻¹
TiO ₂	-	0,0312
T1	163±4	0,0403
T1 (400)	596±4	0,0502
T1 (450)	983±5	0,0533
T1 (500)	2986±6	0,0682
T1 (550)	7333±8	0,0416
T1 (600)	1387±5	0,0529

На рисунке 4.37 показаны кинетические кривые, отражающие изменение концентрации красителя в растворе для различных катализаторов, при этом, полное время протекания реакции разложения не включает время для установления адсорбционного равновесия.

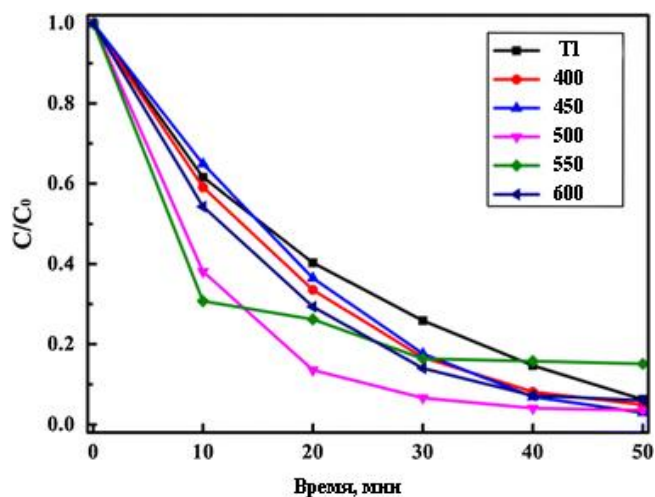


Рисунок 4.37 – Кривые разложения Родамина Б для углерод-титаноксидных материалов в зависимости от температуры обработки

Из-за процессов адсорбции количество остаточного Родамина Б в растворе не может рассматриваться как прямое доказательство демонстрации каталитической эффективности. Поэтому была рассмотрена величина кажущейся константы скорости разложения красителя, как основной кинетический параметр для сравнения фотокаталитической активности образцов с различной температурой обработки. Полученные кажущиеся константы скорости реакции разложения представлены в таблице 4.5. Усиление фотокаталитической активности можно объяснить синергетическим эффектом между диоксидом титана и углеродом, который может препятствовать рекомбинации фотогенерируемых электронов и дырок. Можно предположить, что молекулы красителя в растворе не могут в достаточной степени контактировать с частицами TiO_2 из-за их закрепления на поверхности углеродных волокон, соответственно фотокаталитическая эффективность будет уменьшаться. Но в эксперименте молекулы Родамина адсорбируются на поверхности композита из-за увеличения пористой структуры, которая может обуславливать частоту и количество столкновений молекул красителя и гидроксильных радикалов ($\bullet OH$). Существенное снижение активности для образца, обработанного при 550 °С, можно объяснить слишком большим количеством адсорбированного красителя. На каталитическую активность образца при 600 °С может влиять существенное разрушение углеродной пористой структуры. Таким образом, роль углеродных волокон в фотокатализе, заключаются не только в том, что они служат носителем или подложкой для закрепления каталитически активных частиц TiO_2 , но и также объектами для замедления рекомбинации фотоиндуцированных носителей заряда и продления времени жизни образовавшихся электронов.

4.3.3 Армирование полимерных матриц на основе эпоксидных смол

Наноразмерные волокна являются перспективными армирующими элементами в процессе получения композиционных и конструкционных материалов на основе полимерных матриц. Это связано с тем, что наноразмерные элементы достаточно легко могут быть распределены в матрице полимера, а также происходит перераспределение нагрузки вдоль волокнутой структуры при механическом воздействии. В данной работе были получены композиционные материалы на основе эпоксидных полимеров. Для наполнения полимерной матрицы использовались два типа алюмооксидных волокон, полученных пропиткой и обжигом УНВ : нановолокна оксида алюминия, полученные пропиткой хлорида алюминия (НВ1) и нановолокна оксида алюминия, полученные пропиткой золев (НВ2). Соотношение компонентов при пропитке было выбрано $Al_2O_3 : УНВ = 1 : 6$, это связано с формированием нановолокон с меньшими поперечными размерами. Равномерное распределение нановолокон в эпоксидной матрице обеспечивалось ультразвуковой обработкой в компоненте с минимальной вязкостью – изофталевым ангидридом. Полученные составы представляли собой седиментационно-стабильные системы, благодаря небольшим размерам наполнителя и образованию структурных и механических барьеров за счет связи с органическими молекулами. Взаимодействие между поверхностью наполнителя и компонентами смолы влияет на величину тепловых эффектов при формировании композита.

Методом ДСК в динамических условиях были изучены тепловые эффекты в процессе отвержения эпоксидного полимера при содержании нановолокон НВ2 – 1% (Рисунок 4.38). Введение в состав нановолокон оксида алюминия приводит к заметным изменениям тепловых эффектов, происходящих при формировании полимерной матрицы. Следует отметить, что армирование наноразмерными волокнами приводит к смещению эффектов в область высоких температур. Кроме того, видно, что скорость нагрева образца так же играет важную роль, снижение скорости до 5 К/мин уменьшает тепловые эффекты в 2-2,5 раза.

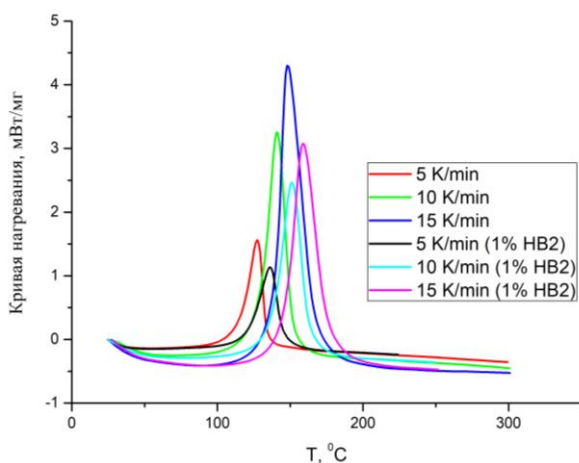


Рисунок 4.38 – Кривые теплового потока для образцов эпоксидной смолы и полимера, содержащего 1% нановолокон

Энтальпия реакции (Рисунок. 4.39) увеличивается, когда скорость нагрева составляет 5 К/мин, и уменьшается при более высоких скоростях нагрева. Этот эффект можно объяснить возникновением двух конкурирующих процессов [421-424]. Во-первых, изменение энтальпии реакции при медленной скорости нагрева можно объяснить каталитическими свойствами поверхностных ОН-групп оксида алюминия, приводящих к их химическому взаимодействию с эпоксигруппами [422-424]. Во-вторых, при высокой скорости нагрева преобладает взаимодействие отвердителя с эпоксидными группами. В этом случае снижение энтальпии реакции связано с ограничением подвижности эпоксидных олигомеров в межфазных слоях и их ориентацией над оксидом алюминия из-за образования межфазных связей [421].

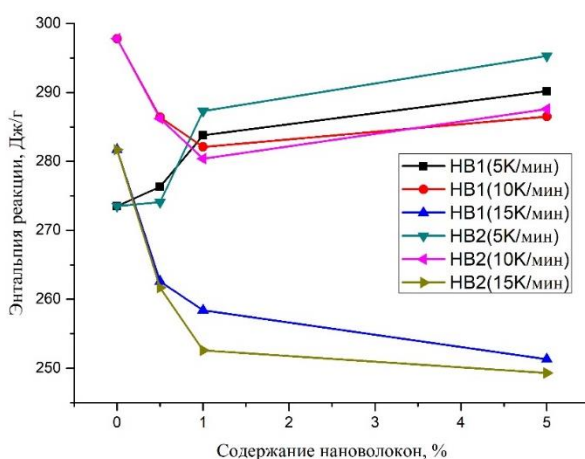


Рисунок 4.39 – Зависимость энтальпия реакции для образцов эпоксидных смол с различным содержанием наполнителей (%) для неизотермического отверждения при различных скоростях нагрева

Для формирования композиционных материалов с равномерным распределением волокон оксида алюминия полимеризацию эпоксидной смолы проводили при температуре 160 °С в

течение 3 часов. Было обнаружено, что заполнение эпоксидной матрицы нановолокнами увеличивает прочность на изгиб на 9 и 16%, а модуль Юнга на 14 и 22% в случае НВ1 и НВ2, соответственно. Как видно из таблицы 4.6, наполненные полимеры с лучшими физико-механическими свойствами могут быть получены при использовании низких концентраций наполнителей.

Таблица 4.6 – Физико-механические характеристики исследуемых образцов

Образец	Предел прочности при изгибе	Модуль Юнга при разрыве	Температура стеклования по данным ДСК
	$\sigma_{изг} \pm \Delta$, МПа	$E_0 \pm \Delta$, ГПа	T_c , °С
Эпоксидный полимер (ЭП)	120±5	2,73±0,05	123±3
ЭП + 0,5% НВ1	125±5	2,94±0,05	126±3
ЭП + 1% НВ1	131±5	3,11±0,06	130±3
ЭП + 5% НВ1	120±5	3,07±0,05	134±3
ЭП + 0,5% НВ2	132±5	3,02±0,05	128±3
ЭП + 1% НВ2	140±5	3,34±0,05	134±3
ЭП + 5% НВ2	121±5	3,46±0,05	138±3

Полученная закономерность может быть связана с тем, что наполнитель-модификатор вносит вклад в дополнительный объем пустот, что увеличивает подвижность эпоксидных цепей вблизи твердой поверхности, стимулирует процесс их более плотной упаковки и перехода системы в состояние равновесия, так называемый эффект «малых добавок».

В случае межструктурного заполнения улучшение механических свойств полимерной матрицы может быть достигнуто только в том случае, если поверхность твердого тела не снижает подвижность полимерных цепей ниже оптимального значения. Разрыхляющее действие наполнителя становится распространенным с увеличением его загрузки, что приводит к ухудшению прочностных свойств композиционного материала.

В данном случае можно предположить, что нановолокна оксида алюминия, прочно связанные с эпоксидной матрицей, обеспечивают увеличение гибкости материала в локальных областях композиции, принимая и перераспределяя деформирующее влияние на объем композиции, увеличивая тем самым упругую деформацию материала.

Таким образом, нановолокна из оксида алюминия оказывают укрепляющее воздействие на эпоксидные матрицы, которые характеризуются повышенной механической прочностью.

Оптимальное содержание алюмооксидных нановолокон составило 1%, что объясняется эффектом «малых добавок», связанных со структурными перестройками в пограничных слоях получаемого композиционного материала.

Таким образом, в четвертой главе рассмотрены вопросы формирования гибридных и композиционных материалов на основе углеродных nano- или микроразмерных волокон и наночастиц оксидов металлов. Предложен уникальный подход для получения керамических нановолокон оксидов алюминия и титана с поперечными размерами 60 – 80 нм, основанный на термической обработке гибридных углерод-металлоксидных наносистем. Разработаны физико-химические основы модификации поверхности углеродными наноструктурами, что позволяет увеличить площадь поверхности UV и предположительно, усилить контакт на границе с полимерной матрицей. Показано влияние малых добавок нановолокон (до 1%) на свойства армированных полимерных матриц, связанных со структурными перестройками в пограничных слоях композиционного материала.

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ НАНЕСЕНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Модификация поверхности путем нанесения и закрепления наноразмерных частиц оксидов металлов на поверхность пористой керамической подложки или носителя приводит к формированию материалов, перспективных в мембранных или мембранно-каталитических процессах. Данная глава посвящена получению и исследованию свойств керамических мембран и мембранно-каталитических систем асимметричного типа и их индивидуальных структурных элементов (слои, пленки). Асимметричные мембраны традиционно имеют тонкопористый слой на своей поверхности с толщиной от 1 до 10 мкм. Данный слой называется активный или селективный, и представляет селективный барьер для разделяемых компонентов в системе. Идея применения золь-гель подхода для получения керамических мембран заключается в многократном опускании в золь и сушке керамического субстрата или нанесении коллоидного раствора, содержащего наночастицы и модифицирующие компоненты, на пористую подложку или керамический фильтр. В итоге создается керамическая мембрана, состоящая из активного мезопористого слоя и макропористого фильтра. Массивный опорный слой – подложка (субстрат) отвечает за механическую прочность системы. Для него характерны высокое значение открытой пористости и низкое гидравлическое сопротивление.

5.1 Синтез и свойства макропористой керамики на основе природных минералов

В данном разделе представлены результаты, объединяющие цикл работ по подбору условий формирования и оптимизации состава макропористой керамики на основе кордиерита, синтезированного из природного минерального сырья. Как было указано в литературном обзоре, керамика кордиеритового состава, ввиду сочетания свойств (низкие коэффициент термического расширения и константа диэлектрической проницаемости, высокая химическая и термическая устойчивость) имеет широкие области применения в качестве огнеупоров, диэлектриков, фильтров и носителей катализаторов [343]. Применение минерального сырья для получения фильтрационных и мембранно-разделительных материалов на основе кордиерита, позволяет существенно уменьшить ее себестоимость.

Брутто-формула кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, кордиеритовый состав (в пересчете на оксиды) соответствует следующему соотношению: MgO - 13,7; Al_2O_3 - 34,9; SiO_2 - 51,4 (масс. %). Синтез

кордиерита возможно проводить с применением синтетических реактивов в виде оксидов или солей металлов, смешанных в соответствии со стехиометрией по брутто-формуле. Например, в патенте [425] представлен синтез кордиерита со 100% выходом при использовании порошков соответствующих оксидов: SiO_2 – 46,51-47,38 %; MgO – 0,59-2,92 %; Al_2O_3 – 1,5-7,43 %; MgSO_4 – 29,15-35,44 %; порошок алюминия 1,51-15,95 %. Недостатками подхода при использовании синтетических реактивов, являются узкий интервал спекания, низкая прочность материалов, и высокая стоимость реагентов. Более рентабельным является подход по использованию минерального сырья, позволяющий существенно снизить себестоимость и обеспечить доступной кордиеритовой керамики [426].

Таблица 5.1 – Химические составы (в пересчете на оксиды) минерального сырья

Компонент	Содержание компонентов в каолините	Содержание компонентов в боксите
	($\omega \pm \Delta$), %	($\omega \pm \Delta$), %
SiO_2	43,4 \pm 0,4	5,24 \pm 0,21
Al_2O_3	37,2 \pm 0,8	68,8 \pm 0,6
TiO_2	2,50 \pm 0,14	8,4 \pm 0,24
Fe_2O_3 (общ)	0,56 \pm 0,08	1,24 \pm 0,12
FeO	0,040 \pm 0,005	н/о
CaO	0,28 \pm 0,05	н/о
MgO	0,17 \pm 0,04	2,14 \pm 0,14
Na_2O	0,16 \pm 0,03	0,070 \pm 0,008
K_2O	0,030 \pm 0,006	0,070 \pm 0,008
MnO	н/о	0,040 \pm 0,007
P_2O_5	н/о	0,070 \pm 0,008
V_2O_5	н/о	0,040 \pm 0,007
п.п.п.	14,5 \pm 0,3	13,92 \pm 0,3

Примечание: н/о – не обнаружено.

При получении керамики кордиеритового состава из минерального сырья основными поставщиками оксида магния выступает тальк; оксида алюминия – каолинит, боксит и глинозем; оксида кремния – тальк, каолинит или кварцевый песок. Добавление в состав кварцевого песка позволяет уменьшить количество каолинита в шихте и, соответственно, нежелательных примесей, которые представлены в основном соединениями щелочных металлов [427].

Полностью исключить минеральные глины не желательно, при разложении, например, каолинита образуются высокорреакционные дисперсные фазы и, кроме того, минерал проявляет хорошие пластифицирующие свойства [428]. Цикл работ по оптимизации соотношения компонентов позволил улучшить фазовый состав и пористость керамики, которые являются важными характеристиками для технологии получения макропористых носителей.

В работе использованы каолиниты, маложелезистые бокситы, тальк, глинозем и кварцевый песок месторождений Республики Коми. Состав минерального сырья приведен в таблице 5.1.

В соответствии с элементным составом были приготовлены смеси порошков минералов, перемолоты, запрессованы и обожжены по разработанному температурному режиму, в результате получали пористые керамические образцы в виде дисков, общий вид которых представлен на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1 – Макрофотографии керамических образцов: а – состав К1 (на основе каолинита);
б – состав К2 (на основе маложелезистых бокситов)

При применении и боксита и каолинита выход кордиерита имеет достаточно высокие значения (не менее 90 %). Рентгенограммы всех образцов аналогичны, основные идентифицируемые фазы: кордиерит – $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, алюмомагниева шпинель – $MgAl_2O_4$, содержание примеси не превышает 7 – 10 % (Рисунок 5.2).

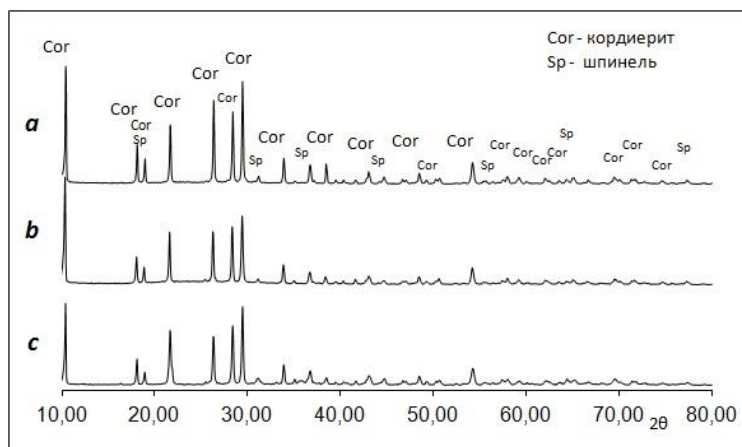


Рисунок 5.2 - Дифрактограммы керамики кордиеритового состава: К1 (а), К2 (b,c)

Основная идея, заложенная в методику получения керамики кордиеритового состава, заключается в предварительном изучении химического состава минерального сырья и дальнейшем подборе соотношений компонентов в соответствии со стехиометрическим составом получаемого продукта.

Например, при применении маложелезистых бокситов без дополнительного количества диоксида кремния выход кордиерита существенно уменьшается, поэтому целесообразно добавление в шихту кварцевого песка, что позволяет обеспечить близкие к стехиометрии соотношения.

Таблица 5.2 – Соотношение компонентов и свойства керамики кордиеритового состава

Обозначение	Состав шихты	Массовая доля компонента	Удельная производительность по дистиллированной воде	Открытая пористость
		$\omega, \%$	$(J \pm \Delta) \cdot 10^{-3},$ дм ³ /м ² ·час·атм	$P_a, \%$
К1	Каолинит	45	63 ± 15	25 ± 3
	Тальк	40		
	Глинозем	15		
К2	Боксит	20	41 ± 12	30 ± 3
	Тальк	40		
	Глинозем	29		
	Кварцевый песок	11		

Микрофотография поверхности керамики состава К1 представлена на рисунке 5.3. Видно наличие большого количества открытых пор, размер которых варьируется от 10 до 50 мкм.

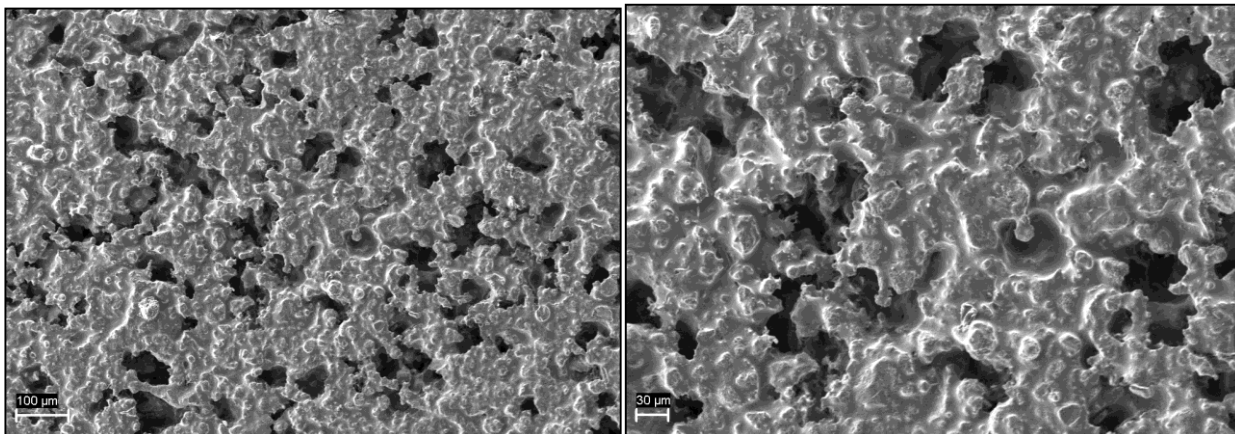


Рисунок 5.3 – Микрофотографии поверхности керамики состава К1

Изучение поверхности керамики состава К2 показало схожую пористую структуру материала, размер пор уменьшается и находится в интервале от нескольких микрон до 20 мкм (Рисунок 5.4), при этом, снижение размеров пор не приводит к уменьшению величины проницаемости керамики относительно дистиллированной воды. Данные ртутной порометрии подтверждают результаты электронной микроскопии, керамика характеризуется узким распределением пор по размерам в интервале 5-15 мкм.

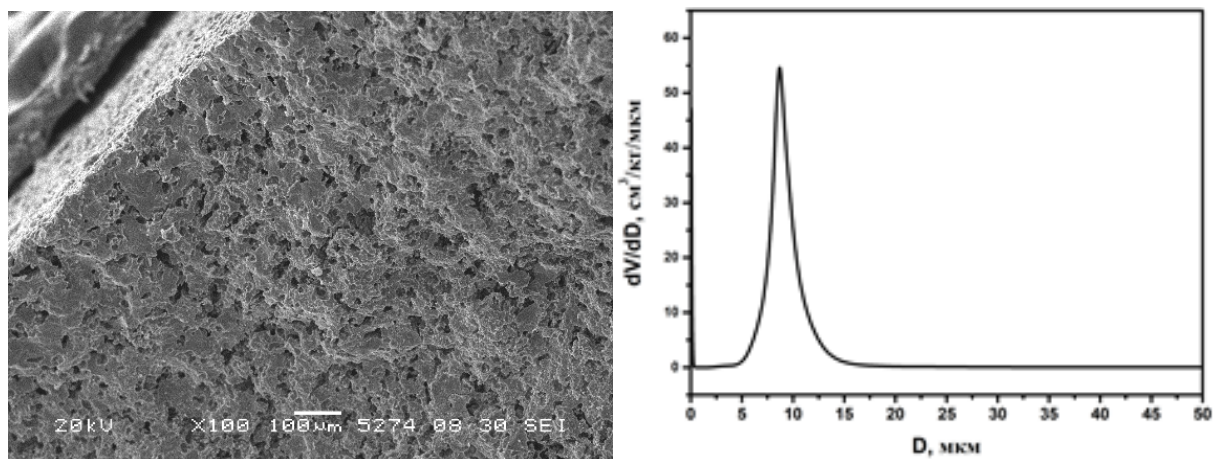


Рисунок 5.4 – Микрофотография скола (а) и распределение пор по размерам (б) керамики состава К2

Свойства синтезированной керамики по размерам пор, величинам производительности и открытой пористости (Таблица 5.1) позволяют использовать материалы на ее основе в качестве макропористых каркасов или подложек для формирования микро-, ультра- или нанофильтрационных асимметричных мембран с селективными слоями из наночастиц оксидов металлов. Предел прочности при изгибе кордиеритовой керамики варьируется от 15 до 30 МПа.

Таким образом, была разработана технология синтеза макропористой керамики на основе кордиерита с использованием минерального сырья, были подобраны соотношения компонентов и условия синтеза, позволяющие регулировать функциональные характеристики материалов.

5.2 Изучение процессов формирования мезопористых мембран и пленок на основе оксидов алюминия и железа

Макропористая кордиеритовая керамика была использована в качестве подложек для получения мембран с селективным слоем из наночастиц оксидов алюминия и железа. В основе метода получения мембран заложен подход «deep coating», когда подложка опускается в устойчивую дисперсию с частицами, в результате чего за счет адгезионных сил и электростатических взаимодействий на поверхности керамики закрепляются частицы оксидов металлов. В зависимости от необходимой толщины слоя на поверхности, процедуру повторяют несколько раз. Далее пористая подложка с закрепленными наночастицами, сушится и обжигается в соответствии с разработанным режимом температурной обработки. В результате термической обработки протекает процесс спекания наноразмерных частиц с поверхностью керамики, что приводит к формированию асимметричных керамических мембран. Важно, чтобы селективный слой был равномерно распределен на поверхности, отсутствовали дефекты, и наблюдалось плотное спекание с керамической подложкой. На рисунке 5.5 представлены микрофотографии керамических мембран, на поверхности которых находятся слои из наночастиц и нановолокон оксидов металлов. Нановолокна оксида алюминия получали по методике, описанной в 4 главе. Толщину слоев варьировали от 5 до 20 мкм, обеспечивая оптимальную прочность и гидродинамические характеристики. Для мембран характерно узкое распределение размеров пор, со средним значением, рассчитанным по данным десорбции азота, - 5,3 нм (наночастицы Al_2O_3), 6,1 нм (нановолокна Al_2O_3) и 7,9 нм для композитной мембраны ($Al_2O_3 - 10\%Fe_2O_3$). Для синтезированных мембран удельная производительность составляет 150, 300 и 120 $дм^3/м^2 \cdot час \cdot атм$ (относительно дистиллированной воды), соответственно. Основным преимуществом керамических мембран с волокнистым слоем, по отношению к порошковым, является высокая производительность, что обуславливается наличием значительно меньшей плотности упаковки и большей величины открытой пористости в волокнистой системе.

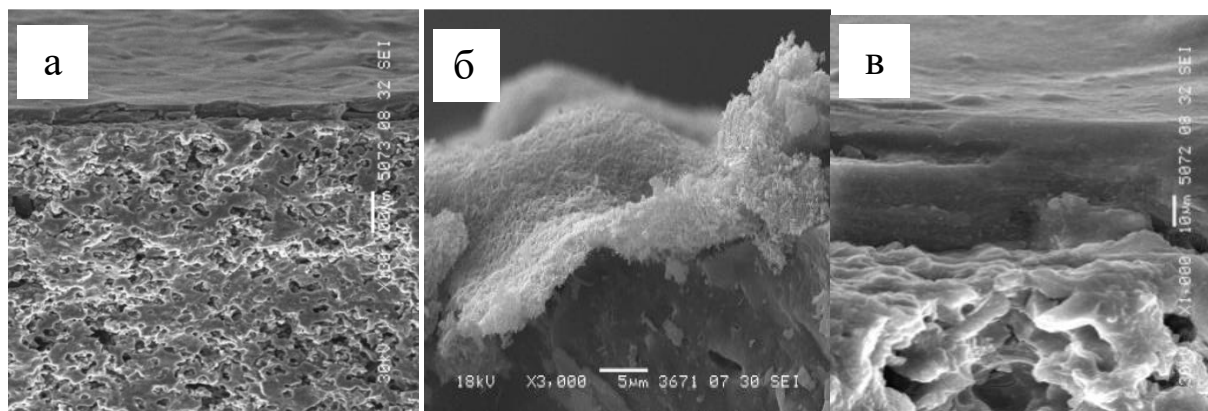


Рисунок 5.5 – Микрофотографии сколов керамических асимметричных мембран со слоем из наночастиц (а), нановолокон (б) оксида алюминия, наночастиц оксидов алюминия и железа (в)

Толщина слоя подбирается конкретно под процесс разделения, для которого предназначена мембрана, при этом эффективность мембраны оценивается соотношением таких параметров как, гидро/газодинамические характеристики, производительность, селективность.

В основу процессов взаимодействия между «относительно инертной» поверхностью керамики и наночастицами оксидов металлов заложены процессы притяжения и адагуляции, когда поверхность подложки находится в непосредственном контакте с коллоидной системой. В результате перераспределения наноразмерных частиц из объема раствора на поверхность керамики происходит образование слоя. С помощью теории ДЛФО была проведена оценка возможности протекания процесса адагуляции. При условии, что размер зерен – структурных элементов подложки, сопоставим с размерами наночастиц в золе, то расчет молекулярной составляющей энергии взаимодействия проводили по уравнениям 1.3-1.5. В случае, когда размер зерен подложки на много больше размера частиц дисперсной системы, то взаимодействие между частицей и подложкой рассматривается как взаимодействие частицы с полубесконечной поверхностью. Таким образом, вводится поправка в уравнение для молекулярной составляющей, когда r_1 стремится к бесконечности, а размер задается, только размером наночастиц r_2 [429, 430].

На рисунке 5.6 представлены два типа кривых парного взаимодействия. Во-первых, проведена оценка взаимодействия наночастиц с поверхностью подложки. Видно, что при помещении подложки в золи оксидов алюминия, железа или никеля происходит самопроизвольный процесс быстрой гетероадагуляции, наночастицы притягиваются и закрепляются на поверхности с образованием монослоя. Во-вторых, следующей стадией будет процесс взаимодействия между однотипными частицами на поверхности керамики и в растворе. Видно, что на данной стадии для всех систем присутствует потенциальный барьер и вторичный минимум, исходя из полученных расчетов, можно предположить, что на второй и последующих

стадиях будут образовываться прочные контакты через прослойку дисперсионной среды и в результате преодоления небольшого энергетического барьера.

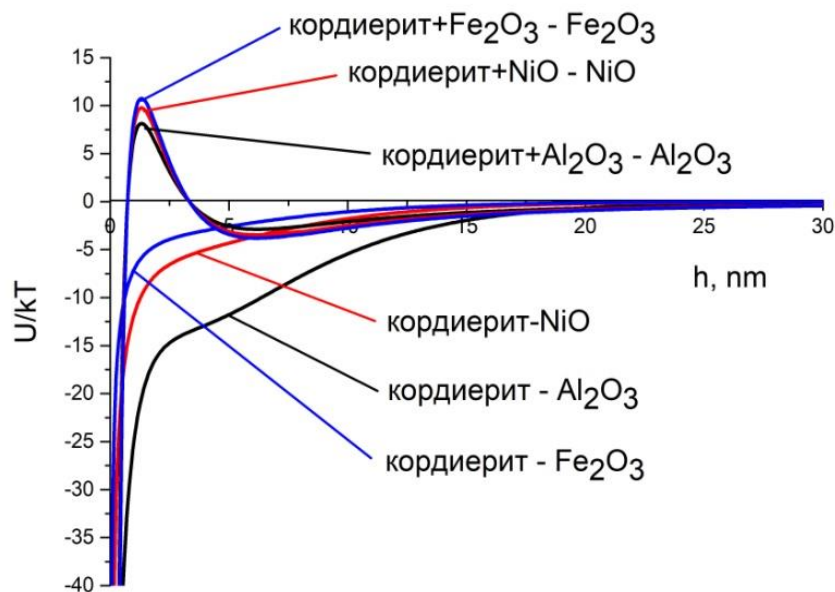


Рисунок 5.6 – Кривые энергии парного взаимодействия частиц оксидов металлов с поверхностью кордиеритовой подложки

Изучение керамических мембран асимметричного типа не является типичной задачей, исходя из сложности исследования структуры и свойств, как макропористого носителя, так и селективного слоя, вследствие сильных отличий в микроструктуре. Часто, рациональным решением является исследование индивидуальных свойств подложки, так и отдельно селективного слоя [294, 302, 313, 338, 431]. Поэтому в данной главе рассмотрен ряд работ, посвященных синтезу и изучению свойств бесподложковых или самонесущих металлоксидных пленок и слоев.

Для синтеза мезопористых металлоксидных пленок были использованы совместные и индивидуальные золи оксидов алюминия и железа (III) с добавкой водорастворимого пленкообразующего полимера – поливинилового спирта. Наличие полимера в системе приводит к появлению дополнительного стабилизирующего вклада, обусловленного его адсорбцией и формированием пленки на поверхности наночастиц (коллоидная защита). При этом энергия притяжения частиц изменяется несущественно, однако происходит уменьшение электрокинетического потенциала из-за удаления плоскости скольжения в глубину раствора.

Композиции с полимером и наночастицами переносили в чашки Петри и сушили, в результате происходило формирование прозрачных композиционных пленок, которые подвергались термической обработке. В результате обжига формировались мезопористые керамические пленки. Процессы окисления и деструкции полимеров, содержащих

наноразмерные частицы, являются сложными и многостадийными, это обусловлено присутствием границы раздела фаз между полимером и частицами, и их влиянием на различные стадии разложения полимера [440, 441].

Пленки из чистого полимера и полимера, содержащие наночастицы оксидов металлов были изучены методами ДСК и ТГ (Рисунок 5.7). Ход термогравиметрических кривых и форма кривых теплового потока достаточно близки для большинства образцов, что обусловлено низкой концентрацией наночастиц в композитной пленке. В интервале температур от 75 до 150 °С наблюдается небольшая потеря массы (не более 8 %), что объясняется удалением физически сорбированной воды (Рисунок 5.7а). Образование эндотермических пиков при температурах от 200 до 300 °С можно объяснить процессом плавления поливинилового спирта, и при наличии наночастиц, температура плавления растет. Минимум эндоэффекта для полимерной пленки без добавок находится при 225 °С. Наличие наночастиц оксида железа приводит к увеличению температуры плавления до 257 °С, совместное влияние оксидов алюминия и железа приводит к росту температуры плавления до 277 °С. Совместно с плавлением происходит второй этап, отвечающий за дегидратацию полимера и сопровождающийся потерей массы образца. Так, наличие наночастиц в полимере приводит к заметному сужению интервала потери массы с 240–275 °С до 220–350 °С для чистого поливинилового спирта. Скорость разложения полимера на данном этапе растет с увеличением концентрации оксида железа относительно оксида алюминия.

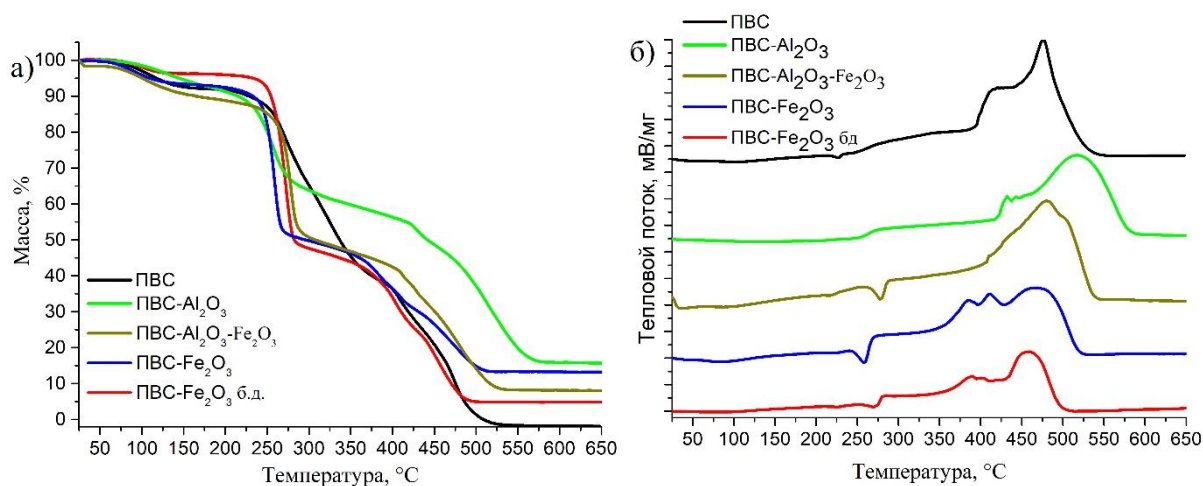


Рисунок 5.7 – Кривые термогравиметрии (а) и теплового потока (б) чистого полимера и полимерных пленок, содержащих наночастицы оксидов металлов

В интервале температур от 250 до 550 °С можно зафиксировать экзотермические эффекты, отвечающие термоокислительной деструкции поливинилового спирта [442]. Следует отметить, что наличие наночастиц оксидов металлов приводит к изменению положения экзотермических

эффектов при сравнении с чистым полимером. Так, наличие оксида алюминия смещает максимумы экзотермических эффектов и точки полного разложения полимера в область более высоких температур, в то время как наночастицы оксида железа оказывают противоположное влияние – процесс деструкции полимера заканчивается при более низких температурах чем для чистого полимера.

Таким образом, наличие наноразмерных частиц оксидов алюминия и железа (III) в пленках на основе поливинилового спирта увеличивает термическую устойчивость материалов в среднем на 30–50 °С, что фиксируется ростом температуры начала процессов разложения и плавления. Этот вывод хорошо согласуется с литературными данными [443], когда частицы оксида алюминия применяются в качестве антипирена.

Изучение микроструктуры пленок на основе алюмооксидных наночастиц методом электронной микроскопии показали, что размеры частиц составляют от 15 до 40 нм, толщина находится в интервале от 7 до 9 мкм (Рисунок 5.8).

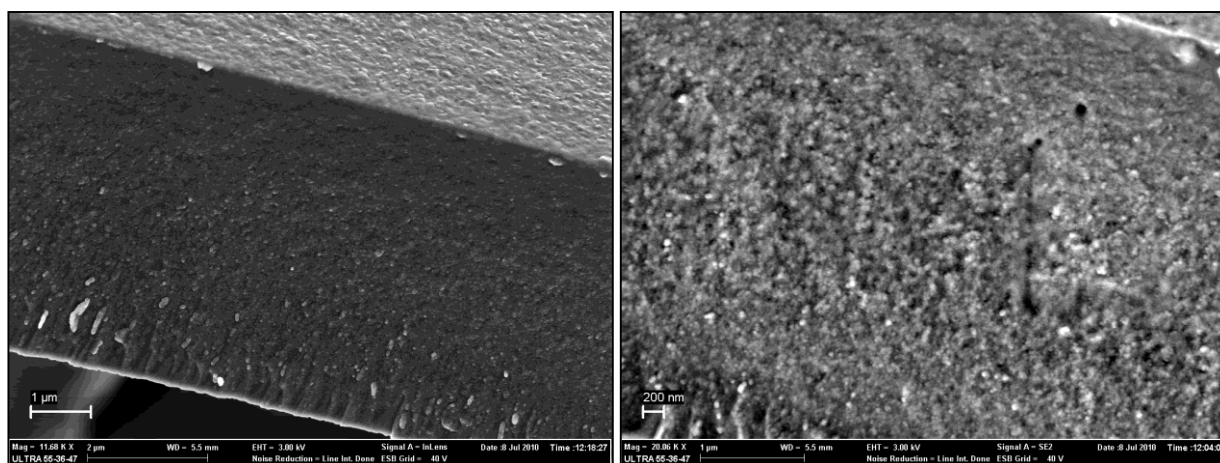


Рисунок 5.8 – Микрофотографии скола алюмооксидных пленок при различных увеличениях

Структура алюмооксидных пленок была исследована на синхротронном источнике станции малоуглового рассеяния СТМ «Центра синхротронных исследований и нанотехнологий» РНЦ «Курчатовский институт», г. Москва.

На рисунке 5.9 изображена кривая зависимости интенсивности рассеяния в абсолютных электронных единицах от величины вектора рассеяния. Кварцевое стекло было использовано как модельный эталон. Выражение $\delta \cdot s = 2\pi$ связывает линейный размер неоднородности δ с вектором рассеяния, а также объединяет линейные размеры частиц в прямом и обратном пространстве. Используя данное выражение можно определить неоднородности в диапазоне линейных размеров от 27 до $266 \cdot 10^3$ Å. Экспериментальные точки на рисунке 5.8, обработаны по теоретической модели, описанной в работе [432]. Зависимость, описывающая данные точки, соответствует рассеянию излучения на бинарном объекте, представленным смесью пор и частиц

твердой фазы. Большинство наноструктурированных материалов можно описать как некая матрица, содержащей наночастицы, в пористых телах частицами считаются поры.

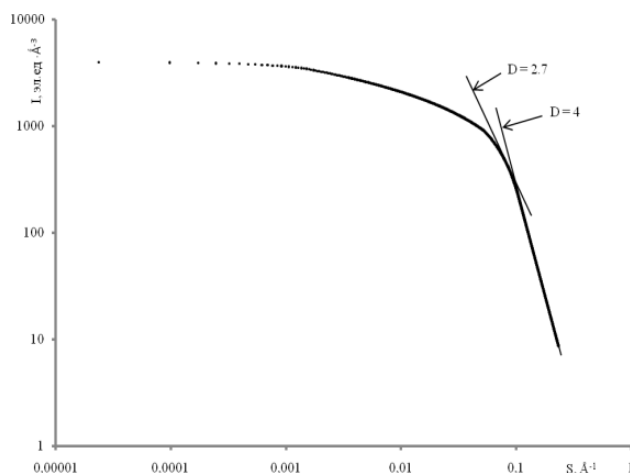


Рисунок 5.9 – Экспериментальная зависимость интенсивности рассеяния от волнового вектора

Первоначальная область зависимости типична и описывается моделью Гинье. Уменьшение величины интенсивности завершается прямой соответствующей области Порода, тангенс угла данного участка равен 4. Между областями Гинье и Порода возникает участок, где

н
а
б
л
ю
д
а
е
т

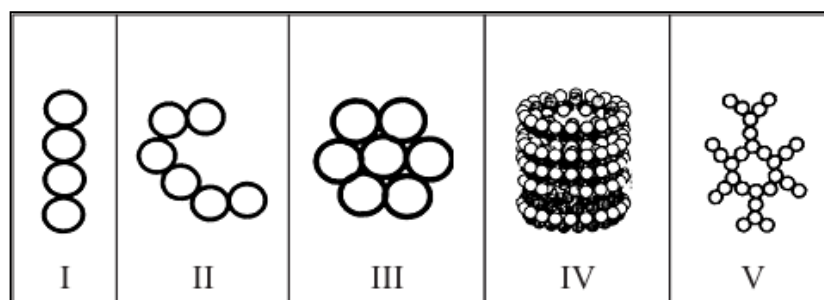


Рисунок 5.10 – Теоретические схемы структур из частиц в пространстве: линейная цепочка из отдельных частиц (I), изогнутая цепочка из отдельных частиц (II), агрегат из частиц «розочка» (III), линейный агрегат «цилиндр» (IV), трехмерная структура по Эйлеру (V) [433]

с

Наличие области Порода подтверждают экспериментальные точки, расположенные вдоль прямой с тангенсом угла наклоны равным 4. Угол наклона прямой на зависимости малоуглового рассеяния (Рисунок 5.11) и точка пересечения с осью ординат позволяет рассчитать характеристические параметры области Порода [434].

н
н
а
я

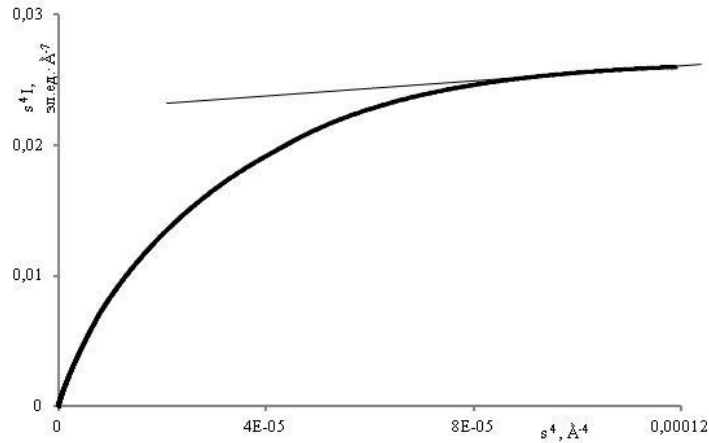


Рисунок 5.11 – Кривая малоуглового рассеяние синхротронного излучения

С помощью математических преобразований [435, 436] можно вычислить ряд важных параметров пленок, такие как удельная поверхность раздела между твердой фазой и порами, она составила $412 \text{ м}^2/\text{см}^3$ или $262 \text{ м}^2/\text{г}$, а также радиус Порода, связанный с реальными размерами рассеивающих областей. На рисунке 5.12 представлена кривая распределения по радиусам инерции [437]:

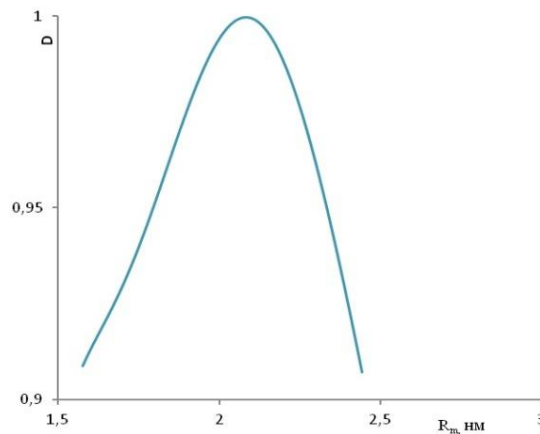


Рисунок 5.12 – Кривая распределения по радиусам инерции

Известно выражение $R = \left(\frac{5}{3}\right)^2 R_m$, связывающее радиус инерции с размером пор [432]. Экстремум полученной зависимости на рисунке 5.12 соответствует радиусу инерции в точке $R_m = 2,1 \text{ нм}$. Это говорит о том, что наиболее вероятный размер пор с диаметром $D = 2R = 5,4 \text{ нм}$.

Для сопоставления рассчитанных данных, полученные образцы алюмооксидных пленок, исследовали методом низкотемпературной сорбции азота, с помощью которого можно провести полный анализ микро- и мезопор образца, распределения пор по размерам и определение площади поверхности.

Площадь поверхности алюмооксидной пленки составляет $255 \text{ м}^2/\text{г}$. Петля гистерезиса имеет вид IV типа (Рисунок 5.13а), что характерно для тел с мезопористой структурой. Средний

размер пор равен 5,3 нм (Рисунок 5.13б), можно сказать, что данные, полученные методами низкотемпературной сорбции азота и малоуглового рассеяния синхротронного излучения, хорошо согласуются и дополняют друг друга.

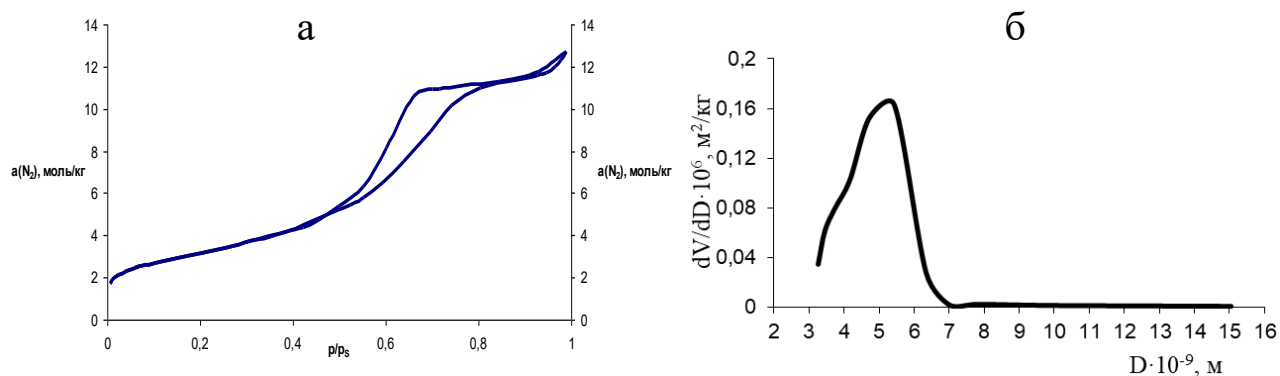


Рисунок 5.13 – Изотерма низкотемпературной сорбции-десорбции азота (а) и распределение объема пор по их размерам (б) для алюмооксидной пленки

На рисунке 5.14 изображены микрофотографии керамических пленок с различным соотношением Al_2O_3 – Fe_2O_3 .

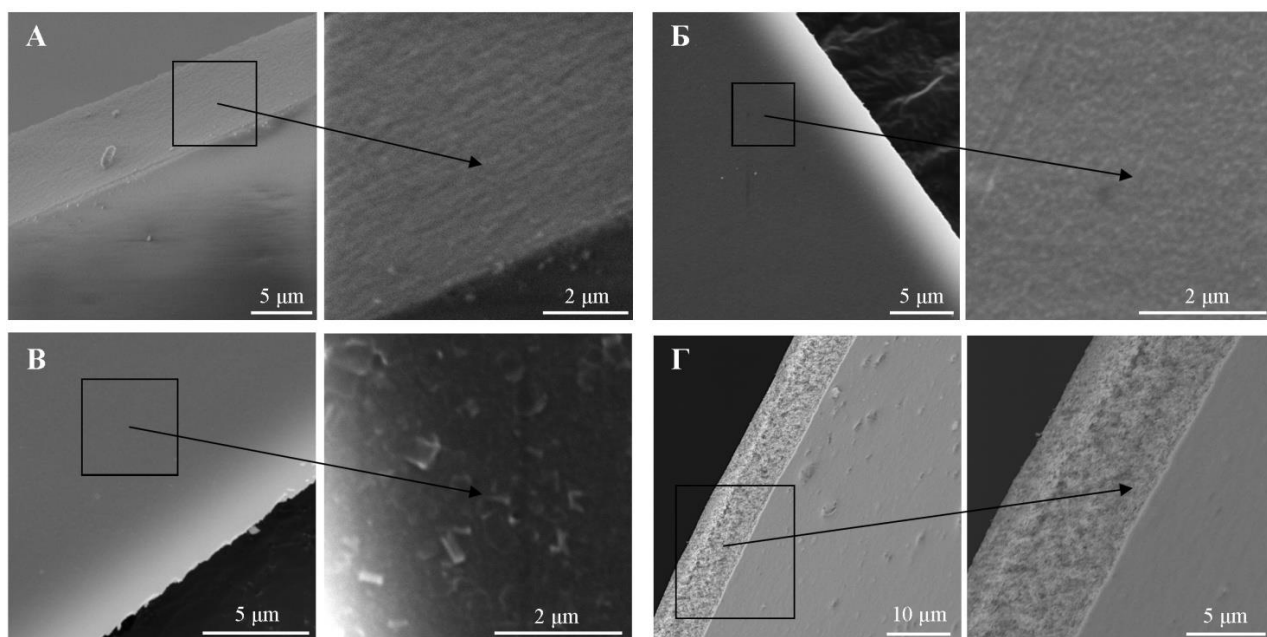


Рисунок 5.14 – Микрофотографии поверхности алюмооксидных пленок с различным содержанием оксида железа: 2%(а), 10%(б), 20%(в) и пленки на основе Fe_2O_3 (г)

Толщина пленок, также, как и для алюмооксидных образцов, находится в интервале от 7 до 9 мкм, что соответствует рекомендуемой толщине селективного слоя керамических мембран [295]. Видна однородность топографического контраста у скола и поверхности образцов, что говорит о равномерном распределении компонентов друг относительно друга [68].

По данным исследования методом атомно-силовой микроскопии поверхность пленок состоит из частиц, форма которых близка к сферической (Рисунок 5.15). Размер частиц в пленках на основе оксида алюминия равен примерно 100 нм и не зависит от содержания оксида железа (Рисунок 5.15 а-в). В керамической пленке на основе Fe_2O_3 размер зерен в 2 раза меньше (Рисунок 5.15 г), что можно объяснить более мелким размером частиц в исходных золях.

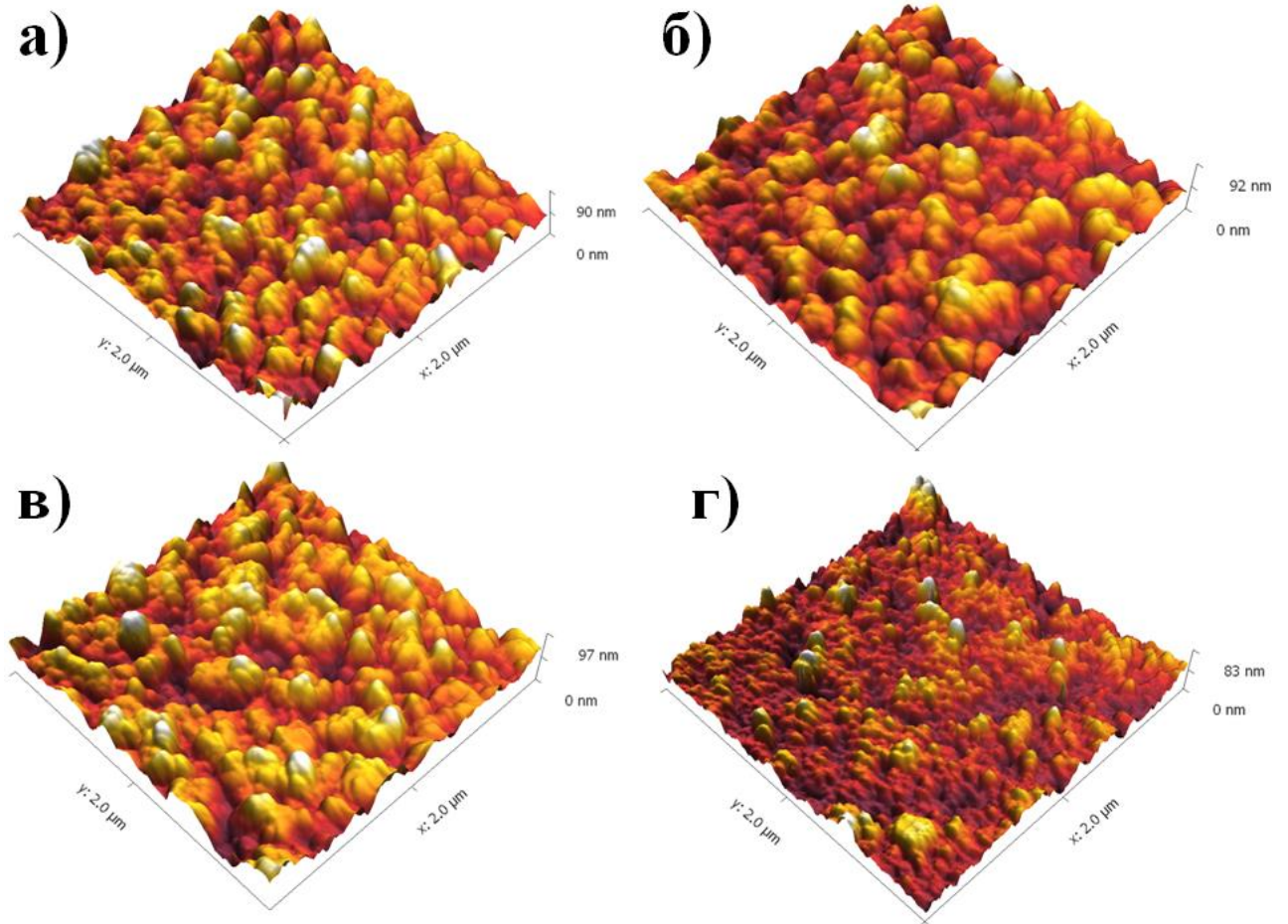


Рисунок 5.15 – 3D-изображения поверхности алюмооксидных пленок с различным содержанием оксида железа: 2%(а), 10%(б), 20%(в) и пленки на основе Fe_2O_3 (г), масштаб 2x2 мкм

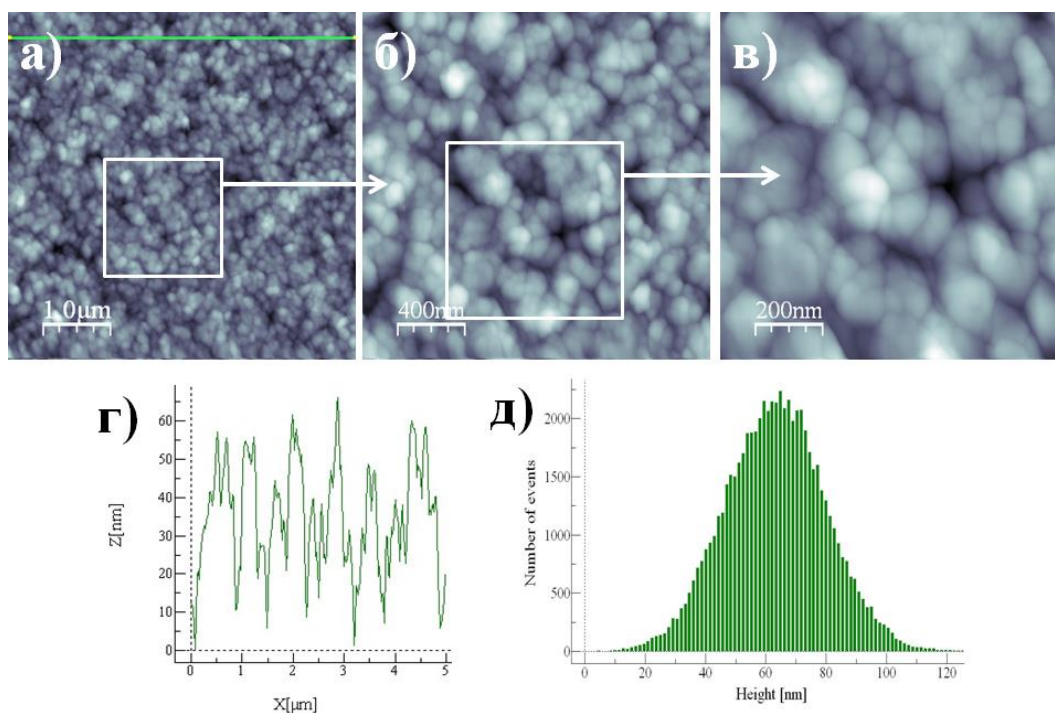


Рисунок 5.16 – Комплексный анализ поверхности алюмооксидной пленки с 20% оксида железа при разных масштабах (а-в), данные шероховатости (г), данные распределения высоты (д)

Форма и характер кривой распределения высоты пленок (Рисунок 5.16 д) имеет гауссовский профиль распределения. В таблице 5.3 рассмотрены характеристики поверхности керамических пленок, полученные программной обработкой изображений в пакетах WSxM 5.0 и Gwyddion, масштаб 5x5 мкм.

Таблица 5.3 – Характеристики поверхности керамических пленок различного состава

Параметр	Массовая доля Fe_2O_3 в пленке, %				
	0	5	10	20	100
Среднеквадратичная шероховатость, нм	18,7	17,1	16,7	16,6	13,9
Среднеарифметическая шероховатость, нм	14,6	13,7	13,4	13,2	10,9
Размах высот, нм	158,0	135,4	124,2	137,1	115,1
Средняя высота, нм	60,9	67,1	56,8	63,5	48,4
Асимметрия	0,26	0,06	0,04	0,03	0,43
Фрактальный параметр (по методу триангуляции)	2,49	2,52	2,54	2,53	2,56
Площадь поверхности, мкм ²	26,2	27,0	27,2	27,2	27,8
Средний размер зерна, нм	100	99	87	89	53

Толщина поверхностного слоя рассматривается как максимальный перепад высот, и характеризует изменение рельефа [444], можно отметить, что данный слой заполнен не полностью и не превышает 160 нм, что составляет около двух процентов от общей толщины пленки. Величина шероховатости для пленок $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ меняется незначительно, минимальная шероховатость наблюдается для пленки Fe_2O_3 . Величины шероховатости дают возможность использования подобных материалов в оптических приложениях. Рельеф поверхности образцов имеет фрактальный характер, величина параметра значительно больше двумерной размерности и находится в относительно коротком интервале. Таким образом, можно сделать вывод, что добавка оксида железа в структуру алюмооксидных пленок оказывает минимальное воздействие на характеристики поверхности, вне зависимости от содержания Fe_2O_3 .

Использование просвечивающей электронной микроскопии STEM-НАADF для изучения структуры алюмооксидной пленки, содержащей 10% оксида железа, позволило сделать вывод о том, что частицы сферической формы состоят из более мелких кристаллитов пластинчатой морфологии (Рисунок 5.17 а).

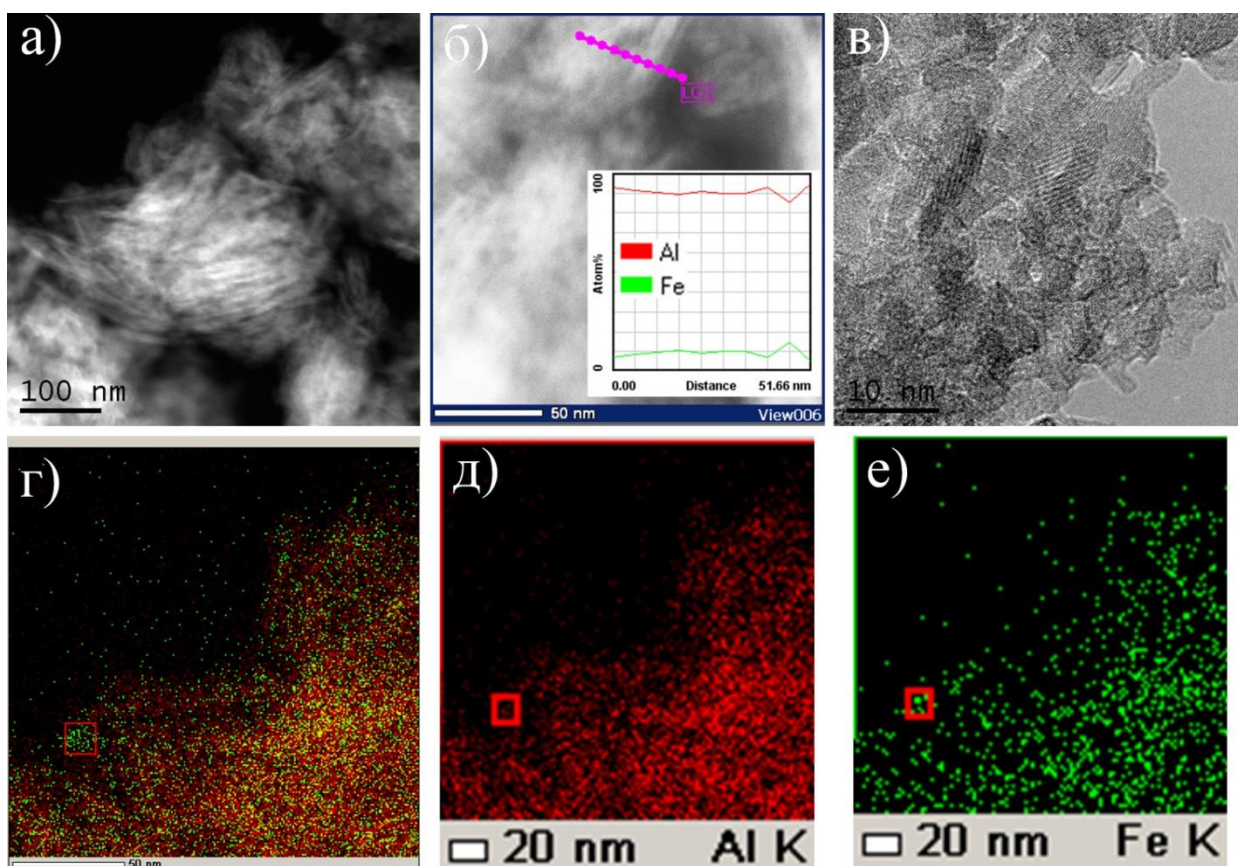


Рисунок 5.17 – Микрофотографии ПЭМ (а), высокого разрешения (б, в) и картирование (г-е) алюмооксидной пленки, содержащей 10% оксида железа

Это можно объяснить влиянием гидроксида алюминия, который является предшественником оксида и имеет слоистую структуру. По результатам энергодисперсионного

анализа можно сделать вывод о том, что элементы достаточно равномерно распределены по образцу (Рисунок 5.17 г-е), но встречаются единичные области с повышенным количеством железа. Применение просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения подтверждает тот факт, что структура пленок поликристаллическая, отдельные кристаллиты оксида железа не обнаружены (Рисунок 5.24 в).

На рисунке 5.18 представлена иллюстративная схема, описывающую микроструктуру пленок на основе оксидов алюминия и железа.

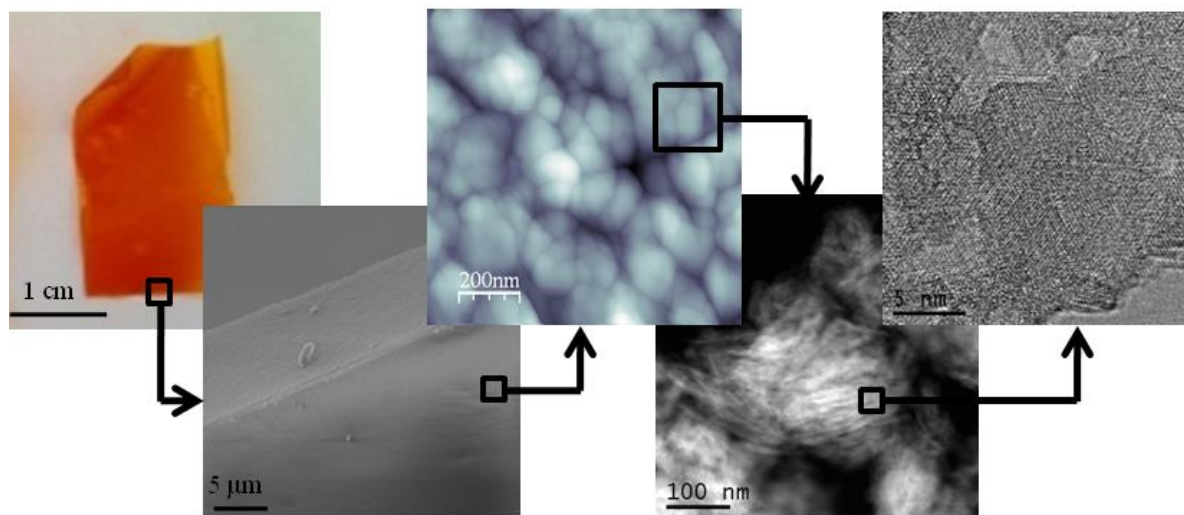


Рисунок 5.18 – Схема микроструктуры пленок на основе оксидов алюминия и железа

Данные рентгенофазового анализа алюмооксидных пленок с различным содержанием Fe_2O_3 и температурой обработки $700\text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рисунке 5.19. Все образцы имеют слабо окристаллизованную фазу γ -оксида алюминия (JCPDS № 10-425). Оксида железа находится в рентгеноаморфном состоянии, так как пики, соответствующие фазе гематита (JCPDS № 33-664), в пленках отсутствуют, что является не типичным для материалов в виде порошков и волокон, полученных в рамках данной диссертационной работы (см. п.п. 3.3 и 5.3). Данный факт можно объяснить тем, что в процессе синтеза пленок происходит равномерное распределение наноразмерных частиц Fe_2O_3 в матрице оксида алюминия, что при дальнейшей термической обработке препятствует их росту и спеканию с формированием кристаллической фазы [369].

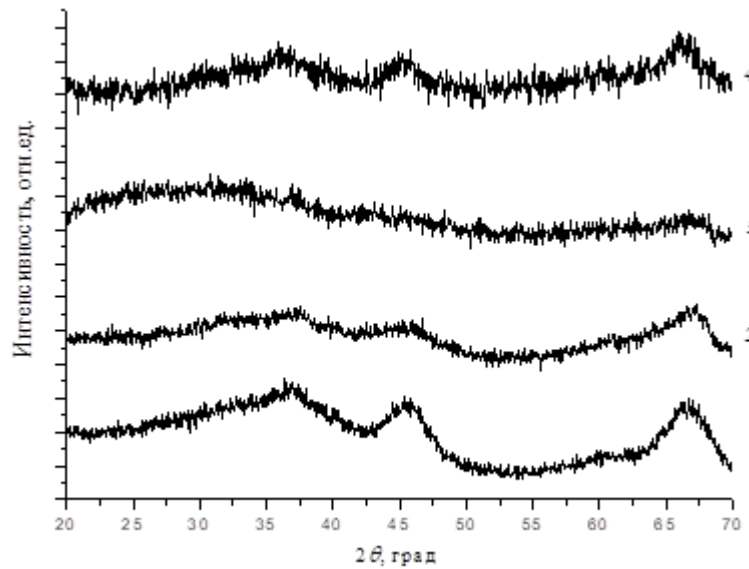


Рисунок 5.19 – Рентгенограммы алюмооксидных пленок с различным содержанием оксида железа: 0%(1), 2%(2), 10%(3), 20%(4)

Равномерность распределения элементов в структуре пленок подтверждается данными EDX-анализа, элементный состав достаточно близок для различных областей (исследовалось не менее трех областей) поверхности. Определенные концентрации оксидов металлов в образцах близки к заданным составам (Таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Данные EDX-анализа металлоксидных пленок

Образец	Al ₂ O ₃ –2% Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃ –10% Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃ –20% Fe ₂ O ₃	
	ω, %	σ(ω), %	ω, %	σ(ω), %	ω, %	σ(ω), %
Al ₂ O ₃	97.9	0.8	86.1	1.0	78.0	1.1
Fe ₂ O ₃	2.1	0.4	13.9	0.6	22.0	0.8

В связи с тем, что определить фазовый состав и валентное состояния оксида железа в образце рентгенофазовым анализом не удалось, был применен метод рентгеновской спектроскопии поглощения на синхротронном источнике. Для изучения валентного состояния железа можно применить спектроскопию околороговой структуры рентгеновского спектра поглощения (XANES-спектроскопия), нормализованные спектры которой представлены на рисунке 5.20.

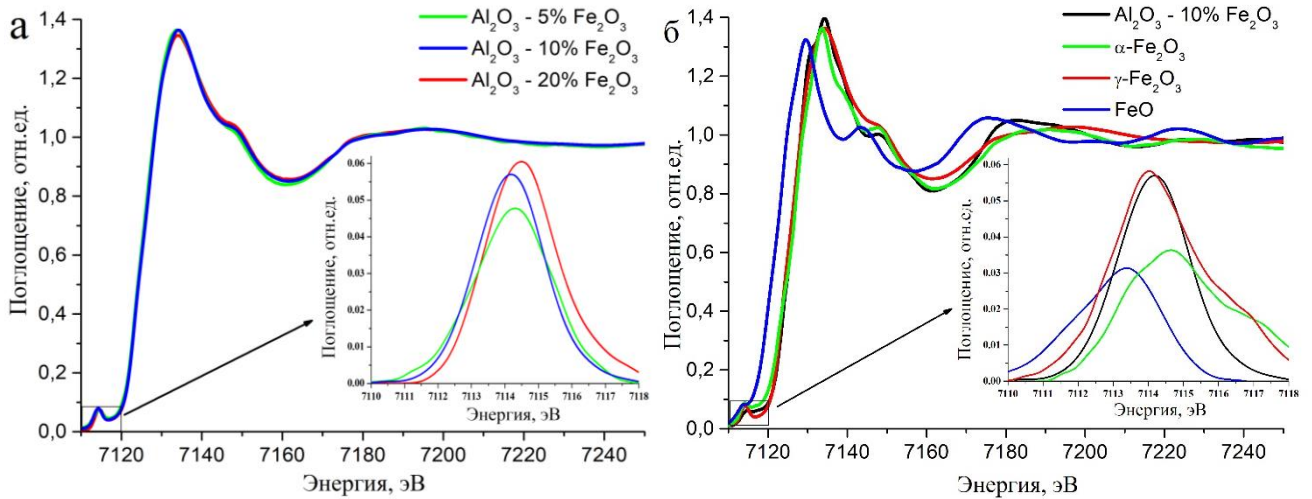


Рисунок 5.20 – Нормализованные XANES спектры металлоксидных пленок (а) и образцов сравнения (б)

Видно, что спектры металлоксидных пленок аналогичны, что указывает на идентичность электронного состояния железа в пленках. По литературным данным, рост степени окисления железа изменяет положение спектров в область высоких энергий [445]. Сравнение спектров вюстита, где присутствуют только ионы железа (II), показывает существенное смещение в область меньших энергий, по сравнению с образцами сравнения α-Fe₂O₃ и γ-Fe₂O₃ (Рисунок 5.20 б). Отсутствие химического сдвига в образцах пленок подтверждает совпадение основных характеристик спектров со стандартными α- и γ-оксидами железа. На основании этого, можно сделать вывод о соответствии зарядового состояния атомов железа в пленках степени +3. Для всех образцов пики имеют симметричную форму, что характерно для атомов железа (III) в тетраэдрической координации [446, 447].

Базовым подходом обработки EXAFS-спектров (спектроскопия протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения) считается Фурье-трансформация, дающая возможность оценить зависимость радиального распределения. На всех Фурье-преобразованных спектрах пленок и образцов сравнения можно отметить наличие интенсивной полосы при значениях $R \approx 1,5 \text{ \AA}$, которая относится к атомам кислорода в первой координационной сфере (Рисунок 5.21). Атомы железа во второй координационной сфере дают полосу при значениях $R \approx 2,8 \text{ \AA}$, что хорошо проявляется для кристаллических образцов сравнения γ- и α-оксидов железа (Рисунок 5.21 б), в то время как для металлоксидных пленок интенсивность данной полосы существенно меньше, что указывает на сильное разупорядочение во второй и последующих координационных сферах.

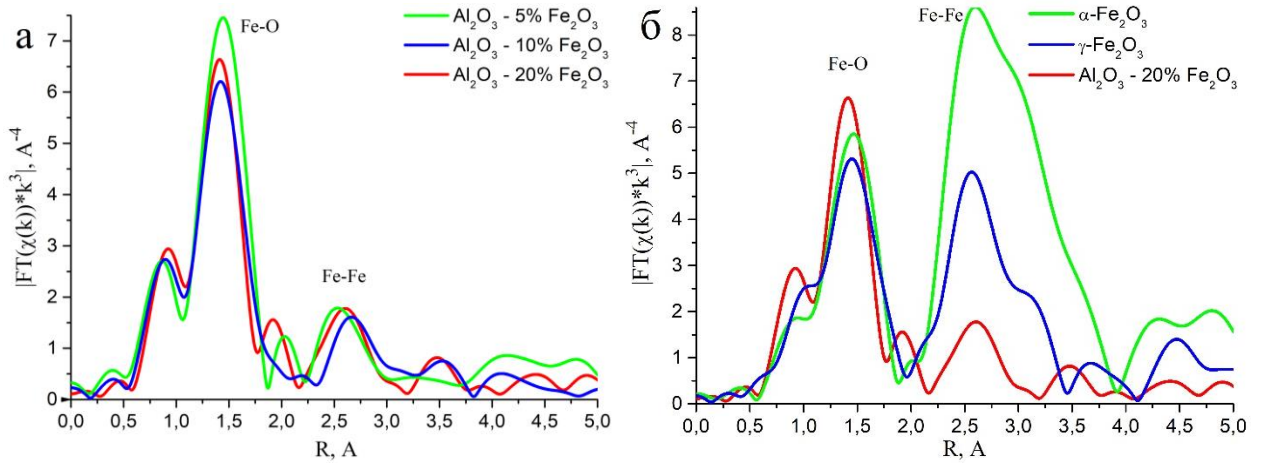


Рисунок 5.21 – Фурье-преобразованные спектры металлоксидных пленок (а) и образцов сравнения (б)

Был проведен подбор EXAFS спектров для пленок и образцов сравнения (Таблица 5.5). Координационное число N в первой сфере для образца сравнения γ -оксида железа равно 5,25, а для образца α -оксида железа равно шести, это означает, что атомы железа находятся в октаэдрическом окружении; координационное число N во второй сфере для образца сравнения α -оксида железа равно четырем, для γ -оксида железа – 3,75 [445, 448]. Что касается синтезированных пленок, то для всех образцов координационное число близко у четырем (в первой координационной сфере (Fe-O)), и не превышает одного (во второй координационной сфере (Fe-Fe)).

Таблица 5.5 – Данные подгонки EXAFS спектров для пленок и образцов сравнения

Тип связи	Fe ₂ O ₃			Fe ₂ O ₃ EXAFS			Al ₂ O ₃ –20% Fe ₂ O ₃			Al ₂ O ₃ –10% Fe ₂ O ₃			Al ₂ O ₃ –5% Fe ₂ O ₃		
	N	R, Å		N	R, Å	$\sigma, \text{Å}^2$	N	R, Å	$\sigma, \text{Å}^2$	N	R, Å	$\sigma, \text{Å}^2$	N	R, Å	$\sigma, \text{Å}^2$
Fe-O	3	1,94		3	1,92	0,008	1,5	1,90	0,002	1,5	1,90	0,002	0,9	1,93	0,002
Fe-O	3	2,11		3	2,06	0,008	2,6	2,09	0,002	2,4	2,05	0,002	3,3	2,13	0,002
Fe-Fe	1	2,89		4	2,95	0,006	0,9	3,00	0,003	0,4	2,80	0,01	-	-	-
Fe-Fe	3	2,97													
Fe-Fe	3	3,36		3	3,36	0,006	0,4	3,17	0,003	1,6	3,04	0,01	1,6	3,04	0,01
Fe-O	3	3,40		3	3,35	0,008	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Неструктурные параметры подгонок спектров EXAFS															
R-factor	-					0,004			0,002			0,002			0,003
amp	-					0,86			0,86			0,86			0,86
ΔE	-					-4,9			1,49			0,38			0,91

Существенное уменьшение координационных чисел объясняется влиянием краевых эффектов, то есть наличием разупорядоченности координационного окружения атомов на поверхности. Что говорит о большом числе атомов железа на поверхности объектов, что подтверждает очень маленький размер частиц. Кроме того, есть данные о тетраэдрическом окружении атомов железа (III) в стеклах, для которых характерно аморфное состояние [446].

Таким образом, анализ комплекса экспериментальных и расчетных данных рентгеновской спектроскопии поглощения указывает на тот факт, что в железо, находящееся в структуре пленок на основе оксида алюминия, имеет степень окисления +3 и представлено сильно разупорядоченной (аморфной) формой.

На рисунке 5.22 представлены данные низкотемпературной сорбции азота для металлоксидных пленок разного состава.

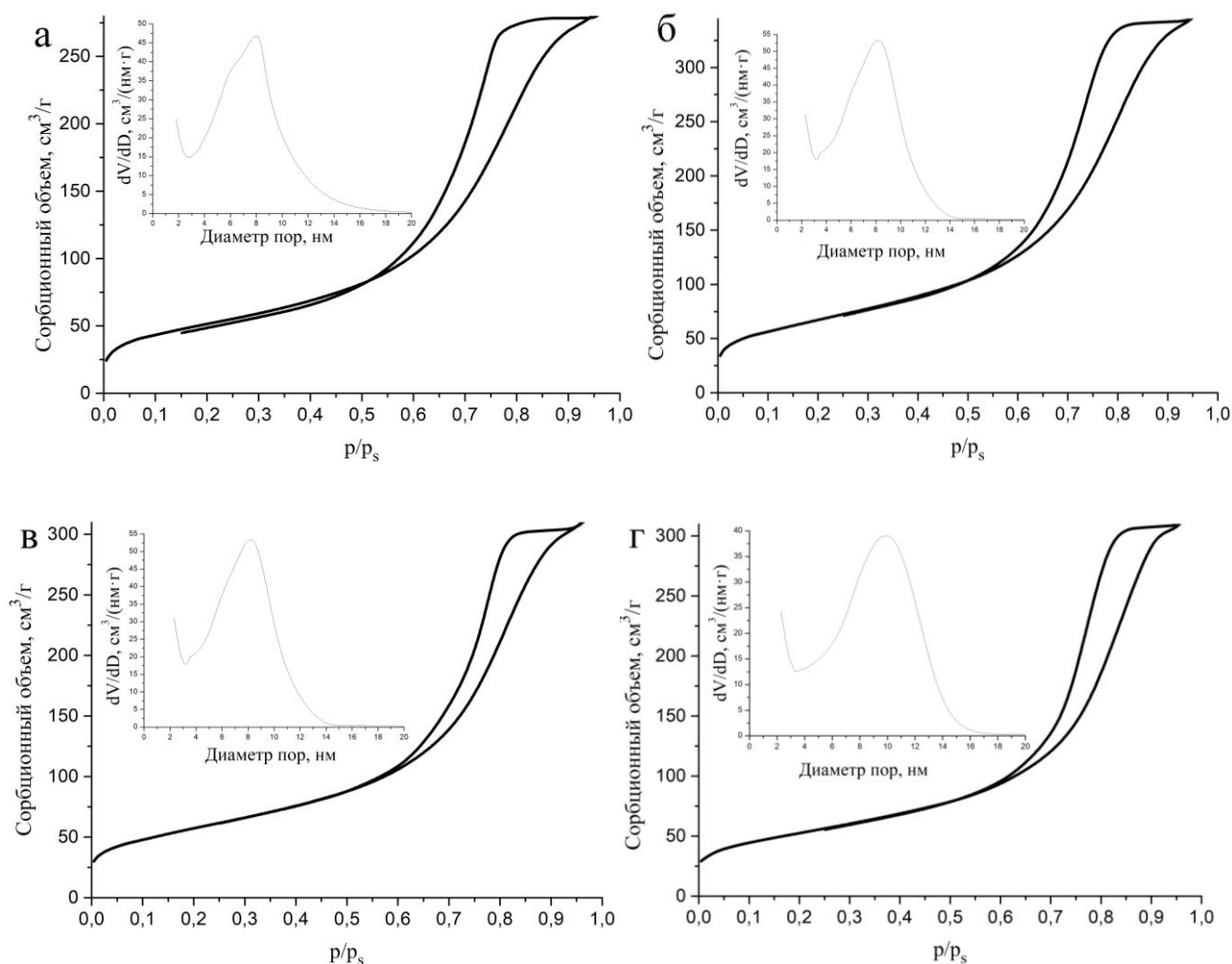


Рисунок 5.22 – Кривые распределения пор по размерам и изотермы сорбции-десорбции для пленок на основе оксида алюминия с различной концентрацией оксида железа: 2%(а), 10%(б), 20%(в), 30%(г)

Вид изотермы сорбции соответствует IV типу, форма петель гистерезиса относится к H2 типу и относится к объектам, имеющим трубчатые поры с узкими открытыми концами и сужениями и указывающие на процесс капиллярной конденсации газов в мезопорах [449]. Образцы имеют высокую удельную поверхность и обладают мономодальными порами с узким распределением. Рост концентрации Fe_2O_3 в пленках приводит к снижению площади поверхности (Таблица 5.6), а также росту среднего диаметра пор (Рисунок 5.23), общая пористость меняется в интервале от 62 до 71 %.

Таблица 5.6 – Текстульные характеристики алюмооксидных пленок с различным содержанием оксида железа

Образец	Объем пор, cm^3/g	Средний размер пор, нм	Удельная поверхность, m^2/g
Al_2O_3	0,44	5,3	255 ± 5
$Al_2O_3-5\% Fe_2O_3$	0,55	9,0	246 ± 5
$Al_2O_3-10\% Fe_2O_3$	0,59	9,7	243 ± 5
$Al_2O_3-20\% Fe_2O_3$	0,51	9,9	208 ± 4
$Al_2O_3-30\% Fe_2O_3$	0,61	12,8	189 ± 4
Fe_2O_3	0,05	16,8	$13,1 \pm 0,3$

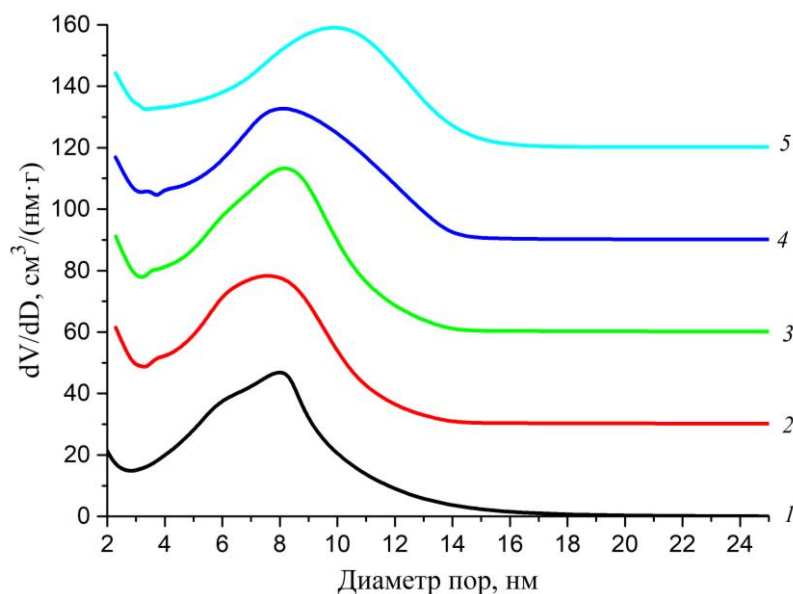


Рисунок 5.23 – Зависимости размера пор для пленок на основе оксида алюминия с различной концентрацией оксида железа: 2% (1), 5% (2), 10% (3), 20% (4) и 30 % (5)

Добавка поливинилового спирта играет роль выгорающей добавки и приводит к росту удельной поверхности и пористости образцов. Варьирование концентрации Fe_2O_3 в смешанном золе оксидов алюминия и железа и в присутствии поливинилового спирта позволяет регулировать размер и объем пор металлоксидных пленок, что открывает возможность управлять

селективностью при разделении смесей в мембранном процессе, а также влиять на проницаемость и гидродинамические параметры.

Оптические приложения являются перспективным направлением использования пленок на основе оксидов металлов. Для изучения оптических характеристик пленок измеряли спектры поглощения, в условиях воспроизводимости в трех разных участках. На рисунке 5.24 представлены зависимости оптической плотности от длины волны для пленок на основе оксида алюминия с различной концентрацией Fe_2O_3 . Все образцы обладают высоким значением прозрачности в ближней ИК-области спектра и существенно поглощают в УФ-области.

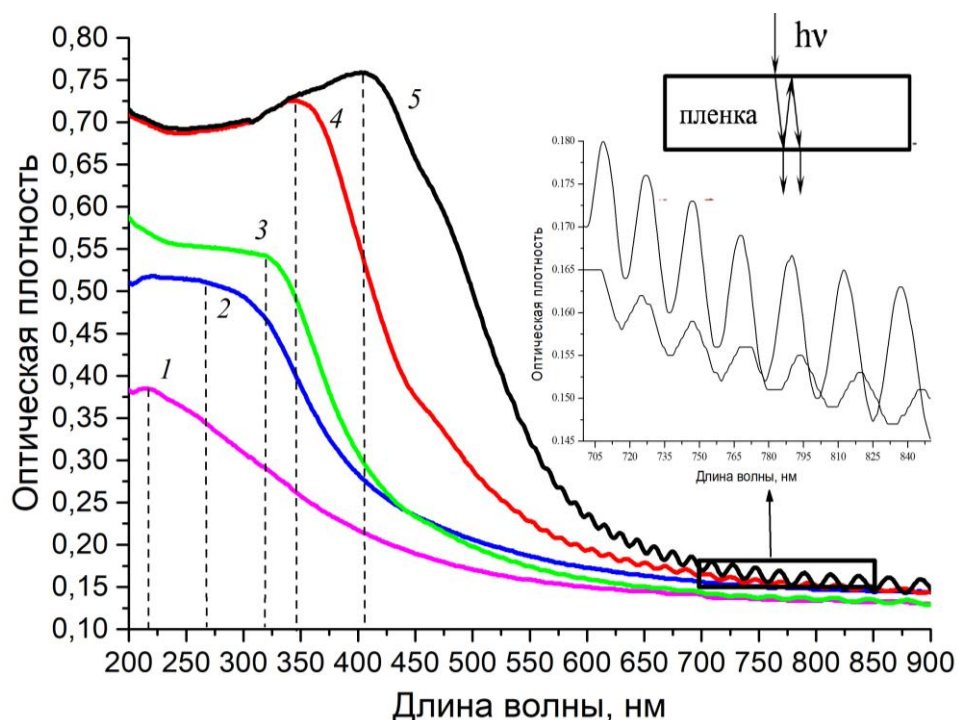


Рисунок 5.24 – Спектры поглощения для пленок на основе оксида алюминия с различной концентрацией Fe_2O_3 : 0% (1), 2% (2), 5% (3), 10% (4) и 20% (5)

Образцы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ окрашены и частично поглощают свет в видимой части спектра, а рост концентрации Fe_2O_3 приводит к смещению в длинноволновую область. Можно отметить осциллирующий характер спектров в инфракрасной и видимой областях, обусловленной интерференцией волн, для которых происходит отражение от верхнего и нижнего края поверхности, опираясь на это свойство существует возможность рассчитать толщину пленок по уравнению [450, 451]:

$$t = \frac{a\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}, \quad (5.1)$$

где λ_1 и λ_2 – длины волн, при которых характерны соседние экстремумы, n_1 и n_2 – показатели преломления, соответствующие длинам волн λ_1 и λ_2 , $a = 1$ для двух соседних экстремумов одного

типа ($\max - \max$, $\min - \min$) и $a = 0,5$ для двух соседних экстремумов противоположного типа ($\max - \min$, $\min - \max$).

Индекс преломления n определяли по уравнению [451]:

$$n = \sqrt{[N + \sqrt{(N^2 - n_s^2)}]}, \quad (5.2)$$

где $N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2}$, n_s – показатель преломления подложки (1,566), T_M и T_m – наибольшая и наименьшая величина пропускания для соответствующей λ [450].

Данные расчетов по толщине образцов представлены в таблице 5.7, которые хорошо согласуются с данными, полученными методом сканирующей электронной микроскопии.

Таблица 5.7 – Расчетные параметры пленок, полученные из спектров поглощения

$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, %	2	5	10	20	30	100
t , мкм	$8,4 \pm 0,3$	$8,3 \pm 0,3$	$7,8 \pm 0,4$	$9,0 \pm 0,5$	$7,4 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,3$
E_g , эВ	$3,4 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$	$2,19 \pm 0,06$	$2,03 \pm 0,07$	$1,86 \pm 0,07$
Диаметр частиц Fe_2O_3 , нм	1,4	1,5	1,8	2,9	3,7	–

Для вычисления значения ширины запрещенной зоны E_g для Fe_2O_3 строили спектры поглощения в координатах $(\sigma h\nu)^2$ от $h\nu$ (Рисунок 5.25а), где σ [см^{-1}] – параметр поглощения материала, характеризующий отношение оптической плотности к толщине образца.

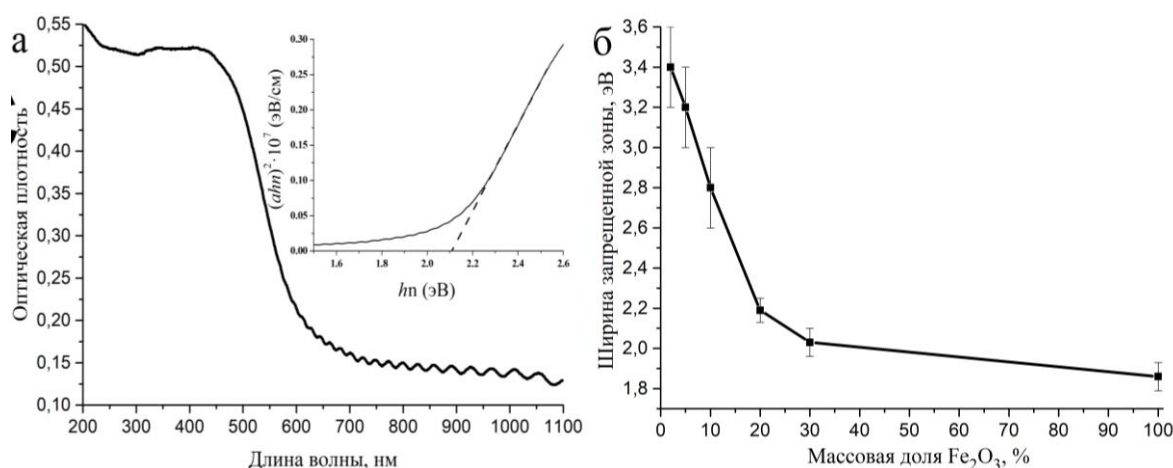


Рисунок 5.25 – Спектры поглощения для алюмооксидной пленки, допированной 20% оксидом железа, (а) и концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны (б)

На рисунке 5.25б представлена концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны оксида железа, которая существенно снижается при росте концентрации Fe_2O_3 в алюмооксидной пленке и при массовой доле более 20% характер зависимости становится более

плавным. Данный характер зависимости можно объяснить квантово-размерными эффектами, когда снижение количества оксида алюминия приводит к стабилизации частиц оксида железа, их размер увеличивается. Оценку размера частиц Fe_2O_3 в алюмооксидной матрице проводили по уравнению [452]:

$$E_g = E_g^0 + \frac{2\pi^2\hbar^2}{m^*D^2} - \frac{0.893e^2}{\pi\epsilon\epsilon_0 D} - 0.248E_{Ry}^*, \quad (5.3)$$

где E_g^0 – ширина запрещенной зоны объемного (крупнозернистого) материала, $m^* = m_e m_h / (m_e + m_h)$ – приведенная масса экситона, m_e и m_h – эффективные массы электрона и дырки, D – диаметр частиц, e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость материала, $E_{Ry}^* = \left(\frac{m^*}{2\hbar^2}\right) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^2$ – эффективная энергия Ридберга.

На зависимости видно, что максимальное изменение величины E_g наблюдается при размере частиц до 4 нм (Рисунок 5.18). Рассчитанные величины размеров частиц оксида железа в алюмооксидных пленках представлены в таблице 5.6. Показано, что даже при 30-ти % концентрации Fe_2O_3 диаметр частиц не более 3,7 нм, что, скорее всего, и обуславливает факт рентгеноаморфности оксида железа в пленках.

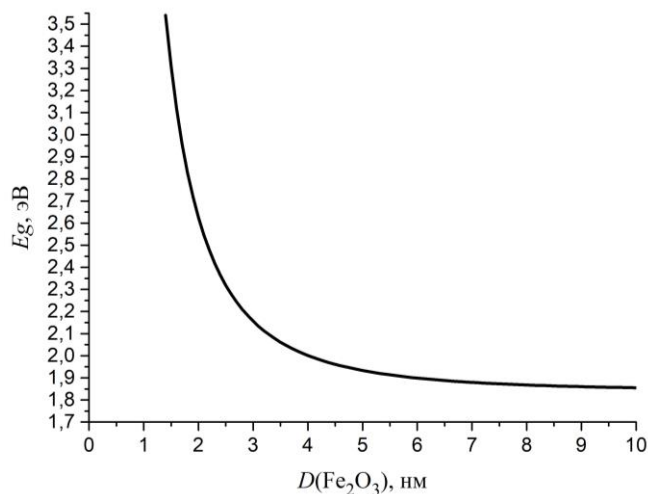


Рисунок 5.26 – Зависимость ширины запрещенной зоны от размера частиц оксида железа

5.3 Процессы формирования наноструктурированных порошков оксидов алюминия и железа (III)

В работе рассмотрен раздел, касающийся синтеза и изучения структуры и свойств индивидуальных и совместных порошков на основе оксидов железа (III) и алюминия.

Результатом проделанной работы является установление закономерностей физико-химических, сорбционных и каталитических свойств в зависимости от морфологии и строения объектов, полученных в разделах 3.3 и 5.2.

В таблице 5.8 представлены характеристики зольей после диализа, которые были использованы для синтеза образцов на основе оксидов алюминия и железа (III) в виде порошков.

Таблица 5.8 – Характеристики зольей оксидов алюминия и железа

Параметр	Золь Fe(OH) ₃ до диализа	Золь Al(OH) ₃ до диализа	Золь Fe(OH) ₃ после диализа	Золь Al(OH) ₃ после диализа
Массовая доля, %	0,86±0,05	3,67±0,08	0,44 ± 0,05	0,36±0,04
Значение pH, ед.	1,05±0,05	4,03±0,05	5,60± 0,05	5,10±0,05
ЭКП, мВ	+29,6±1,1	+28,4±1,4	+61,0 ± 0,7	+60,3±0,5
Средний гидродинамический диаметр частиц, нм	89,9±0,3	107±3	103,1 ± 0,8	98,15±0,19

Средний размер частиц Al₂O₃ в золе немного выше, чем Fe₂O₃, заряд частиц имеет положительный знак, поэтому дисперсии остаются устойчивыми и не подвергаются агрегации в течение длительного времени. Однако, на кривых энергии взаимодействия между частицами в дисперсиях, не подверженных диализу, потенциальный барьер отсутствует (расчете проводился без учета структурного слагаемого (Рисунок 5.27, 1 и 2), что не согласуется с экспериментом. Можно предположить, что на поверхности частиц оксидов металлов присутствует структурно-механический барьер, определяющий существенный вклад в агрегативную устойчивость дисперсий. Поэтому, расчет в рамках обобщенной теории ДЛФО (с параметрами структурной составляющей $l = 1.5$ нм, $K = 10^6$ Дж [453]) для золя Al₂O₃ приводит к образованию потенциального барьера (Рисунок 5.27, 3). Наличие барьера характеризует устойчивость дисперсной системы и препятствует сближению частиц и процессу коагуляции. Кроме того, можно увидеть образование глубокой потенциальной ямы при расстоянии более 3 нм, что характеризует возможность взаимодействия частиц через прослойку растворителя и формировать структурированные гели, что подтверждается экспериментальными данными – образование гелей происходит при длительном хранении дисперсных систем.

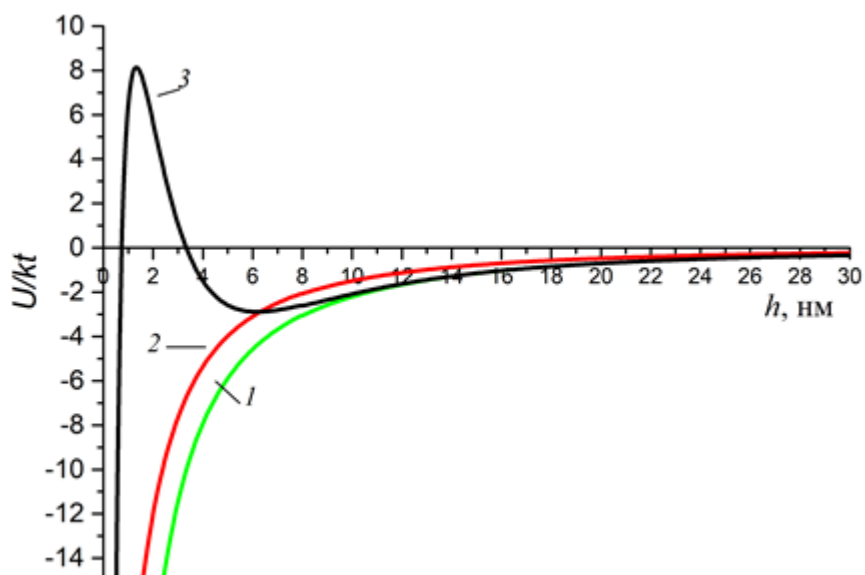


Рисунок 5.27 – Зависимости энергии парного взаимодействия между частицами оксида алюминия (1, 3) и оксида железа (2) с учетом структурной составляющей (3)

В результате диализа происходит удаление низкомолекулярных веществ и электролитов, выделившихся в процессе реакции гидролиза, что приводит к росту толщины диффузной части ДЭС и заметному увеличению значения электрокинетического потенциала (Таблица 5.8). Удаление хлороводородной кислоты из золя оксида железа приводит к росту величины pH среды. Уменьшение содержания электролита и рост электрокинетического потенциала существенно влияет на увеличение слагаемое электростатического отталкивания, а глубина дальнего потенциального минимума не превышает $0.27kT$ (Рисунок 5.28).

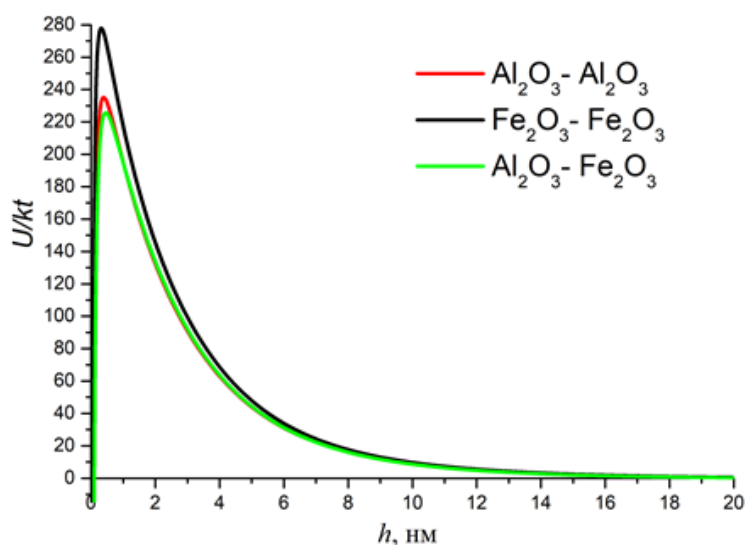


Рисунок 5.28 – Зависимости энергии парного взаимодействия частиц оксида алюминия (1), оксида железа (2) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3) в золях после диализа

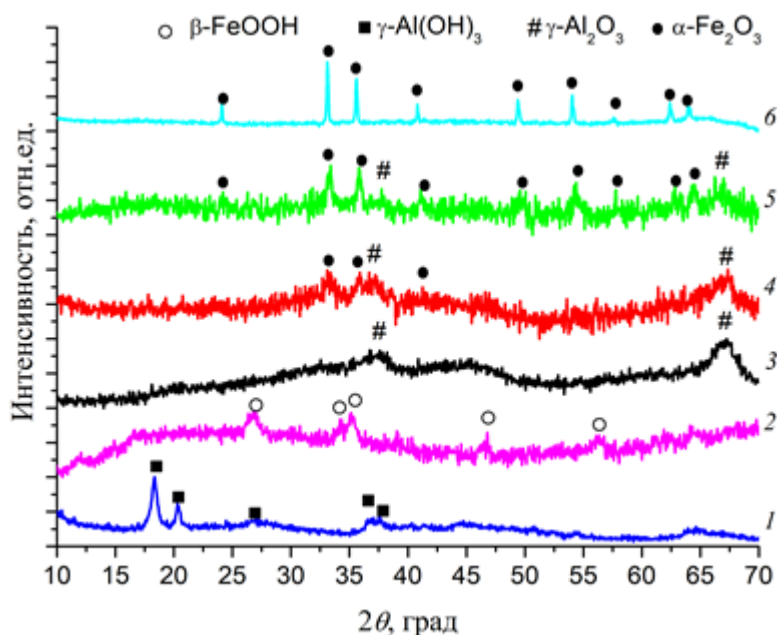


Рисунок 5.29 – Рентгенограммы порошков на основе оксида алюминия с различной концентрацией оксида железа: 0% (1), 2% (3), 10% (4), 20% (5) и оксида железа (2, 6), температура обработки – 60°C (1, 2) и 700 °С (3-6)

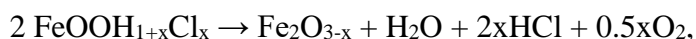
Высушенные при 60 °С порошки, содержат фазу γ -Al(OH)₃ (гиббсит, JCPDS № 7-0324) (Рисунок 5.29, 1) и слабо окристаллизованного β -FeOOH (акаганеит, JCPDS 13-157) (Рисунок 5.29, 2). В совместных системах, порошки также содержат гиббсит и акаганеит. Термическая обработка до 700 °С порошка с содержанием оксида железа 2% приводит к образованию слабо окристаллизованного γ -оксида алюминия (JCPDS № 10-425). На рентгенограммах порошков, с концентрацией оксида железа более 10 % (Рисунок 5.29, 4-6), присутствуют пики, относящиеся к фазе α -Fe₂O₃ (гематит, JCPDS № 33-664), с ростом концентрации Fe₂O₃ их интенсивность увеличивается, при этом, видна разница между образцом индивидуального оксида железа и смешанными порошками, для последних характерно уширение отражений фазы гематита и их смещение в сторону больших углов. Что объясняется снижением параметров элементарной ячейки при замещении более крупных ионов железа на меньшие по размеру ионы алюминия (ионный радиус 0,645 Å и 0.535 Å, соответственно) [454]. Например, для смешанного порошка, с концентрацией Fe₂O₃ - 20 % значения параметров a и c равны 5,015 и 13,658 Å, для гематита составляют 5,043 и 13,767 Å. Уширение рефлексов объясняется снижением размера кристаллитов α -Fe₂O₃ в смешанных порошках, что объясняется подавлением процесса роста зерен за счет фиксирования их границ частицами второй фазы меньшего размера (механизм Зинера) [455]. Руководствуясь описанным механизмом, рост объемной доли частиц второй фазы и уменьшение их размера являются эффективными путями для подавления роста частиц. Присутствие на

рентгенограммах уширенных рефлексов и широких гало подтверждает вывод о наноразмерности порошков.

На рисунке 5.30 представлены кривые термогравиметрии и теплового потока индивидуальных и композиционных порошков. При температурах от 50 до 150 °С наблюдается широкий эндотермический пик, сопровождающийся потерей физически связанной воды. В интервале температур от 245 до 300 °С наблюдается потеря массы и термоэффект дегидратации гидроксида алюминия (кривые 1-4). Известно [456, 457], что структура гиббсита разрушается при температуре более 200 °С с последующим формированием фазы бемита, а затем фаз γ - или χ -оксида алюминия, данные процессы обычно сопровождаются эндоэффектами при температурах 215 и 450–620 °С, соответственно, но на представленных кривых они отсутствуют. Однако, для высокодисперсного гиббсита может наблюдаться уменьшение интенсивности эндоэффектов по сравнению с грубодисперсным [457]. Для совместных порошков ход кривых термогравиметрии близок, рост концентрации Fe_2O_3 приводит к уменьшению тенденции общей потери массы. Опираясь на данные общей потери массы для гиббсита (не учитывая потерю физически адсорбированной воды в 10,3 %), на 1 моль оксида алюминия приходится 2,94 моль воды, такое соотношение отвечает составу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \equiv \text{Al}(\text{OH})_3$. Для гидроксидной формы железа соотношение дает состав $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,84\text{H}_2\text{O} \cdot 0,07 \text{Cl}$.

На кривых 1-4 видны термические эффекты, отвечающие кристаллизации фазы корунда. Рост концентрации Fe_2O_3 приводит к смещению экзотермического эффекта в область низких температур с 1112 до 895 °С для чистого оксида алюминия и содержащего 30% оксида железа, соответственно. При этом, частицы гематита играют роль центров кристаллизации фазы корунда в связи с их изоморфизмом. В итоге формирование фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в присутствии частиц оксида железа протекает при меньших температурах. На кривой 5 в интервале температур 200–300 °С наблюдается эндоэффект дегидратации гидроксида железа. Существенное уменьшение массы и интенсивный экзотермический эффект при 430 °С можно объяснить кристаллизацией гематита, происходящей при удалении ионов хлора из туннельной структуры акаганеита [458].

На термогравиметрических кривых происходит постепенный рост массы железосодержащих образцов после уменьшения массы при температуре 430 °С, это можно объяснить тем, что разложение акаганеита может происходить по представленной схеме [459]:



где происходит образование оксида железа, имеющего и Fe^{3+} и Fe^{2+} . За счет образования электронов в процессе: $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cl}^- \rightarrow 4\text{HCl} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$, железо может восстанавливаться. Рост температуры более 450 °С, скорее всего, приводит к постепенному окислению соединения типа $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$, и продолжается до температуры 1200 °С.

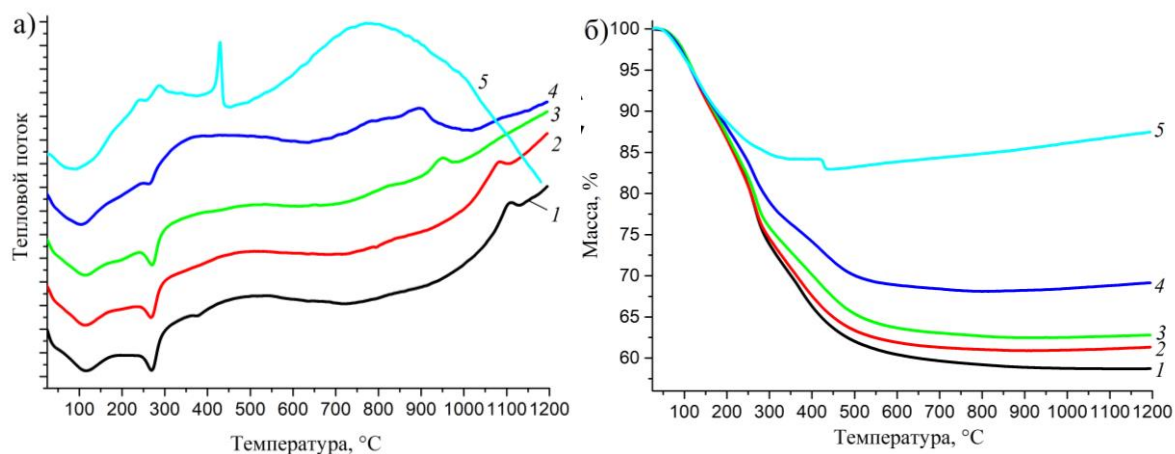


Рисунок 5.30 – Кривые теплового потока (а) и термогравиметрии (б) смешанных порошков на основе оксида алюминия с различной концентрацией оксида железа: 0% (1), 2% (2), 10% (3), 30% (4) и оксида железа (5)

На рисунке 5.31 представлены микрофотографии порошков, полученных золь-гель методом. Образцы состоят из бесформенных зерен размером до 10 мкм и отличаются сильной агломерированностью, не зависимо от термической обработки.

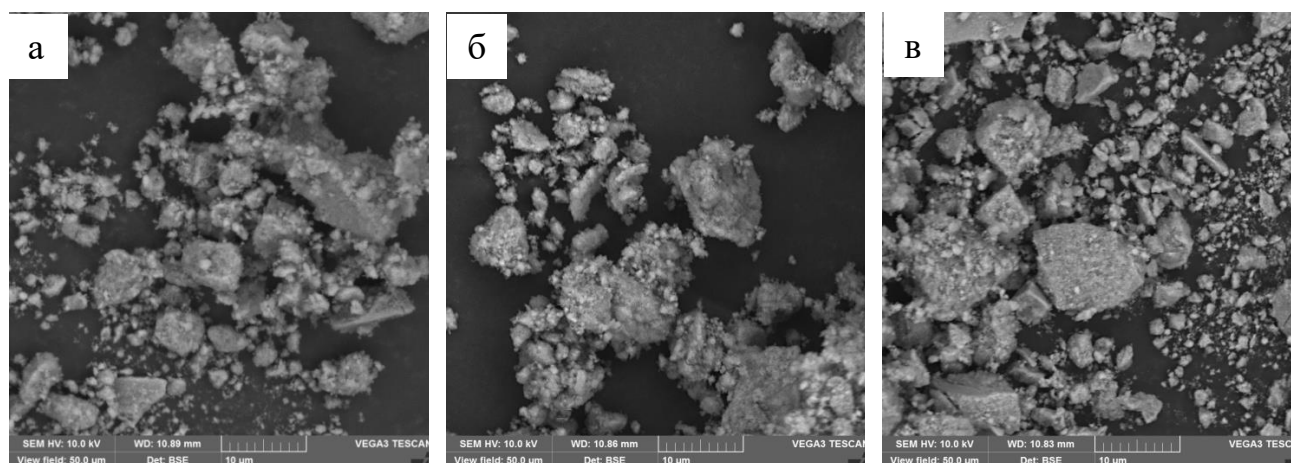


Рисунок 5.31 – Микрофотографии алюмооксидных порошков с содержанием оксида железа: 2 % (а), 10 % (б) и 20 % (в), температура обработки - 700 °C

На рисунке 5.32 приведены результаты низкотемпературной сорбции азота для порошков, содержащих от 2 до 20 % Fe_2O_3 . Вид изотерм адсорбции-десорбции относится к IV типу, присутствует петля гистерезиса, описывающая процесс капиллярной конденсации молекул азота в мезопористой структуре [460]. Следует отметить, что форма петли гистерезиса и характер распределение пор изменяются при варьировании концентрации Fe_2O_3 .

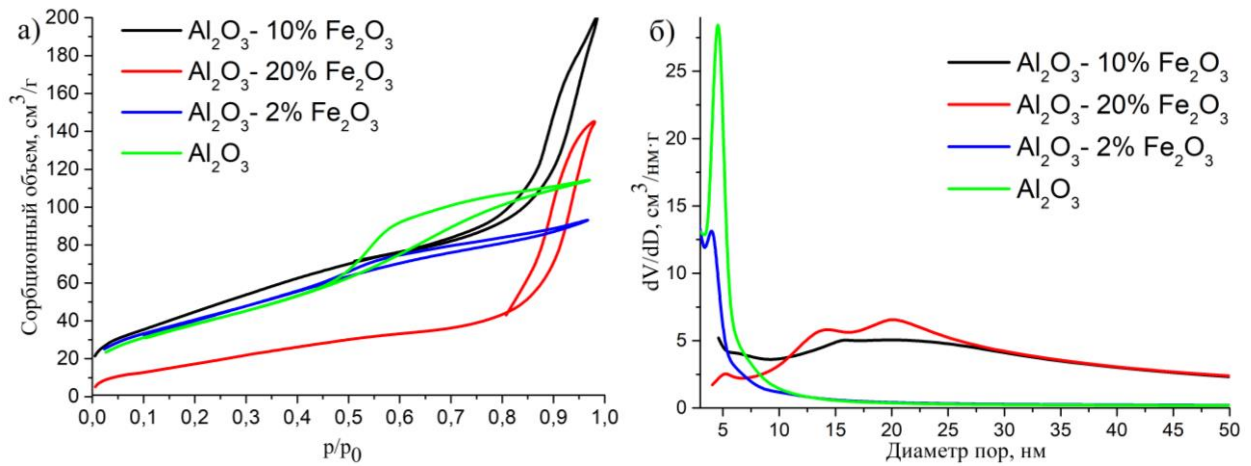


Рисунок 5.32 – Изотермы сорбции-десорбции (а) и кривые распределения пор по размерам (б) для образцов, с разной концентрацией оксида железа; температура обработки - 700 °С

Рост концентрации Fe_2O_3 с 0 до 10 % приводит к увеличению площади поверхности с 143 до 166 $\text{m}^2/\text{г}$. Последующий рост концентрации приводит к уменьшению удельной поверхности до 67 $\text{m}^2/\text{г}$ для 20% оксида железа и 25 $\text{m}^2/\text{г}$ для чистого оксида железа. Данный факт связан с наличием зависимости площади поверхности от плотности и размера частиц [461]:

$$S = \frac{6}{\rho d}, \quad (5.3)$$

где S – площадь поверхности, d – размер частиц, ρ – плотность вещества.

Можно отметить, что несмотря на рост плотности материала при увеличении концентрации Fe_2O_3 , дисперсность будет решающим параметром, влияющим на площадь поверхности. При росте концентрации Fe_2O_3 происходит снижение размеров частиц γ -оксида алюминия, диспергирующее действие матрицы на его основе уменьшается, что приводит к росту размера частиц гематита, и снижению площади поверхности. Таким образом, порошки на основе оксида алюминия и железа, синтезированные золь-гель методом состоят из агломератов с размерами до 10 мкм, в которых наноразмерные частицы гематита имеют равномерное распределение в матрице γ -оксида алюминия. Решение проблемы агрегации частиц является актуальной задачей при золь-гель синтезе наноструктурированных материалов, в связи с сильным влиянием на физико-химические и функциональные свойства материалов [462].

Вторая часть данного раздела описывает особенности формирования структуры порошков, полученных в гидротермальных условиях. Гидротермальный синтез отличается от золь-гель метода важными преимуществами, такими как высокая диффузия и низкая вязкость системы, контроль дисперсности и морфологии порошков, возможность синтеза монодисперсных частиц [78-80].

В качестве предшественников применялись смешанные и индивидуальные растворы хлоридов железа (III) и алюминия. В результате гидротермального синтеза получались образцы, имеющих только фазу гематита (Рисунок 5.33), обработка раствора AlCl_3 в гидротермальных условиях не приводила к формированию твердой фазы, что обусловлено низкой величиной pH раствора, при котором гидроксидные формы не образуются.

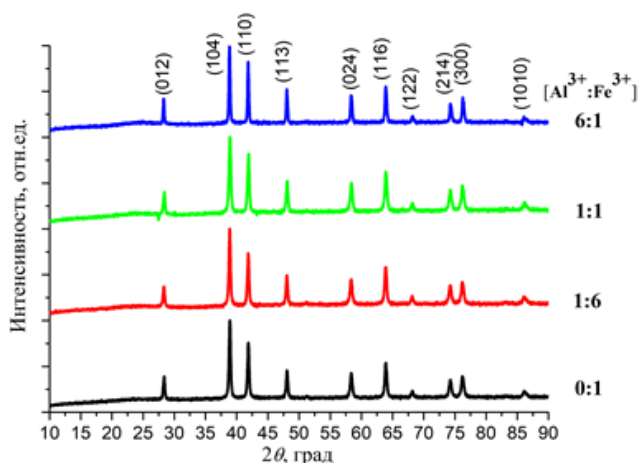


Рисунок 5.33 – Рентгенограммы порошков, полученных гидротермальным методом

Микрофотографии порошков представлены на рисунке 5.34. Серия образцов с соотношением компонент $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:1$, $1:6$ и $0:1$ имеет частицы в виде капсул с длиной 2 - 5 мкм и, с суженными центрами и соотношением длина:поперечный размер = 2:1.

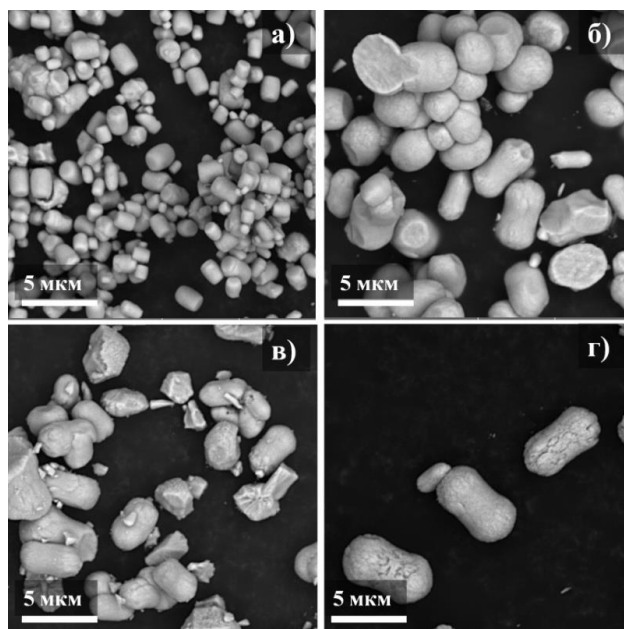


Рисунок 5.34 – Микрофотографии порошков, полученных гидротермальным методом; соотношение компонент в растворах $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$: 6:1(а); 1:1(б); 1:6(в), 0:1(г)

В литературе известны работы по синтезу капсулообразных частиц [83, 463] с применением в качестве предшественника раствора хлорида железа с добавками силиката или гидроксида натрия. Предложен механизм предварительной кристаллизации ионов железа в виде наностержней β -FeOOH и их дальнейшей перестройке в капсулообразные частицы гематита (Рисунок 5.35).

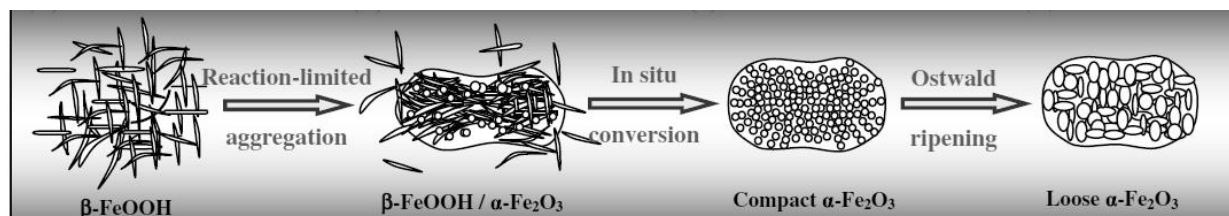


Рисунок 5.35 – Механизм образования капсулообразных частиц гематита [463]

Порошок, синтезированный с применением раствора с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 6:1$, состоит из частиц с более гладкой поверхностью цилиндрической формы с соотношением сторон 3 к 2. Аналогичный результат был получен в статье [464], где к образованию цилиндрических частиц гематита привело высокое количество цитрата натрия.

Для синтезированных порошков была характерна низкая площадь поверхности не более $11 \text{ м}^2/\text{г}$, поэтому для ее увеличения проведена серия гидротермальных синтезов, с использованием тех же самых растворов и добавки карбамида, так как при его разложении выделяется большое количество газообразных продуктов, что положительно сказывается при увеличении площади поверхности.

В процессе гидротермальной обработки индивидуального раствора хлорида алюминия с добавкой карбамида формируется фаза γ -AlOOH (бемит, JCPDS 21-1307), наличие которого подтверждается и для образцов $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ 6:1 и 1:1 (Рисунок 5.36). В качестве продуктов синтеза с использованием хлорида железа является гематит (JCPDS 13-534), который присутствует и при соотношениях 1:1 и 1:6. В порошках, синтезированных с применением смешанных растворов, присутствуют промежуточные при кристаллизации гематита фазы оксигидроксидов железа – акаганеит (JCPDS 13-157) и гетит (JCPDS 29-713) [18]. Таким образом, наличие ионов алюминия подавляет кристаллизацию гематита.

Для необожженных порошков, с фазой гематита, параметры элементарной ячейки α -Fe₂O₃ a и c равны 5,01 и 13,69 Å, что коррелирует с данными, приведенными в литературе ($a = 5,038$, $c = 13,772$ Å) [465]. Рост концентрации ионов алюминия к изменению параметров решетки не приводит, алюминий не встраивается в подрешетку α -Fe₂O₃.

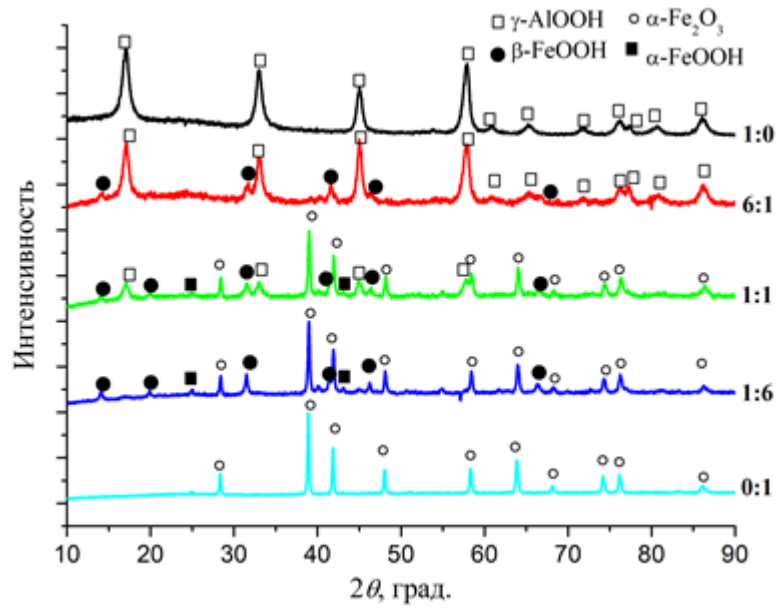


Рисунок 5.36 – Рентгенограммы порошков, полученных гидротермальным методом с использованием карбамида; температура обработки 60 °С

Термическая обработка до 700 °С порошка чистого оксида алюминия приводит к образованию γ -оксида алюминия (JCPDS № 10-425), образца с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 6:1$ γ -оксид алюминия и гематит. По сравнению с необожженными образцами величины параметров элементарной ячейки гематита снижаются до 5,00 и 13,65Å. Основная фаза, образующаяся при обжиге образца с соотношением $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:1$ это гематит с небольшим количеством γ -оксида алюминия.

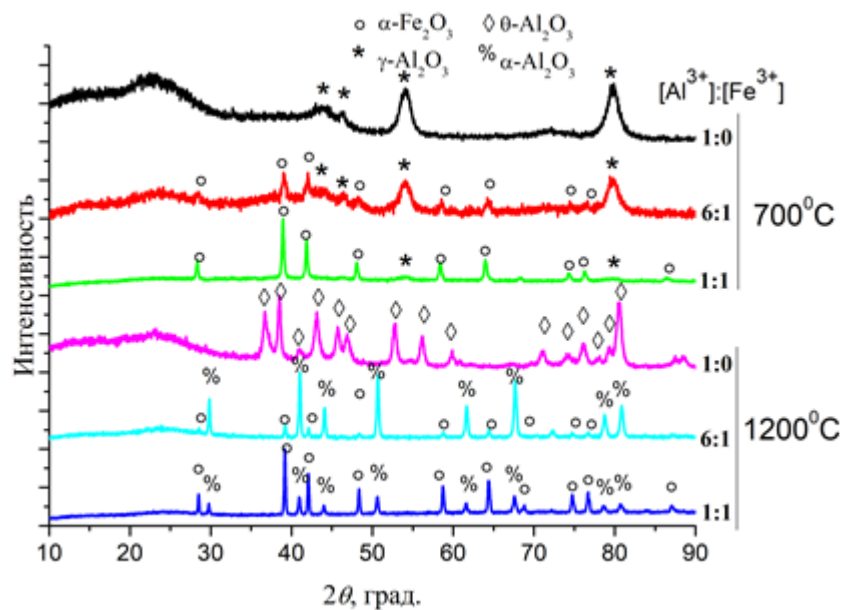


Рисунок 5.37 – Рентгенограммы порошков, полученных гидротермальным методом с использованием карбамида; температура обработки 700 и 1200 °С

Термическая обработка до 1200 °С, приводит к образованию стабильной полиморфной модификации – корунд (JCPDS № 13-534). Наблюдается снижение параметров кристаллической решетки для фазы гематита до значений $a = 4,98$, $c = 13,58$ Å, что происходит из-за изоморфного замещения ионов железа. В образце, не содержащем оксид железа, кристаллизация оксида алюминия происходит в метастабильную фазу θ -оксид алюминия (JCPDS №35-121). Таким образом, частицы гематита также играют роль центров кристаллизации корунда, синтез данной фазы при наличии оксида железа осуществляется при более низких температурах.

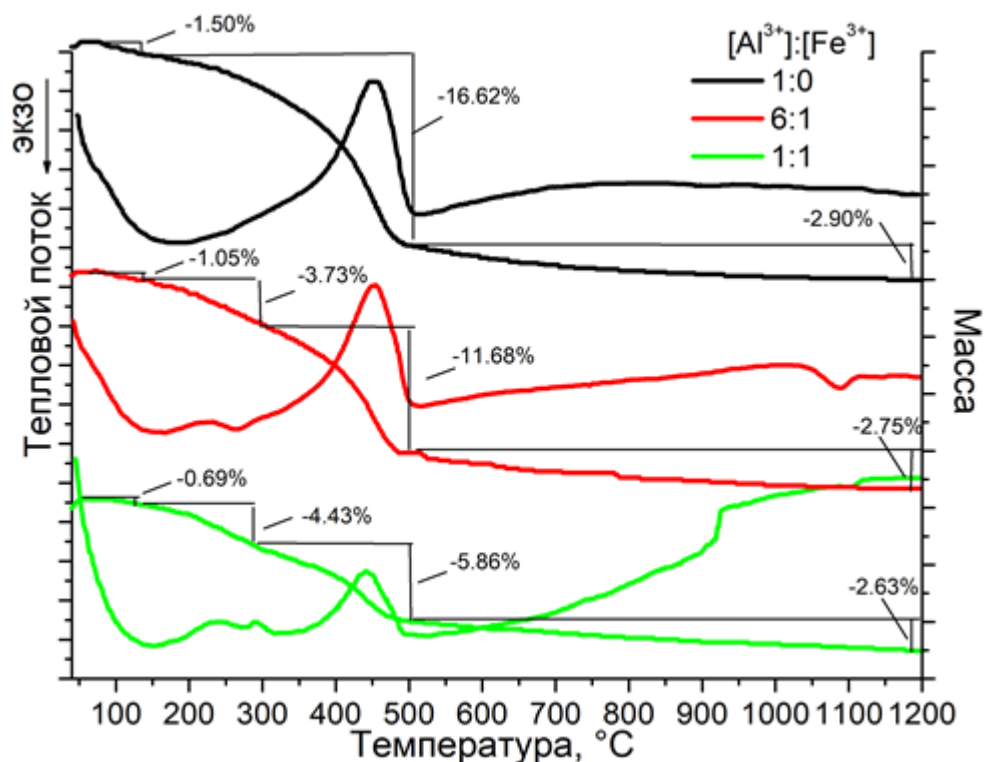


Рисунок 5.38 – Кривые термогравиметрии и теплового потока порошков, полученных гидротермальным методом с использованием карбамида

Для образца оксигидроксида алюминия, в интервале температур от 50 до 150 °С наблюдается потеря физически связанной воды (1,5 %). Потеря массы в интервале 150–500 °С составляет 16,62% в соответствии с процессом дегидроксилирования AlOOH при удалении межслоевой воды [466]. Температура фазового перехода в γ -оксид алюминия находится в районе 550 °С [467], что превышает температуру для исследуемых образцов, что связано с маленьким размером кристаллитов (10,6 нм). При наличии соединений железа снижение массы осуществляется в 4 этапа, в интервале температур от 150 до 350 °С на кривых добавляются два эндозэффекта, отвечающих за разложение оксигидроксида железа и формирование гематита.

На рисунке 5.39 представлены данные низкотемпературной сорбции азота для необожженных и обожженных порошков. Для всех объектов вид изотермы (IV тип) характерен

мезопористым образцам, форма петель гистерезиса относится к НЗ типу (ИЮПАК), характерному для материалов, состоящих из плоскопараллельных частиц и пористой структурой щелевидной формы [406]. Максимальная величина площади поверхности и общего объема имеется у образца с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 6:1$ (Таблица 5.9). При росте концентрации железа в образцах, наблюдается уменьшение величины общего объема пор.

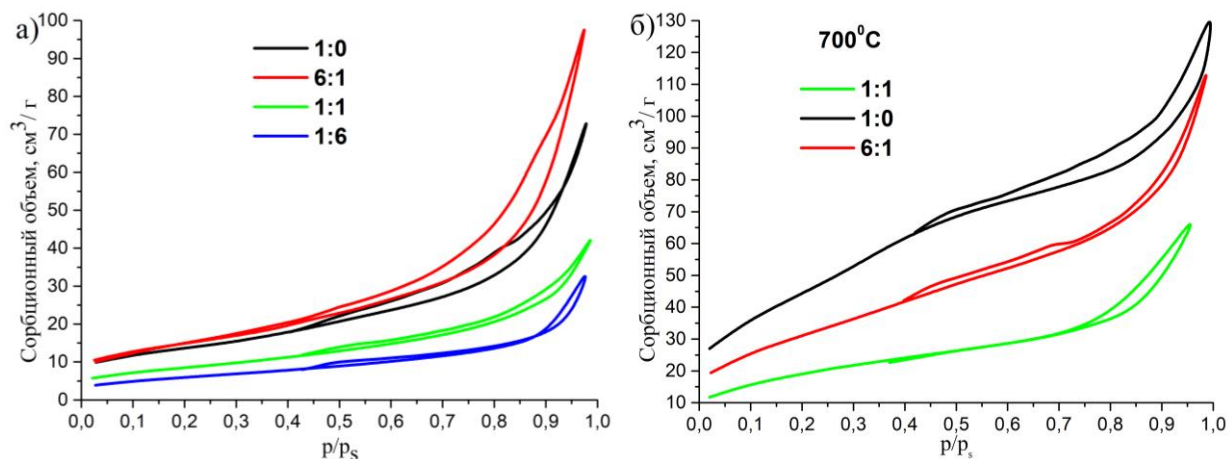


Рисунок 5.39 – Изотермы сорбции-десорбции для необожженных (а) и обожженных при 700 °С (б) порошков, синтезированных в гидротермальных условиях с использованием карбамида

Таблица 5.9 – Текстурные характеристики порошков при различной температуре обработки.

$[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$	Общий объем пор (см ³ /г)	Удельная поверхность (м ² /г)
1:0	0,12	47,5±0,9
6:1	0,16	52,3±1,0
1:1	0,07	30,1±0,6
1:6	0,06	21,4±0,4
0:1	-	2,05±0,04
1:0 (700 °С)	0,21	165±3
6:1 (700 °С)	0,17	113,0±2,3
1:1 (700 °С)	0,12	68,5±1,4

В процессе термической обработки порошков при 700 °С наблюдается существенный рост площади поверхности, но увеличение концентрации оксида железа приводит ее снижению, из-за различной плотности γ -оксида алюминия и гематита. Рост величины объема пор при термической обработке γ -AlOOH происходит в процессе удаления структурной воды.

Гидротермальная обработка раствора хлорида алюминия с добавкой карбамида приводит к формированию пучков частиц вытянутой формы состава γ -AlOOH и размерами до трех микрометров (Рисунок 5.40а, б).

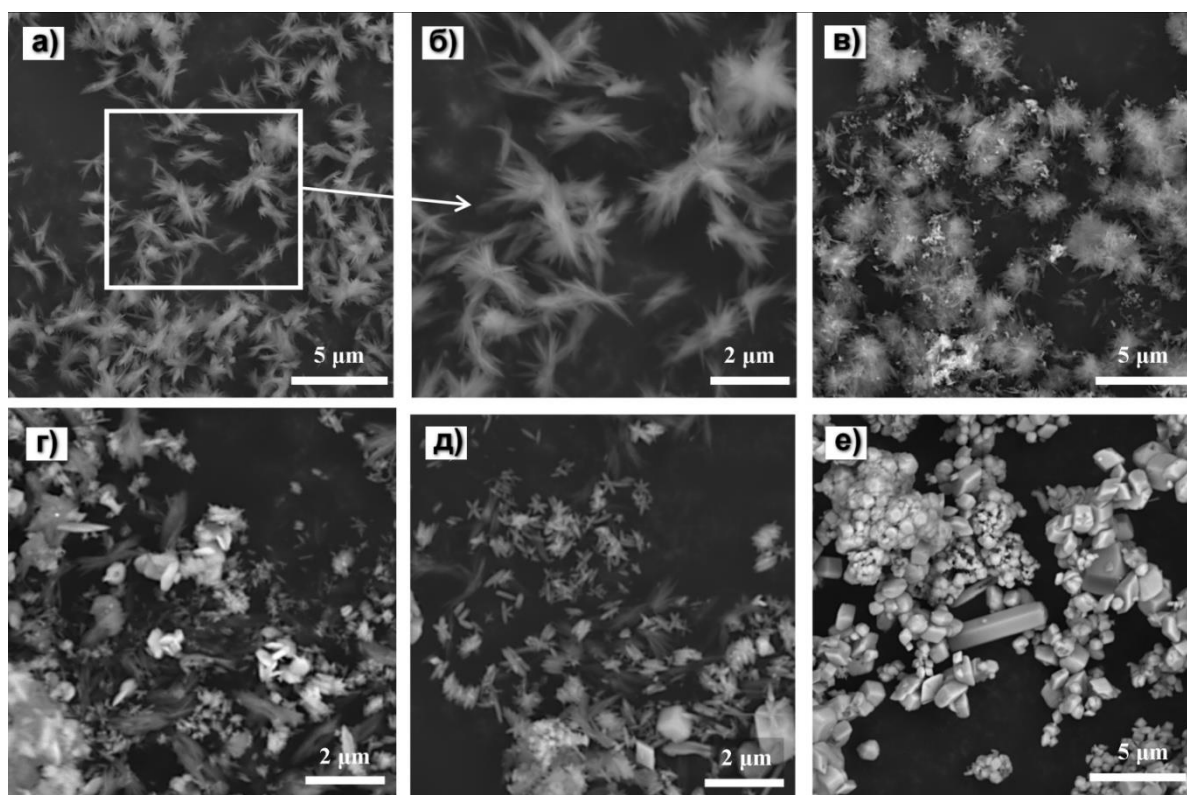


Рисунок 5.40 – Микрофотографии необожженных порошков, полученных гидротермальным методом с использованием карбамида; соотношение компонентов $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ 1:0(а,б), 6:1(в), 1:1(г), 1:6(д), 0:1(е)

Просвечивающая электронная микроскопия показала, что частицы состоят из агрегатов пластин толщиной 30–50 нм (Рисунок 5.41а), величина межплоскостного расстояния соответствует расстоянию между пакетами, соединенными водородными связями (плоскость (020)) и равна 6 Å, (Рисунок 5.41б) [468].

ромбических призм [470], а также в форме стержней и их сростков состава β -FeOОН и α -FeOОН [18].

Термическая обработка до 700 °С не меняет размер и морфологию частиц (Рисунок 5.43а). Обжиг до 1200 °С приводит к существенному снижению размера частиц и образованию метастабильной фазы θ -оксида алюминия (Рисунок 5.43б). Наличие оксида железа в образце приводит к спеканию и образованию более плотной фазы корунда (Рисунок 5.43в).

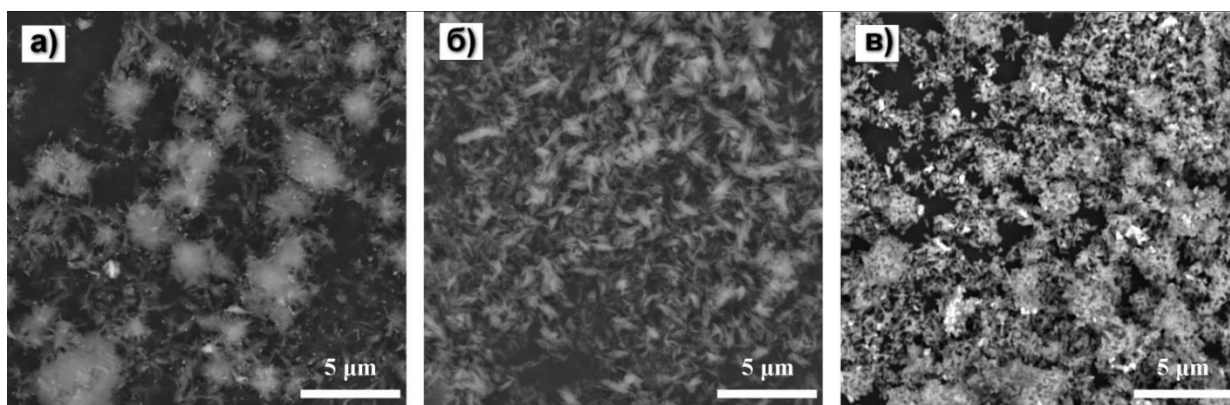


Рисунок 5.43 – Микрофотографии порошков, полученных гидротермальным методом с использованием карбамида. Соотношение компонентов при $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ 6:1(а,в), 1:0(б).

Температура обработки 700 (а) и 1200 (б, в)

Заключительный этап получения наноструктурированных порошков индивидуального и смешанного состава, заключался в разработке методики, комбинационного золь-гель и гидротермальный синтеза. Таким образом, заранее синтезированные наночастицы оксидов металлов помещались в условия повышенных давления и температуры и играли роль центров кристаллизации новых частиц. Для этого были синтезированы индивидуальные и смешанные золи оксидов алюминия и железа. Средний размер частиц золя Fe_2O_3 равен 30 нм рост количества оксида алюминия приводит к увеличению полидисперсности и среднего размера частиц (Рисунок 5.44).

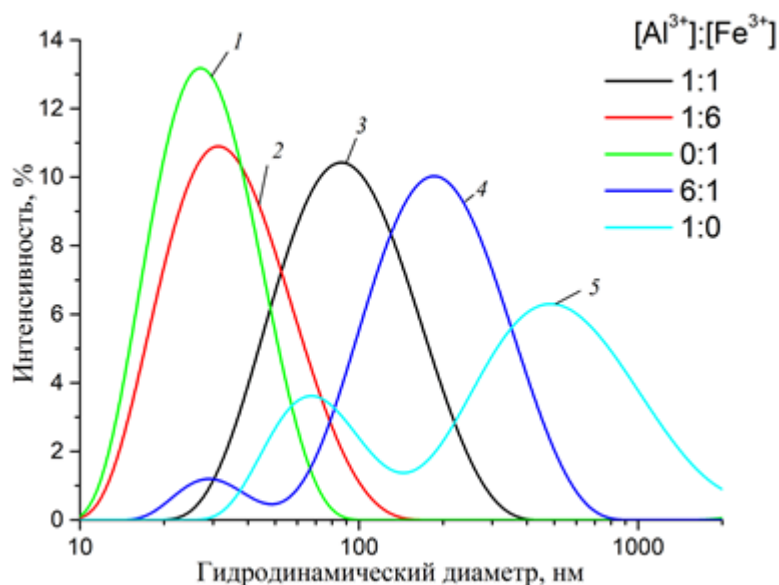


Рисунок 5.44 – Зависимости распределения размеров частиц в золях с различным соотношением компонентов

Рентгенограммы образцов, синтезированных с использованием золь-гель и гидротермального методов, представлены на рисунке 5.45. Продукты синтеза с применением индивидуального золя Al_2O_3 и смешанного золя (6:1) содержат фазу $\gamma\text{-AlOOH}$ (JCPDS 21-1307), образцы (1:1) - $\beta\text{-FeOOH}$ (JCPDS 13-157), продукты гидротермальной обработки с применением индивидуального или смешанного золя (1:6) представлены фазой только $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 13-534).

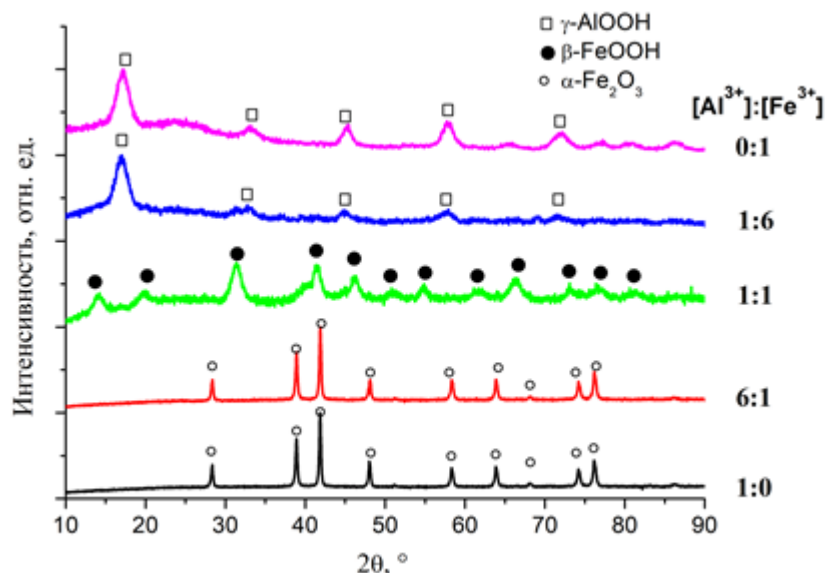


Рисунок 5.45 – Рентгенограммы порошков с различным содержанием компонентов, полученных комбинацией методов

Образцы, синтезированные комбинацией методов с соотношением компонентов $[\text{Al}^{3+}]:[\text{Fe}^{3+}]$ больше 1, имеют частицы в виде крупных агломератов с рыхлой структурой состава

γ -AlOOH (Рисунок 5.46б, в). По результатам просвечивающей электронной микроскопии, агломераты содержат частицы бемита в виде стержней с толщиной до 10 нм и размером около 300 нм (Рисунок 5.46а). Можно сказать, о преимущественном росте частиц в направлении [001] в связи с тем, что плоскости (020) и (200) параллельны оси стержней. Интенсивность дифракционных пиков можно объяснить наличием преимущественной ориентации и анизотропной формой частиц. В литературе известны примеры получения частиц γ -оксигидроксида алюминия со стержневидной формой [81, 471, 472], которые образуются в процессе «скручивания» зародышей с высокой поверхностной энергией и пластинчатой формой и формирования нанотрубок или наностержней.

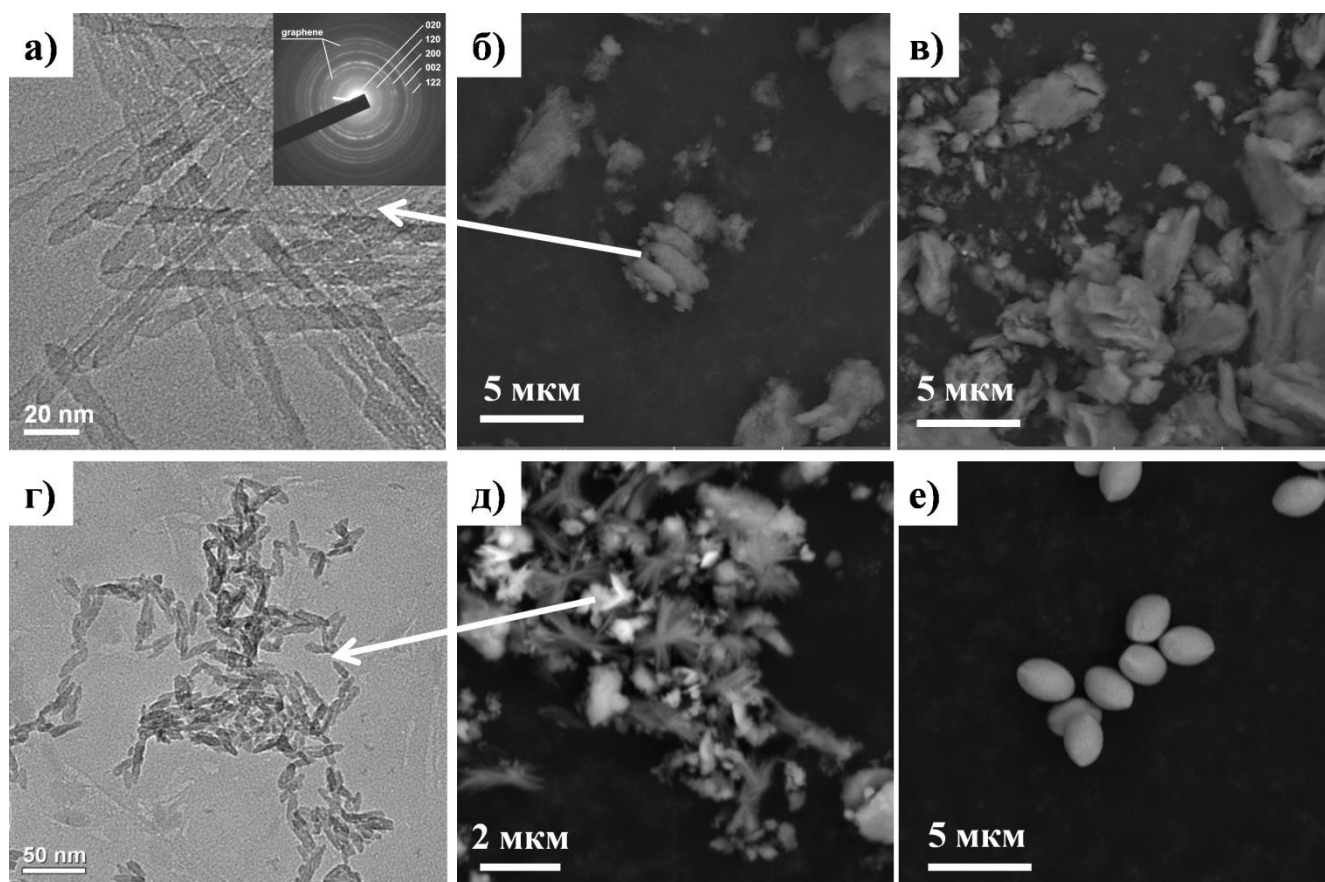


Рисунок 5.46 – Микрофотографии порошков, полученных комбинационным методом с различным соотношением компонентов: а, б) 1:0; в) 6:1; г, д) 1:1; е) 1:6

Образцы с соотношением компонентов $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 1:1$, содержат частицы разной формы, например пучки γ -оксигидроксида алюминия и агломераты светлого цвета, состоящие из нанокристаллов β -оксигидроксида железа с толщиной около 10 нм и длиной до 25 нм (Рисунок 5.46г). Монодисперсных эллипсоидные частицы гематита (Рисунок 5.46е) имеют длину порядка 3 мкм и поперечный размер – 2 мкм, получаются из золь с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] < 1$. Механизм формирования частиц с похожей формой и составом рассмотрен в работе [473] и

основывается на процессах самосборки нанокристаллов β -FeOOH, формирование которых зависит от процессов зарождения, агломерации и перекристаллизации.

Таким образом, синтезированные комбинационным методом частицы гематита являются поликристаллическими, а изменение интенсивностей на рентгенограммах объясняется упорядоченной упаковкой кристаллитов в частице.

На рисунке 5.47 представлены кривые термогравиметрии и теплового потока образцов, синтезированных комбинационным методом. Тенденция кривых для γ -оксигидроксида алюминия, синтезированного из индивидуального золя, аналогична ходу кривых для γ -AlOOH, синтезированного из раствора хлорида алюминия в присутствии мочевины (Рисунок 5.38), конечная фаза – метастабильный θ -оксид алюминия. Снижение размера частиц γ -AlOOH приводит к изменению положения максимума эндотермического эффекта процесса дегидратации в область меньших температур на 11 °С. Наличие оксида железа приводит к проявлению новых эндоэффектов в интервале от 150 до 350 °С, относящихся к разложению FeOOH. Экзотермический эффект с экстремумом при температуре 1057 °С соответствующий кристаллизации корунда, наблюдается для образца, с соотношением компонентов $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 6:1$, что на 30 °С меньше, чем для порошка, полученного с использованием карбамида. Данный факт можно объяснить высокой дисперсностью продуктов, полученных комбинационным подходом.

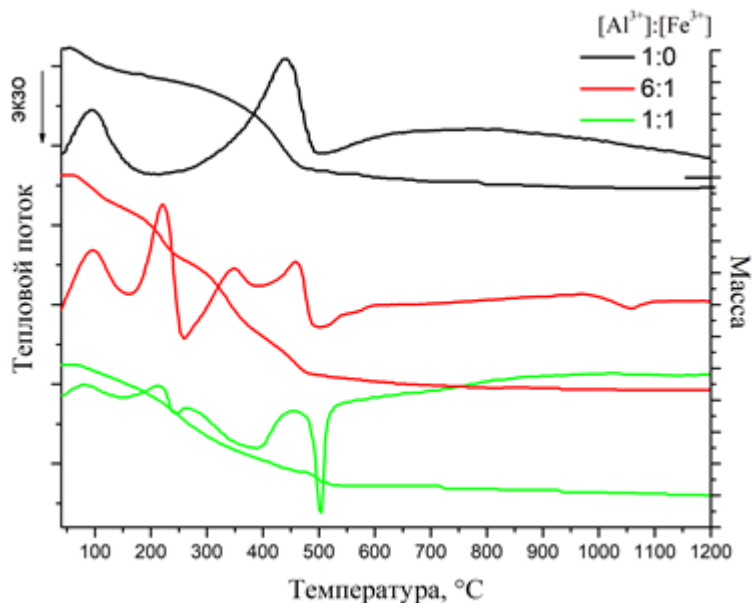


Рисунок 5.47 – Кривые термогравиметрии и теплового потока порошков, полученных комбинационным методом

При соотношении компонентов 1:1, при температуре 502 °С появляется интенсивный экзотермический эффект, сопровождающийся уменьшением массы, который относится к процессу кристаллизации гематита, аналогично протекал процесс и для образца,

синтезированного золь-гель методом и прошедшего процедуру диализа, но при меньшей температуре. В основе процесса лежит быстрое высвобождение СИ из туннельной структуры акаганеита [458].

По данным низкотемпературной сорбции азота, для всех порошков, полученных комбинационным методом, изотермы сорбции относятся к IV типу, относящиеся к мезопористым телам. Для порошка чистого бемита вид петли гистерезиса относится к H3 типу, что относится к материалам, имеющим поры щелевидной формы [406]. Наличие оксида железа образцах меняет пористую структуру, петли гистерезиса имеют форму H2, и описывают пористую структуру материала, как поры трубчатой формы с узкими открытыми концами и сужениями.

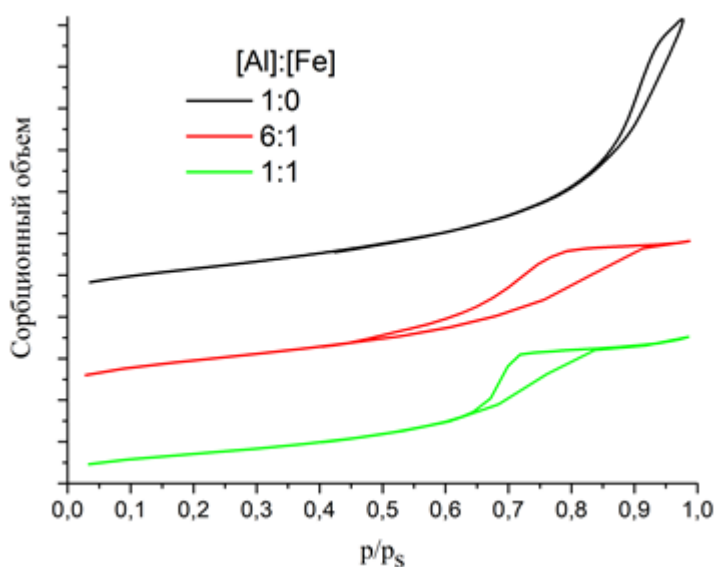


Рисунок 5.48 – Изотермы сорбции-десорбции порошков, полученных комбинационным методом

Снижение соотношения между компонентами $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ приводит к плавному уменьшению площади поверхности и объема пор (Таблица 5.10). Термическая обработка наностержней бемита до 700 °С также приводит к деградации текстурных характеристик.

Таблица 5.10 – Текстурные характеристики порошков, полученных комбинационным методом

$[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$	Общий объем пор (см ³ /г)	Удельная поверхность (м ² /г)
1:0	0,55	205±4
1:0 (700 °С)	0,49	190±4
6:1	0,32	175±4
1:1	0,28	131,4±2,6
0:1	-	2,15±0,04

Таким образом, проведен цикл работ, посвященный получению мезопористых наноструктурированных порошков на основе совместных и индивидуальных оксидов алюминия и железа (III). Установлены закономерности влияния состояния предшественников и наличие добавок на морфологию, состав и текстурные характеристики конечного продукта. В разделах 5.4.1 и 5.4.3 будут исследованы сорбционные и каталитические свойства порошков и проведено сравнение для образцов различной морфологии

5.4 Процессы модификации поверхности керамики оксидом никеля (II). Каталитическое осаждение углеродных наноструктур из газовой фазы

В данном разделе рассмотрен процесс получения углерод-керамических материалов, технология получения которых основана на нанесении наноразмерных частиц оксида никеля, их дальнейшем восстановлении и использовании в качестве каталитически активных объектов в реакции разложения газообразных углеводородов. Для нанесения и закрепления наночастиц оксида никеля на поверхность кордиеритовой макропористой керамики были выбраны два метода, во-первых, нанесение на макропористую подложку вязкого золя (Рисунок 5.49); во-вторых, предварительное нанесение на подложку слоя полимера, сушка и дальнейшее нанесение слоя наночастиц оксида никеля (Рисунок 5.50).

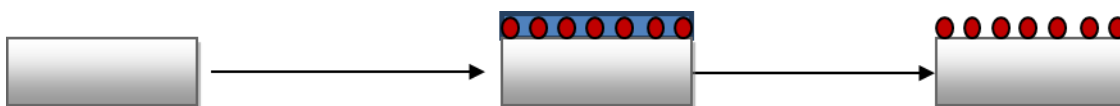


Рисунок 5.49 – Схема нанесения вязкого золя на макропористую подложку



Рисунок 5.50 – Схема последовательного нанесения слоя полимера и наночастиц

К синтезированному золю оксида никеля добавляли раствор сульфоцеллюлозы - водорастворимой формы целлюлозы. Значение динамической вязкости варьировалось в интервале от 15 до 20 мПа·с. Полученные композиции равномерно наносили на всю поверхность пористой керамики и сушили при 80°C, после этого повторяли до тех пор, чтобы количество катализатора (Ni) составило 2%. После этого системы подвергали термической обработке в соответствии с разработанным режимом, для удаления полимера и закрепления

наноструктурированного слоя на поверхности. Режим обжига выбрали исходя из данных ДСК: скорость нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, температура обжига 700°C , изотермическая выдержка - 1 час.

Второй подход был аналогичен первому, основное отличие заключалось в предварительном нанесении раствора полимера, в результате на подложке образовывался полимерный слой, и последующем нанесении золя оксида никеля.

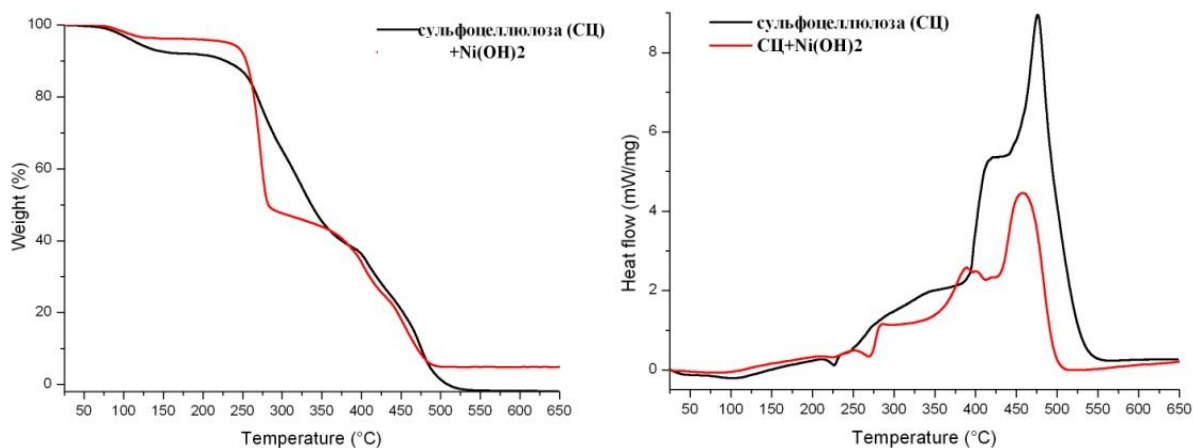


Рисунок 5.51 – Кривые термогравиметрии (а) и теплового потока (б) для образцов сульфоцеллюлозы и полимера с наночастицами оксида никеля

На кривых теплового потока (Рисунок 5.51, б) присутствует широкий эндотермический эффект в диапазоне температур $75\text{-}150^{\circ}\text{C}$, сопровождающийся потерей массы за счет удаления адсорбированной воды. В диапазоне температур от 250 до 550°C наблюдается уменьшение массы образцов и ряд экзотермических эффектов, относящихся к термоокислительной деструкции сульфоцеллюлозы, протекающей в несколько стадий. Наночастицы оксида никеля приводят к смещению положений термических эффектов по сравнению с чистым полимером.

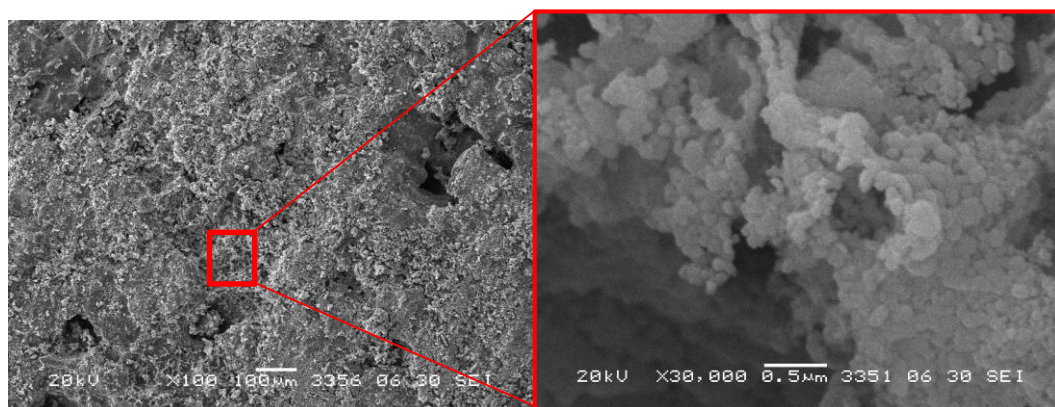


Рисунок 5.52 – Микрофотография поверхности макропористой керамики с наночастицами NiO

В процессе обжига происходит деструкция и сгорание полимера и переход из фазы гидроксида никеля в фазу оксида. На рисунке 5.52 представлена поверхность макропористой

керамики со слоем из наночастиц оксида никеля. Видно, что частицы со средним размером 80-100 нм, равномерно покрывают поверхность керамики.

На рисунке 5.53 представлены микрофотографии поверхности керамики с нанесенным слоем из NiO, который был получен после предварительного нанесения полимера. Как и в предыдущем подходе, наночастицы со средним размером не более 100 нм равномерно покрывают поверхность, в том числе и внутреннюю поверхность макропор.

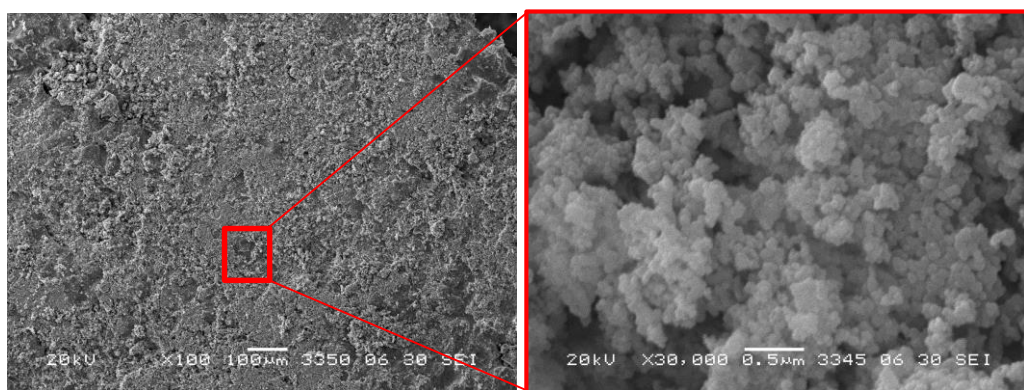


Рисунок 5.53 – Микрофотография поверхности керамики с нанесенным слоем NiO

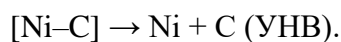
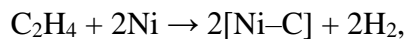
Таким образом, термическая обработка композиций на основе полимера и наночастиц, позволяет равномерно нанести и закрепить оксид никеля на поверхности керамики.

Для формирования углеродного слоя на поверхности керамической подложки был задействован процесс каталитического осаждения углерода из газовой фазы. Были подобраны оптимальные условия формирования углеродных нановолокон: толщина слоя, равномерность покрытия, монодисперсность волокон.

Существенный прирост массы происходит в течение 5 минут разложения этилена, однако, в результате происходило излишнее накопление углеродных наноструктур и разрушение керамической подложки. Варьирование времени синтеза позволяет контролировать массу углерода и толщину образующегося слоя. Были подобраны следующие условия формирования углеродного слоя: температура реактора 600 С, время синтеза 30 секунд. В качестве углеводородного сырья был использован этилен.

Макропористую керамику с модифицированной поверхностью наночастицами оксида никеля помещали в проточный реактор, нагревали до 600°C и выдерживали в токе водорода до восстановления оксида в металлический никель. Далее продували систему аргоном и на 30 секунд подавали смесь этилена и аргона. Таким образом, в результате каталитического действия активных металлических частиц никеля на поверхности керамики происходило формирование углеродных нановолокон.

В основе процесса образования углеродных нановолокон лежит каталитическое разложение газообразных углеводородов на поверхности частиц металлического никеля. Исходя из литературных источников, рост нановолокон протекает в две стадии с образованием переходного комплекса [411-413]:



На рисунке 5.54 представлены кинетические кривые образования углеродного продукта. Существенных отличий активности катализаторов, в зависимости от метода нанесения – не наблюдается. Производительность катализатора падает после 5 минут процесса, дезактивация происходит в среднем в течение 20 минут, как правило, этот процесс обусловлен формированием слоя аморфного углерода на рабочих гранях металлической частицы, что препятствует доступу углеводородного сырья к поверхности.

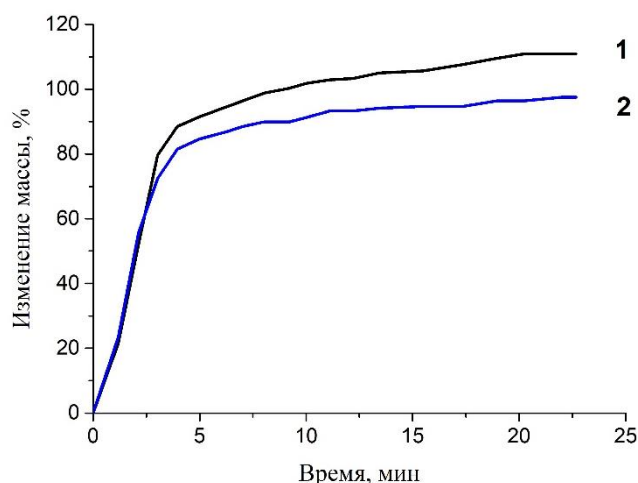


Рисунок 5.54 – Кинетические кривые образования углеродных нановолокон на катализаторах, нанесенных разными методами (1 – «вязкая» дисперсия, 2 – послойное нанесение)

Таблица 5.11 – Данные по изучению активности образцов в зависимости от условий нанесения. Параметры процесса: восстановление в токе водорода, сырье - C_2H_4 , температура реактора – 600°C

Условия нанесения катализатора	Выход УНВ, гС/гkat	Время дезактивации, мин
Нанесение «вязкой» дисперсии	1,10	20
Послойное нанесение	0,97	18

На рисунке 5.55 представлены микрофотографии углеродных продуктов, образующихся в течение 5 минут эксперимента. Наблюдается разрушение пористой керамики в процессе интенсивного роста углеродных нитей. Формирующиеся углеродные волокна имеют широкий разброс по размерам, наиболее крупные волокна достигают 500 нм в поперечном размере, присутствуют и тонкие волокна с диаметром 100 нм и менее. Один активный центр (частица никеля) катализирует формирование углеродных структур одновременно в двух противоположных направлениях (Рисунок 5.55, справа).

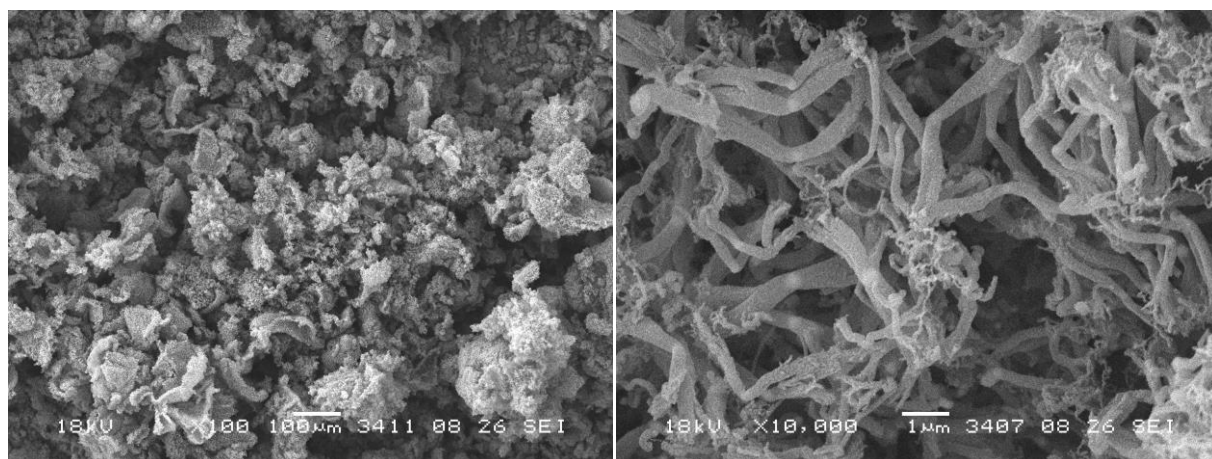


Рисунок 5.55 – Микрофотографии углеродных наноструктур, выращенных на поверхности керамики

Снижение времени реакции до 30 секунд приводит к уменьшению выхода углеродного продукта и образованию равномерного слоя из монодисперсных нановолокон на поверхности подложки (Рисунок 5.56). Видно, что формирующиеся нановолокна являются монодисперсными со средним диаметром около 80 нм. Толщина углеродного слоя равна ~10 мкм.

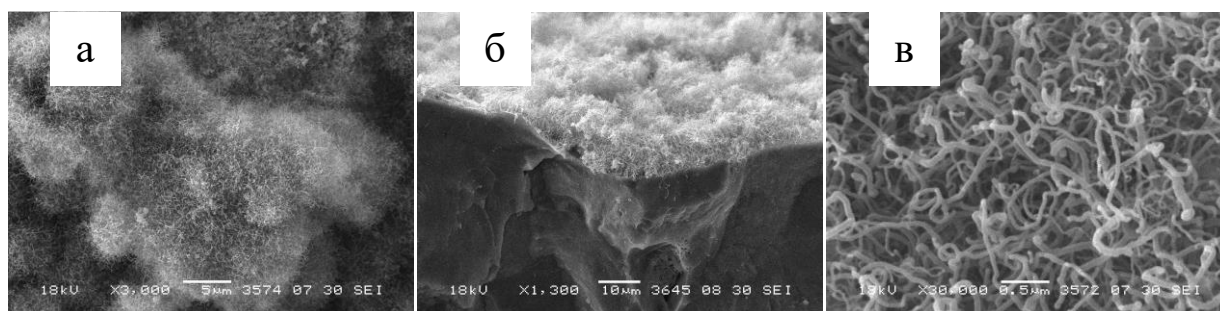


Рисунок 5.56 – Микрофотографии поверхности (а), скола углерод-керамических систем (б) и структуры углеродных нановолокон (в) для систем, полученных нанесением вязкой дисперсии на пористую подложку

Для образцов, синтезированных с послойным нанесением слоя, характерна аналогичная картина. В процессе каталитического осаждения в течение 30 секунд на поверхности керамики,

также происходит образование равномерного слоя из монодисперсных углеродных нановолокон (Рисунок 5.57). Средний поперечный размер УНВ также равен 80 нм, а толщина наноструктурированного углеродного слоя – 10 мкм.

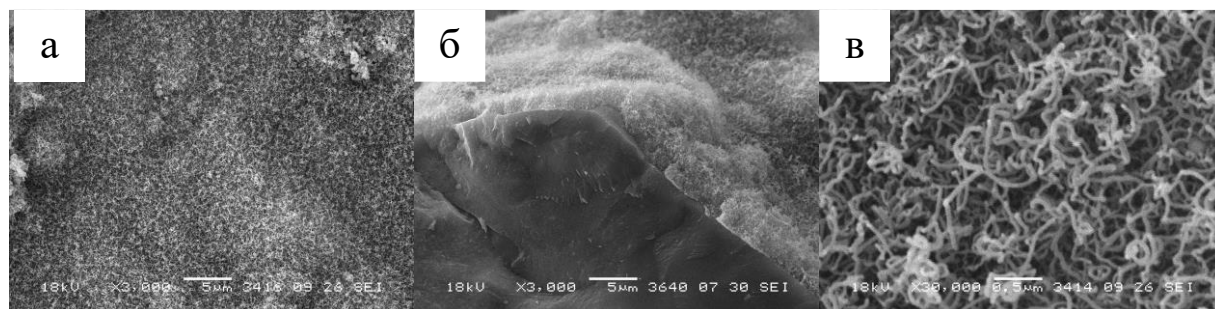


Рисунок 5.57 – Микрофотографии поверхности (а), скола углерод-керамических мембран (б) и морфологии углеродных нановолокон (в) для образца, полученного послойным нанесением дисперсии на пористую подложку

Изучение внутреннего пористого пространства позволяет сделать вывод о том, что все поры покрыты равномерным слоем из УНВ (Рисунок 5.58).

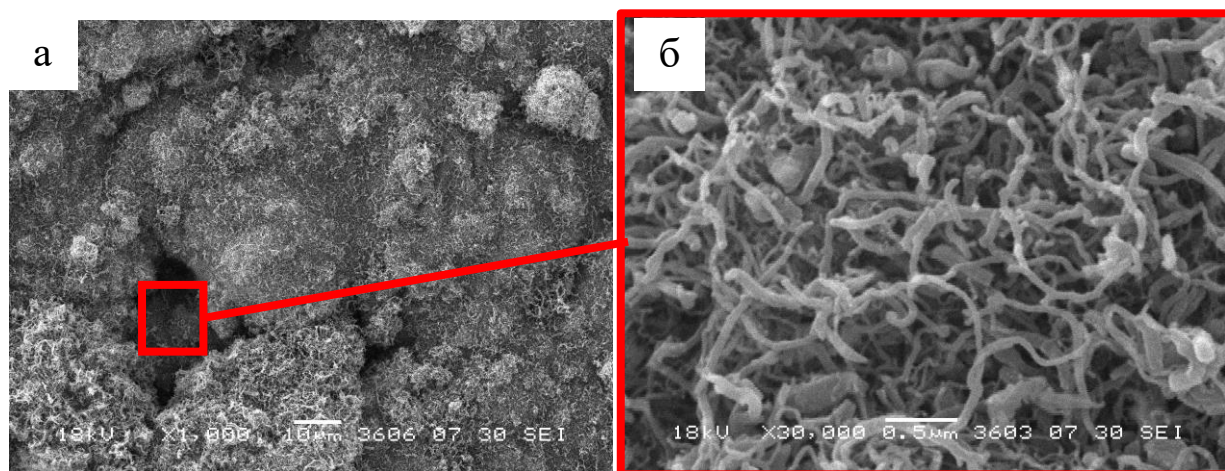


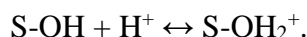
Рисунок 5.58 – Микрофотография поверхности (А) и внутреннего пространства поры (Б) углерод-керамических мембран

Таким образом, разработаны физико-химические основы получения углерод-керамических материалов, которые представляют собой ассиметричные пористые мембраны с гидрофобным углеродным слоем. Разработанные системы перспективны для очистки и разделения жидких и газовых потоков от биологических объектов и токсичных органических загрязнителей.

5.5 Адсорбционные и каталитические области применения материалов

5.5.1 Адсорбционные свойства материалов по отношению к соединениям хрома

Оценку адсорбционных свойств материалов различной морфологии проводили на сорбции Cr(VI) в анионной форме. По литературным данным, величина pH среды оказывает существенное влияние на поверхностные свойства сорбента, и соответственно, на адсорбционную емкость. В проведенной работе, величина pH применяемых стандартных растворов бихромата калия (6,5–6,9) меньше, чем величина pH(точки нулевого заряда) для оксидных и оксигидроксидных форм алюминия и железа ($pH_{ТНЗ}(\gamma\text{-AlOOH}) = 8,6$ [474], $pH_{ТНЗ}(\beta\text{-FeOOH}) = 7,3$ [475], $pH_{ТНЗ}(\alpha\text{-FeOOH}) = 7\text{--}9$ [476], $pH_{ТНЗ}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 7,5\text{--}8,8$, $pH_{ТНЗ}(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) = 8,5$ [477]), в связи с этим, поверхность частиц имеет положительный заряд и соответствует равновесию:



Величины потенциалов поверхности некоторых порошков имеют положительный заряд и приведены в таблице 5.12. Наличие хром-содержащих анионов приводит к уменьшению электрокинетического потенциала частиц, в связи с этим можно сделать вывод, что за счет электростатического притяжения анионные формы ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} или HCrO_4^-) сорбируются на поверхности согласно схеме:

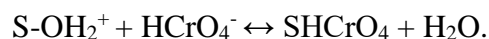


Таблица 5.12 – Значение потенциала поверхности образцов без и при наличии Cr(VI)

[Al ³⁺]:[Fe ³⁺]	Дзета потенциал, мВ	
	Дистиллированная вода	Водный раствор K ₂ Cr ₂ O ₇ (10 мг/дм ³)
1:0	36,5±0,6	16,8±0,3
6:1	35,8±0,5	18,2±0,5
1:1	37,9±1,4	15,4±0,8
1:0 (700 °C)	43,1±1,4	-0,3±0,6
6:1 (700 °C)	39,0±0,6	-3,9±1,6
1:1 (700 °C)	26,5±0,4	2,2±0,8

Следует отметить, что сорбционное равновесие устанавливается достаточно быстро (Рисунок 5.59), это связано с равномерным распределением частиц в объеме дисперсии и электростатической природой сорбции.

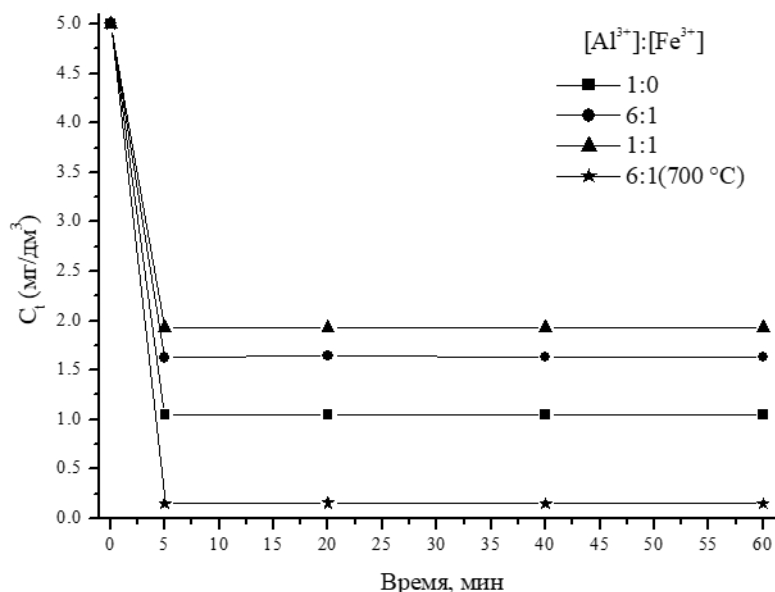


Рисунок 5.59 – Кинетические кривые сорбции соединений Cr(VI) для порошков, синтезированных гидротермальным методом

На рисунке 5.60 представлены изотермы сорбции порошков, синтезированных гидротермальным методом из растворов хлоридов металлов с добавкой карбамида и золь-гель методом. В таблице 5.13 представлены параметры и корреляционные коэффициенты моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Опираясь на величины корреляционных коэффициентов, можно сделать вывод о том, что модель Ленгмюра более корректно описывает построенные зависимости, чем уравнение Фрейндлиха.

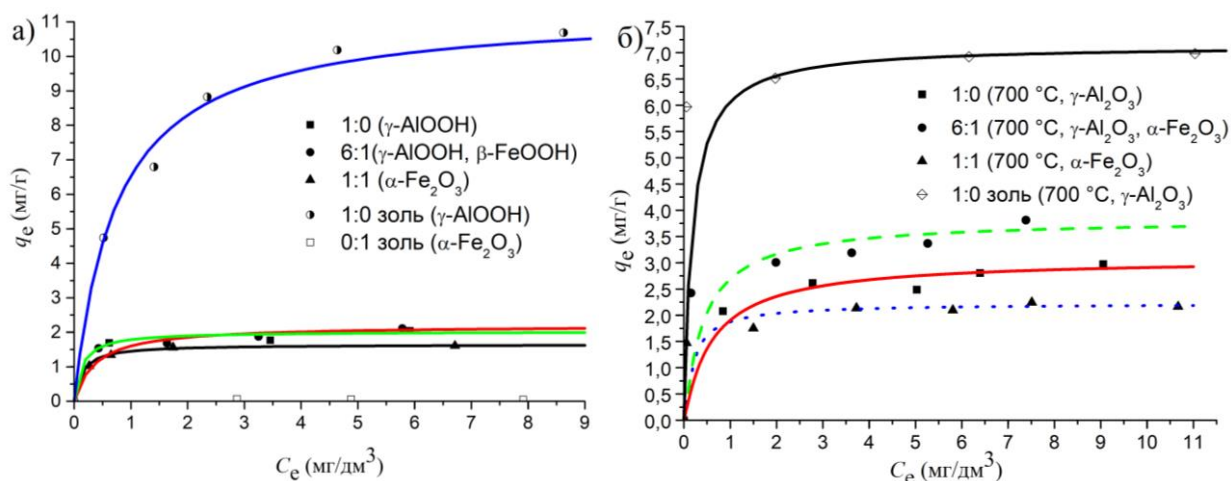


Рисунок 5.60 – Изотермы адсорбции соединений Cr(VI) на порошках необожженных (а) и обожженных при 700 °С. Линии соответствуют модели Ленгмюра

Показано, что тенденция изотерм адсорбции порошков, имеет схожий характер, как и близкие значения сорбционной емкости, что объясняется со схожими текстурными

характеристиками. Однако, сорбционная емкость порошков, синтезированных золь-гель методом, оказалась больше, чем для порошков, синтезированных гидротермальной обработкой растворов солей металлов с добавкой карбамида, что в первую очередь обусловлено большей величиной площади поверхности образца.

Таблица 5.13 – Параметры и корреляционные коэффициенты уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха

Адсорбент [Al ³⁺]: [Fe ³⁺], р-р/золь	$S_{уд.},$ м ² /г	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		q_m (мг/г)	K_L (дм ³ /мг)	R^2	K_F (мг/г(дм ³ /мг) ^{1/n})	n	R^2
1:0, р-р	47	2,09	4,79	0,989	1,72	14,29	0,702
6:1, р-р	52	2,20	4,55	0,993	1,66	8,47	0,933
1:1, р-р	31	1,65	7,59	0,999	1,33	7,46	0,820
1:0, золь	206	11,36	1,35	0,987	6,12	3,33	0,943
1:0, р-р (700 °С)	165	3,09	1,62	0,988	2,14	7,25	0,873
6:1, р-р (700 °С)	113	3,83	2,37	0,985	2,89	9,61	0,931
1:1, р-р (700 °С)	68	2,22	5,42	0,997	1,83	12,34	0,920
1:0, золь (700 °С)	190	7,14	5,60	0,997	6,49	31,25	0,963

При изучении необожженных порошков сорбционная емкость хорошо коррелирует с величиной площади поверхности. Для образцов, подверженных термической обработке до 700 °С наблюдается рост величины площади поверхности и сорбционной емкости. Среди образцов, синтезированных из растворов солей, максимальная сорбционная емкость характерна для порошка с соотношением компонентов 6:1, однако его площадь поверхности меньше, чем для чистого γ -оксида алюминия, что можно объяснить высокой дисперсностью гематита. Кроме того, для порошков, подверженных термической обработке до 700 °С наблюдается высокая степень сродства адсорбата к адсорбенту, что фиксируется пересечением изотерм адсорбции с осью ординат при низких концентрациях.

Стоит отметить, что величина сорбционной емкости синтезированного нами бемита, превышает величину адсорбции для образца γ -AlOOH, полученного золь-гель методом и описанного в работе [478] ($q_m = 0,28$ мг/г, $S_{БЭТ} = 224$ м²/г, общий объем пор 0.1527 см³/г). Данные различия можно объяснить наличием большого числа микропор в образце сравнения, которые недоступны для хромат-ионов. Сравнение порошка состава γ -оксид алюминия, полученного путем термической обработки образца с соотношением [Al³⁺]:[Fe³⁺] = 1:0, с образцом γ -Al₂O₃ производства Sigma–Aldrich ($q_m = 0.645$ мг/г, $S_{БЭТ} = 156$ м²/г) [479], также проявляет повышенную сорбционную емкость.

Изучение сорбционной емкости материалов с различной морфологией, полученных золь-гель методом и обожженных до 700 °С, показало, что при равных условиях максимальную сорбционную емкость показывают мезопористые пленки, за тем – порошки, и волокнистые

материалы (Таблица 5.14). Увеличение сорбционной емкости образцов связано высокими значениями их пористости и площади поверхности. Уменьшение величины сорбционной емкости керамических волокон обусловлено низкой доступностью активных сорбционных центров для ионов адсорбтива. Кроме того, порошки также проявляют невысокую сорбционную активность вследствие их высокой агломерированности. Для образцов в виде порошков и пленок максимальная сорбционная емкость характерна для образцов с наибольшей удельной поверхностью.

Таблица 5.14 – Величина сорбционной емкости и площади поверхности материалов с различной морфологией

$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, %	порошок		волокно		пленка	
	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	q_m , мг/г	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	q_m , мг/г	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	q_m , мг/г
2	150±3	2,75	212±4	1,97	246±5	5,75
10	166±3	3,55	131±3	2,20	243±5	4,98
20	67,3±1,3	2,78	137±3	2,23	208±4	4,95

5.5.2 Сорбционные свойства углерод-керамических материалов

Основной целью создания мембран с углеродной поверхностью являлись системы способные захватывать неполярные органические молекулы и соединения. Использование мембран или сорбентов на основе оксидов металлов не позволяет очищать смеси от органических загрязнителей, в то время как гидрофобная поверхность из углеродных нановолокон позволяет эффективно захватывать загрязнения органической или биологической природы. Для углерод-керамических материалов были исследованы мембранные и сорбционные свойства на примере извлечения токсичного органического загрязнителя – бензола в статическом и динамическом режиме. Пары бензола могут в значительном количестве образовываться при производстве лаков и красок, растворителей, а также в покрасочных цехах, и являются токсичными для человека, обладают канцерогенными свойствами. На рисунке представлены результаты изучения сорбции десорбции бензола в статическом режиме. В результате сорбции бензола на 1 г углеродного слоя захватывается до 100 мг углеводорода предел достигает в течение 2,5 часов (Рисунок 5.61).

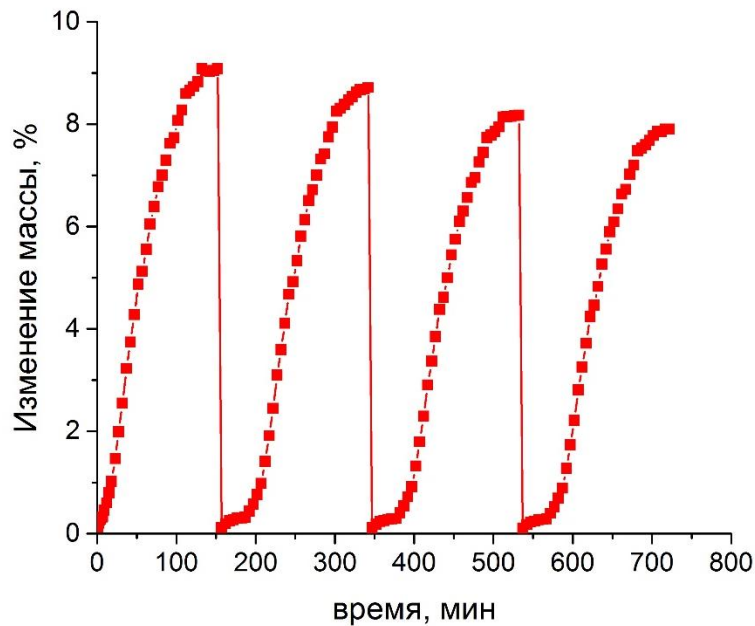


Рисунок 5.61 – Адсорбция - десорбция бензола на углерод-керамических материалах

Процесс десорбции протекает полностью, в среднем сорбционная емкость уменьшается на 3-5% в результате регенерации. Преимуществом подобных систем является их многократное использование для очистки воздушных потоков, простота регенерации мембран, за счет деструкции или десорбции органических загрязняющих веществ термической обработкой.

В качестве модельных систем биологической природы были использованы водные дисперсии дрожжей *S. Cerevisiae*, которые рассматриваются как стандартные биологические виды, используемые для изучения эффективности фильтрации. Углерод-керамические мембраны были установлены в проточную мембранную ячейку и через нее пропускали суспензии биологических клеток. После процесса фильтрации все дрожжевые клетки находились на поверхности углеродного слоя (Рисунок 5.62) с коэффициентом удерживания - 100%.

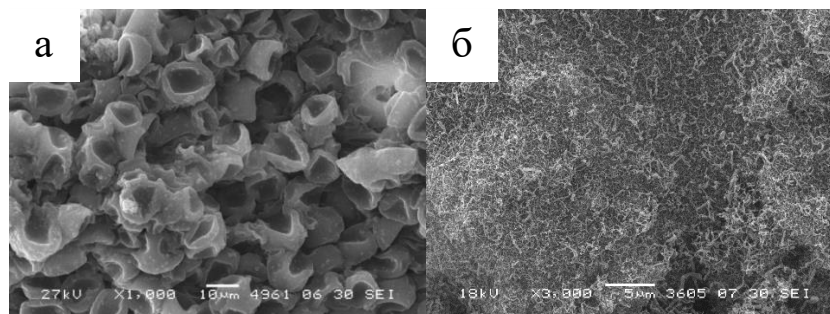


Рисунок 5.62 – Микрофотографии поверхности углерод-керамических мембран с клетками дрожжей (а) и после термической обработки до 400 °C (б)

Во время процесса фильтрации ухудшение мембранно-фильтрационных характеристик может быть связано с блокировкой пор за счет отложения клеток или других частиц, таких как

макромолекулы или макромолекулярные агрегаты, на верхней поверхности мембраны, что приводит к снижению скорости поток (Рисунок 5.63).

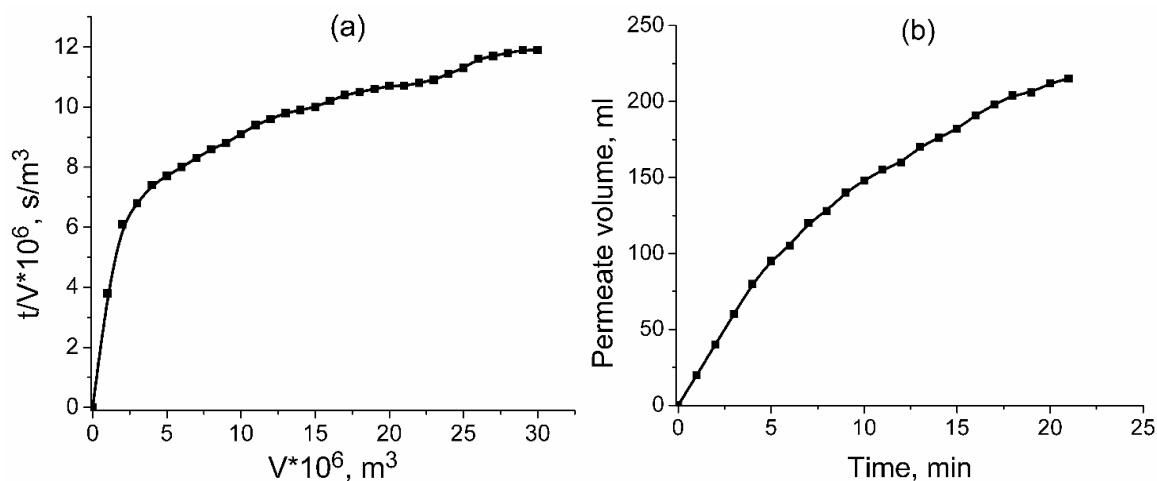


Рисунок 5.63 – Зависимость соотношения времени фильтрации и отфильтрованного объема (t/V) от общего объема отфильтрованной клеточной суспензии (V) при концентрации $0,1$ мг / мл (а) и зависимость объема пермеата от времени (б)

Для данной системы механизм фильтрации можно рассмотреть с точки зрения слоистой или «пирогообразной» модели фильтрации [480]. Данная модель хорошо объясняет небольшое снижение проницаемости, поскольку фильтрация происходит не только через саму мембрану, но и через поверхностный слой, образованный клетками дрожжей. Особая структура фильтров, обеспечивает равномерное распределение осадка по его поверхности, что значительно повышает его эффективность. Отсутствие роста колоний на чашках с высеванием из фильтратов подтвердило эффективность фильтрации. Ни один из образцов не показал специфического роста дрожжевых клеток, что подтверждает тот факт, что все клетки остались на углеродном слое в результате фильтрации. В то время, как сравнение коэффициентов задержания для макропористой керамики без углеродного слоя показало, что до 40% биологических клеток проходят через фильтрующую систему.

Таким образом, показана эффективность углеродного наноструктурированного слоя в процессах фильтрационной и сорбционной очистки жидких или газовых сред от органических загрязнителей или биологических объектов. Преимуществом подобных систем является тот факт, что они могут использоваться, как в статических, так и в динамических условиях, когда необходимо очистить смеси или растворы в потоке. Кроме того, углерод-керамические мембраны могут быть легко регенерированы путем термической обработки в атмосфере воздуха, в результате чего загрязнения органической природы сгорают или разлагаются, деструкции углеродного слоя не происходит (Рисунок 5.62в).

5.5.3 Каталитические свойства материалов в реакции разложения пероксида водорода

Оценку каталитической активности материалов, осуществляли при изучении процесса разложения пероксида водорода, в которой каталитические свойства проявляет оксид железа, поэтому все эксперименты проводили при его постоянном количестве по отношению к пероксиду, в качестве метода синтеза использовался золь-гель подход. Процесс разложения H_2O_2 при наличии соединений переходных металлов имеет важное значение с экологической и технологической точек зрения, поскольку применяется для очистки водных сред от соединений этиленгликоля или фенола, а также является неотъемлемой составляющей окислительной деструкции лигноцеллюлозной биомассы древесных опилок, торфа, соломы и других [481]. Традиционно, в процессах окисления и деструкции органических молекул загрязнителей используют кислоты Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3) в качестве каталитически активных компонентов, но, при гомогенном катализе, зачастую наблюдаются потеря катализатора и образование коррозионных отходов, что происходит при формировании устойчивых гидроксокомплексов металлов [482]. Поэтому, разработка эффективных гетерогенных катализаторов, сохраняющих свою активность в течение всего технологического процесса, является актуальной задачей.

На рисунке 5.64а представлены кинетические данные разложения пероксида водорода в присутствии алюмооксидных пленок с различной концентрацией Fe_2O_3 . Было показано, что образцы различной морфологии, включающие частицы Fe_2O_3 , проявляют каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода, для индивидуальных алюмооксидных материалов реакция не протекала. Кинетические точки укладываются в прямолинейную зависимость в координатах $\ln(C/C_0) - t$ (Рисунок 5.64 б-г), что является признаком протекания реакции первого порядка. Полученная тенденция соответствует каталитической активности оксида железа в реакции разложения H_2O_2 приведенной в литературе [483, 484].

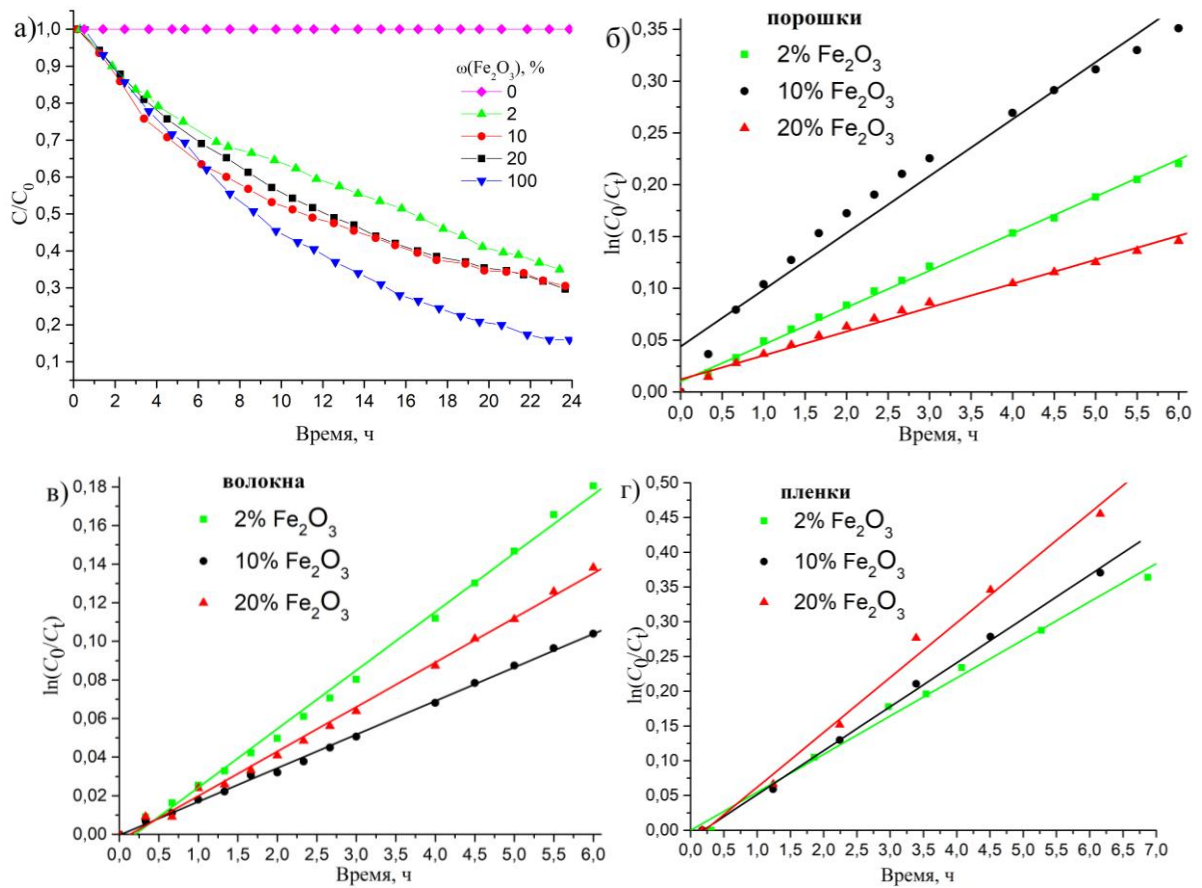


Рисунок 5.64 – Кинетические кривые разложения пероксида водорода на алюмооксидных пленках с различным содержанием оксида железа (а) и зависимости $\ln(C/C_0)$ от времени для алюмооксидных порошков (б), волокон (в) и пленок (г)

В таблице 5.15 представлены параметры каталитической реакции (константа скорости реакции разложения k и период полупревращения $\tau_{1/2} = \ln 2/k$) для материалов различной морфологии. Видно, что максимальная величина константы скорости и минимальный период полупревращения характерны для металлоксидных пленок, далее активность падает для порошков, а затем волокон. Максимальная активность пленок в процессе разложения пероксида водорода достигается за счет минимального размера катализатора в материале, а наименьшая активность волокон связана с плохой доступностью частиц Fe₂O₃ внутри волокон. Следует отметить, для порошков и волокон каталитические свойства меняются в соответствии с площадью поверхности: в волокнах наибольшая активность наблюдается при использовании 2% образца, а в порошках – оптимальной концентрацией оксида железа является 10%. Другая тенденция наблюдается для пленочных материалов: с ростом концентрации Fe₂O₃ происходит увеличение каталитической активности, но значение площади поверхности уменьшается, что объясняется не только высокой доступностью частиц оксида железа при увеличении его концентрации в образце, но и с влиянием их степени кристалличности. Было установлено [484],

что каталитические свойства Fe_2O_3 имеют не линейную зависимость от степени кристалличности частиц, при росте степени кристалличности происходит первоначальное увеличение активности, затем уменьшение, при постоянном снижении площади поверхности.

Таблица 5.15 – Значения площади поверхности и параметры каталитической активности материалов различной морфологии

$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, %	порошок			волокно			пленка		
	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	k , ч^{-1}	$\tau_{1/2}$, ч	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	k , ч^{-1}	$\tau_{1/2}$, ч	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	k , ч^{-1}	$\tau_{1/2}$, ч
2	150 ± 3	0,035	19,8	212 ± 4	0,029	23,9	246 ± 5	0,044	12,8
10	166 ± 3	0,050	13,9	131 ± 3	0,017	40,8	243 ± 5	0,055	11,6
20	$67,3 \pm 1,3$	0,022	31,5	137 ± 3	0,023	30,1	208 ± 4	0,057	9,2

Таким образом, мезопористые пленки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ проявляют высокие каталитические и адсорбционные свойства в отличие от порошковых или волокнистых материалов. Данный факт позволяет рекомендовать их для применения в качестве индивидуальных или совместных каталитически-активных слоев асимметричных керамических мембран, позволяющих сочетать процессы механической фильтрации с каталитической и сорбционной очисткой смесей от загрязнений. Большим преимуществом сорбционно- и каталитически активных пленок, и мембран можно выделить простоту извлечения из реакционной среды и их регенерацию.

5.5.4 Изучение процессов окисления монооксида углерода в мембранно-каталитических системах

В последнее время пористые мембраны широко используются для проведения гетерогенно-каталитических процессов [485-487]. При разработке каталитических мембран основными параметрами дизайна, помимо материала мембраны, её толщины, пористости и размера пор, выступают природа и структура активных компонентов, а также их содержание в мембранно-каталитической системе [488]. Известны случаи, когда сама мембрана может обладать каталитической активностью [489], однако чаще частицы катализатора диспергируют в инертной матрице (либо на поверхности) мембраны, выполняющей роль носителя [490, 491]. Такие мембранно-каталитические композиты, как правило, в несколько раз активнее традиционных гранулированных катализаторов. Это связано с тем, что поры мембраны, содержащие активный компонент в дисперсной форме, выступают в роли микрореакторов с очень маленьким диаметром канала и относительно высокой поверхностью контакта [492].

Для получения частиц катализатора на поверхности мембран был адаптирован метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТС), который эффективно применяется при получении и нанесении катализаторов на основе порошковых гранулированных или стеклотканых носителей. В основу метода заложен процесс сжигания прекурсоров катализаторов, что позволяет получать высокодисперсные частицы дефектной структуры и регулировать количество и размер катализатора [493, 494]. В качестве катализатора была выбрана тройная система на основе оксидов меди, церия и кобальта. Ранее коллегами из Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН было показано, что для смешанных CuO-CeO_2 катализаторов, полученных методом ПСТС, характерна высокая активность в процессе окисления монооксида углерода за счет высокодисперсного и высокодефектного состояния активной фазы [494]. В последнее время наблюдался всплеск количества публикаций, описывающих применение катализаторов Co_3O_4 в окислительных процессах [495-499]. Нанесение каталитического слоя на мембрану осуществляли методом сжигания геля на поверхности носителя, т.к. при использовании подхода пропитки раствором солей керамических мембран происходило проникновение ионов металлов в поровое пространство мембраны, в следствие чего получить поверхностного каталитически активного слоя не удавалось. Для получения катализаторов методом сжигания геля на поверхности были приготовлены водные растворы из нитрата меди, ацетата церия и нитрата кобальта с добавлением лимонной кислоты в качестве топливной добавки (1:4 по массе). Керамическую подложку нагревали до 60-70 °С, далее, композицию, содержащую соли металлов и топливную добавку, подогрели до 40 °С и равномерно наносили на поверхность мембраны, практически мгновенно на поверхности керамики образовывался гель, что препятствовало проникновению частиц катализатора в поровое пространство самой мембраны. После нанесения рассчитанного количества раствора образец сушили и инициировали экзотермическую реакцию путем поджига раскаленной нихромовой спиралью, в результате происходило самопроизвольное распространение фронта горения по поверхности мембраны. С использованием данной методики были приготовлены образцы CuO-CeO_2 системы, допированной кобальтом в количестве 10 %. Отличительной чертой данного метода является возможность проводить однородное смешение многокомпонентных систем на молекулярном уровне и, таким образом, получать сложные многокомпонентные системы с заданной стехиометрией.

Каталитическую активность исследовали на установке проточного типа в модельной реакции окисления СО (Рисунок 5.65). В состав реакционной смеси входили СО (0,15 % об.) и O_2 (5% об.) в азоте. Объемная скорость реакционного потока составляла 300 см³/мин. Температуру в реакторе линейно возрастала со скоростью 10 °С/мин. В интервале от 100 до 600 °С.

Концентрацию CO определяли на газовом анализаторе с интервалом регистрации 2 с. Для оценки стабильности работы катализатора, все образцы подвергали трем циклам нагрева-охлаждения.



Рисунок 5.65 – Фотография установки газового реактора проточного типа

Образцы мембран с нанесенной $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CuO-CeO}_2$ системой исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (ЭДА). Микроснимки внешней поверхности представлены на рисунке 5.66. Видно, что поверхность мембраны покрыта пористым слоем оксидных наночастиц. Следует также отметить, что по данным ЭДА в данных частицах оксиды церия, кобальта и меди распределены равномерно.

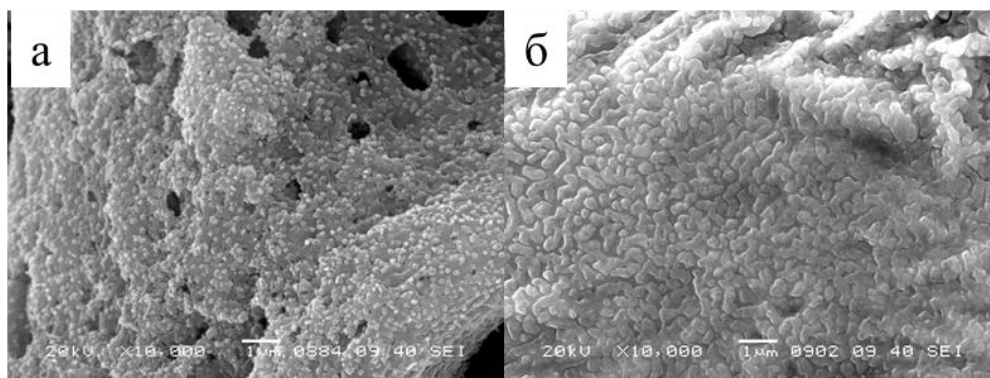


Рисунок 5.66 – Микроснимок поверхности керамической мембраны с фильтрационным слоем из наночастиц (а) и нановолокон (б) с нанесенной $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CuO-CeO}_2$ системой

Для изучения каталитических характеристик была сконструирована газовая ячейка для дисковых мембран, схема и фотография изображены на рисунке 5.67а и 5.67б, соответственно.

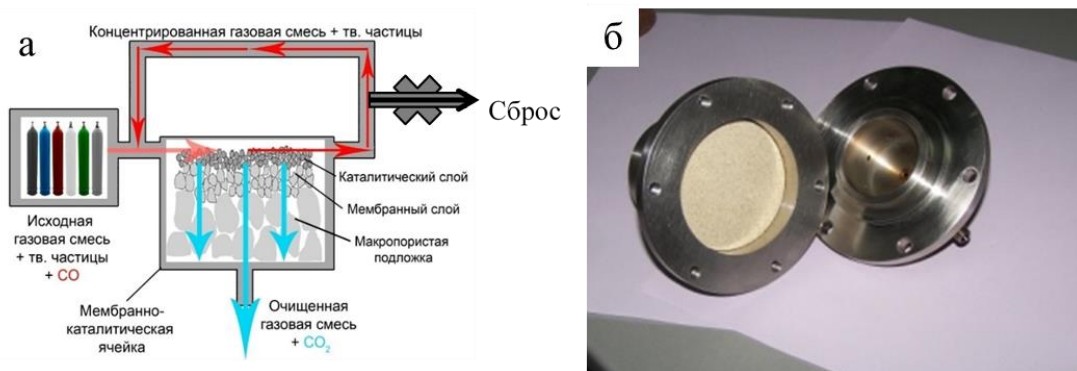


Рисунок 5.67 – Схема (а) и фотография (б) мембранно-каталитической газовой ячейки

Об активности катализатора судили по температурным зависимостям конверсии оксида углерода, используя в качестве критерия T50 – температуру, при которой окисляется 50 % CO. Как видно из полученных экспериментальных кривых (Рисунок 5.68), керамические мембраны без нанесенного каталитического слоя не проявляют активности в исследуемой реакции.

После нанесения наноструктурированной трехкомпонентной системы $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CuO-CeO}_2$ мембраны становятся каталитически активными, причем активность зависит от морфологии фильтрационного слоя керамической мембраны. Так, параметр T50 для образцов мембран с фильтрационным слоем из нановолокон составил 260 °C, а для образцов мембран с фильтрационным слоем из наночастиц – 300 °C, что сопоставимо с катализаторами дожига отходящих газов, используемыми на практике при аналогичных условиях эксплуатации.

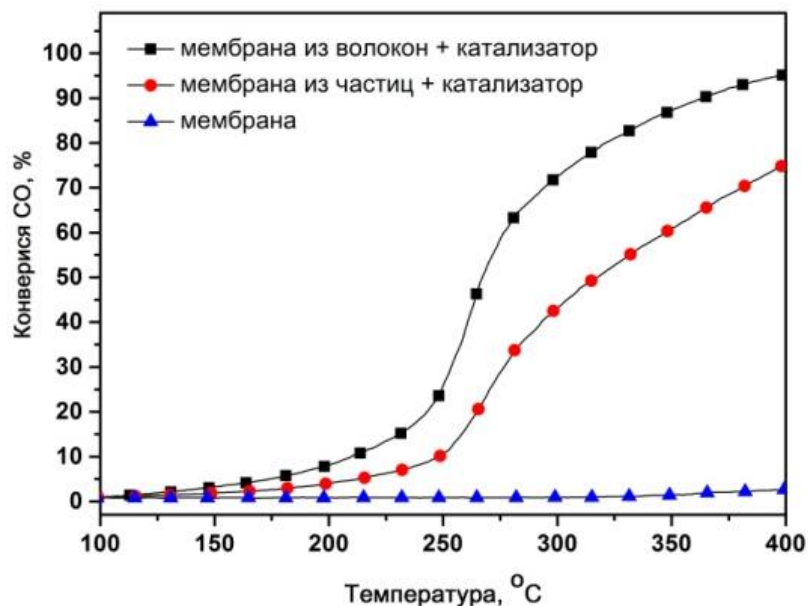


Рисунок 5.68 – Температурные зависимости конверсии CO для мембраны без активного компонента (\blacktriangle), мембраны с фильтрационным слоем из нановолокон (\blacksquare) и наночастиц (\bullet) с нанесенной трехкомпонентной оксидной системой $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CuO-CeO}_2$

Более высокая активность мембранно-каталитической системы, содержащей нановолокна на основе трехкомпонентной оксидной системы, обусловлена оптимальной пористой структурой волокнистого слоя и геометрической формой, необходимыми для обеспечения высоких газодинамических характеристик мембраны. Как уже отмечалось, основным преимуществом керамических мембран с волокнистым селективным слоем, при сравнении с порошковыми мембранами, является их высокая производительность, что объясняется возможностью достижения в волокнистой структуре значительно меньшей плотности упаковки и большего значения открытой пористости.

Таким образом, метод поверхностного сжигания геля был успешно адаптирован для формирования поверхностного слоя мембран, характеризующегося высокой каталитической активностью в реакции окисления СО. Полученные композитные материалы представляются перспективными для создания мембранно-каталитических систем, одновременно выполняющих роль пылевых фильтров и нейтрализаторов отходящих газов промышленных предприятий.

В данной главе рассмотрены вопросы формирования мезопористых наноструктурированных слоев на поверхности макропористой керамики кордиеритового состава. Процессы взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов основаны на механизмах перераспределения частиц из объема дисперсии к границе раздела фаз, однако наличие энергетических барьеров и инертная поверхность керамики ограничивают количество частиц на единицу поверхности. Регулирование толщины, гидродинамических и текстурных параметров слоя может быть обусловлено только морфологией частиц и режимами спекания с подложкой. Для мембранных и пленочных материалов изучена их каталитическая и сорбционная активность и сопоставлена с индивидуальными материалами на основе оксидов металлов. Отмечена высокая активность мембранно-каталитических систем обусловлена доступностью и равномерным распределением катализатора на поверхности. Применение мембран, модифицированных нановолокнами оксида алюминия, в качестве носителя катализатора приводит к росту каталитической активности систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые установлены закономерности формирования совместных систем на основе углеродных или целлюлозных наноструктур и частиц оксидов алюминия, титана или железа (Ш) в зависимости от соотношения компонентов, их природы и состава дисперсионной среды. Показано, что для объектов на основе углеродных нановолокон определяющими являются межчастичные взаимодействия электростатической природы. Для гибридных систем на основе наноцеллюлозы определены области устойчивости и соотношений компонентов при формировании гибридных структур по типу «ядро-оболочка» за счет электростатических взаимодействий и образования водородных связей. Предложен механизм формирования положительно, отрицательно или нейтрально заряженных бинарных частиц за счет процессов компенсации заряда поверхности наноцеллюлозы, который позволяет прогнозировать свойства систем с заданными параметрами.

2. Предложена физико-химическая модель, позволяющая прогнозировать образование наноструктурированных слоев на поверхности целлюлозных, углеродных или керамических материалов, основанная на межчастичном взаимодействии объектов. В основу модели заложены полуэмпирические расчеты энергий парного взаимодействия частиц в процессах коагуляции, гетерокоагуляции и адагуляции, позволяющие оценить вероятность протекания процесса модификации поверхности материалов различной природы. Установлено, что взаимодействие наночастиц оксидов металлов с поверхностью макрообъектов, не зависимо от их природы и реакционной активности, протекает путем самопроизвольного перераспределения частиц из коллоидного раствора на поверхность по механизму необратимой адагуляции при отсутствующем энергетическом барьере.

3. На основании расчетных данных и моделирования процессов взаимодействия были разработаны синтетические подходы к модификации поверхности керамических, углеродных и целлюлозных материалов наноразмерными оксидами металлов. Данные методы позволяют регулировать состав и толщину слоя, морфологию покрытия (волокнистая или сферическая), пористость и проницаемость.

4. Установлено, что применение предварительно сформированных наночастиц оксидов металлов позволяет получать функциональные материалы с контролируемыми параметрами модифицирующего слоя (текстурные характеристики, равномерное распределение по поверхности, толщина слоя и т.д.), а также влиять на прикладные характеристики – сорбционные, мембранные и каталитические свойства. При одинаковых геометрических размерах алюмооксидных волокон и диаметре мезопор, площадь поверхности материалов, с

использованием сформированных наночастиц Al_2O_3 , увеличивается в 2-10 раз. Показано, что при использовании заранее сформированных наночастиц NiO на поверхности подложки происходит формирование углеродных нановолокон с равномерным распределением по размерам (~ 100 нм) и большим выходом продукта.

5. Установлена взаимосвязь между реакционной способностью функционализированных целлюлозных материалов, характером процесса взаимодействия наноразмерных частиц оксидов металлов в водных дисперсиях и свойствами получаемых материалов. Использование гидрофильных, амфифильных и гидрофобных групп на поверхности целлюлозы приводит к изменению характера взаимодействия с наночастицами и влияет на свойства конечных материалов. Применение темплатов с замещенной циано-группой позволяет в 1,5-2 раза повысить значения удельной поверхности и объема пор керамических волокон, в то время как использование карбоксиметилцеллюлозы приводит к получению наименее пористых образцов с низким значением удельной поверхности.

6. Изучены физико-химические свойства модифицированных углеродных и целлюлозных материалов в условиях высокотемпературной обработки. Предложен механизм формирования nano- и микроразмерных керамических волокон комбинацией золь-гель и темплатного методов. Показано, что при высокотемпературной обработке гибридных материалов на основе целлюлозы до 700 и 1200 °C сохраняется волокнистая структура с высоким соотношением длины к поперечным размерам более 1000. Впервые предложен механизм получения керамических волокон и трубок. Варьирование состава среды позволяет получать железоксидные трубки со средним внутренним диаметром 6 мкм, в то время как использование золь со слабокислой или нейтральной средой приводит к формированию волокон. Высокотемпературная обработка модифицированных углеродных нановолокон приводит к образованию мезопористых наноразмерных волокон оксидов алюминия и титана с диаметром до 100 нм и длиной до 3 см.

7. Разработаны физико-химические основы получения новых мембранных и мембранно-каталитических систем на основе макропористой керамики и мезопористых металлоксидных селективных слоев. Изучена их каталитическая и сорбционная активность и сопоставлена с индивидуальными материалами на основе оксидов металлов. Высокая активность мембранно-каталитических систем обусловлена доступностью и равномерным распределением катализатора на поверхности. Параметр T50 в процессе окисления CO для мембран с селективным слоем из нановолокон и наночастиц оксида алюминия составил 260 °C и 300 °C, соответственно. Показано, что углерод-керамические мембраны обладают высокой разделяющей способностью по отношению к микроорганизмам (коэффициент удерживания 100%) и органическим молекулам (100 мг бензола на 1г углеродного слоя).

8. Изучены зависимости сорбционных и каталитических свойств от состава, структуры и морфологии модифицированных и керамических материалов. Показано, что для материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ максимальную каталитическую и сорбционную активность проявляют мезопористые пленки, что позволяет их рекомендовать для применения в качестве структурных элементов керамических мембран, совмещающих процессы механической фильтрации и очистки потока от загрязняющих веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасов, И. М. Высокотемпературные керамические волокна: учебное пособие / И.М. Афанасов, Б.И. Лазоржак. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 51 с.
2. Peintinger, M. F. Quantum-chemical study of stable, meta-stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminum hydroxides / M. F Peintinger, M. J. Kratz, T. Bredow // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*, 2014. V.2, № 32. P. 13143–13158.
3. Egorova, S. R. Development of technology for the production of microspherical alumina support for the alkane dehydrogenation catalyst: II. The influence of hydrothermal treatment conditions on the operational characteristics of microspherical alumina support and chromium oxide/alumina catalyst for the dehydrogenation of iso-butane / S. R. Egorova, A. N. Kataev, G. E. Bekmukhamedov, A. A. Lamberov, R. R. Gil'mullin, O. N. Nesterov // *Catal. Ind.* 2010. Vol. 2, № 1. P. 72–86.
4. Гейтс, Б. Химия каталитических процессов. / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Д. Шуйт. – М.: Мир, 1981. – 342 с.
5. Чукин, Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. – М.: Паладин, 2010. – 288 с.
6. Линсен, Б. Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. / Б.Г. Линсен. – М.: Мир, 1973. – 653 с.
7. Levin, I. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences / I. Levin, D. Brandon // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – V. 81. – №. 8. – P. 1995–2012.
8. Ptáček, P. Strontium Aluminate – Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications / P. Ptáček. – Rijeka: In Tech, 2014. – 350 p.
9. Витязь, П. А. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, Л. В. Судник, Ю. А. Мазалов, А. В. Берш. – Минск: Белорусская наука, 2010. – 184 с.
10. Liu, Q. Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol / Q Liu, A Wang, X Wang, P Gao, X Wang, T Zhang // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – V. 111. – № 1. – P. 323–333.
11. Петрова, Е. В. Наноразмерные гидроксид и оксид алюминия, полученные электрохимическим способом и их использование / Е. В. Петрова, А. Ф. Дресвянников, М. А. Цыганова, Ю. Н. Хакимуллин, Р. И. Зарипов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2009. – № 2. – С. 115–119.

12. Лясникова, А. В. Формирование наноструктурированных биокomпозиционных покрытий электроплазменным напылением в мощном ультразвуковом поле / А. В. Лясникова, С. А. М. Фаиз // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2007. – Т. 1. – № 2. – С. 107–112.
13. Sakka, S. Handbook of sol-gel science and technology. V. 3. Applications of Sol–Gel Technology / S. Sakka. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2005. – 1986 p.
14. Mistry, A. S. In vivo bone biocompatibility and degradation of porous fumarate-based polymer/alumoxane nanocomposites for bone tissue engineering / A. S. Mistry, Q. P. Pham, C. Schouten, T. Yeh, E. M. Christenson, A. G. Mikos, J. A. Jansen // Journal of Biomedical Materials Research. Part A. – 2010. – V. 92. – № 2. – P. 451–462
15. Парникова, А. Г. Влияние наноструктурных оксидов алюминия и магния на закономерности формирования структуры ПМК на основе ПТФЭ / А. Г. Парникова, А. А. Охлопкова // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова. – 2010. – № 4. – С. 47–52.
16. Ul'yanova, T. M. A thermostable composite ceramic based on cordierite / Т. М. Ul'yanova, N. P. Krut'ko, Y. V. Matrunchik, E. M. Dyatlova, E. S. Paemurd // Glass and Ceramics. – 2006. – V. 63. – № 11–12. – P. 411–414.
17. Ульянова, Т. М. Функциональный нанопористый материал на основе волокнистого оксида алюминия / Т. М. Ульянова, Л. В. Титова // Перспект. материалы. – 2005. – №. 2. – С. 28–33.
18. Cornell, R. M. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses / R. M. Cornell, U. Schwertmann. – Weinheim, Germany: Wiley, 2003. – 703 p.
19. Egorova, S. R. Development of Technology for the Production of Microspherical Alumina Support for the Alkane Dehydrogenation Catalyst: III. The Effect of the Phase Composition of Microspherical Supports on Their Thermal Stability / S. R. Egorova, G. E. Bekmukhamedov, A. A. Lamberov, R. R. Gilmullin, Kh. Kh. Gilmanov // Catalysis in Industry. – 2011. – V. 3. – №. 1. – P. 87–95.
20. Zucchi, F. Beta iron oxide hydroxide formation in localized active corrosion of iron artifacts / F. Zucchi, G. Morigi, V. Bertolasi // Corrosion and Metal Artifacts. – 1977. – V. 479. – P. 103–105.
21. Selwyn, L. S. The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite / L. S. Selwyn, P. J. Sirois, V. Argyropoulos // Studies in Conservation. – 1999. – №. 44. – P. 217–232.

22. Danno, T. Crystal Structure of β -Fe₂O₃ and Topotactic Phase Transformation to α -Fe₂O₃ / T. Danno, D. Nakatsuka, Y. Kusano, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda, J. Takada // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – V.13. – №. 2. – P. 770–774.
23. Chirita, M. Fe₂O₃ Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical and Photoelectrochemical Application / M. Chirita, I. Grozescu // *Chem. Bull.* – 2009. – V. 54. – №. 68. – P. 1–8.
24. Cheng, H. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles / H. Cheng, Ma J., Zhao Z., Qi L. // *Chemistry of Materials.* – 1995. – V. 7. – № 4. – P. 663–671.
25. Zhang, H. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂ / H. Zhang, J. F. Banfield // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – № 15. – P. 3481–3487.
26. Zhang, H. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / H. Zhang, J. F. Banfield // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8. – P. 2073–2076.
27. Hwu, Y. X-ray absorption of nanocrystal TiO₂ / Y. Hwu, Y. D. Yao, N. F. Cheng, C. Y. Tung, H. M. Lin // *Nanostruct. Mater.* – 1997. – V. 9. – № 1–8. – P. 355–358
28. Gribb, A. A. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂ / A. A. Gribb, J. F. Banfield // *Am. Mineral.* – 1997. – V. 82. – № 7–8. – P. 717–728.
29. Li, Y. Influence of acid type and concentration on the synthesis of nanostructured titanium dioxide photocatalysts from titanium-bearing electric arc furnace molten slag / Y. Li, Y. Yang, M. Guo, M. Zhang // *RSC Advances.* – 2015. – V. 5. – № 18. – P. 13478–13487.
30. Kominami, H. Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media / H. Kominami, M. Kohno, Y. Kera // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10. – P. 1151–1156.
31. Kim, D. H. Effect of ultrasonic treatment and temperature on nanocrystalline TiO₂ / D. H. Kim, H. W. Ryu, J. H. Moon, J. Kim // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 163. – № 1. – P. 196–200.
32. Бессуднова, Е. В. Синтез и исследование наноразмерных частиц диоксида титана для применения в катализе и нанобиотехнологиях: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Бессуднова Елена Владимировна. – Новосибирск, 2014. – 145 с.
33. Ahmed, A. Y. Photocatalytic activities of different well-defined crystal TiO₂ surfaces: anatase versus rutile / A. Y. Ahmed, T. A. Kandiel, T. Oekermann // *Journal of Physical Chemistry Letters.* – 2011. – V. 2. – P. 2461–2465
34. Артемьев, Ю. М. Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю. М. Артемьев, В. К. Рябчук. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 1999. – 304 с.

35. Nakata, K. TiO₂ photocatalysis: design and applications / K. Nakata, A. Fujishima // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2012. – V. 13. – № 3. – P. 169–189.
36. Kafizas, A. Where Do Photogenerated Holes Go in Anatase: Rutile TiO₂? A Transient Absorption Spectroscopy Study of Charge Transfer and Lifetime / A. Kafizas, X. Wang, S. R. Pendlebury, P. Barnes, M. Ling, C. Sotelo-Vazquez, J. R. Durrant // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2016. – V. 120. – № 5. – P. 715–723.
37. Su, R. How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂ / R. Su, R. Bechstein, L. Sør, R. T. Vang, M. Sillassen, B. Esbjornsson, A. Palmqvist, F. Besenbacher // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – № 49. – P. 24287–24292.
38. Hurum, D. C. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR / D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – № 19. – P. 4545–4549.
39. Березина, Л. А. Каталитическое превращение метанола с целью получения водорода для топливных элементов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13, 02.00.15 / Березина Людмила Александровна. – М., 2006. – 125 с.
40. Yoshimura, M. Importance of soft solution processing for advanced inorganic materials / M. Yoshimura // *Journal of materials research*. – 1998. – V. 13. – № 4. – P. 796–802.
41. Shlyakhtin, O. A. Recent progress in cryochemical synthesis of oxide materials / O. A. Shlyakhtin, Y. D. Tretyakov // *Journal of materials chemistry*. – 1999. – V. 9. – № 1. – P. 19–24.
42. Мескин, П. Е. Гидротермальный синтез высокодисперсных порошков TiO₂ и ZrO₂ при ультразвуковом воздействии / П. Е. Мескин, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов, Д. Р. Афанасьев, А. И. Гаврилов, Б. Р. Чурагулов, Н. Н. Олейников // *Неорганические материалы*. – 2004. – Т. 40. – № 10. – С. 1208–1215.
43. Иванов, В. К. Гидротермальный синтез эффективных фотокатализаторов на основе TiO₂ / В. К. Иванов, В. Д. Максимов, А. С. Шапорев, А. Е. Баранчиков, Б. Р. Чурагулов, И. А. Зверева, Ю. Д. Третьяков // *Журнал неорганической химии*. – 2010. – Т. 55. – № 2. – С. 184–189.
44. Pierre, A. C. *Introduction to Sol-Gel Processing* / A. C. Pierre. – Lyon: Springer Science+Business Media, 1998. – 394 p.
45. Линдин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Линдин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева: Учеб. пособие для вузов. — 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
46. Петров, И. Я. Термическое разложение гексагидрата натрата никеля (II) на воздухе / И. Я. Петров., Б. Г. Трясунов, А. Г. Бяков // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2011. – №6. – С. 87–95.

47. Patil, P. S. Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films / P. S. Patil, L. D. Kadam // *Applied Surface Science* – 2002. – V. 199. – P. 211–221.
48. Xiang, L. Experimental study on synthesis of NiO nanoparticles / L. Xiang, X. Y. Deng, Y. Jin // *Scripta Materialia* – 2002. – V. 47. – P. 219–224.
49. Колоницкий, П. Д. Синтез оксида никеля методом микроволнового синтеза и исследование его поверхностных свойств / П. Д. Колоницкий, В. Э. Шустов, И. А. Мозгушин, Е. П. Подольская. // *Научное приборостроение* – 2015. – №2. – С. 102–107.
50. Трусова, Е. А. Получение модифицированным золь-гель методом ультрадисперсных порошков оксида кобальта, никеля, молибдена, вольфрама, и композитов на их основе / Е. А. Трусова, К. В. Коцарева, Е. В. Шелехов, С. В. Куцев // *Российские нанотехнологии* – 2014. – Т. 9. – №5-6. – С. 96–104.
51. Shilova, O. A. Organic – inorganic insulating coatings based on sol-gel technology / O. A. Shilova, S. V. Hashkovsky, E. V. Tarasyuk // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2003. – № 23. – P. 1131–1135.
52. Линдин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Линдин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
53. Casas-cabanas, M. New insights on the microstructural characterisation of nickel hydroxides and correlation with electrochemical properties / M. Casas-cabanas, Juan Rodríguez-Carvajal, Jesús Canales-Vázquez, M. Rosa Palacín, // *J. Mater. Chem.* – 2006. – №16. – P. 2925–2939.
54. Glemser, O. β -Nickel(III) Hydroxide in *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* / O. Glemser – 2nd Ed. Edited by G. Brauer, Academic Press – 1963. – NY. – V.1. – 1549 p.
55. Вальнюкова, А. С. Получение и физико-химические свойства наноструктурированных порошков никель-кадмий: дисс. канд.хим.наук: 02.00.04/ Вальнюкова Анастасия Сергеевна. – Кемерово, 2018. – 89 с.
56. Чалый, В. П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. – Киев: Наук. думка. – 1972. – 160 с.
57. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия. / Ф. Коттон, Д. Уилксон. – М: Мир, 1969. 260 с.
58. Oliva, P. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxyhydroxides. / P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent // *Journal of Power Sources*. – 1982. – V.8. – P. 229–255.
59. Shukla, A.K. Stabilized α -Ni(OH)₂ as Electrode Material for Alkaline Secondary Cells // A. K. Shukla, V. G. Kumar, N. J. Munichandriah // *Electrochem. Soc.* – 1994. – V. 141. – №11. – P. 2956–2959.

60. Glemser, O. β -Nickel(III) Hydroxide in Handbook of Preparative Inorganic Chemistry / O. Glemser. – 2nd Ed. Edited by G. Brauer, Academic Press – 1963. – NY. – V.1. – 1549 p.
61. Hall, D. S. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties / D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, B. R. MacDougall // Proc. R. Soc. A – 2015. – 471 p.
62. Lin, C. Thermal Treatment of Sol-Gel Derived Nickel Oxide Xerogels / C. Lin, S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2003. – V. 28. – P.133 – 141.
63. Soleimanpour, A. M. Preparation of nanocrystalline nickel oxide thin films by sol-gel process for hydrogen sensor applications / A. M. Soleimanpour, Ahalapitiya H. Jayatissa // Materials Science and Engineering. – 2012. – P. 2230–2234.
64. Khizar Hayat, M.A. Effect of operational key parameters on photocatalytic degradation of phenol using nano nickel oxide synthesized by sol-gel method / M. A. Khizar Hayat, Gondal, M. K. Mazen, A. Shakeel // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2011. – V.336. – P. 64–71.
65. Nalage, S. R. Sol-gel synthesis of nickel oxide thin films and their characterization / S. R. Nalage, M. A. Chougule, P. B. Shashwati Sen, V. B. Joshi // Thin Solid Films. – 2012. – V.520. – P. 4835–4840.
66. Rocha, M. A. A new insight on the preparation of stabilized alpha-nickel hydroxide nanoparticles / M. A. Rocha, H. Winnischofer, K. Araki, F. J. Anaissi, H. E. Toma // J Nanosci Nanotechnol. – 2011. – V.11. – P. 3985 – 3996.
67. Berti, D. Colloidal Foundations of Nanoscience / D. Berti, G. Palazzo. – Amsterdam: Elsevier – 2014. – 288 p.
68. Шабанова, Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2006. – 309 с.
69. Гочжун, Ц. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / Ц. Гочжун, И. Ван // Пер. с англ. 2-го издания А. И. Ефимова, С. И. Каргов. – М.: Научный мир, 2012. – 520 с.
70. Богуславский, Л. И. Методы получения наночастиц и их размерночувствительные физические параметры / Л. И. Богуславский // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5. – № 5. – С. 3–12.
71. Максимов, А. И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. – Санкт-Петербург: ЛЭТИ, 2007 – 273 с.
72. Mei, D. On a Highly Reactive $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Oxygen Carrier for in Situ Gasification Chemical Looping Combustion / D. Mei, A. Abad, H. Zhao, J. Adánez, C. Zheng // Energy Fuels. – 2014. – V. 28. – N. 11. – P. 7043–7052.

73. Wang, B. Characterization and evaluation of Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier prepared by sol-gel combustion synthesis / B. Wang, R. Yanc, D. H. Lee, Y. Zheng, H. Zhao, C. Zheng // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2011. – V. 91. – P. 105–113.
74. Kakos, J. Photoluminescence Spectra and Crystallization of θ -Al₂O₃ and α -Al₂O₃ from AlOOH-Fe(NO₃)₃ Gels / J. Kakos, L. Baca, P. Veis, L. Pach // *J. Sol-gel Sci. Techn.* – 2001. – V. 21. – P. 167–172.
75. Baca, L. Study of crystallisation of Al₂O₃-Fe₂O₃ gels by Mossbauer spectroscopy / L. Baca, J. Lipka, I. Toth, L. Pach // *Ceramics-Silikaty.* – 2001. – V. 45. – N. 1. – P. 9–14.
76. Maldonado, C. S. Low concentration Fe-doped alumina catalysts using sol-gel and impregnation methods: The synthesis, characterization and catalytic performance during the combustion of trichloroethylene / C. S. Maldonado, J. R. De la Rosa, C. J. Lucio-Ortiz, F. F. Castellón Barraza, J. S. Valente // *Materials.* – 2014. – V. 7. – P. 2062–2086.
77. Dong, Y. One pot synthesis of porous Fe₂O₃-Al₂O₃ nanocomposites and their application in water treatment / Y. Dong, X. Tian // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2010. – V. 356. – P. 1404–1407.
78. Byrappa, K. Handbook of hydrothermal technology / K. Byrappa, M. Yoshimura. – 2nd ed. – Oxford, Waltham: Elsevier, 2013. – 779 p.
79. Brunner, G. Hydrothermal and Supercritical Water Processes / G. Brunner. – Amsterdam: Elsevier, 2014. – 666 p.
80. Tang, Z. Synthesis of flower-like Boehmite (γ -AlOOH) via a one-step ionic liquid-assisted hydrothermal route / Z. Tang, J. Liang, X. Li, J. Li, H. Guo, Y. Liu, C. Liu // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V. 202. – P. 305–314.
81. Zhang, X. Controllable synthesis, formation mechanism and magnetic properties of hierarchical α -Fe₂O₃ with various morphologies / X. Zhang, Y. Chen, H. Liu, Y. Wei, W. Wei // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 555. – P. 74–81.
82. Chen, X. Y. Hydrothermal synthesis of boehmite (γ -AlOOH) nanoplatelets and nanowires: pH-controlled morphologies / X. Y. Chen, H. S. Huh, S. W. Lee // *Nanotechnology.* – 2007. – V. 18. – P. 1–5.
83. Wu, X. Morphology-controlled hydrothermal synthesis of boehmite via an anions competition method / X. Wu, B. Zhang, Z. Hu // *Powder Technology.* – 2013. – V. 239. – P. 272–276.
84. Ma, X. H. Facile synthesis of flower-like and yarn-like α -Fe₂O₃ spherical clusters as anode materials for lithium-ion batteries / X. H. Ma, X. Y. Feng, C. Song, B. K. Zou, C. X. Ding, Y. Yu, C. H. Chen // *Electrochimica Acta.* – 2013. – V. 93. – P. 131–136.
85. Chubar, N. I. Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers / N. I. Chubar, V. A. Kanibolotsky, V. V. Strelko, G. G. Gallios, V. F. Samanidou, T. O. Shaposhnikova, V. G. Milgrandt, I. Z. Zhuravlev // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* – 2005. – V. 255. – P. 55–63.

86. Mahapatra, A. Adsorptive removal of Congo red dye from wastewater by mixed iron oxide–alumina nanocomposites / A. Mahapatra, B. G. Mishra, G. Hota // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – P. 5443–5451.
87. Zhao, Y. Synthesis, characterization and thermal analysis of Fe-doped boehmite nanofibres and nanosheets / Y. Zhao, J. Yang, R. L. Frost, J. Kristof, E. Horvath // *J. Mater. Sci.* – 2009. – V. 44. – P. 3662–3673.
88. Gulshan, F. Preparation of Alumina-Iron Oxide Compounds by Coprecipitation Method and Its Characterization / F. Gulshan, K. Okada // *American Journal of Materials Science and Engineering*. – 2013. – V. 1. – N. 1. – P. 6–11.
89. Mimura, N. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts in the presence of carbon dioxide / N. Mimura, M. Saito // *Catalysis Letters*. – 2009. – V. 58. – P. 59–62.
90. Shukrullah, S. High Production Of Carbon Nanotube Bundles With Fe₂O₃/Al₂O₃ Catalyst / S. Shukrullah, N. M. Mohamed, M. S. Shaharun // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – V. 695. – P. 122–126.
91. Pellegrino, L. Process Optimization and Kinetic Study of Multiwalled Carbon Nanotube Synthesis / L. Pellegrino, M. Daghetta, M. Calloni, T. Dellavedova, C. Mazzocchia, A. Citterio // *Chemical Engineering Transactions*. – 2015. – V. 43. – P. 709–714.
92. Maruyama, M. Vapor-grown carbon nanofibers synthesized from a Fe₂O₃–Al₂O₃ composite catalyst / M. Maruyama, T. Fukasawa, S. Suenaga, Y. Goto // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – V. 24. – P. 463–468.
93. Alexiadis, V. I. Influence of structural and preparation parameters of Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts on rate of production and quality of carbon nanotubes / V. I. Alexiadis, X. E. Verykios // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V. 117. – P. 528–535.
94. Ladavosa, A. K. The Al₂O₃-Fe₂O₃ Mixed Oxidic System, II. Catalytic Decomposition of N₂O / A. K. Ladavosa, T. V. Bakas // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2001. – V. 73. – N. 2. – P. 229–235.
95. Ladavosa, A. K. The Al₂O₃-Fe₂O₃ Mixed Oxidic System, I. Preparation and Characterization / A. K. Ladavosa, T. V. Bakas // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2001. – V. 73. – N. 2. – P. 223–228.
96. Gulshan, F. Preparation of alumina–iron oxide compounds by gel evaporation method and its simultaneous uptake properties for Ni²⁺, NH₄⁺ and H₂PO₄[–] / F. Gulshan, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada // *J. Hazard. Mat.* – 2009. – V. 169. – P. 697–702.
97. Starov, V. M. *Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects* / V.M. Starov. – London, New York: CRC Press Taylor@Francis Group, 2010. – 1187 p.
98. Sakka, S. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* / S. Sakka. – New York: Kluwer Academic Publisher, 2005. – 1986 p.

99. Bi, S. Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the "Core-links" model and "Cage-like" Keggin- Al_{13} model / S. Bi, C. Wang, Q. Cao, C. Zhang // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – V. 248. – P. 441–455.
100. Бутман, М. Ф. Синтез Al_2O_3 -пилларированного монтмориллонита интеркаляцией «гигантских» поликатионов алюминия / М. Ф. Бутман, Н. Л. Овчинников, В. В. Арбузников, А. В. Агафонов, Б. Нуралыев // *Письма о материалах.* – 2013. – Т. 3. – С. 284–287.
101. Новаков, И. А. Наноразмерные алюмоксановые частицы – прекурсоры органо-неорганических гибридных полимерных композиций / И.А. Новаков, Ф.С. Радченко // *Известия ВолгГТУ. Серия "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов"*. – 2013. – № 4. – С. 5–20.
102. Brosset, C. Studies on the hydrolysis of metal ions. XI. The aluminum ion, Al^{3+} / C. Brosset, G. Biedermann, L.G. Sillen // *Acta Chem. Scand.* – 1954. – V. 8. – P. 1917–1926.
103. Johansson, G. On the crystal structure of some basic aluminium salts / G. Johansson // *Acta Chem. Scand.* – 1960. – V. 14. – P. 771–773.
104. Zhu, M., Precipitation Pathways for Ferrihydrite Formation in Acidic Solutions / M. Zhu, C. Frandsen, A. F. Wallace, B. Legg, S. Khalid, H. Zhang, S. Mørup, J. F. Banfield, G. A. Waychunas // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2016. – V. 172. – P. 247–264
105. Brinker, C. J. Sol–gel science, the physics and chemistry of sol–gel processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer. - Boston: Academic Press – 1990. – 908 p.
106. Flynn, C. M. Hydrolysis of inorganic iron(III) salts / C. M. Flynn // *Chem. Rev.* – 1984. – V. 84. – N. 1. – P. 31–41.
107. Cornell, R. M. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses / R. M. Cornell, U. Schwertmann. – Weinheim, Germany: Wiley, 2003. – 703 p.
108. Перевощикова, Н. Б. К вопросу о гидролизе железа (III) в водных растворах / Н. Б. Перевощикова, В. И. Корнев // *Вестник Удмурт. ун-та.* – 2005. – № 9. – С. 189–198.
109. Bottero, J. Y. Structure and Mechanisms of Formation of $\text{FeOOH}(\text{Cl})$ Polymers / J. Y. Bottero, A. Manceau, F. Villieras, D. Tchoubar // *Langmuir* – 1994. – V. 10. – P. 316–319.
110. Пыхтеев, О. Ю. Гидролиз аквакомплексов железа (III) / О. Ю. Пыхтеев, А. А. Ефимов, Л. Н. Москвин // *Ж. прикладной химии.* – 1999. – Т. 72. – № 1. – С. 11–21.
111. Тарабан, Е. А. Соосажденные гидроксиды $\text{Fe}(\text{III})$ - $\text{Al}(\text{III})$: закономерности формирования и кристаллизации при старении / Е. А. Тарабан, О. П. Криворучко, Л. М. Плясова, И. П. Оленькова, Р. А. Буянов // *Известия Сибирского отделения наук СССР. Серия химических наук* – 1990. – № 1. – С. 10–15.
112. Yoldas, B. E. Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion / B. E. Yoldas // *Journal of applied chemistry and biotechnology* – 1973. – V. 23. – № 11. – P. 803–809.

113. Виноградов, А. В. Фотоактивные наноструктурированные материалы на основе диоксида титана: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / Виноградов Александр Валентинович. – Иваново, 2010. – 16 с.
114. Дерягин, Б.В. Вода в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
115. Шабанова, Н. А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний – 2012. – 328 с.
116. Petosa, A. R. Aggregation and Deposition of Engineered Nanomaterials in Aquatic Environments: Role of Physicochemical Interactions / A. R. Petosa, D. P. Jaisi, I. R. Quevedo, M. Elimelech, N. Tufenkji // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – V. 44. – P. 6532–6549.
117. Elimelech, M. Particle Deposition & Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation / M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. A. Williams. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. – 496 p.
118. Абиев, Р. Ш. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Р. Ш. Абиев и др. – СПб.: Профессионал, 2004. – 838 с.
119. Khamova, T. V. Investigation of the Structuring in the Sol–Gel Systems Based on Tetraethoxysilane / T. V. Khamova, O. A. Shilova, E. V. Golikova // *Glass Physics and Chemistry.* – 2006. – V. 32. – №. 4. – P. 448–459
120. Oshima, H. J. Improvement on Hogg–Healy–Fuerstenau Formulas for the Interaction on Dissimilar Double Layers / H. J. Oshima, T. W. Healy, L. R. White // *Thin Solid Films* – 1982. – V. 89. – №. 2. – P. 484–493.
121. Elimelech, M. Particle Deposition & Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation / M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. A. Williams. – Oxford: Butterworth-Heinemann – 1995. – 496 p.
122. Дерягин, Б. В. Молекулярное притяжение конденсированных тел / Б. В. Дерягин, И. И. Абрикосова, Е. М. Лившиц // *Успехи физических наук* – 1958. – Т. 64. – № 3. – С. 493–528.
123. Голикова, Е. В. Агрегативная устойчивость золя кристаллического кварца в водных растворах КСl / Е. В. Голикова, Ю. М. Чернобережский, В. С. Григорьев // *Физика и химия стекла.* – 2006. – Т. 32. – № 6. – С. 887–901.
124. Fink, H. P. Zur Fibrillarstruktur nativer cellulose / H. P Fink, D. Hofmann, H. J. Purz // *Acta polymerica.* – 1990. – V. 41. – №. 2. – P. 131–137.
125. Krassig, H. A. Cellulose, structure, accessibility and reactivity / H. A. Krassig. – Philadelphia: Gordon and Breach Publishers, 1993. – 376 p.

126. Lichtfouse, E. Environmental Chemistry for a Sustainable World: Volume 1: Nanotechnology and Health Risk / E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert. – Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V. 2012. – 412 p.
127. Fengel, D. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions / D. Fengel, G. Wegener. – Berlin: Walter de Gruyter, 1984. – 613 p.
128. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб. : Изд-во СПбЛТА, 1999. – 628 с.
129. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
130. Klemm, D. Comprehensive cellulose chemistry; Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods / D. Klemm B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W Wagenknecht. – Weinheim: Wiley-VCH, 1998. – 286 p.
131. Ioelovich, M. Cellulose: Nanostructured Natural Polymer / M. Ioelovich. – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 100 p.
132. Hearle, J. W. S. A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers / J. W. S. Hearle // Journal of Polymer Science. – 1958. – V. 28. – № 117. – P. 432–435.
133. Segal, L. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer / L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, C. M. Conrad // Textile Research Journal. – 1959. – V. 29. – № 10. – P. 786–794.
134. Шевчук, М. О. Рентгеноструктурный анализ сульфатных целлюлоз различных производителей / М. О. Шевчук, М. А. Зильберглейт, Е. П. Шишаков // Химия растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 43–47.
135. Uetani, K. Zeta potential time dependence reveals the swelling dynamics of wood cellulose nanofibrils / K. Uetani, H. Yano // Langmuir. – 2011. – V. 28. – № 1. – P. 818–827.
136. Freudenberg, U. Charging and swelling of cellulose films / U. Freudenberg, R. Zimmermann, K. Schmidt, S. H. Behrens, C. Werner // Journal of colloid and interface science. – 2007. – V. 309. – № 2. – P. 360–365.
137. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии. 2-е изд., перераб. и доп. / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
138. Григоров, О. Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / О. Н. Григоров, И. Ф. Карпова, З. П. Козьмина, К. П. Тихомолова, Д. А. Фридрихсберг, Ю. М. Чернобережский. – М.: Химия, 1964. – 326 с.
139. Шабиев, Р. О. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учебное пособие / Р. О. Шабиев, А. С. Смолин. – СПб.: Изд-во СПб ГТУРП, 2012. – 82 с.
140. Sixta, H. Handbook of pulp / H. Sixta. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 1352 p.

141. Imai, M. High-performance hydrolysis of cellulose using mixed cellulase species and ultrasonication pretreatment / M. Imai, K. Ikari, I. Suzuki // *Biochemical Engineering Journal*. – 2004. – V. 17. – № 2. – P. 79–83.
142. Li, W. Nanocrystalline cellulose prepared from softwood kraft pulp via ultrasonic-assisted acid hydrolysis / W. Li, R. Wang, S. Liu // *BioResources*. – 2011. – V. 6. – № 4. – P. 4271–4281.
143. Wong, S. S. Bacterial and plant cellulose modification using ultrasound irradiation / S. S. Wong, S. Kasapis, Y. M. Tan // *Carbohydrate Polymers*. – 2009. – V. 77. – № 2. – P. 280–287.
144. Charlesby, A. The degradation of cellulose by ionizing radiation / A. Charlesby // *Journal of Polymer Science*. – 1955. – V. 15. – № 79. – P. 263–270.
145. Hermans, P. H. On the recrystallization of amorphous cellulose / P. H. Hermans, A. Weidinger // *Journal of the American Chemical Society*. – 1946. – V. 68. – № 12. – P. 2547–2552.
146. Nair, S. S. Characterization of cellulose nanofibrillation by micro grinding / S. S. Nair, J. Y. Zhu, Y. Deng, A. J. Ragauskas // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2014. – V. 16. – № 4. – P. 1–10.
147. Marx-Figini, M. Studies on the ultrasonic degradation of cellulose macromolecular properties / M. Marx-Figini // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. – 1997. – V. 250. – № 1. – P. 85–92.
148. Pintiaux, T. Hydrophobic Cellulose-based Materials Obtained by Uniaxial High Pressure Compression: In-situ Esterification with Fatty Acids and Fatty Anhydrides / T. Pintiaux, F. Laourine, G. Vacamedina, A. Rouilly, J. Peydecastaing // *BioResources*. – 2015. – V. 10. – № 3. – P. 4626–4640.
149. Kondo T. The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives / T. Kondo // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1997. – V. 35. – № 4. – P. 717–723.
150. Dumitriu, S. Polysaccharides: structural diversity and functional versatility / S. Dumitriu. – New York: Marcel Dekker – CRC press, 2004. – 1224 p.
151. Карливан, В. П. Перспективы использования древесины в качестве органического сырья / В. П. Карливан. – Рига: Зинатне – 1981. – 257 с.
152. Петропавловский, Г. А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Г. А. Петропавловский. – Л.: Наука – 1988. – 298 с.
153. Sefain, M. Z. Kinetics of heterogeneous cyanoethylation of cellulose / M. Z. Sefain, M. H. Fadl, N. A. Elwakil, M. M. Naoum // *Polymer international*. – 1993. – V. 32. – № 3. – P. 251–255.

154. Klemm, D. *Comprehensive cellulose chemistry; Volume 2: Fundamentals and Analytical Methods* / D. Klemm B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W Wagenknecht. – Weinheim: Wiley-VCH, 1998. – 389 p.
155. Negishi, M. *Cross-Linking of Partially Cyanoethylated Cotton: Part I: Carbamoylethylation and Formaldehyde-Curing* / M. Negishi, N. Aida // *Textile Research Journal*. – 1959. – V. 28. – P. 982–986.
156. Heinze, T. *Carboxymethyl ethers of cellulose and starch – a review* // *Химия растительного сырья*. – 2005. – № 3. P. 13–29.
157. Lin, N. *Nanocellulose in biomedicine: current status and future prospect* / N. Lin, A. Dufresne // *European Polymer Journal*. – 2014. – V. 59. – P. 302–325.
158. Salas, C. *Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces* / C. Salas, T. Nypelö, C. Rodriguez-Abreu, C. Carrillo, O. J. Rojas // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2014. – V. 19. – № 5. – P. 383–396.
159. Sadeghifar, H. *Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface* / H. Sadeghifar, I. Filpponen, S. Clarke, D. Brougham, D. S. Argyropoulos // *Journal of materials science*. – 2011. – V. 46. – № 22. – P. 7344–7355.
160. Li, S. *Fabrication of nanocrystalline cellulose with phosphoric acid and its full application in a modified polyurethane foam* / S. Li, C. Li, C. Li, M. Yan, Y. Wu // *Polymer Degradation and Stability*. – 2013. – V. 98. – P. 1940–1944.
161. Mandal, A. *Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization* / A. Mandal, D. Chakrabarty // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – V. 86. – P. 1291–1299.
162. Kuzina, S. I. *Influence of radiolysis on the yield of nanocellulose from plant biomass* / S. I. Kuzina, I. A. Shilova, V. F. Ivanov, S. N. Nikol'skii, A. N. Shcherban', A. I. Mikhailov // *High energy chemistry*. – 2013. – V. 47. – № 4. – P. 192–197.
163. Filson, P. B. *Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp* / P. B. Filson, B. E. Dawson-Andoh, D. Schwegler-Berry // *Green Chemistry*. – 2009. – V. 11. – № 11. – P. 1808–1814.
164. Tang, L. *Manufacture of cellulose nanocrystals by cation exchange resin-catalyzed hydrolysis of cellulose* / L. Tang, B. Huang, W. Ou, X. Chen, Y. Chen // *Bioresource technology*. – 2011. – V. 102. – P. 10973–10977.
165. Stana-Kleinschek, K. *Reactivity and electrokinetical properties of different types of regenerated cellulose fibres* / K. Stana-Kleinschek, T. Kreze, V. Ribitsch, S. Strnad // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2001. – V. 195. – P. 275–284.

166. Fu, G. Fabrication of hollow silica nanorods using nanocrystalline cellulose as templates / G. Fu, A. He, Y. Jin, Q. Cheng, J. Song // *BioResources*. – 2012. – V. 7. – № 2. – P. 2319–2329.
167. Shin, Y. Template synthesis of porous titania using cellulose nanocrystals / Y. Shin, G. J. Exarhos // *Materials Letters*. – 2007. – V. 61. – № 11. – P. 2594–2597
168. Ivanova, A. Tailoring the morphology of mesoporous titania thin films through biotemplating with nanocrystalline cellulose / A. Ivanova, D. Fattakhova-Rohlfing, B. E. Kayaalp, J. Rathouský, T. Bein // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – V. 136. – № 16. – P. 5930–5937.
169. Shopsowitz, K. E. Hard templating of nanocrystalline titanium dioxide with chiral nematic ordering / K. E. Shopsowitz, A. Stahl, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – V. 51. – № 28. – P. 6886–6890.
170. Shopsowitz, K. E. Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures / K. E. Shopsowitz, H. Qi, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan // *Nature*. – 2010. – V. 468. – № 7322. – P. 422–425.
171. Kelly, J. A. Large, Crack-Free Freestanding Films with Chiral Nematic Structures / J. A. Kelly, M. Yu, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan // *Advanced Optical Materials*. – 2013. – V. 1. – № 4. – P. 295–299.
172. Huang, J. A facile route to a highly stabilized hierarchical hybrid of titania nanotube and gold nanoparticle / J. Huang, T. Kunitake, S. Onoue // *Chem. Commun.* – 2004. – V. 8. – P. 1008–1009.
173. Ghadiri, E. Enhanced electron collection efficiency in dye-sensitized solar cells based on nanostructured TiO₂ hollow fibers / E. Ghadiri, N. Taghavinia, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, J. E. Moser // *Nano letters*. – 2010. – V. 10. – № 5. – P. 1632–1638.
174. Huang, J. Nano-precision replication of natural cellulosic substances by metal oxides / J. Huang, T. Kunitake // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 11834–11835.
175. Huang, J. Nanotubular SnO₂ templated by cellulose fibers: synthesis and gas sensing / J. Huang, N. Matsunaga, K. Shimanoe, N. Yamazoe, T. Kunitake // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 3513–3518.
176. Caruso, R. A. Micrometer-to-Nanometer Replication of Hierarchical Structures by Using a Surface Sol–Gel Process / R. A. Caruso // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 2746–2748.
177. Ермоленко, И. Н. Волокнистые высокотемпературные материалы / И. Н. Ермоленко, Т. М. Ульянова, П. А. Витязь, И. Л. Федорова. – Минск: Наука и техника – 1991. – 255 с.
178. Heymann, E. The acid nature of cellulose. I. Equilibria between cellulose and salts / E. Heymann, G. Rabinov // *J. Phys. Chem.* – 1941. – V. 5. – № 8. – P. 1152–1166.

179. Ермоленко, И. Н. О сорбции железа целлюлозными материалами / И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков // Докл. АН СССР. – 1959. – Т. 3. – № 5. – С. 202–204.
180. Ермоленко, И. Н. Изучение катионообмена на окисленных целлюлозах методом инфракрасной спектроскопии / И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков // Журнал физической химии. – 1959. – Т. 3. – № 6. – С. 1191–1197.
181. Terada, S. Adsorption of metal-ions by cellulosic derivatives / S. Terada, N. Ueda, K. Kondo, K. Takemoto // *Kobunshi Kagaku*. 1972. – V. 29. – № 327. – P. 500–504.
182. Ogiwara, Y. Adsorbing reaction of ferric ion on cellulose derivatives / Y. Ogiwara, H. Kubota // *Journal of the Textile Machinery Society of Japan*. – 1974. – V. 30. – № 5–6. – P. 109–113.
183. Энтин, В. И. Взаимодействие соединений алюминия с целлюлозой / В. И. Энтин, С. А. Пузырев, К. А. Бурков // *Бумажная промышленность*. – 1972. – № 10. – 89 с.
184. Fisel, S. Some considerations on the sorption mechanism of Al^{3+} on cellulose phosphate / S. Fisel, D. Bilba // *Rev. Roum. Chim.* – 1980. – V. 25. – № 9–10. – P. 1405–1410.
185. Onabe, F. Ion Exchange Equilibrium of Wood Pulp Dispersed in Electrolyte Solution / F. Onabe, J. Nakano // *J. Jap. Techn. Assoc. Pulp. and Pap. Ind.* – 1970. – V. 24. – № 9. – P. 461–466.
186. Скурихина, Г. М. Изучение обменно-адсорбционных свойств монокарбоксилцеллюлозы / Г. М. Скурихина, В. И. Юрьев // *Журнал прикладной химии*. – 1958. – Т. 31. – № 5. – С. 931–937.
187. Чижов, Г. И. Исследование механизма взаимодействия соединений алюминия с целлюлозными волокнами / Г. И. Чижов, В. М. Бодрова // *Химия и технология древесины, целлюлозы и бумаги*. – 1974. – № 2. – С. 30–34.
188. Еременко, И. Л. Взаимодействие 3d-элементов с лиофильной поверхностью полимерных мембран / И. Л. Еременко, Н. Н. Кулов, В. М. Новоторцев, Т. П. Садчикова, С. В. Фомичев, О. Г. Эллерт // *Теор. основы хим. технол.* – 1990. – Т. 24. – № 4. – С. 462–465.
189. Виноградова, Л. Г. Сорбционные свойства различных видов древесной целлюлозы по отношению к золю гидроокиси алюминия / Л. Г. Виноградова В. И. Юрьев // *Химия и технол. целлюлозы*. – 1977. – № 4. – С. 112–115.
190. Jacopian, V. Untersuchungen zur kationenbindung an hydrolytisch abgebauten cellulosepulvern / V. Jacopian, B. Philipp, H. Mehnert, J. Schulse, H. Dantzenberg // *Faserforsch. und Textiltechn.* – 1975. – V. 26. – № 4. – P. 153–158.
191. Гончаров, А. В. О механизме сорбции соединений железа целлюлозой / А. В. Гончаров, Г. П. Сутоцкий // *Теплоэнергетика*. – 1968. – № 12. – С. 47–51.
192. Ant-Wuorinen, O. The retention of iron by cellulose / O. Ant-Wuorinen, A. Visapaa // *Paperi ja puu*. – 1965. – V. 47. – № 9. – P. 477–497.

193. Грунин, Ю. Б. Исследование состояния системы целлюлоза – водный раствор электролита / Ю. Б. Грунин, В. Л. Иванова // Бумажная промышленность. – 1984. – № 11. – С. 14 – 15.
194. Грунин, Ю. Б. Изучение роли карбоксильных групп целлюлозы в процессах адсорбции / Ю. Б. Грунин, Р. И. Куклина, Г. И. Потапова. – Минск, 1983 – 10 с. Деп. в ВИНТИ 29.09.83, № 4747–83.
195. Грунин, Ю. Б. Характер взаимодействия в системе «целлюлоза – водный раствор электролита» / Ю. Б. Грунин, В. Л. Иванова // Бумажная промышленность. – 1985. – № 2. – С. 10–11.
196. Багровская, Н. А. Закономерности сорбции ионов цинка и кадмия эфирами целлюлозы из водно-спиртовых растворов электролитов / Н. А. Багровская, Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73. – № 8. – С. 1460–1464.
197. Muzzarelli, R. A. A. Rates of adsorption of zinc and cobalt ions on natural and substituted celluloses / R. A. A. Muzzarelli G. Marcotrigiano, C.-S. Liu, A. Freche // *Analyt. Chem.* 1967. – V. 39. – № 14. – P. 1762–1766.
198. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М. : Школа бумаги – 2006. – 696 с.
199. Marsh, D. H. Sorption of inorganic nanoparticles in woven cellulose fabrics / D. H. Marsh, D. J. Riley, D. York, A. Graydon // *Particuology*. – 2009. – V. 7. – № 2. – P. 121–128.
200. Wijesena, R. N. Slightly carbomethylated cotton supported TiO₂ nanoparticles as self-cleaning fabrics / R. N. Wijesena, N. D. Tissera, R. Perera, K. N. de Silva, G. A. Amaratunga // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – V. 398. – P. 107–114.
201. Hall, S. R. *Biotemplating: complex structures from natural materials* / S. R. Hall. – Singapore: World Scientific Publishing, 2009. – 216 p.
202. Khan, R. Nanocrystalline bioactive TiO₂-chitosan impedimetric immunosensor for ochratoxin-A / R. Khan, M. Dhayal // *Electrochem. Commun.* – 2008. – V. 10. – P. 492 – 495.
203. Li, S. M. Microwave-assisted method for the synthesis of cellulose-based composites and their thermal transformation to Mn₂O₃ / S. M. Li, Y. L. Wang, M. G. Ma, J. F. Zhu, R. C. Sun, F. Xu // *Industrial Crops and Products*. – 2013. – V. 43. – P. 751–756.
204. Bashmakov, I. A. Synthesis and thermal solid-phase transformations of cellulose-iron (II, III) oxide composite / I. A. Bashmakov, T. F. Tikhonova, L. V. Solov'eva, K. A. Selevich, F. N. Kaputskii // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2008. – V. 81. – №. 11. – P. 1997–2001.
205. Sun, B. Biomorphous synthesis of SnO₂ microtubules on cotton fibers / B. Sun, T. Fan, J. Xu, D. Zhang // *Materials Letters*. – 2005. – V. 59. – № 18. – P. 2325–2328.

206. Fan, T. Biomorphous Al_2O_3 fibers synthesized using cotton as bio-templates / T. Fan, B. Sun, J. Gu, D. Zhang, L. W. Lau // *Scripta materialia*. – 2005. – V. 53. – № 8. – P. 893–897.
207. Postnova, I. Titania synthesized through regulated mineralization of cellulose and its photocatalytic activity / I. Postnova, E. Kozlova, S. Cherepanova, S. Tsybulya, A. Rempel, Y. Shchipunov // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5. – № 12. – P. 8544–8551.
208. Zhang, T. Fabrication of biomorphous Al_2O_3 ceramics with hierarchical architectures by templating of cotton fibers / T. Zhang, Y. Zhou, X. Bu, Y. Wang, M. Zhang, J. Hu // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – № 8. – P. 13703–13707.
209. Delbrücke, T. Sintering of porous alumina obtained by biotemplate fibers for low thermal conductivity applications / T. Delbrücke, R. A. Gouvêa, M. L. Moreira, C. W. Raubach, J. A. Varela, E. Longo, M. R. F. Concalves, S. Cava // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – V. 33. – № 6. – P. 1087–1092.
210. Lu, Y. Fabrication, characterization and photocatalytic properties of millimeter-long TiO_2 fiber with nanostructures using cellulose fiber as a template / Y. Lu, Q. Sun, T. Liu, D. Yang, Y. Liu, J. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 577. – P. 569–574.
211. Song, P. Synthesis and gas sensing properties of biomorphous LaFeO_3 hollow fibers templated from cotton / P. Song, Q. Wang, Z. Zhang, Z. Yang // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – V. 147. – № 1. – P. 248–254.
212. Song, P. Biomorphous synthesis of ZnSnO_3 hollow fibers for gas sensing application / P. Song, Q. Wang, Z. Yang // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – V. 156. – № 2. – P. 983–989.
213. Shao, Z. Low temperature synthesis of perovskite oxide using the adsorption properties of cellulose / Z. Shao, G. Xiong, Y. Ren, Y. Cong, W. Yang // *Journal of materials science*. – 2000. – V. 35. – № 22. – P. 5639–5644.
214. Luo, J. A facile approach for the preparation of biomorphous CuO-ZrO_2 catalyst for catalytic combustion of methane / J. Luo, H. Xu, Y. Liu, W. Chu, C. Jiang, X. Zhao // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – V. 423. – P. 121–129.
215. Berger-Karin, C. Cellulose-templated materials for partial oxidation of methane: effect of template and calcination parameters on catalytic performance / C. Berger-Karin, E. V. Kondratenko // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2010. – V. 175. – P. 635–638.
216. Sung, J. H. Sensing characteristics of tin dioxide/gold sensor prepared by coprecipitation method / J. H. Sung, Y. S. Lee, J. W. Lim, Y. H. Hong, D. D. Lee // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2000. – V. 66. – № 1. – P. 149–152.
217. Xie, L. J. Preparation and characterization of biomorphous nickel oxide microtubes templated from cotton / L. J. Xie, W. Chu, Y. Y. Huang, D. G. Tong // *Materials letters*. – 2011. – V. 65. – № 2. – P. 153–156.

218. Dos Santos, O. CO gas-sensing characteristics of SnO₂ ceramics obtained by chemical precipitation and freeze-drying / O. Dos Santos, M. L. Weiller, D. Q. Junior, A. N. Medina // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2001. – V. 75. – № 1. – P. 83–87.
219. Ashkarran, A. A. TiO₂ nanofibre-assisted photodecomposition of Rhodamine B from aqueous solution / A. A. Ashkarran, E. Mahmoudi, S. Saviz // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2013. – V. 8. – № 6. – P. 842–851.
220. Zeng, C. Preparation of magnetic nickel hollow fibers with a trilobe structure using cellulose acetate fibers as templates / C. Zeng, P. Li, L. Zhang // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 266. – P. 214–218.
221. Zhang, Y. Hierarchical nanofibrous silicon as replica of natural cellulose substance / Y. Zhang, J. Huang // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – № 20. – P. 7161–7165.
222. Sun, R. Q. Synthesizing nanocrystal-assembled mesoporous magnesium oxide using cotton fibres as exotemplate / R. Q. Sun, L. B. Sun, Y. Chun, Q. H. Xu, H. Wu // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – V. 111. – № 1. – P. 314–322.
223. Rouhani, P. Nanostructured zirconium titanate fibers prepared by particulate sol–gel and cellulose templating techniques / P. Rouhani, E. Salahinejad, R. Kaul, D. Vashae, L. Tayebi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 568. – P. 102–105.
224. Shigapov, A. N. The preparation of high-surface area, thermally-stable, metal-oxide catalysts and supports by a cellulose templating approach / A. N. Shigapov, G. W. Graham, R. W. McCabe, H. K. Plummer // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 210. – № 1. – P. 287–300.
225. Guo, H. Hollow nanotubular SiO_x templated by cellulose fibers for lithium ion batteries / H. Guo, R. Mao, X. Yang, J. Chen // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 74. – P. 271–274.
226. Ulyanova, T. M. Fibrous filler-matrix interaction in oxide composites / T. M. Ulyanova, I. I. Basalyga, E. S. Paemurd, N. P. Krut'ko // *Mechanics of composite materials*. – 2002. – V. 38. – № 2. – P. 163–168.
227. Mallick, P. K. *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design* / P. K. Mallick. – New York: CRC press – 2007. – 638 p.
228. Patent USA. Flexible nonwoven mat / J. J. Rogers, J. L. Erickson, S. M. Sanocki. – № 5380580. 10.01.1995.
229. Kakimoto, K. Fabrication of fibrous BaTiO₃-reinforced PVDF composite sheet for transducer application / K. Kakimoto, K. Fukata, H. Ogawa // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2013. – V. 200. – P. 21–25.
230. Patent USA. Mechanically Resilient Titanium Carbide (TiC) Nano-Fibrous Felts Consisting of Continuous Nanofibers or Nano-Ribbons with TiC Crystallites Embedded in Carbon

Matrix Prepared via Electrospinning Followed by Carbothermal Reduction / H. Fong, L. Zhang, Y. Zhao, Zh. Zhu. № US8932513 B2. 13.01.2015.

231. Cooke, T. F. Inorganic fibers—a literature review / T. F. Cooke // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1991. – V. 74. – № 12. – P. 2959–2978.

232. Chatterjee, M. Sol-gel alumina fibre mats for high-temperature applications / M. Chatterjee, M. K. Naskar, P. K. Chakrabarty, D. Ganguli // *Materials Letters*. – 2002. – V. 57. – № 1. – P. 87–93.

233. Tuler, F. E. Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts / F. E. Tuler, E. D. Banús, M. A. Zanuttini, E. E. Miró, V. G. Milt // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 246. – P. 287–298.

234. Ma, G. Synthesis and catalytic properties of mesoporous alumina supported aluminium chloride with controllable morphology, structure and component / G. Ma, Z. Ma, Z. Zhang, Z. Yang, Z. Lei // *Journal of Porous Materials*. – 2012. – V. 19. – № 5. – P. 597–604.

235. Cooke, T. F. Inorganic fibers—a literature review / T. F. Cooke // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1991. – V. 74. – № 12. – P. 2959–2978.

236. Fan, T. Synthesis of biomorphic Al_2O_3 based on natural plant templates and assembly of Ag nanoparticles controlled within the nanopores / T. Fan, X. Li, J. Ding, D. Zhang, Q. Guo // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – V. 108. – № 1. – P. 204–212.

237. Marshall, D. B. Integral textile ceramic structures / D. B. Marshall, B. N. Cox // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2008. – V. 38. – P. 425–443.

238. Andrade Jr., T. E. Hollow biomorphic Al_2O_3 fibers produced from sisal / T. E. Andrade Jr., C. R. Rambo, H. Sieber, A. E. Martinelli, D. M. A. Melo // *Journal of materials science*. – 2007. – V. 42. – № 14. – P. 5426–5430.

239. Zuo, C. Manufacture of biomorphic Al_2O_3 ceramics using filter paper as template / C. Y. Zuo, Q. S. Li, G. R. Peng, G. Z. Xing // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – V. 21. – № 6. – P. 455–459.

240. Caruso, R. A. Cellulose acetate templates for porous inorganic network fabrication / R. A. Caruso, J. H. Schattka // *Advanced Materials*. – 2000. – V. 12. – № 24. – P. 1921–1923.

241. Santosh, A. Multi-walled carbon nanotubes/ TiO_2 composite nanofiber by electrospinning / Santosh Aryal, Chul Ki Kim, Kwan-Woo Kim, Myung Seob Khil, Hak Yong Kim // *Materials Science and Engineering*: – 2014. – V. 28. – P. 75–79.

242. Subhani, T. Carbon nanotube (CNT) reinforced glass and glass-ceramic matrix composites / T. Subhani, M.S.P. Shaffer, A.R. Boccaccini // *Ceramic Nanocomposites*. – 2013. – P. 208–256.

243. Wu, M.-S. Electrodeposition of iron oxide nanorods on carbon nanofiber scaffolds as an anode material for lithium-ion batteries / M.-S. Wu, Y.-H. Ou, Y.-P. Lin // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V.55. – P.3240–3244.
244. Hong, S. Core-Shell Tubular Nanostructured Electrode of Hollow Carbon Nanofiber/Manganese Oxide for Electrochemical Capacitors / S. Hong, S. Lee, U. Paik // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 141. – P. 39–44.
245. Kim, S. Core-shell-structured carbon nanofiber-titanate nanotubes with enhanced photocatalytic activity / S. Kim, M. Kim, Y. K. Kim, S.-H. Hwang, S. K. Lim // *Applied Catalysis B: Environmental*. –2014. – V. 148–149. – P. 170–176.
246. Augusto, F. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction / F. Augusto, L. W. Hantao, N. G. S. Mogollon, S. C. G. N. Braga // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 43 - P. 14–23.
247. Wang, Y. A high strength carbon nanofiber/honeycomb cordierite composite produced by chemical vapor deposition / Y. Wang, X. Wang, L. Zhan, W. Qiao, X. Liang, L. Ling // *New Carbon Materials*. – 2012. - V. 27 – P. 153–156.
248. Cano-Crespo R. Carbon nanofibers replacing graphene oxide in ceramic composites as a reinforcing-phase: Is it feasible? / R. Cano-Crespo, B. M. Moshtaghioun, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, R. Moreno // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – V. 37, 2017, P. 3791–3796.
249. Zapata-Solvas, E. Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites / E. Zapata-Solvas, D. Gomez-Garcia, A. Dominguez-Rodriguez // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – V.32. – P. 3001–3020.
250. Boccaccini, A. R. Electrophoretic deposition of carbon nanotube-ceramic nanocomposites / A. R. Boccaccini, J. Cho, T. Subhani, C. Kaya, F. Kaya // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – V. 30. - P. 1115–1129.
251. Inam, Fawad. Effects of dispersion surfactants on the properties of ceramic-carbon nanotube (CNT) nanocomposites / Fawad Inam, Andrew Heaton, Peter Brown, Ton Peijs, Michael J. Reece // *Ceramics International* – 2014. – V. 40. – P. 511–516.
252. Inagaki, M. *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals* / M. Inagaki, F. Kang // Butterworth-Heinemann. – 2014. – 542 p.
253. Liang, X. Carbon-based sorbents: Carbon nanotubes / X. Liang, Sh. Liu, Sh. Wang, Y. Guo, Sh. Jiang // *Journal of Chromatography A*. – 2014. – V. 1357. – P. 53–67.
254. Herrero Latorre, C. Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review / C. Herrero Latorre, J. Alvarez Mendez, J.

Barciela Garcia, S. Garcia Martin, R.M. Pena Crecente // *AnalyticaChimicaActa*. – 2012. – V. 749. – P. 16–35.

255. Bottani, E. J. Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents / E. J. Bottani, J. M. D. Tascon – Elsevier, 2011. – 776 p.

256. Huang, J. Carbon nanofiber based electrochemical biosensors: A review / J. Huang, Y. Liu, T. You // *Anal. Methods*. – 2010. – V. 2. – P. 202–211.

257. Eder, D. Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids / D. Eder // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – P. 1348–1385.

258. Cirillo, G. Carbon Nanotubes Hybrid Hydrogels in Drug Delivery: A Perspective Review / G. Cirillo, S. Hampe, U. G. Spizzirri, O. I. Parisi, N. Picci, F. Iemma // *BioMed Research International*. – 2014. – P. 1–17.

259. Thakur, V. K. Chemical functionalization of carbon nanomaterials. Chemistry and applications / V. K. Thakur, M. K. Thakur. – CRC Press. – 2016. – 580 p.

260. Burghard, M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes / M. Burghard, K. Balasubramanian. – 2005. – V. 1. – № 2. – P. 180–192.

261. Kholoud, A. A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterization / A. A. Kholoud, M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar, A. Al-Warthan // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2012. – V. 5. – P. 1–23.

262. Постнов, В. Н. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования / В.Н. Постнов, О. В. Родинков, Л. Н. Москвин, А. Г. Новиков, А. С. Бугайченко, О. А. Крохина // *Успехи химии*. – 2016. – №85. – С. 115–138.

263. Dai, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges / H. Dai // *Surface Science*. – 2002. – V.500. – P. 218–241.

264. Das, R. Multifunctional carbon nanotubes in water treatment: The present, past and future / R. Das, Sh. B. A. Hamid, M. E. Ali, A. F. Ismail, M. S. M. Anuar, S. Ramakrishna // *Desalination*. – V.354 – 2014. – P. 160–179.

265. Liu, X. Application potential of carbon nanotubes in water treatment: A review / X. Liu, M. Wang, S. Zhang, B. Pan // *Journal of Environmental Sciences*. – 2013. – P. 1263–1280.

266. Bergmann, C. P. Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications / C. P. Bergmann, F. M. Machado. – Springer International Publishing Switzerland. – 2015. – 122p.

267. Klein, K. L. Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers / K. L. Klein, A. V. Melechko, T. E. McKnight, S. T. Retterer, P. D. Rack, J. D. Fowlkes, D. C. Joy, M. L. Simpson // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – T. 103. – №. 6. – С. 3.

268. Раков, Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебн. пособие. – М.: Университетская книга, Лоогос. – 2006. – 376 с.
269. Feng, L. Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review / L. Feng, N. Xie, J. Zhong // *Materials Synthesizing, Properties and Applications*. – 2014. – V. 7. – 3919–3945.
270. Poveda, R. L. Carbon Nanofiber Reinforced Polymer Composites / R. L. Poveda, N. Gupta. – *Springer Briefs in Materials*. – 2016. – 98p.
271. Huang, J. Carbon nanofiber based electrochemical biosensors: A review / J. Huang, Y. Liu, T. You // *Anal. Methods*. – 2010. – V. 2. – 202–211.
272. Yang, B. Heterocoagulation behavior of PC vesicles with spherical silica / B. Yang, H. Matsumura, H. Kise, K. Furusawa // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2016. – V. 132. – P. 415–418.
273. Lu, S. Coagulation, heterocoagulation and practical coagulation. / S. Lu, R. J. Pugh, E. Forssberg // *Studies in Interface Science*. – 2005. – V. 20. – P. 290–353.
274. Peigney, A. Carbon nanotubes-ceramic composites / A. Peigney, C.H. Laurent // *Ceramic-Matrix Composites*. – 2006. – P. 309–333.
275. Hosokawa, M. Nanoparticle Technology Handbook (Second Edition). Chapter 3 - Characteristics and behavior of nanoparticles and its dispersion systems / M. Hosokawa, M. Naito, K. Nogi, T. Yokoyama. – Elsevier, 2012. – P. 115–176.
276. Kowalczyk, M. Modern hybrid sorbents – New ways of heavy metal removal from waters / M. Kowalczyk, Z. Hubicki, D. Kołodyńska // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2013. – V. 70. – P. 55–65.
277. Seyyal, E. Analytica Silica- and germania-based dual-ligand sol-gel organic-inorganic hybrid sorbents combining superhydrophobicity and π - π interaction. The role of inorganic substrate in sol-gel capillary microextraction / E. Seyyal, A. Malik // *ChimicaActa*. – 2017. – V. 964. – P. 96–111.
278. López-García, M. New polymeric/inorganic hybrid sorbents based on red mud and nanosized magnetite for large scale applications in As(V) removal / M. López-García, M. Martínez-Cabanas, T. Vilariño, P. Lodeiro, P. Rodríguez-Barro, R. Herrero, J.L. Barriad // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 311. – P. 117–125.
279. Qiu, H. Effect of sulfate on Cu(II) sorption to polymer-supported nano-iron oxides: Behavior and XPS study / H. Qiu, Sh. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – V. 366. – P. 37–43.
280. Fan, H.-T. Adsorption of antimony(III) from aqueous solution by mercapto-functionalized silica-supported organic-inorganic hybrid sorbent: Mechanism insights / H.-T. Fan, W. S. B. Jiang, Q.-J. Wang, D.-W. Li, C.-C. Huang, K.-J. Wang, Z.-G. Zhang, W.-X. Li // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 286. – P. 128–138.

281. Nyuk-Ting, N. Advances in organic–inorganic hybrid sorbents for the extraction of organic and inorganic pollutants in different types of food and environmental samples / N. Nyuk-Ting, A. F. Kamaruddin, W. A. W. Ibrahim, M. M. Sanagi, A. S. A. Keyon // *Journal of Separation Science*. – 2017. – P. 1–14.
282. Shul'pin, G. B. New Trends in Oxidative Functionalization of Carbon–Hydrogen Bonds: A Review / G. B. Shul'pin // *Catalysts*. – 2016. – 6(4). – P. 50 - 67.
283. Cha, J. Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites / J. Cha, S. Jin, J. H. Shim, C. S. Park, H. J. Ryu, S. H. Hong // *Materials & Design*. – 2016. – V. 195. – P. 1-8.
284. Patent USA. Methods of functionalization of carbon nanotubes by photooxidation M. Lebron-Colon, M. A. Meador. – № 9486772. 27.08.2010.
285. Verdugo, E.M. Hematite decorated multi-walled carbon nanotubes (α -Fe₂O₃/MWCNTs) as sorbents for Cu(II) and Cr(VI): comparison of hybrid sorbent performance to its nanomaterial building blocks / M. Verdugo, Y. Xie, J. Baltrusaitis, D. M. Cwiertny // *RSC Adv*. – 2016. – V. 6. – P. 99997–100007.
286. Cayuela, A. Carbon nanotools as sorbents and sensors of nanosized objects: The third way of analytical nanoscience and nanotechnology / A. Cayuela, S. Benítez-Martínez, M. L. Soriano // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2016. – V. 84. – P. 172–180.
287. Xu, H. Design of 3D MnO₂/Carbon sphere composite for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury / H. Xu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – V. 342. – P. 69–76.
288. Naji, E. Multiwall carbon nanotubes decorated on calcined eggshell waste as a novel nano-sorbent: Application for anionic dye Congo red removal / E Naji // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2016. – V. 109. – P. 824–834.
289. Liu, T. Biochar-supported carbon nanotube and graphene oxide nanocomposites for Pb(II) and Cd(II) removal / T. Liu // *RSC Adv*. – 2016. – V. 6. – P. 24314–24319.
290. Mahmoud, M. E. Engineered nano-magnetic iron oxide-urea-activated carbon nanolayer sorbent for potential removal of uranium (VI) from aqueous solution / M. E. Mahmoud // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – V. 487. – P. 13–22.
291. Vu, A.-T. Removal of gaseous sulfur and phosphorus compounds by carbon-coated porous magnesium oxide composites / A.-T. Vu, K. Ho, C.-H. Lee // *Chemical Engineering Journal*. Vol. 283, 2016, P. 1234–1243.
292. An, G. Preparation of titania/carbon nanotube composites using supercritical ethanol and their photocatalytic activity for phenol degradation under visible light irradiation / G. An, W. Ma, Z. Sun, Z. Liu, B. Han, S. Miao, Z. Miao, K. Ding // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – P. 1795–1801.

293. Valmiki, B. In situ sol-gel synthesis of anatase TiO₂-MWCNTs nanocomposites and their photocatalytic applications / B. Valmiki, A. Kolia, G. Dhodamanib Sagar, D. Delekarab Shivaji, H. Pawara // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2017. – V. 333. P. 40 – 48.
294. Анищик, В. М. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик, В. Е. Борисенко, С. А. Жданок, Н. К. Толочко, В. М. Федосюк. – Минск: Изд. центр БГУ, 2008. – 375 с.
295. Каграманов, Г. Г. Моделирование золь-гель процесса получения селективных слоев керамических мембран / Г. Г. Каграманов, П. В. Холкин, Е. А. Лукашев // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2001. – № 5. – С. 2–13.
296. Cao, D. A transparent Ti⁴⁺ doped hematite photoanode protectively grown by a facile hydrothermal method / D. Cao, W. Luo, M. Li, J. Feng, Z. Li, Z. Zou // *CrystEngComm*. – 2013. – V. 15. – P. 2386–2391.
297. Dandapat, A. Synthesis of Thick Mesoporous γ -Alumina Films, Loading of Pt Nanoparticles, and Use of the Composite Film as a Reusable Catalyst / A. Dandapat, D. Jana, G. De // *ACS Appl. Mater. Interface*. – 2009. – V. 1. – №. 4. – P. 833–840.
298. Lottici, P. Fe₂O₃ films for $\chi(3)$ optics: Raman and XAS characterization / P. Lottici, C. Baratto, D. Bersani, G. Antonioli, A. Montenero, M. Guarneri // *Optical Materials*. 1998. – V. 9. – P. 368–372.
299. Bersani, D. Micro-Raman Investigation of Iron Oxide Films and Powders Produced by Sol-Gel Syntheses / D. Bersani, P. P. Lottici, A. Montenero // *J. Raman Spectrosc.* – 1999. – V. 30. – P. 355–360.
300. Uchiyama, H. Photoelectrochemical Properties of Fe₂O₃-SnO₂ Films Prepared by Sol-Gel Method / H. Uchiyama, M. Yukizawa, H. Kozuka // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V. 115. – P. 7050–7055.
301. Sedlar, M. The Preparation and Magnetic Properties of Sodium-Modified Iron Oxide Thin Films by a Sol-Gel Method / M. Sedlar // *Ceram. Int.* – 1994. – V. 20. – P. 73–78.
302. Armelao, L. XPS and UV-VIS Study of High-purity Fe₂O₃ Thin Films obtained using the Sol-Gel Technique / L. Armelao, R. Bertinello, L. Crociani, G. Depaoli, G. Granozzi, E. Tondello, M. Bettinelli // *J. Mater. Chem.* – 1995. – V. 5. – №. 1. – P. 79–83.
303. Nilsen, O. Effect of magnetic field on the growth of α -Fe₂O₃ thin films by atomic layer deposition / O. Nilsen, M. Lie, S. Foss, H. Fjellvag, A. Kjekshus // *Applied Surface Science*. – 2004. – V. 227. – P. 40–47.
304. Miller, E. L. Low-temperature reactively sputtered iron oxide for thin film devices / E. L. Miller, D. Paluselli, B. Marsen, R. E. Rocheleau // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 466. – P. 307–313.

305. Ouyang, M. Structure and magnetic properties of iron oxide films deposited by excimer laser ablation of a metal-containing polymer / M. Ouyang, H. Hiraoka // *Mater. Res. Bull.* – 1997. – V. 32. – №. 8. – P. 1099–1107.
306. Lee, I. J. Morphological and structural characterization of epitaxial α -Fe₂O₃ (0001) deposited on Al₂O₃ (0001) by dc sputter deposition / I. J. Lee, J. Y. Kim, C. Yu, C. H. Chang, M. K. Joo, Y. P. Lee, T. B. Hur, H. K. Kim // *J. Vacuum Sci. Tech. A.* – 2005. – V. 23. – P. 1450–1455.
307. Mathur, S. Phase-Selective Deposition and Microstructure Control in Iron Oxide Films Obtained by Single-Source CVD / S. Mathur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen, V. Huch, U. Hartmann, H. B. Gao // *Chem. Vap. Deposition.* – 2002. – V. 8. – P. 277–283.
308. Esther, A. C. M. Optical and RF transparent protective alumina thin films / A. C. M. Esther, N. Sridhara, S. V. Sebastian, P. Bera, C. Anandan, S. T. Aruna, D. Rangappa, A. K. Sharma, A. Dey // *J. Mat. Sci.: Materials in Electronics.* – 2015. – V. 26. – №. 12. – P. 9707–9716.
309. Desai, J. D. Nanocrystalline haematite thin films by chemical solution spray / J. D. Desai, H. M. Pathan, S. K. Min, K. D. Jung, O. S. Joo // *Semicond. Sci. Technol.* – 2005. – V. 20. – P. 705–709.
310. Kleiman-Shwarscstein, A. Electrodeposited Aluminum-Doped α -Fe₂O₃ Photoelectrodes: Experiment and Theory / A. Kleiman-Shwarscstein, M. N. Huda, A. Walsh, Y. Yan, G. D. Stucky, Y. S. Hu, M. M. Al-Jassim, E. W. McFarland // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 510–517.
311. Lubbe, M. Identification of iron oxide phases in thin films grown on Al₂O₃ (0001) by Raman spectroscopy and X-ray diffraction / M. Lubbe, A. M. Gigler, R. W. Stark, W. Moritz // *Surface Science.* – 2010. – V. 604. – P. 679–685.
312. Balouria, V. Nano-crystalline Fe₂O₃ thin films for ppm level detection of H₂S / V. Balouria, A. Kumara, S. Samanta, A. Singh, A. K. Debnath, A. Mahajan, R. K. Bedi, D. K. Aswal, S. K. Gupta // *Sensors and Actuators B.* – 2013. – V. 181. – P. 471–478.
313. Krivoschapkina, E. F. Small-angle scattering of synchrotron radiation investigations of nanostructured alumina membranes synthesized by sol–gel method / E. F. Krivoschapkina, A. P. Petrakov, P. V. Krivoschapkin, Y. V. Zubavichus, M. S. Melgunov // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* – 2013. – V. 68. – P. 488–494.
314. Авдеев, С. П. О влиянии электронно-лучевой обработки на поверхность диэлектрических пленок на основе Al₂O₃ / С. П. Авдеев, Е. В. Луговой, П. В. Серба // *Известия Южного федерального университета.* – 2011. – Т. 117. – № 4. – С. 94–98.
315. Reddy, I. N. Pulsed RF magnetron sputtered alumina thin films / I. N. Reddy, V. R. Reddy, N. Sridhara, V. S. Rao, M. Bhattacharya, P. Bandyopadhyay, S. Basavaraja, A. K. Mukhopadhyay, A. K. Sharma, A. Dey // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40. – P. 9571–9582.

316. Kunde, G. B. Sol-gel synthesis and characterization of defect-free alumina films and its application in the preparation of supported ultrafiltration membranes / G. B. Kunde, G. D. Yadav // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2016. – V. 77. – №. 1. – P. 266–277.
317. Houska, J. Overview of optical properties of Al₂O₃ films prepared by various techniques / J. Houska, J. Blazek, J. Rezek, S. Proksova // *Thin Solid Films.* – 2012. – V. 520. – P. 5405–5408.
318. Петраков, А. П. Малоугловые синхротронные исследования керамических мембран / А. П. Петраков, Е. Ф. Кривошапкина, Я. В. Зубавичус, А. А. Велигжанин // *Международный минералогический семинар «Минералогические перспективы»: сб. труд.* – Сыктывкар, 2011. – С. 131–132.
319. Kobayashi, Y. Preparation of a γ -Alumina Film Doped with Fine γ -Iron (III) Oxide Particles / Y. Kobayashi, D. Kawashima, A. Tomita // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – №. 8. – P. 1887–1892.
320. Baratto, C. Sol-Gel Preparation of α -Fe₂O₃ Thin Films: Structural Characterization by XAFS and Raman / C. Baratto, P. P. Lottici, D. Bersani, G. Antonioli, G. Gnappi, A. Montenero // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 1998. – V. 13. – N. 1-3. – P. 667–671.
321. Zhang, M. Photoelectrocatalytic activity of liquid phase deposited α -Fe₂O₃ films under visible light illumination / M. Zhang, W. Pu, S. Pan, O. K. Okoth, C. Yang, J. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2015. – V. 648. – P. 719 - 725.
322. Schrebler, R. S. The influence of different electrodeposition E/t programs on the photoelectrochemical properties of α -Fe₂O₃ thin films / R. S. Schrebler, H. Altamirano, P. Grez, F. V. Herrera // *Thin solid films.* – 2010. – V. 518. – P. 6844–6852.
323. Mishra, M. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review / M. Mishra, D. M. Chun // *Applied Catalysis A: General.* – 2015. – V. 498. – P. 126–141.
324. Каграманов, Г. Г. Получение и свойства ультрафильтрационных керамических мембран / Г. Г. Каграманов, В. В. Назаров, Р. А. Чупис // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2001. – №3. – С. 22–25.
325. Шевченко В. Я. Введение в техническую керамику. – М. : Наука, 1993. – 116 с.
326. Беркман А. С. Пористая техническая керамика –М: Госстройиздат. 1959. –186 с.
327. Бенеславский С. И. Минералогия бокситов. – М.: Недра, 1974. – 168 с.
328. Карклит, А. К. Высокоглиноземистое сырье России / А.К. Карклит, Г.М. Каторгин // *Огнеупоры.* – 1195. – № 4. – С. 19 – 23.
329. Беляев, В.В. Минеральные ресурсы бокситоносных районов Республики Коми и пути их рационального использования. Проблемы комплексного освоения бокситов Республики Коми / В. В. Беляев, И. Н. Бурцев, Е. П. Калинин // *Вестник Коми НЦ УрО РАН.* – 1996. – № 11. С. 10–27.

330. Беломеря, Н. И. Разработка технологии получения пористых керамических материалов с использованием отходов переработки бурых углей / Н. И. Беломеря, В. В. Мнускина // Труды ДонГТУ. Серия: Химия и химическая технология. – Донецк, 2000. – С. 143–146.
331. Кулеева, А. Х. Получение пористой керамики методом выгорающей добавки. // Химия и технология новых веществ и материалов. Тез. докл. Всероссийской молодежной научной конференции. 30 – 31 мая 2011 г. – Сыктывкар, 2011. – С. 15.
332. Аввакумов, Е.Г. Кордиерит – перспективный керамический материал / Е.Г. Аввакумов., А.А. Гусев // Новосибирск: Издательство СО РАН, 1999. – 166 с.
333. Патент РФ. Керамический мембранный фильтр асимметричной структуры, способ и материал для его изготовления / А. Ю. Логинов, А. А. Иванов, В. В. Костяков, Б. Т. Литуненко, В. Т. Пушкин. – № 2190461. 10.10.2002.
334. Трусов, Л. И. Новые мембраны Trumet и Rustet, основанные на гибкой керамике / Л. И. Трусов // Критические технологии. Серия Мембраны. – 2001. – № 9. – С. 20–27.
335. Хатайбе, Е. В. Металлокерамические мембраны: структура и свойства. Ионоселективные свойства нанофильтрационных мембран / Е. В. Хатайбе, А. Н. Нечаев, В. В. Березкин, В. П. Федотов, Л. И. Трусов, Р. А. Пензин, А. А.Свитцов // Критические технологии. Серия Мембраны. – 2003. – № 17. – С. 3–17.
336. Магдуш, Е. Т. Структурны, селективные и поверхностные свойства модифицированных металлокерамических мембран на основе оксидов титана, циркония, кремния, алюминия: автореф. дис. ...канд. хим. наук: 02.00.11 / Могадуш Евгения Томашевна. – М., 2010. – 24 с.
337. Li, S. Preparation and characterization of alumina membranes and alumina – titania composite membranes / S. Li, N. B. Wong // Journal of Materials Research. – 1999. – V. 14. – № 9. – P. 3599–3603.
338. Huling, J. C. A method for preparation of unsupported sol-gel thin films / J. C. Huling, G. L. Messing // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – V. 71. – № 4. – P. 222–224.
339. Технология нанофильтрационных керамических мембран [Электронный ресурс]. – Инновационный центр РХТУ им. Д.И.Менделеева. – Режим доступа: <http://popnano.ru/catalog/index.php?task=product&id=482>
340. Ahmad, A. L. Synthesis and Characterization of Nano-Composite Alumina–Titania Ceramic Membrane for Gas Separation / A. L. Ahmad, M. R. Othman, N. F. Idrus // The American Ceramic Society. – 2006. – № 89. – P. 3187–3193.
341. Ahmad, A. L. Performance of Alumina Membranes from New Nanosynthesis in Ultrafiltration and Nanofiltration / A. L. Ahmad, C. P. Leo, S. R. Abd Shukor // The American Ceramic Society. – 2003. – № 86. – P. 241–246

342. Ahmad, A. L Tailoring of a α -Alumina Membrane with a Bimodal Pore Size Distribution for Improved Permeability / A. L. Ahmad, C. P. Leo, S. R. Abd Shukor // The American Ceramic Society. – 2007. – № 91. – P. 246–251
343. Петухов, Д. И. Мембранные материалы на основе анодного оксида алюминия / Д. И. Петухов, А. А. Елисеев // Информационный бюллетень ФНМ. – 2010. – № 6. – С. 5.
344. Вершинин, Н. Н. Альтернативная энергетика и экология / Н. Н. Вершинин, В. А. Бакаев, А. Л. Гусев, О. Н. Ефимов // Международный научный журнал. – 2009. – № 10. – С. 85–88.
345. Эюбова, С. М. Окисление монооксида углерода на Mg-ферритсодержащем катализаторе шпинельной структуры / С. М. Эюбова, В. Д. Ягодовский // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81. – № 4. – С. 637 – 642.
346. Котарева, И. А. Кинетика и механизм окисления оксида углерода (II) на металлокомплексном катализаторе $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ / И. А. Котарева, И. В. Ошанина, К. Ю. Одинцов, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49. – № 1. – С. 22–26.
347. Patcas, F. C. CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads / F. C. Patcas, G. I. Garrido, B. Kraushaar-Czarnetzki // Chemical Engineering Science. – 2007. – V. 62. – P. 3984–3990.
348. Ворожейкин, И. А. Окисление монооксида углерода на Fe-, Co-, Ni-содержащих катализаторах с пенокерамическим носителем / И. А. Ворожейкин, К. Е. Ивановская, Ю. А. Александров // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия: Химия. – 2000. – № 1. – С. 92–95.
349. Dominguez, M. I. CO oxidation over gold – supported catalysts-coated ceramic foams prepared from stainless steel wastes / M. I. Dominguez, M. Sanchez, M. A. Centeno, M. Montes, J. A. Odriozola // Applied Catalysis A: General. – 2006. – V. 302. – № 1. – P. 96–103.
350. Цодиков, М. В. Научные основы производства катализаторов / М. В. Цодиков, В. В. Тепляков, А. С. Федотов, Н. Ю. Козицына, В. Ю. Бычков, В. Н. Корчак, И. И. Моисеев // Известия РАН. Серия химическая. – 2011. – № 1. – С. 54–61.
351. Цодиков, М. В. Углекислотный риформинг спиртов с использованием пористых мембранно-каталитических систем / М. В. Цодиков, А. С. Федотов, В. В. Жмакин, К. Б. Голубев, В. Н. Корчак, В. Н. Бычков, Н. Ю. Козицына, И. И. Моисеев // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1. – № 2. – С. 139–148.
352. Патент РФ. Способ изготовления керамической мембраны / М. П. Купреев, Е. П. Подденежный, И. М. Мельниченко, Е. Н. Леонович. – № 94027546/26. 10.07.1996.
353. Aust, U. Direct synthesis of ceramic membranes by sol-gel process / U. Aust, T. Moritz, U. Popp, G. Tomand // J. Sol-Gel Sci and Technol. – 2003. – V. 26. – № 1. – P. 715–720.

354. Патент РФ. Способ изготовления мембраны с нанопористым углеродом / А. Е. Кравчик, О. И. Артюхин, В. В. Соколов, Ю. А. Кукушкина. – № 2004116461/15. 27.07.2006.
355. Казарян, Т.С. Мембранная технология в решении экологических проблем газовой промышленности / Т.С. Казарян, А.Д. Седых, Ф.Г. Гайнуллин, А.И. Шевченко – М. : Недра. – 1997. – 227 с.
356. Sanchez Marcano, J. G. Catalytic Membranes and Membrane Reactors. / J. G. Sanchez Marcano, Th. T. Tsotsis. – Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim. – 2002. – 251 p.
357. Zhang, G. Design and Fabrication of Ceramic Catalytic Membrane Reactors for Green Chemical Engineering Applications / G. Zhang, W. Jin, N. Xu // Engineering. – 2018. – V.4. – P.848-860.
358. Yoldas, B. E. Hydrolysis of aluminium alkoxides and bayerite conversion / B. E. Yoldas // Journal of applied chemistry and biotechnology. – 1973. – V. 23. – № 11. – P. 803–809.
359. Jirgensons, B. A short textbook of colloid chemistry / B. Jirgensons, M. E. Straumanis. – New York: Macmillan, 1962. – 516 p.
360. Yoldas, B. E. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters / B. E. Yoldas // Journal of Materials Science. – 1986. – V. 21. – № 3. – P. 1087–1092.
361. Liebert, T. Cellulose solvents: for analysis, shaping, and chemical modification / T. Liebert, T. Heinze, K. J. Edgar. – Washington : American Chemical Society, 2009. – 407 p.
362. Lu, S. Interfacial Separation of Particles / S. Lu, R. J. Pugh, E. Forsberg. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – 694 p.
363. Lu, S. Interfacial Separation of Particles / S. Lu, R. J. Pugh, E. Forsberg. – Amsterdam: Elsevier, 2005. – 694 p.
364. Visser, J. Particle adhesion and removal: a review / J. Visser // Particulate Science and Technology, 1995 – P. 169–196.
365. Baturenko, D. Yu. Effect of pH on the Aggregation Stability of Microcrystalline Cellulose Dispersions in Aqueous 0.1 M NaCl Solutions / D. Yu. Baturenko, Yu. M. Chernoberezhskii, A. V. Lorentsson, A. N. Zhukov // Colloid Journal. – 2003. – V. 65. – N. 6. – P. 666–671.
366. Israelachvili, J.N. Intermolecular and Surface Forces / N. J. Israelachvili. – Academic Press, 2011. – 704p.
367. Bergstrom, L. Estimation of Hamaker Constants of Ceramic Materials from Optical Data Using Lifshitz Theory / L. Bergstrom, A. Meurk, H. Arwin, D. J. Rowcliffe // Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – 79(2). – P. 339–348.
368. Голикова, Е. В. Исследование агрегативной устойчивости зольей SiO₂, FeOOH, ZrO₂, CeO₂, природного алмаза и их бинарных смесей. II. Фотометрическое изучение гетерокоагуляции в бинарных системах SiO₂-FeOOH, SiO₂-ZrO₂, SiO₂-CeO₂, CeO₂-ПА в

растворах KCl / Е. В. Голикова, Н. М. Бурдина, Н. А. Высоковская // Коллоидный журнал – 2002. – Т. 64. – № 2. – С. 163–169.

369. Медведкова, Н. Г. Физико-химические основы золь-гель процесса получения селективных слоев ультрафильтрационных керамических мембран из гидрозоля диоксида циркония / Н. Г. Медведкова, В. В. Назаров // Стекло и керамика. – 1995. – № 11. – С. 19–21.

370. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/>.

371. Крамаренко, В. Ф. Токсикологическая химия: учебное пособие / В. Ф. Крамаренко – Киев: Выща школа, 1989. – 447 с.

372. Gomez-Romero, P. Hybrid Organic–Inorganic Materials—In Search of Synergic Activity / P. Gomez-Romero // Advanced materials. – 2001. – V. 13. – I.3. – P.163–174.

373. Boluk, Y. Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC) / Y. Boluk, R. Lahiji, L. Zhao, M. T. McDermott // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2011. V. 377. P. 297 – 303.

374. Kirby, B.J. Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations / B. J. Kirby, E. F. Jr. Hasselbrink // Electrophoresis. – 2004. – V. 25. – P.187 – 202.

375. Волкова, А.В. Фотометрическое исследование кинетики коагуляции гидрозоля TiO₂ в растворах электролитов / А. В. Волкова, Е. В. Голикова, Л. Э. Ермакова // Коллоидный журнал. – 2012. – № 1. – С. 35 – 40.

376. Вережников, В.Н. Особенности механизма коагуляции гидрозолей нанокристаллической целлюлозы и латекса / В. Н. Вережников, И. В. Останкова, В. А. Кузнецов // Коллоидный журнал. – 2014. – № 6. С. 717 – 724.

377. Батуренко, Д.Ю. Влияние pH на агрегативную устойчивость дисперсий микрокристаллической целлюлозы в водных растворах 0.1 М NaCl / Д. Ю. Батуренко, Ю. М. Чернобережский, А. В. Лоренцсон, А. Н. Жуков // Коллоидный журнал. – 2003. – № 6. – С. 729 – 734.

378. Кучук, В.И. Электроповерхностные свойства и кинетика агрегации золя природного алмаза в растворах LiCl / В. И. Кучук, Е. В. Голикова, Ю. М. Чернобережский, В. С. Григорьев // Коллоидный журнал. – 2011. – № 3. – С. 348 – 358.

379. Pita, I. A, Heteroaggregation assisted wet synthesis of core–shell silver–silica–cadmium selenide nanowires / I. A. Pita, S. Singh, C. Silien // Nanoscale. –2016. – P. 1200–1209.

380. Nogi, K. Nanoparticle technology handbook / K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama. – Amsterdam : Elsevier, 2012. – 644 p.

381. Cerbelaud, M. Heteroaggregation between Al₂O₃ Submicrometer Particles and SiO₂ Nanoparticles: Experiment and Simulation / M. Cerbelaud, A. Videcoq, P. Abelard, C. Pagnoux, F. Rossignol, R. Ferrando // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – P. 3001 – 3008.
382. Han, J. Self-Assembling Behavior of Cellulose Nanoparticles during Freeze-Drying: Effect of Suspension Concentration, Particle Size, Crystal Structure, and Surface Charge / J. Han, C. Zhou, Y. Wu, F. Liu, Q. Wu // *Biomacromolecules*. – 2013. – V. 14. – №. 5. – P. 1529–1540.
383. Krivoschapkin, P.V. Nanochitin/manganese oxide-biodegradable hybrid sorbent for heavy metal ions / P.V. Krivoschapkin, A.I. Ivanets, M.A. Torlopov, V.I. Mikhaylov, V. Srivastava, M. Sillanpää, V.G. Prozorovich, T.F. Kouznetsova, E.D. Koshevaya, E.F. Krivoschapkina // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – V. 210. - P. 135–143.
384. Zhbakov, R. G. Infrared spectra of cellulose and its derivatives / R. G. Zhbakov // Amsterdam: Science+Business Media, 1986. – 333 p.
385. Zhbakov, R. G. Hydrogen bonds and structure of carbohydrates / R. G. Zhbakov // *Journal of molecular structure*. –1992. – V. 270. – P. 523–539.
386. Levдик, I. Y. IR study of analytical and structural characteristics of low-substituted methylcellulose films / I. Y. Levdik V. N. Nikitin, G. A. Petropavlovskii, G. S. Vasil'eva // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 1965. – V. 3. – № 4. – P. 269–272.
387. Khoshkava, V. Effect of drying conditions on cellulose nanocrystal (CNC) agglomerate porosity and dispersibility in polymer nanocomposites. / V. Khoshkava, M. R. Kamal // *Powder Technology*. – 2014. – V. 261. – P. 288–298.
388. ГОСТ 25438-82 Целлюлоза для химической переработки. Методы определения характеристической вязкости. – М. : Изд-во стандартов, 1982. – 15 с.
389. Segal, L. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer / L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, C. M. Conrad // *Textile Research Journal*. – 1959. – V. 29. – № 10. – P. 786–794.
390. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлоз / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М. : Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
391. Петропавловский, Г. А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Г. А. Петропавловский. – Л. : Наука, 1988. – 298 с.
392. Khan, R. Nanocrystalline bioactive TiO₂-chitosan impedimetric immunosensor for ochratoxin A / R. Khan, M. Dhayal // *Electrochem. Commun.* – 2008. – V. 10. – P. 492–495
393. De Salvi, D. T. Self-supported bacterial cellulose/boehmite organic–inorganic hybrid films / D. T. De Salvi, H. S. Barud, J. M. A. Caiut, Y. Messaddeq S. J. Ribeiro // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2012. – V. 63. – № 2. – P. 211–218.

394. He, M. Moisture and solvent responsive cellulose/SiO₂ nanocomposite materials / M. He, B. Duan, D. Xu, L. Zhang // *Cellulose*. – 2015. – V. 22. – № 1. – P. 553–563.
395. Ant-Wuorinen, O. The retention of iron by cellulose / O. Ant-Wuorinen, A. Visapaa // *Paperi ja puu*. – 1965. – V. 47. – № 9. – P. 477–497.
396. Байклз, Н. Целлюлоза и ее производные. Т. 1. / Н. Байклз, Л. Сегал; пер. с англ. З. А. Роговина. – М.: Мир, 1974. – 501 с.
397. Патент РФ. Способ получения высокотемпературного волокна на основе оксида алюминия / Б. В. Щетанов, Ю. А. Ивахненко, Е. Н. Каблов, Т. М. Щеглова. – № 2212388. 20.09.2003.
398. Ptáček, P. Strontium Aluminate – Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications / P. Ptáček. – Rijeka : In Tech, 2014. – 350 p.
399. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А.А. Конкин. – М.: Химия, 1974. – 276 с.
400. Зыбина, О. А. Теоретические принципы и технология огнезащитных вспучивающихся материалов: дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.06 / Зыбина Ольга Александровна. – Санкт-Петербург: 2015. – 260 с.
401. Polli, A. D. Crystallization behavior and microstructure evolution of (Al, Fe)₂O₃ synthesized from liquid precursors / A. D. Polli, F. E. Lange, C. G. Levi // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – V. 79. – P. 1745–1755.
402. Cornell, R. M. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses / R. M. Cornell, U. Schwertmann. – Weinheim, Germany: Wiley, 2003. – 703 p.
403. Peng, Y. Heteroaggregation of Cerium Oxide Nanoparticles and Nanoparticles of Pyrolyzed Biomass / Y. Peng, J.J. Pignatello, M. Uchimiya, J.C. White // *Environ. Sci. Technology*. – 2015. – V.4922. – P.1329-1330.
404. Мосур, П. М. Электроповерхностные свойства дисперсий микрокристаллической целлюлозы в водных растворах хлорида, нитрата, сульфата алюминия / П. М. Мосур, Ю. М. Чернобережский, А. В. Лоренсон // *Коллоидный журнал*. – 2008. – № 4. – С. 504–507.
405. Herrington, T. M. Adsorption of ions at the cellulose/aqueous electrolyte interface. Part 1. – Charge / pH isotherms / T. M. Herrington, B. R. Midmore // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. – 1984. – V. 80. – №. 6. – P. 1525–1537.
406. Kruk, M. Gas adsorption characterization of ordered organo-inorganic nanocomposite materials / M. Kruk, M. Jaroniec // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 3169–3183.
407. Plumejeau, S. Hybrid metal oxide@ biopolymer materials precursors of metal oxides and metal oxide-carbon composites / S. Plumejeau, J. G. Alauzun, B. Boury // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2015. – V. 123. – № 1441. – P. 695–708

408. Углеродные нановолокнистые материалы [Электронный ресурс]. – Сайт Института катализа им.Г.К. Борескова. – Режим доступа: http://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1501.
409. Balandin, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials / A. A. Balandin // *Nature Materials*. – 2011. – V.10. – P. 569–581.
410. Lamouroux, F. Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites / Lamouroux, F, S Bertrand, R Pailler, R Naslain, M Cataldi // *Composites Science and Technology*. – 1999. – V. 59. – P. 1073–1085.
411. Патент РФ. Модернизированная система для переработки углеводородного сырья / И. А. Стрельцов, А. А. Ведягин, И. В. Мишаков. – № 2456234. 01.07.2009.
412. Патент РФ. Способ получения углеродных нановолокон / И. А. Стрельцов, Ю. И. Бауман, И. В. Мишаков, А. А. Ведягин, Р. А. Буянов. – № 24315254. 20.07.2012.
413. Патент РФ. Катализатор, способ его приготовления и способ разложения хлорсодержащих углеводородов / И. В. Мишаков, Ю. И. Бауман, И. А. Стрельцов, А. А. Ведягин, Р. А. Буянов. – № 90781. 20.10.2011.
414. Рязанов, М. А. Кислотно-основные свойства поверхности оксидных материалов / М. А. Рязанов // *Известия Коми научного центра УрО РАН*. – 2011. – № 2. – С. 25-29
415. Кристаллографическая база данных [Электронный ресурс]. – American Mineralogist Crystal Structure Database. – Режим доступа: <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>
416. Красникова, И.В. Создание углерод-углеродных и углерод-минеральных гибридных систем методом каталитического наномодифицирования: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Красникова Ирина Вадимовна. – Новосибирск., 2017 – 156 с.
417. Токарева, И. В. Модифицирование углеродных макроволокон для армирования трубного полиэтилена ПЭ80Б / И. В. Токарева, И. В. Мишаков, А. А. Ведягин, Д. В. Корнеев, Е. С. Петухова, М. Е. Саввинова // *Композиты и наноструктуры*. 2014. – Т.6. – №3. – С.158–167.
418. Yu, V. Carbonization of nickel catalysts and its effect on methane dry reforming / V. Yu. Bychkov, Yu. P. Tyulenin, A. A. Firsova, E. A. Shafranovsky, A. Ya. Gorenberg, V. N. Korchak // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – V. 453. – P.71–79.
419. Khalil, K. M. S. Preparation and characterization of sol–gel derived mesoporous titania spheroids / K. M. S. Khalil, M. I. Zaki // *Powder Technol.* - 2001. – V. 120. – P.256 – 263.
420. Mine, E. Synthesis of submicrometer-sized titania spherical particles with a sol–gel method and their application to colloidal photonic crystals / E. Mine, M. Hirose, D. Nagao // *J. Coll. Int. Sci.* – 2005. – V. 291. – P.162 – 168.

421. Sanctuary, R. Influence of Al₂O₃ nanoparticles on the isothermal cure of an epoxy resin / R. Sanctuary, J. Baller, B. Zielinski, N. Becker, J. K. Kruger, M. Philipp, U. Muller, M. Ziehmer // *J of Phys: Condens Mat* – 2009. – № 35118. – P.1 – 8.
422. Sitnikov, P. A. Study of chemical processes in the modification of epoxide polymers by aluminum oxide / P. A Sitnikov, A. G. Belykh, M. S. Fedoseev, I. I. Vaseneva, A. V. Kuchin // *Russian J of General Chem.* – 2009. – №12. P. 2594–2598.
423. Baller, J. The catalytic influence of alumina nanoparticles on epoxy curing / Baller J, Thomassey M, Ziehmer M, Sanctuary R. // *Thermochim Acta* – 2011. – P. 9–34.
424. Sitnikov, P. A. Influence of acid-base properties of oxides surface on their reactivity towards epoxy compounds / P. A. Sitnikov, A. V. Kuchin, M. A. Ryazanov, A. G. Belykh, I. N. Vaseneva, M. S. Fedoseev, V. V. Tereshatov // *Russian J of General Chem* – 2014. –V. 84. – 810 p.
425. Патент РФ. Способ получения кордиерита / Г. И. Ксандопуло, В. Л. Ефремов, К. С. Уалиев. – № 5027584/33. 27.06.1996.
426. Зобина, Л. Д. Синтез кордиерита из природных материалов в присутствии Al₂O₃-содержащих компонентов / Л. Д. Зобина, Г.Д. Семченко, Р.А. Тарнопольская // *Огнеупоры.* – 1987. – № 2. – С. 24–26.
427. Патент РФ. Состав для изготовления кордиеритовой керамики / В. Н. Анциферов, Г. Д. Марченко, С. Е. Порозова. – № 5029277/33. 09.06.1995.
428. Круглицкий, Н.Н. Искусственные силикаты / Н.Н. Круглицкий, Б.И. Мороз // – Киев: Наукова думка, 1986. – 240 с.
429. Hamaker, H.C., The London-van der Waals attraction between spherical particles /H.C. Hamaker // *Physica.* – 1937. – V. 4. – № 10. – P. 1058–1070.
430. Elimelech, M. Particle Deposition and Aggregation Measurement, Modelling and Simulation / M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. A. Williams. - Elsevier: Butterworth-Heinemann - 1995. – 443 p.
431. Толстой, В. П. Методы УВИ и ИК спектроскопии нанослоев / В. П. Толстой. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. Ун-та, 1998. – 224 с.
432. СвERGун, Д. И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. СвERGун, Л. А. Фейгин. – М.: Наука, 1986. – 280 с.
433. Василевская, Т.Н. Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния / Т. Н. Василевская, Т. В. Антропова // *ФТТ.* – 2009. – Т. 51. – В. 12. – С. 2386-2393.
434. Жюльен, Р. Фрактальные агрегаты / Р. Жюльен // *Успехи физических наук.* – 1989. – Т. 157. – В. 2. – С. 339–357.

435. Антропова, Т. В. Структурные преобразования в термически модифицированных пористых стеклах / Т. В. Антропова, И. А. Дроздова, Т. Н. Василевская, А.В. Волкова, Л. Э. Ермакова, М. П. Сидорова // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – № 2. – С. 154–170.
436. Huling, J. C. A method for preparation of unsupported sol-gel thin films / J. C. Huling, G. L. Messing // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – V. 71. – № 4. – P. 222–224.
437. Плавник Г. М. Нахождение распределения по размерам малоанизометричных частиц неодинаковой формы методом малоугловой рентгенографии / Г. М. Плавник // Кристаллография. – 1984. – Т. 29. – № 2. – С. 210–214.
438. Вячеславов, А.С. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов / А. С. Вячеславов, М. Ефремова : Методическая разработка. – Москва: МГУ, 2011. – 65 с.
439. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
440. Трифонов, С. А. Термостабильность полимерных композиций с модифицированным оксидом алюминия / С. А. Трифонов, А. А. Малыгин, А. К. Дьякова, Ж.-М. Лопез-Квеста, Н. Синозеро // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. LII. – № 1. – С. 42–47.
441. Брык, М. Т. Деструкция наполненных полимеров / М. Т. Брык. – М.: Химия, 1980. – 192 с.
442. Николаев, А. Ф. Водорастворимые полимеры / А. Ф. Николаев, Г. И. Охрименко. – Л.: Химия, 1979. – 144 с.
443. Волхов, Ю. А. Алюминия гидроксид / Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 211 с.
444. Новак, А. В. Шероховатость пленок аморфного, поликристаллического кремния и поликристаллического кремния с полусферическими зёрнами / А. В. Новак, В. Р. Новак // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39. – № 19. – С. 32–40.
445. Faivre, D. Iron Oxides: From Nature to Applications / D. Faivre. – Weinheim: Wiley-VCH, 2016. – 632 p.
446. Pinakidou, F. Structural role and coordination environment of Fe in Fe₂O₃–PbO–SiO₂–Na₂O composite glasses / F. Pinakidou, M. Katsikini, P. Kavouras, F. Komninou, Th. Karakostas, E.C. Paloura // J. Non Cryst. Solids. – 2008. – V. 354. – P. 105–111.
447. Westre, T. E. A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s → 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes / T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V. 119. – P. 6297–6314.

448. Corrias, A. An X-ray absorption spectroscopy study of the Fe K edge in nanosized maghemite and in Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposites // A. Corrias, G. Ennas, G. Mountjoy, G. Paschina // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2. – P. 1045–1050.
449. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
450. Брус, В. В. Оптические свойства тонких пленок TiO₂-MnO₂, изготовленных по методу электронно-лучевого испарения / В. В. Брус, З. Д. Ковалюк, П. Д. Марьянчук // *Журнал технической физики.* – 2012. – Т. 82. – № 8. – С. 110–113.
451. Caglar, M. The Determination of The Thickness and Optical Constants of The ZnO Crystalline Thin Film by Using Envelope Method / M. Caglar, Y. Caglar, S. Ilcan // *J. Optoelectron. Adv. M.* – 2006. – V. 8. – P. 1410–1413.
452. Karasinski, P. Porous titania films fabricated via sol gel rout – Optical and AFM characterization / P. Karasinski, E. Gondek, S. Drewniak, A. Kajzer, N. Waczynska-Niemiec, M. Basiaga, W. Izydorczyk, Y. E.L. Kouari // *Optical Materials.* – 2016. – V. 56. – P. 64–70.
453. Голикова, Е. В. Ближняя и дальняя агрегация частиц в золе γ -Al₂O₃ II. Фотометрическое и ультрамикроскопическое исследование агрегативной устойчивости положительно заряженного золя γ -Al₂O₃ / Е. В. Голикова, Л. М. Молодкина, Л. Л. Загорская, Е. А. Гарибин // *Физика и химия стекла.* – 2010. – Т. 36. – № 5. – С. 761-774.
454. Труханов, А. В. Кристаллическая структура, магнитные свойства и спектры рамановского рассеяния света твердых растворов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ / А. В. Труханов, Н. Т. Данг, С. В. Труханов, С. Г. Джабаров, И. С. Казакевич, А. И. Маммадов, Р. З. Мехдиева, В. А. Турченко, Р. Е. Гусейнов // *Физика твердого тела.* – 2016. – Т. 58. – № 5. – с. 961-965.
455. Овидько, И. А. Теории роста зерен и методы его подавления в нанокристаллических и поликристаллических материалах / И. А. Овидько // *Materials Physics and Mechanics.* – 2009. – V. 8. – P. 174-199.
456. Egorova, S. R. Formation and Distribution of Phases during the Dehydration of Large Hydrargillite Floccules / S. R. Egorova, A. A. Lamberov // *Inorganic Materials.* – 2015. – V. 51. – N. 4. – P. 331-339.
457. Mercury, J. M. R. On the Decomposition of Synthetic Gibbsite Studied by Neutron Thermodiffraction / J. M. R. Mercury, P. Pena, A. H. de Aza // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89. – N. 12. – P. 3728-3733.
458. Goñi-Elizalde, S. Thermal behaviour in air of iron oxyhydroxides obtained from the method of homogeneous precipitation: Part II. Akaganeite sample / S. Goñi-Elizalde, M. E. García-Clavel // *Thermochimica Acta.* – 1988. – V. 129. – N. 2. – P. 325-334.

459. Ling, Y. The Influence of Oxygen Content on the Thermal Activation of Hematite Nanowires / Y. Ling, G. Wang, J. Reddy, C. Wang, J. Z. Zhang, Y. Li // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2012. – V. 51. – N. 17. – P. 4074-4079.
460. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
461. Irani, R. R. Particle Size, Measurements, Interpretation and Applications / R. R. Irani, C. F. Callis. – NY: John Wiley, 1963. – 165 p.
462. Тьен, Н. А. Применение золь-гель технологии для получения наноразмерных порошков $\text{La}(\text{Y})\text{FeO}_3$ / Н. А. Тьен, И. Я. Миттова, Н. А. Румянцева // *Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация.* – 2008. – № 2. – с. 48-52.
463. Zhu, W. Hydrothermal evolution, optical and electrochemical properties of hierarchical porous hematite nanoarchitectures / W. Zhu, X. Cui, X. Liu, L. Zhang, J. Q. Huang, X. Piao, Q. Zhang // *Nanoscale Research Letters.* – 2013. – V. 8. – P. 2–14.
464. Liang, H. Hydrothermal synthesis, self-assembly and electrochemical performance of α - Fe_2O_3 microspheres for lithium ion batteries / H. Liang, W. Chen, Y. Yao, Z. Wang, Y. Yang // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40. – P. 10283-10290.
465. Blake, R. L. Refinement of the hematite structure / R. L. Blake, R. E. Hessevick, T. Zoltai, L. W. Finger // *Am. Mineral.* – 1966. – V. 51. – P. 123-129.
466. Tsukada, T. Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina / T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori, K. Okada // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 9. – P. 549-553.
467. Inoue, M. Alkoxyalumoxanes / M. Inoue, M. Kimura, T. Inui // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 55-61.
468. Baker, B. R. Water Content of Pseudoboehmite: A New Model for its Structure / B. R. Baker, R. M. Pearson // *J. Catal.* – 1974. – V. 33. – P. 265-278.
469. Xu, B. Large-scale synthesis of hierarchical flowerlike boehmite architectures / B. Xu, J. Wang, H. Yu, H. Gao // *J. Environ. Sci.* – 2011. – V. 23. – P. S49-S52.
470. Pu, Z. Controlled synthesis and growth mechanism of hematite nanorhombhedra, nanorods and nanocubes / Z. Pu, M. Cao, J. Yang, K. Huang, C. Hu // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17. – P. 799-804.
471. Xia, Y. Synthesis of γ - AlOOH nanocrystals with different morphologies due to the effect of sulfate ions and the corresponding formation mechanism study / Y. Xia, L. Zhang, X. Jiao, D. Chen // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 18290-18299.
472. Hou, H. Preparation and characterization of γ - AlOOH nanotubes and nanorods / H. Hou, Y. Xie, Q. Yang, Q. Guo, C. Tan // *Nanotechnology.* – 2005. – V. 16. – N. 6. – P. 741-745.

473. Wang, X. Ammonium mediated hydrothermal synthesis of nanostructured hematite (α - Fe_2O_3) particles / X. Wang // *Mat. Res. Bull.* – 2012. – V. 47. – N. 9. – P. 2513-2517.
474. Nordin, J. Adsorption of o-phthalate at the water-boehmite (γ - AlOOH) interface: evidence for two coordination modes / J. Nordin, P. Persson, E. Laiti, S. Sjoberg // *Langmuir.* – 1997. – V. 13. – N. 15. – P. 4085–4093.
475. Kyzas, G. Z. Nanocrystalline akaganeite as adsorbent for surfactant removal from aqueous solutions / G. Z. Kyzas, E. N. Peleka, E. A. Deliyanni // *Materials.* – 2013. – V. 6. – P. 184–197.
476. Appel, C. Point of Zero Charge Determination in Soils and Minerals via Traditional Methods and Detection of Electroacoustic Mobility / C. Appel, R. D. Rhue, E. Kennelley // *Geodema.* – 2003. – V. 113. – P. 77–93.
477. Kosmulski, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach / M. Kosmulski // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2009. – V. 337. – P. 439–448.
478. Granados-Correa, F. Chromium (VI) adsorption on boehmite / F. Granados-Correa, J. Jimenez-Becerril // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 162. – P. 1178–1184.
479. Fritzen, M. B. Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface–water interface / M. B. Fritzen, A. J. Souza, T. A. G. Silva, L. Souza, R. A. Nome, H. D. Fiedler, F. Nome // *J. Colloid. Interf. Sci.* – 2006. – V. 296. – P. 465–471.
480. Kumar, S.M. Filtration characteristics in dead-end microfiltration of living *Saccharomyces cerevisiae* cells by alumina membranes / S.M. Kumar, S. Roy // *Desalination.* – 2008. – V.229. P. 348-361.
481. Лесин В. И. Коллоидные катализаторы на основе оксидов железа (III). 1. Распад пероксида водорода / В. И. Лесин, Л. М. Писаренко // *Коллоидный журнал.* – 2012. – Т. 74. – С. 90–95.
482. Попова, С. А. Гетерогенные каталитические системы в алкилировании фенолов / Попова С. А., Чукичева И. Ю., Кучин А. В. // *Известия Коми НЦ УрО РАН.* – 2013. – № 2. – С. 12–21.
483. Gui, M. Iron oxide nanoparticle synthesis in aqueous and membrane systems for oxidative degradation of trichloroethylene from water / M. Gui, V. Smuleac, L. E. Ormsbee, D. L. Sedlak, D. Bhattacharyya // *J.Nanopart. Res.* – 2012. – V. 14. – P. 1–16.
484. Hermanek, M. Catalytic Efficiency of Iron(III) Oxides in Decomposition of Hydrogen Peroxide: Competition between the Surface Area and Crystallinity of Nanoparticles / M. Hermanek, R. Zboril, I. Medrik, J. Pechousek, C. Gregor // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 10929–10936.

485. Teplyakov, V.V. Asymmetry effects in membrane catalysis / V.V. Teplyakov, G.I. Pisarev, M.I. Magsumov, M.V. Tsodikov, W. Zhu, F. Kapteijn // *Catalysis Today*. – 2006. – V. 118. – P. 7–11.
486. Магсумов, М.И. Закономерности протекания реакций C1-субстратов в каталитических нанореакторах / М.И. Магсумов, А.С. Федотов, М.В. Цодиков, В.В. Тепляков, О.А. Шкробко, В.И. Уваров, Л.И. Трусов, И.И. Моисеев // *Российские нанотехнологии*. – 2006. – №1–2. – С.142–152.
487. Скудин, В.В. Получение композиционных мембран со слоем материала массивного и нанесенного катализатора / В.В. Скудин // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2012. – №4. – С.303-317.
488. Dittmeyer, R. A review of catalytic membrane layers for gas/liquid reactions / R. Dittmeyer, K. Svajda, M. Reif // *Topics in Catalysis*. – 2004. – V.29. – P.3-27.
489. Saracco, G. Catalytic Inorganic-Membrane Reactors: Present Experience and Future Opportunities / G. Saracco, V. Specchia // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. – 1994. – V.36. – P.305-384.
490. Патент РФ. Проточный модуль для мембранного катализа и газоразделения и способ его изготовления / Д.И. Петухов, А.А. Елисеев, К.С. Напольский, Ю.П. Ямпольский // №2455054. 10.07.2012.
491. Julbe, A. Limitations and potentials of oxygen transport dense and porous ceramic membranes for oxidation reactions / A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard // *Catalysis Today*. – 2005. – V.104. – P.102–113.
492. Reif, M. Porous, catalytically active ceramic membranes for gas–liquid reactions: a comparison between catalytic diffuser and forced through flow concept / M. Reif, R. Dittmeyer // *Catalysis Today*. – 2003. – V.82. – P.3–14.
493. Завьялова, У.Ф. Самораспространяющийся синтез блочных катализаторов нейтрализации выхлопных газов Pd-CeO₂/Al₂O₃ / Завьялова У.Ф., Барбашова П.С., Лермонтов А.С., Шитова Н.Б., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Дроздов В.А., Яшник С.А., Исмагилов З.Р., Цырульников П.Г. // *Кинетика и катализ*. – 2007. – №1. – С.171-176.
494. Десятых, И.В. Приготовление катализаторов CuO-CeO₂, нанесенных на стеклоткань методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза / Десятых И.В., Ведягин А.А., Котолевич Ю.С., Цырульников П.Г. // *Физика горения и взрыва*. – 2011. – №6. – С.68-74.
495. Liu, Q. Facile synthesis of mesoporous Co₃O₄ via a soft reactive grinding route and their application in the CO oxidation / Liu Q., Liu C.-X., Nie X.-L., Bai L., Wen S.-H. // *Materials Letters*. – 2012. – V.72. – P.101-103.

496. Alvarez, A. Sub-ambient CO oxidation over mesoporous Co_3O_4 : Effect of morphology on its reduction behavior and catalytic performance / Alvarez A., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A. // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – V.431-432. – P.9-17.

497. Wang, X. Cobalt oxide/graphene composite for highly efficient CO oxidation and its application in reducing the fire hazards of aliphatic polyesters / Wang X., Song L., Yang H., Xing W., Lu H., Hu Y. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V.22. – P. 3426-3431.

498. Feng, Y. Controlled synthesis of highly active mesoporous Co_3O_4 polycrystals for low temperature CO oxidation / Feng Y., Li L., Niu S., Qu Y., Zhang Q., Li Y., Zhao W., Shi J. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – V.111-112. – P.461-466.

499. Cao, C. Low Cost Synthesis of 3D Flowerlike Co_3O_4 Nanostructures as Active Catalyst for CO Oxidation / Cao C., Dou Z., Liu H., Song W. // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2012. – V.33. – P.1334-1339.