

на правах рукописи



КРИВОШАПКИН ПАВЕЛ ВАСИЛЬЕВИЧ

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

Специальность 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Санкт-Петербург – 2019

Работа выполнена в лаборатории ультрадисперсных систем Института химии Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» и Химико-биологическом кластере ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского национального исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики» (Университет ИТМО).

Официальные **ИЕВЛЕВ Валентин Михайлович**

оппоненты: Академик РАН, доктор физико-математических наук, профессор, Московский государственный университет, Факультет наук о материалах, заведующий кафедрой междисциплинарного материаловедения

ДМИТРИЕВА Ирина Борисовна

доктор химических наук, доцент, Санкт-Петербургский Государственный Химико-фармацевтический Университет
доцент кафедры физической и коллоидной химии

СИМОНЕНКО Елизавета Петровна

доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

Ведущая

организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет»

Защита состоится «16» октября 2019 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. А. Макарова, д. 2.

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

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

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



к.х.н. Масленникова Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 адагуляции.

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 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 семидесяти научных конференциях всероссийского и международного уровней, в том числе в качестве пленарного доклада на Четвертой и пятой Международных конференциях «Золь-гель» (Ереван, Армения, 2016 г. и Санкт-Петербург, 2018 г.) и тринадцатой Международной конференции «Молодежь в науке – 2016» (Минск, Беларусь, 2016 г.), а также устных докладов на 20th Romanian International Conference on Chemistry and

Chemical Engineering (Romania, 2017 г.), VII, VII и IX Всероссийские конференции «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2010, 2013, 2016 гг.), Ежегодных Всероссийских молодежных конференциях «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, с 2010 по 2016 гг.), Всероссийской научной конференции с международным участием "МЕМБРАНЫ-2016» (Нижний Новгород, 2016 г.), Междисциплинарном научном форуме «Новые материалы. Дни науки. (Санкт-Петербург, 2015 г.), Международных конференциях стран СНГ «Золь-гель 2010», «Золь-гель 2012», «Золь-гель 2014» (Санкт-Петербург, 2010 г., Севастополь 2012 г., Суздаль, 2014 г.), XXII Всероссийском совещании по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2014 г.), IV Научно-практической конференции молодых ученых РАН «Фундаментальная и прикладная наука глазами молодых ученых. Успехи, перспективы, проблемы и пути их решения» (Санкт-Петербург, 2014 г.), XVII International Sol-Gel conference (Madrid, Spain, 2013 г.), Всероссийских конференциях «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2012 г. и Санкт-Петербург, 2018 г.), Молодежной школе «Химия XXI века» (Екатеринбург, 2012 г.).

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 им. Г.К. Борескова СО РАН и Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** представлена актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы основная цель и поставленные задачи диссертации, описаны научная новизна, значимость полученных результатов с теоретической и практической точки зрения, написаны сведения об апробации и количестве публикаций, представлены основные защищаемые положения, объем и структура работы.

Первая глава содержит обзор источников литературы по тематике исследования. Первый раздел содержит данные по формированию наночастиц оксидов алюминия, титана, железа (III) и никеля и методам синтеза. Рассмотрены основные процессы, протекающие при гидролизе солей и органических соединений металлов, строение стабильных оксидных и гидроксидных форм и их полиморфные модификации. При написании аналитического обзора приводятся данные по вопросу взаимодействия наноразмерных объектов в рамках процессов гетерокоагуляции и адагуляции с использованием классических и обобщенных подходов в теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербэка (ДЛФО). Большой раздел посвящен строению, свойствам и морфологии целлюлозы, приведены данные по молекулярной и надмолекулярной структурной организации полисахарида. Изучены источники, 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. Следующий раздел содержит обзор научных работ по углеродным материалам, рассмотрены аспекты формирования углерод-керамических наносистем и области их применения. В конце обзора литературы рассмотрены вопросы, посвященные оксидным керамическим материалам и мембранам на их основе.

В **Главе 2** описаны объекты и методы их исследования. Золь-гель методом были получены устойчивые водные дисперсии оксидов алюминия, титана, железа (III) и никеля (II). 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 в работе 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 заданных условий. При синтезе гибридных систем соотношение компонентов рассчитывалось исходя из оксидной фазы. Размер частиц, потенциал поверхности и другие характеристики зольей приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства дисперсных систем

	Золь				
	Al ₂ O ₃		TiO ₂	NiO	Fe ₂ O ₃
Прекурсор	AlCl ₃	Al(C ₃ H ₇ O) ₃	Ti(C ₃ H ₇ O) ₄	Ni(NO ₃) ₂	FeCl ₃
Массовая доля, %	2,52 ± 0,12	5,2 ± 0,3	1,6 ± 0,08	1,2 ± 0,3	0,52 ± 0,05
Динамическая вязкость, мПа·с	1,03 ± 0,04	1,04 ± 0,04	1,08 ± 0,04	1,14 ± 0,04	1,03 ± 0,04
Электрокинетический потенциал, мВ	+62,1 ± 2,1	+47,0 ± 2,7	+40,2 ± 2,1	+35,0 ± 2,7	+41,5 ± 2,1
Средний размер частиц, нм	75,3 ± 0,5	57,2 ± 0,7	29,8 ± 0,4	98,4 ± 0,6	16,3 ± 0,3

В качестве функциональных материалов, на поверхность которых наносили наноразмерные частицы, были использованы объекты, имеющие высокое значение в современной промышленности и многотонажное производство: волокнистая целлюлоза двух видов (беленая хлопковая целлюлоза (СП-1400, Узбекистан) и беленая хвойная целлюлоза (СП-1600, ОАО «МондиСЛПК», Сыктывкар (Рис. 1а)); углеродные волокна марки УКН–М 5000 (ООО НПЦ «Увиком», Россия (Рис. 1б)); макропористая керамика на основе кордиерита, была получена керамическим методом из минерального сырья (Рис. 1в). Углеродные нановолокна (УНВ) получены каталитическим осаждением из газовой фазы в установке с роторным реактором (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск (Рис. 1г)); нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) получена ацетолизом хлопковой целлюлозы (Рис. 1д).

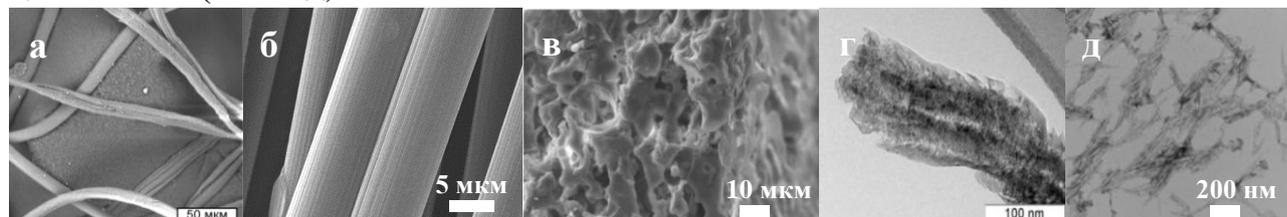


Рисунок 1 – Изображения электронной микроскопии: (а) – хвойная целлюлоза (СЭМ), (б) – углеродные волокна (СЭМ), (в) – макропористая керамика (СЭМ), (г) – углеродные нановолокна (ПЭМ), (д) – наноцеллюлоза (ПЭМ)

В основе метода нанесения наночастиц оксидов металлов на поверхность материалов лежит два подхода (Рис. 2): субстрат многократно помещали в гидрозоль оксида металла или пропитывали раствором прекурсора оксида металла, а затем инициировали образование оксидных или гидроксидных форм металла путем добавления гидролизующего агента. Толщина образующегося наноструктурированного слоя контролировалась концентрацией раствора и количеством повторений процедуры нанесения.

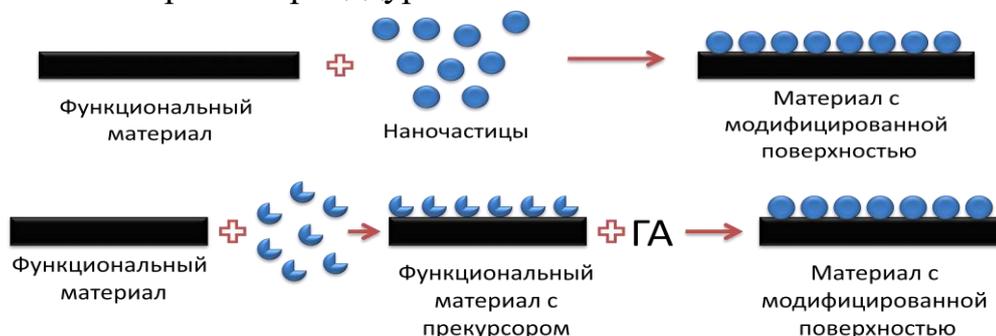


Рисунок 2 – Схема получения функциональных материалов с модифицированной поверхностью (● - Al_2O_3 , TiO_2 , NiO или Fe_2O_3 ; ◐ - $AlCl_3$, $Al(C_3H_7O)_3$, $Ti(C_3H_7O)_4$, $Ni(NO_3)_2$ или $FeCl_3$; ГА - гидролизующий агент (NH_4OH , $NaOH$))

Далее для каждой системы подбирали индивидуальный режим сушки и термической обработки. Для образцов на основе целлюлозы и углерода добавляли стадию термической деструкции с целью удаления темплата и формирования керамических материалов с волокнистой морфологией.

Определение гидродинамического размера наночастиц осуществляли с помощью динамического рассеяния света (ДРС), электрокинетический потенциал поверхности (ЭКП) – методом микроэлектрофореза (Zetasizer Nano ZS, Malvern). Исследование фазового и элементного состава образцов осуществляли методами рентгеновской дифракции (XRD-6000, с излучением $CuK\alpha$, ДРОН-3М с излучением $CoK\alpha$) и энергодисперсионным микроанализом (Bruker Quantax 200). Для исследования микроструктуры применяли методы сканирующей электронной (СЭМ, VEGA 3 TESCAN и JEOL JSM-6460 LV), просвечивающей электронной (ПЭМ, JEOL JEM-2200FS и Philips EM-420) и атомно-силовой (АСМ, SolverP47) микроскопии. Определение функционального состава проводили методами инфракрасной-Фурье спектроскопии (ИК, IR Prestige-21, SHIMADZU) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР, LabRam HR800 Horiba Jobin Yvon). Исследование процессов, протекающих при термической обработке образцов, проводили методом синхронного термического анализа (NETZSCH STA 409 PC/PG, NETZSCH STA 429 CD). Методы низкотемпературной физической сорбции азота (Quantachrome Nova 1200a, ASAP 2400 V3.07) и ртутной порометрии (AutoPore IV 9500 V1.09) использовали для изучения текстурных характеристик материалов. Метод рентгеновской спектроскопии поглощения

использовали для оценки степени окисления и локальной атомной структуры (EXAFS и XANES, Курчатовский источник синхротронного излучения). Метод оптической спектроскопии (спектрофотометр Agilent Cary-60, УФ-видимая область) был использован для изучения каталитических и сорбционных свойств образцов, а также оптических характеристик материалов.

В каждой главе диссертации, касающейся обсуждения результатов, присутствует раздел, посвященный исследованию электрокинетических свойств, агрегативной устойчивости дисперсных систем, а также расчетам энергетических параметров при взаимодействии наноразмерных объектов друг с другом или с псевдобесконечной поверхностью материала. На рисунке 3 предложена схема возможных взаимодействий в исследуемых системах при нахождении их в растворе.

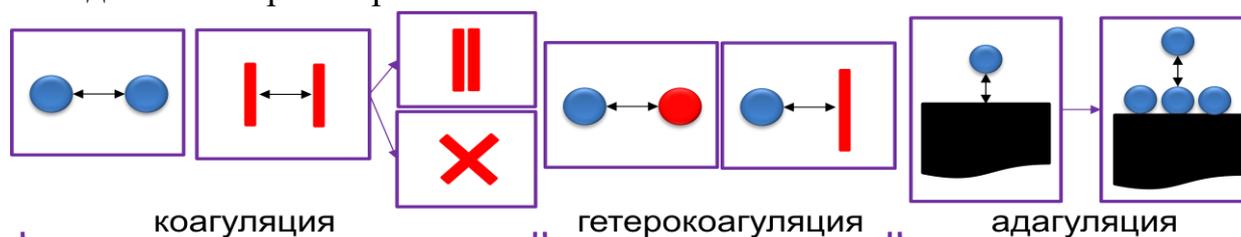


Рисунок 3 – Схема взаимодействий наноразмерных объектов в растворе за счет расклинивающего давления (энергии парного взаимодействия частиц)

При помещении функционального материала в дисперсную систему происходит перераспределение наноразмерных частиц из раствора на поверхность субстрата. Движущей силой данного процесса является притяжение наноразмерных частиц к поверхности субстрата и их последующей адагуляции. В качестве инструмента для оценки вероятности протекания процесса адагуляции традиционно используют теорию ДЛФО, результатом расчетов которой является значение энергии взаимодействия между двумя объектами через прослойку дисперсионной среды. На основании результатов расчетов: отсутствия или наличия энергетического барьера, вторичного минимума и их значения можно предположить вероятность образования слоя на поверхности подложек (формирование фазовых или коагуляционных контактов), а также оценить целесообразность использования той или иной подложки, состава системы и типа наночастиц для модификации поверхности.

Расчет энергетических кривых взаимодействия частиц в дисперсиях проводили с использованием классической (с учетом электростатической и молекулярной составляющей) или обобщенной (с учетом электростатической, молекулярной и структурной составляющей) теории ДЛФО: $U = U_e + U_m + U_s$. Для расчета энергии электростатического отталкивания (U_e) использовали формулу Ошима–Хили–Уайта. В расчетах за размер частиц брали гидродинамический диаметр, определенный с помощью динамического рассеяния света, значение ζ -потенциала частиц приравнивали к потенциалу диффузного слоя φ_i . Параметр Дебая в дисперсных системах рассчитывали по

концентрации электролита в золе после окончания реакции гидролиза, а также вносили и варьировали количество электролита KCl.

Энергию притяжения (U_m) рассчитывали с использованием макроскопической теории. Константу Гамакера A_{131} , характеризующую парное взаимодействие между частицами определенной природы через прослойку среды, брали из литературных данных. При оценке парного взаимодействия наночастица – субстрат величина A_{132} рассчитывалось по уравнению:

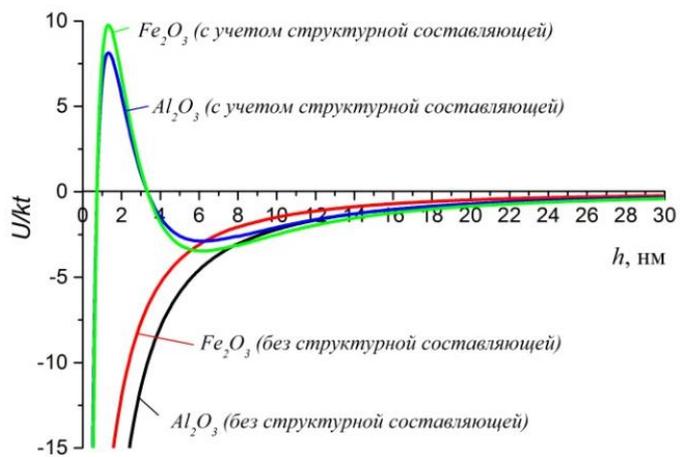


Рисунок 4 – Кривые энергии парного взаимодействия частиц оксидов алюминия и железа, с учетом структурной составляющей и без нее

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

где A_{11} , A_{22} и A_{33} – константы Гамакера для неорганических наночастиц, субстрата и среды в вакууме соответственно. На поверхности с гидрофильными свойствами молекулы воды способны формировать полимолекулярные слои, отличающиеся своей структурой от жидкости в объеме. Перекрытие приграничных слоев растворителя приводит к появлению структурной составляющей сил отталкивания (U_s). Поверхность наноразмерных частиц гидроксидов металлов заряжена положительно, их дисперсии устойчивые и не коагулируют в течение длительного времени. Однако, на зависимости для энергии взаимодействия частиц без учета структурного вклада потенциальный барьер отсутствует (Рис. 4), данный факт обусловлен наличием структурно-механического барьера на поверхности частиц оксидов металлов, что существенно усиливает агрегативную устойчивость нанодисперсий. На примере оксидов алюминия и железа показано, что вклад структурного слагаемого (при параметрах $l = 1,5$ нм при $K = 10^6$ Дж) приводит к появлению энергетического барьера, препятствующего коагуляции наночастиц в золе. На кривой энергии взаимодействия при расстояниях между частицами более 3 нм можно видеть появление глубокого потенциального минимума, что характеризует взаимодействие частиц через прослойку растворителя. Частицы могут фиксироваться друг относительно друга, при этом образуются пространственные сетки – структурированные гели, что подтверждается экспериментальными данными. При длительном хранении таких золь действительно происходит гелеобразование. При формировании равномерных и бездефектных покрытий на поверхности материалов очень важно контролировать состав дисперсионной среды, из которой могут оседать

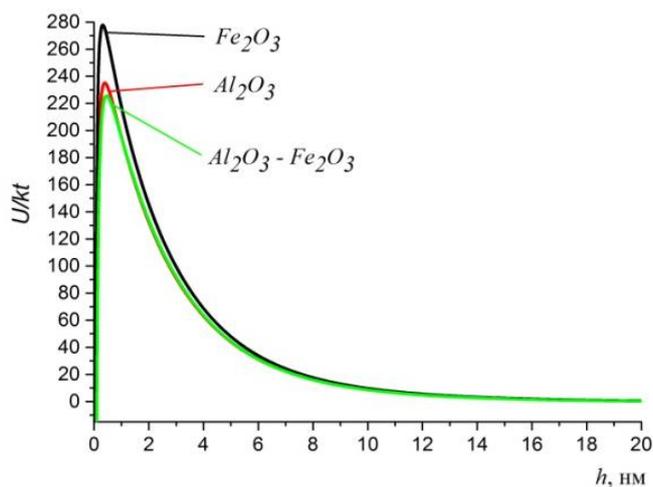


Рисунок 5 – Кривые энергии парного взаимодействия частиц оксидов металлов в дисперсных системах после диализа

примеси в виде кристаллов электролитов, образующихся в результате гидролиза, поэтому осуществляется предварительная очистка золь, например, методом диализа. В процессе диализа происходит удаление низкомолекулярных соединений и электролитов из водной среды, что приводит к увеличению диффузной части двойного электрического слоя. Этот процесс приводит к росту значения ЭКП, и как следствие, к увеличению энергии электростатического отталкивания частиц оксидов (Рис. 5).

Рассматривая взаимодействие между частицами в системах, содержащих нанокристаллическую целлюлозу, следует отметить, что данный объект хорошо подчиняется общим коллоидно-химическим закономерностям: частицы находятся в независимом броуновском движении, дисперсии являются агрегативно-устойчивыми за счет формирования двойного электрического слоя на поверхности по диссоциационному механизму. На рисунке 6 приведены кривые взаимодействия между двумя наночастицами целлюлозы в золе в присутствии электролита KCl, расчет проводили в рамках классической и обобщенной теории ДЛФО. Видно, что при расчете без структурной составляющей наблюдается отсутствие потенциального энергетического барьера, что не отражает результаты экспериментальных данных по изучению скорости коагуляции. Расчет в рамках обобщенной теории ДЛФО приводит к появлению потенциального барьера, препятствующего слипанию частиц и коагуляции по барьерному механизму. При данной концентрации электролита процесс коагуляции происходит в дальнем потенциальном минимуме.

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 или вытянутые параллелепипеды, при этом, можно оценить вклад в расклинивающее давление, обусловленный ориентированием кристаллов в пространстве: параллельное или скрещенное.

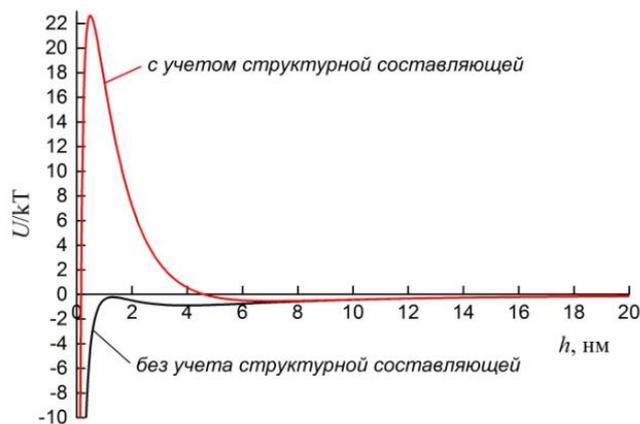


Рисунок 6 – Кривые энергии парного взаимодействия частиц НКЦ, рассчитанные с учетом и без структурной составляющей расклинивающего давления

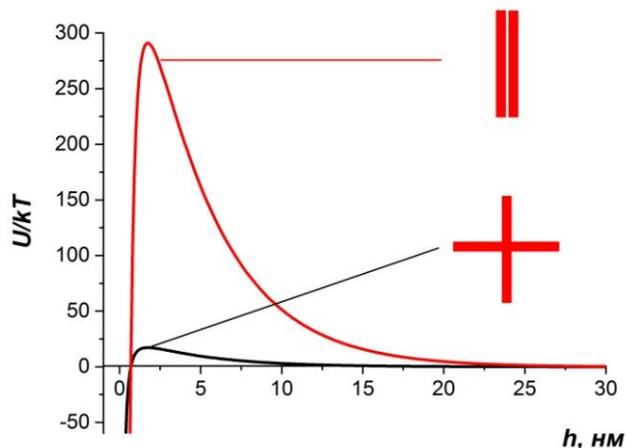


Рисунок 7 – Кривые энергии парного взаимодействия частиц НКЦ в предположении скрещенной и параллельной ориентации

Энергетические кривые 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 7. 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 нанокеллюлозы 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.

При взаимодействии наночастиц оксида алюминия и НКЦ, имеющих противоположный заряд (Рис. 8), характерно преобладание сил притяжения, которые приводят к процессу коагуляции в первичном потенциальном минимуме. Для дисперсных систем, содержащих оксиды титана и железа, характерны аналогичные зависимости. Различия проявляются в незначительно меньших расстояниях между частицами, при которых наблюдается сближение и взаимодействие с НКЦ. При изучении

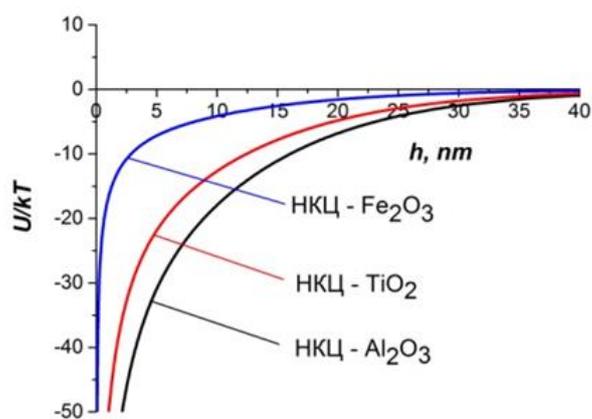


Рисунок 8 – Кривые энергии парного взаимодействия частиц нанокристаллической целлюлозы и оксидов металлов

наночастиц одной природы, но синтезированных из разных предшественников (например, для оксидов алюминия и титана), значительных отличий не наблюдается.

При расчете энергии парного взаимодействия наночастиц и волокон целлюлозы, форму последних расценивали как псевдобесконечную поверхность. Принципиальное отличие волокон целлюлозы от НКЦ, кроме размерных факторов, заключается в меньшем количестве функциональных групп, при диссоциации которых формируется двойной электрический слой и заряд поверхности в растворе. Для НКЦ и волокон целлюлозы значение потенциала поверхности находятся в интервалах $-43 \div -35$ мВ и $-10 \div -5$ мВ, соответственно. При помещении целлюлозных волокон в золи оксидов металлов за счет электростатического взаимодействия протекает необратимая агрегация, ход кривых парного взаимодействия аналогичен процессам гетерокоагуляции оксидов металлов с наночастицами целлюлозы. В главе 3 показано, что при условии перезарядки поверхности целлюлозы наблюдается специфическое взаимодействие с наночастицами оксидов металлов, что влияет на морфологию и свойства конечного продукта.

При изучении механизма взаимодействия наноразмерных частиц с углеродными материалами учитывался тот факт, что в процессе формирования углерода из газовой среды в присутствии металлического катализатора на поверхности УНВ находится минимальное количество функциональных групп, в связи с этим, потенциал поверхности в водной среде близок к нулю, независимо от морфологического типа. Обработка УНВ в концентрированных минеральных кислотах с дальнейшей отмывкой приводит к увеличению потенциала поверхности. Так как УНВ представляют собой наноразмерные нити с длиной до нескольких сантиметров, для получения совместных материалов и изучения процессов устойчивости дисперсию УНВ подвергали ультразвуковой (УЗ) обработке и далее отбирали устойчивую фракцию. Расчеты энергии парного взаимодействия проводили, исходя из предположения взаимодействия по принципу гетерокоагуляции (Рис. 9). Результаты расчетов указывают на агрегативную устойчивость (наличие потенциального барьера) в индивидуальных дисперсиях УНВ и необратимую гетерокоагуляцию между наноразмерными частицами

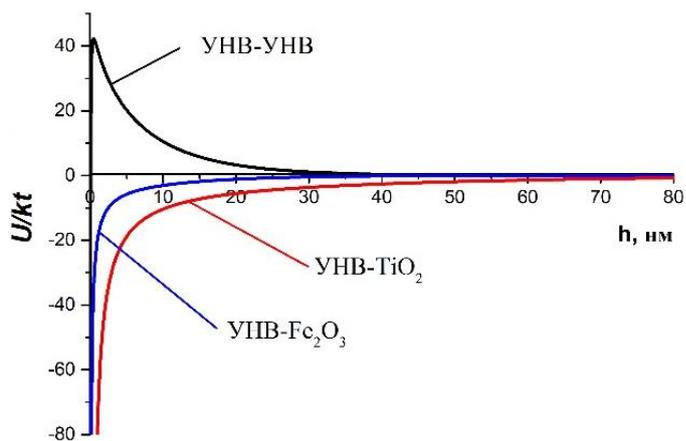


Рисунок 9 – Кривые энергии парного взаимодействия УНВ и частиц оксидов металлов

оксидов металлов и углеродными наноструктурами. При расчете энергии парного взаимодействия металлоксидных наночастиц и углеродных волокон микрометрового размера, аналогично, как и в случае волокон целлюлозы, форму расценивали как псевдобесконечную поверхность. В результате было показано, что отсутствует энергетический барьер, возникает достаточно сильное притяжение между частицами и поверхностью углерода, что дает предпосылки для прочного закрепления и модификации.

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. На рисунке 10 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.

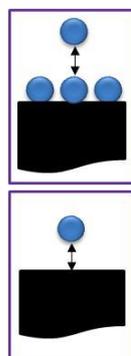
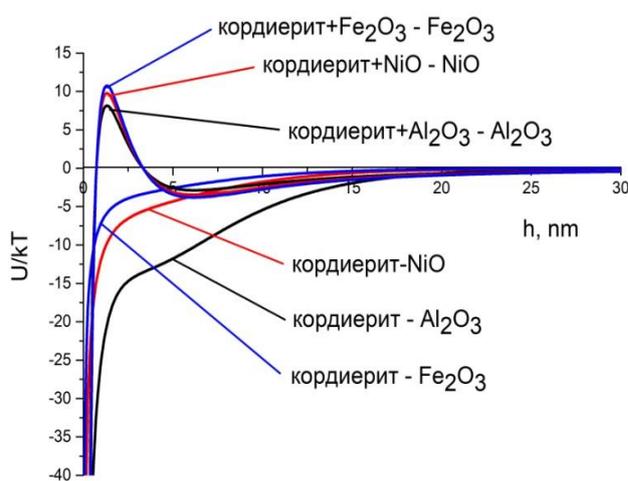


Рисунок 10 – Кривые энергии парного взаимодействия кордиеритовой поверхности и частиц оксидов металлов

образовываться через прослойку дисперсионной среды. Преодоление энергетического барьера осуществляется за счет тепловой обработки (сушки) керамики. Таким образом, в работе рассмотрены принципы формирования наноструктурированных слоев за счет дальнедействующих сил в растворе, основанных на возникновении

расклинивающего давления. Взаимодействие наночастиц оксидов металлов с поверхностью макрообъектов, независимо от их природы и реакционной активности, протекает путем самопроизвольного перераспределения частиц из коллоидного раствора на поверхность по механизму необратимой адагуляции при отсутствующем энергетическом барьере.

В третьей главе рассматриваются вопросы получения оксид-целлюлозных систем и материалов на их основе. Как было показано ранее, дисперсия нанокристаллов целлюлозы является подходящим объектом с точки зрения изучения коллоидно-химических характеристик, в том числе для бинарных систем. В широком интервале соотношений компонентов были получены совместные дисперсии НКЦ и оксидов металлов, далее высушены и получены органо-неорганические порошки.

В золях НКЦ частицы имеют отрицательный заряд поверхности. При увеличении концентрации оксида алюминия в системе «НКЦ – оксид металла» происходит процесс гетерокоагуляции, который сопровождается образованием совместных или гибридных частиц. Это приводит к компенсации заряда нанокристаллов целлюлозы, как следствие, наблюдается постепенное уменьшение потенциала поверхности совместных частиц до нулевого значения. При этом соотношении компонентов происходит процесс слипания частиц и выпадение осадка, для оксида железа массовая доля равна 28 %, для оксидов титана и алюминия около 36 %. Дальнейшее добавление оксида приводит к формированию противоположного по знаку заряда. Следует отметить, что при содержании более 50 % оксида металла, для системы характерен высокий положительный потенциал поверхности и она агрегативно устойчива. На рисунке 11б приведены зависимости гидродинамического диаметра частиц от соотношения компонентов в системе: НКЦ- Al_2O_3 , данный вид зависимости типичен для всех систем, размеры совместных частиц в устойчивом состоянии

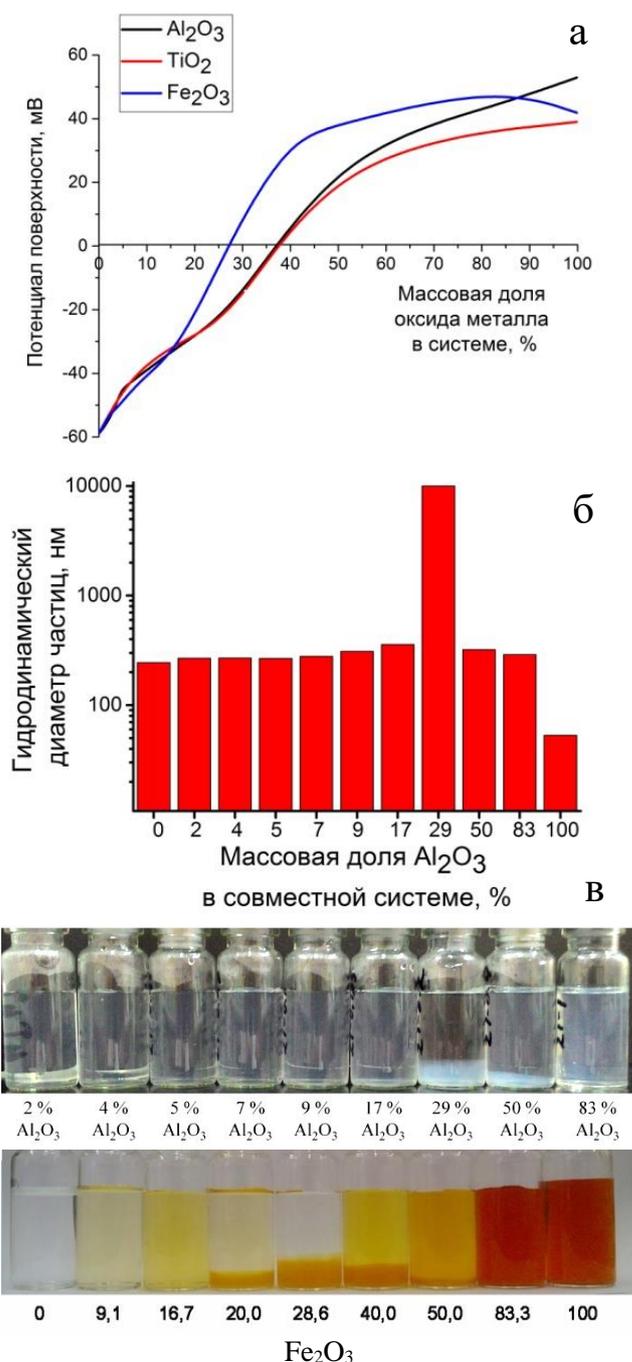


Рисунок 11 – Зависимости ζ -потенциала (а) и размеров частиц (б) от массовой доли оксидов металлов в системе НКЦ- MeOx , фото совместных дисперсий (в)

близки к размеру наночастиц целлюлозы, добавка электролита не вносит существенных изменений в свойства системы. На рисунке 11в представлены фотографии дисперсий при различном соотношении НКЦ и оксидов металлов.

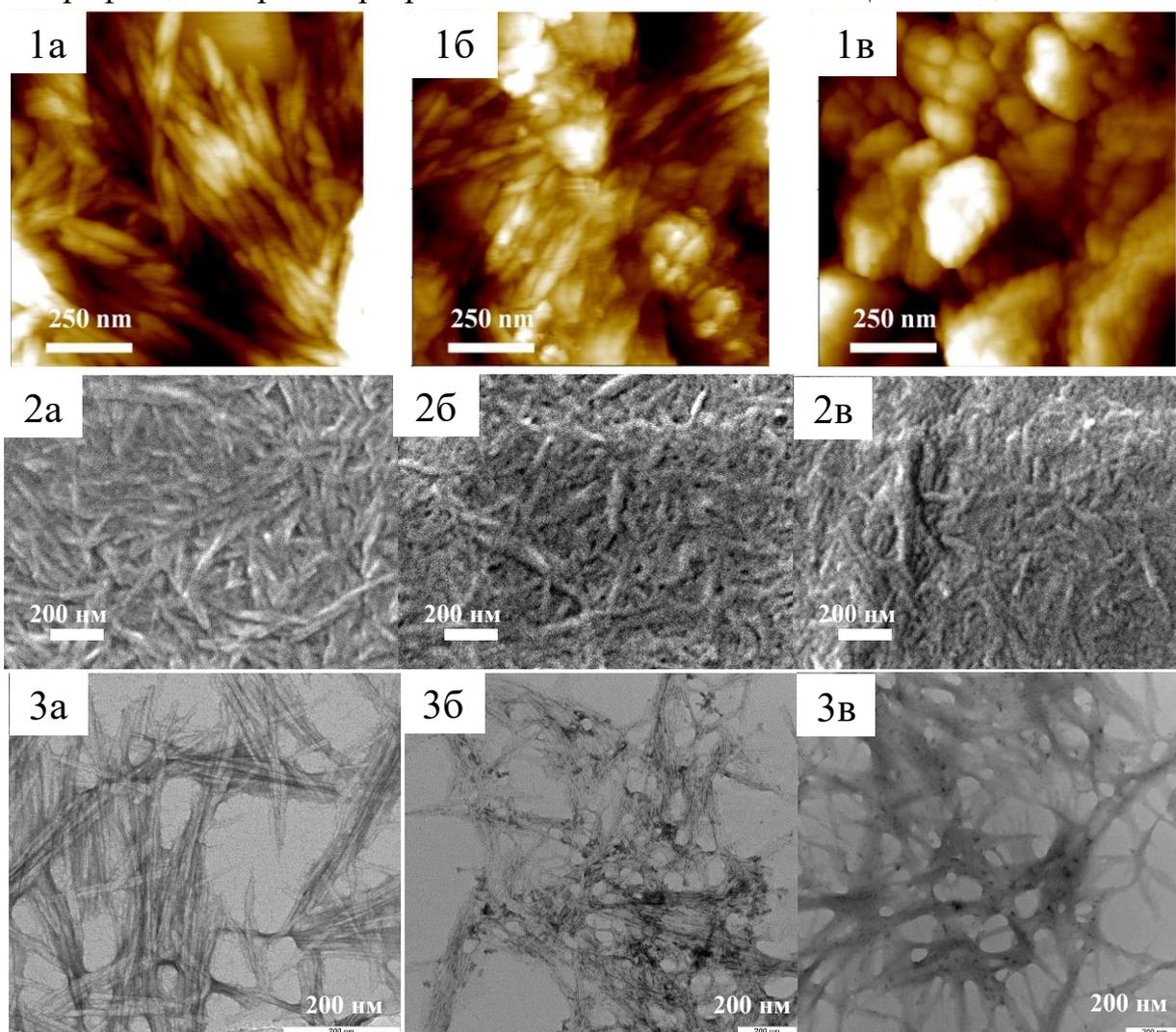


Рисунок 12 – Изображения гибридных систем с наночастицами оксидов металлов: Al_2O_3 (1 - АСМ), TiO_2 (2 - СЭМ), Fe_2O_3 (3 - ПЭМ) при содержании 0 (а), 10(б) и 50 % (в) оксида металла

Взаимодействие и закрепление неорганических наночастиц на целлюлозе с дальнейшим формированием частиц по типу «ядро-оболочка» подтверждается данными электронной и атомно-силовой микроскопии. Нанокристаллы исходной целлюлозы имеют форму стержней с длиной 200-300 нм и поперечными размерами 10-30 нм (Рис. 12. 1-3а). При концентрации частиц оксидов металлов – 10 % происходит рост размеров совместных частиц, наблюдается присутствие неорганических наночастиц на поверхности НКЦ (Рис. 12. 1-3б). Полная компенсация заряда и коагуляция смешанных частиц приводит к образованию крупных агломератов (Рис. 12. 1-3в).

Установление природы связи между наночастицами целлюлозы и оксида металла, образующейся после процессов гетерокоагуляции, вопрос сложный и требующий привлечения комплекса методов анализа. По данным ИК- и КР-

спектроскопии смешанные системы содержат все основные полосы, характерные колебаниям функциональных групп целлюлозных материалов, образования новых полос поглощения в системах не наблюдается. Исходя из уширения и смещения характеристических полос гидроксильных групп, можно предположить образование водородных связей.

Таким образом, показано, что в зависимости от природы и соотношения компонентов, совместные системы могут быть получены с отрицательным или положительным зарядом поверхности, при этом системы являются агрегативно устойчивыми. В определенном интервале соотношений компонентов происходит компенсация зарядов поверхности до нейтрального значения, что приводит к коагуляции частиц с образованием микроразмерных агрегатов. Полученный интервал устойчивости для наноразмерных объектов позволяет сделать выбор соотношения компонентов наночастицы оксидов металлов – полимер, для последующих исследований в области получения керамических материалов с применением микроразмерных волокон целлюлозы. В работе было выбрано содержание наночастиц оксидов – 10 %, что позволяет избежать процессов агломерации и контролирования текстурных характеристик при синтезе керамических волокнистых материалов.

Во второй части главы внимание уделено нанесению наночастиц на волокнистую целлюлозу, получению металлоксидных керамических волокон, а также изучению влияния химической модификации полимера на их свойства и морфологию. Кроме исходной целлюлозы были получены и исследованы волокна аморфизированной целлюлозы, цианоэтилцеллюлозы (ЦЭЦ, CN-группа), карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ, COOH-группа) и амидоэтилцеллюлозы (АЭЦ, CONH₂-группа). Выбор указанных производных целлюлозы основан на варьировании свойств заместителей: нитрильные группы, для которых характерны гидрофобизирующее действие и неспособность к формированию водородных связей; целлюлоза с амфолитными амидными группами проявляет способность к образованию водородных связей;

карбоксильные – это гидрофильные группы, которые являются наиболее активными, при этом их диссоциация приводит к увеличению отрицательного заряда поверхности. Например, для КМЦ, покрытой наночастицами оксида алюминия, по данным ИК-спектроскопии (Рис. 13) наблюдается образование

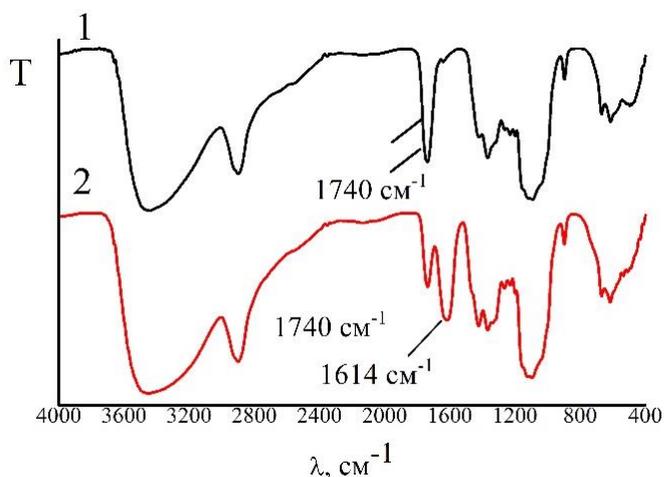


Рисунок 13 – ИК-спектры карбоксиметилцеллюлоза (1), карбоксиметилцеллюлоза + Al₂O₃ (2)

карбоксильные – это гидрофильные группы, которые являются наиболее активными, при этом их диссоциация приводит к увеличению отрицательного заряда поверхности. Например, для КМЦ, покрытой наночастицами оксида алюминия, по данным ИК-спектроскопии (Рис. 13) наблюдается образование

карбоксилат-иона из карбоксильной группы (новая полоса в области 1614 см^{-1} , уменьшение интенсивности полосы при 1740 см^{-1}). Можно сделать вывод об образовании химической связи между наночастицами оксида алюминия и карбоксильной группой полисахарида по механизму, указанному на рисунке 14. В результате процессов отщепления протона и взаимодействия с гидроксильной группой на поверхности оксида образуется бидентатная мостиковая связь.

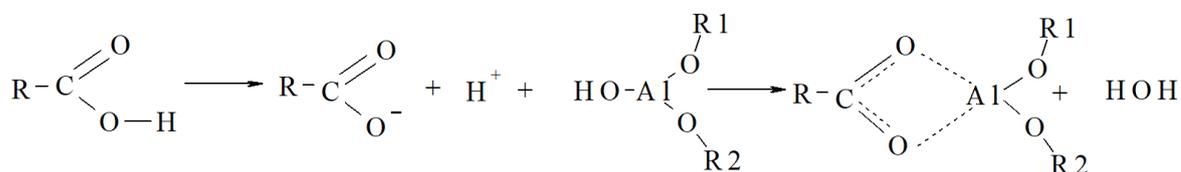


Рисунок 14 – Схема взаимодействия карбоксильной группы целлюлозы с поверхностью наночастиц оксида алюминия

По данным СЭМ и элементного анализа наночастицы оксидов металлов равномерно покрывают поверхность волокон целлюлозы (Рис.15).

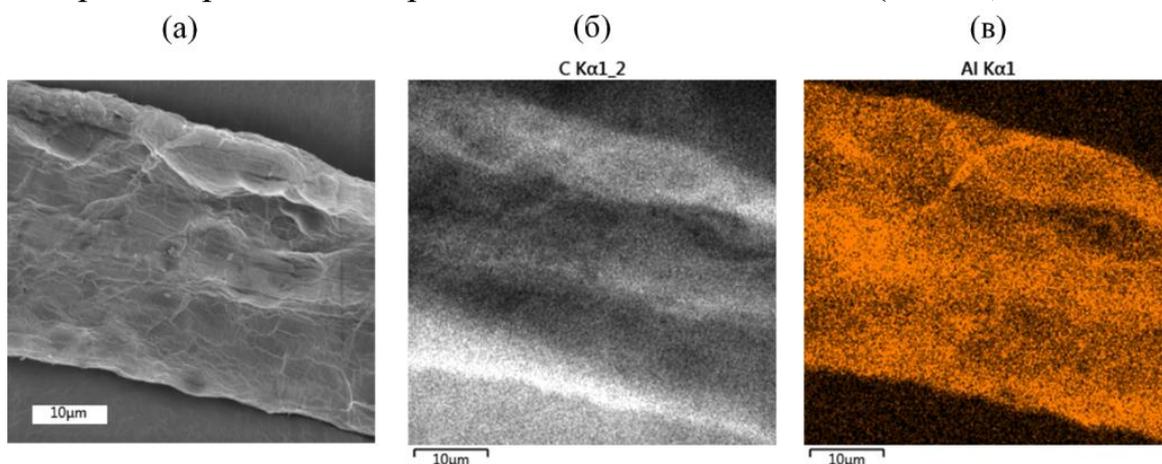


Рисунок 15 – Изображения СЭМ поверхности целлюлозы, модифицированной наночастицами оксида алюминия, (а) и EDX-картирование атомов углерода (б) и алюминия (в)

Исследование системы целлюлоза-оксид металла методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей позволило охарактеризовать размеры частиц Al_2O_3 , распределенных в волокнистой структуре целлюлозы. Наночастицы Al_2O_3 представляют собой монодисперсные частицы анизотропной (эллипсоидной) формы с радиусом инерции частиц $R_g=61\text{ \AA}$. 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, т.е. система монодисперсна. На основании данных экспериментальной кривой малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, представленной на рисунке 16в, была смоделирована пространственная форма наночастицы оксида алюминия (Рис. 16г).

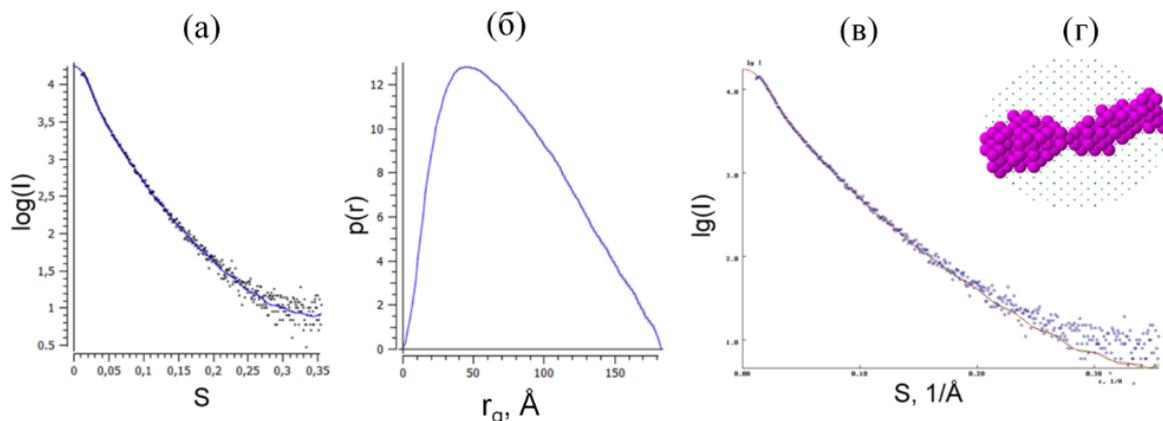


Рисунок 16 – Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для совместных систем целлюлоза-оксид алюминия (а–в), смоделированная форма частиц оксида алюминия (г)

Частицы можно охарактеризовать как относительно однородные по плотности системы, заполняющие пористое пространство в волокнах целлюлозы и находящиеся в контрасте с ней. По данным малоуглового рассеяния рентгеновских лучей агломерация частиц отсутствует.

Следующим этапом работы было изучение тепловых эффектов при термическом воздействии на волокна целлюлозы, модифицированные наночастицами оксидов металлов, а также были рассмотрены процессы формирования керамических волокнистых материалов. Данный подход основан на деструкции органического полимера в результате обжига и спекания наноразмерных частиц в структуру, повторяющую морфологию исходного темплата. Подбор режима обжига (скорость нагрева, температурные выдержки, атмосфера) является важным фактором. Например, при быстром подъеме температуры нарушается волокнистая морфология конечного продукта, а также не успевают произойти процессы фазовых и структурных превращений при отсутствии изотермических выдержек. Сложность в процессе

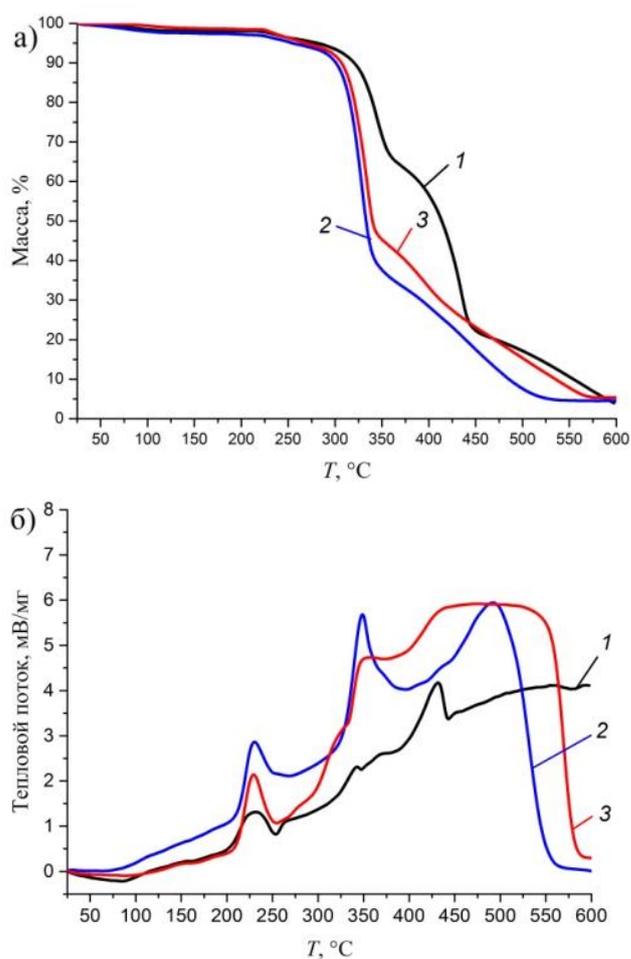


Рисунок 17 – Кривые ТГ (а) и теплового потока (б) образцов исходной целлюлозы (1) и модифицированной наночастицами Al_2O_3 (2), TiO_2 (3)

синтеза керамических материалов с использованием полимерных волокон заключается в возможном смещении и наложении температуры термических процессов, происходящих при термообработке.

По данным термогравиметрии (ТГ) и калориметрии (Рис. 17) можно отметить, что процессы термодеструкции полисахарида идут по-другому относительно систем, содержащих неорганические наночастицы. Данное различие проявляется в изменении хода кривых термогравиметрии и смещении тепловых эффектов. Например, термоокислительная деструкция полисахаридных волокон, содержащих наночастицы, протекает при более низких температурах, со значительными массовыми потерями на начальном этапе (с большей скоростью). В результате обжига волокон целлюлозы, содержащих наноразмерные частицы, формируются волокнистые металлоксидные материалы (Рис. 18). Показано, что от первоначального состояния неорганического предшественника зависят текстурные характеристики. Волокна, синтезированные с использованием наночастиц оксида алюминия, обладают более высокими текстурными характеристиками, чем в системах, где использовался хлорид алюминия (Таблица 2).

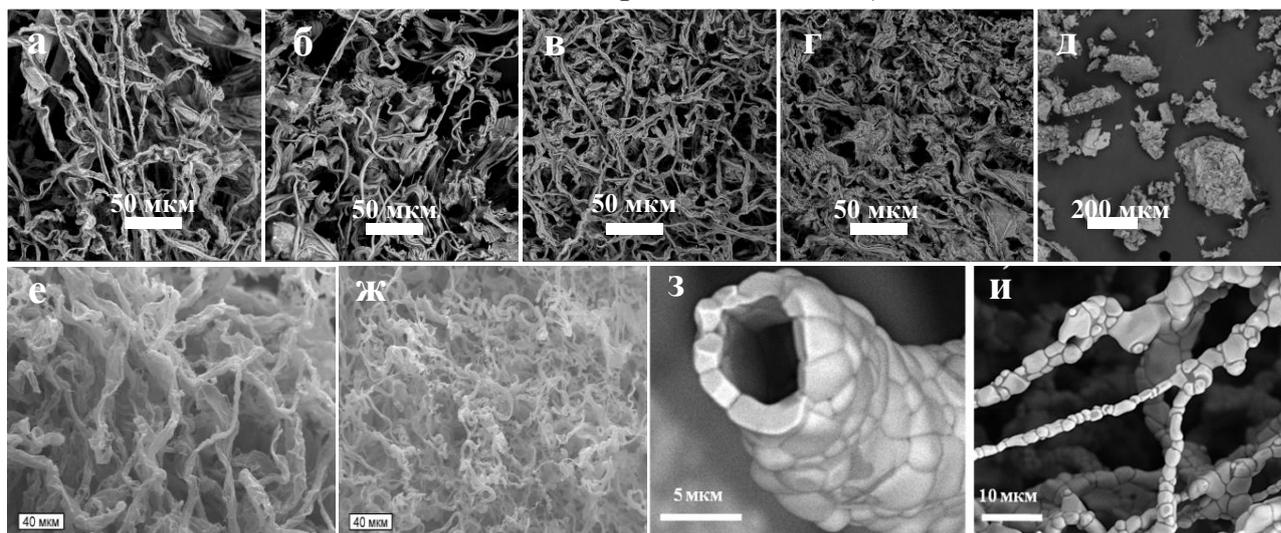


Рисунок 18 – Изображения СЭМ керамических образцов: оксид алюминия (а-д), полученных с применением целлюлозы (а – исходная целлюлоза; б – ЦЭЦ; в – АЭЦ; г – КМЦ) и (д) – без целлюлозы), е-ж – волокна диоксида титана, з-и – трубки и волокна оксида железа (III)

Данный факт 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 раствором хлорида алюминия, задается в основном структурой самого темплата и режимом его термической обработки. Анализ текстурных характеристик алюмооксидных волокон, 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 площадь поверхности и объем пор образцов. Таким образом, целенаправленная химическая модификация целлюлозы – один из рычагов управления свойствами керамических материалов. Другим рычагом является выбор состояния предшественника оксида металла – сформированные наночастицы или растворимые формы соединений.

Таблица 2 – Текстульные характеристики волокон оксида алюминия

Темплат	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$, м ² /г	Средний диаметр пор d_p , нм	Объем пор V_p , см ³ /г
Исходная целлюлоза+ AlCl ₃	33,0±0,7	3,80±0,08	0,068±0,003
Исходная целлюлоза+ Al ₂ O ₃	77,0±1,5	4,50±0,09	0,110±0,004
ЦЭЦ+ AlCl ₃	62,0±1,3	4,40±0,09	0,083±0,003
ЦЭЦ+ Al ₂ O ₃	159,0±3,3	4,40±0,09	0,197±0,005
АЭЦ+ AlCl ₃	60,0±1,3	4,40±0,09	0,087±0,003
АЭЦ+ Al ₂ O ₃	128,0±2,6	4,30±0,09	0,130±0,004
КМЦ-H ⁺ + AlCl ₃	13,0±0,3	4,20±0,09	0,009±0,003
КМЦ-H ⁺ + Al ₂ O ₃	134,0±2,7	4,30±0,09	0,135±0,004

Для синтезированных алюмооксидных волокон внутри серий было характерно одинаковое кристаллическое строение: рентгеноаморфные образцы, полученные при пропитке раствором соли, с использованием наночастиц – гамма-форма оксида алюминия (Рис. 19а). Выбор типа предшественника оксида металла позволяет регулировать фазовый состав керамических материалов еще на первом этапе пропитки темплата.

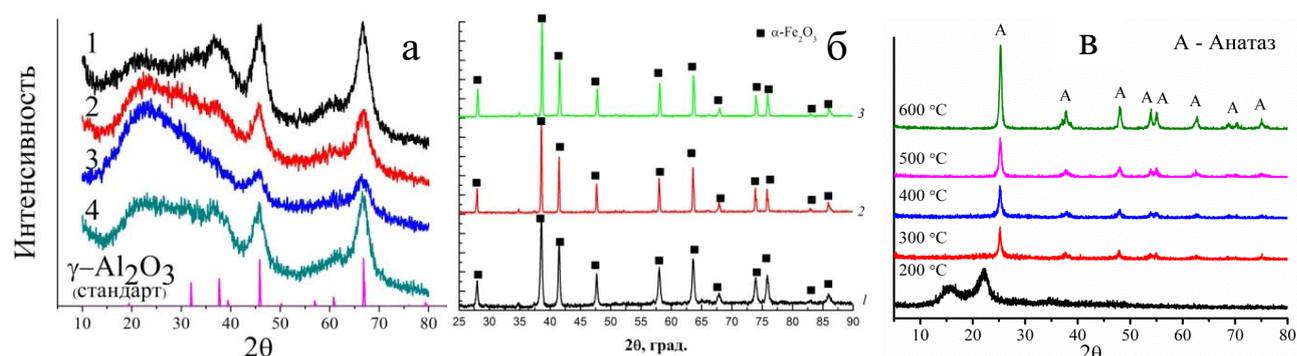


Рисунок 19 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных темплатным методом: а – волокна оксида алюминия (темплаты: 1 – исходная целлюлоза; 2 – ЦЭЦ; 3 – АЭЦ; 4 – КМЦ); б – волокна и трубки оксида железа (1 – волокна 700 °С, трубки - 700 °С, трубки – 1200 °С); в – волокна диоксида титана, обожженные при температурах 200–600 °С

В результате обжига целлюлозы, содержащей наночастицы оксида железа, образуется единственная фаза - гематит (α -Fe₂O₃). Данная фаза

присутствует в продуктах обжига и при 700 и 1200 °С. Для системы целлюлоза-диоксид титана образование фазы анатаза происходит при более низкой температуре – 300 °С (Рис. 19в), чем для образца, синтезированного без темплата, для которого образование фазы происходит в интервале температур 400–500 °С. Понижение температуры фазового перехода возможно за счет локального термического перегрева, возникающего при горении целлюлозы.

Области применения синтезированных волокон достаточно обширные. Например, волокна оксида алюминия были использованы для получения пористых керамических фильтров (Рис. 20а) для очистки водных систем от крупных взвесей. Благодаря развитой пористой структуре и мономодальному распределению пор по размерам по данным ртутной порометрии (Рис. 20б), керамика обладает высокими значениями удельной производительности по дистиллированной воде и коэффициенту задержания. Для модельных систем высокодисперсных частиц кремнезема он составил не менее 99 %.

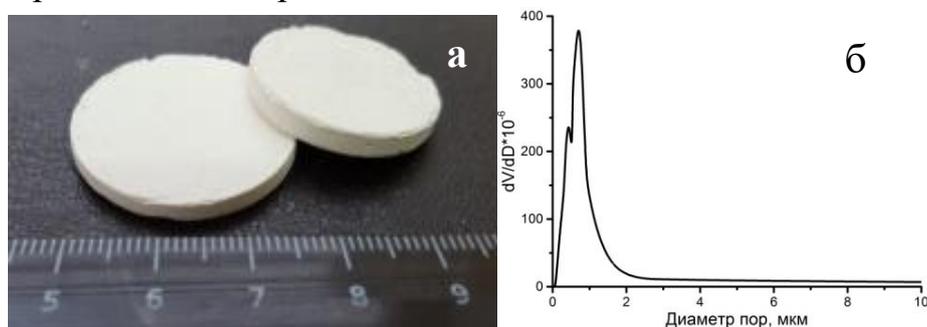


Рисунок 20 – Макрофотография (а) и кривая распределения пор по размерам (б) пористого фильтра

Волокна диоксида титана проявляли фотокаталитическую активность в реакции разложения органического красителя, сопоставимую с коммерческим образцом сравнения – фотокатализатор P25 Degussa (Рис. 21а, кривые красного и зеленого цветов). Явным преимуществом волокнистой морфологии каталитических систем является простота способа выделения и рекомбинации из реакционной смеси за счет отсутствия седиментационной устойчивости (Рис. 21б), т.к. для извлечения наноразмерных порошков обычно используется дополнительная стадия центрифугирования или фильтрования.

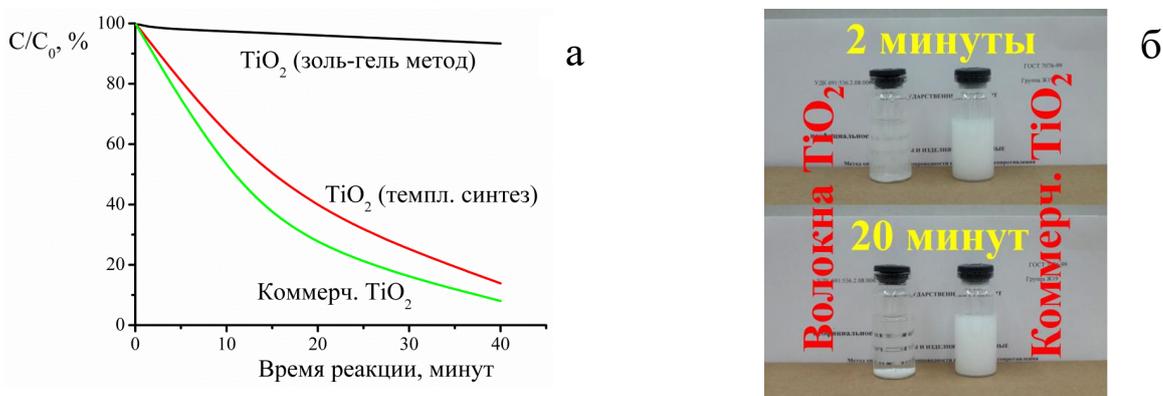


Рисунок 21 – Кривые разложения органического красителя (а) и оценка седиментационной устойчивости (б) для образцов диоксида титана

Волокна оксида железа и оксида алюминия проявили хорошую сорбционную активность в процессе извлечения соединений хрома из водных растворов. Значение сорбционной емкости и результаты сравнения с другими материалами представлены в главе 5.

Глава 4 посвящена модификации углеродных материалов. В работе были исследованы системы на основе наноразмерных углеродных волокон различных морфологических типов. Перед процессом пропитки углеродных наноматериалов частицами оксидов металлов УНВ кипятили в концентрированных минеральных кислотах с целью удаления металлического катализатора, а также дополнительной функционализации поверхности и снижения общей гидрофобности. Далее углеродные нановолокна помещали в золь оксида металла (или раствор соли металла с дальнейшим осаждением) с выдержкой для установления равновесия процесса сорбции неорганических компонентов на углеродных материалах. В результате на поверхности УНВ происходило закрепление наноразмерных частиц оксидов металлов.

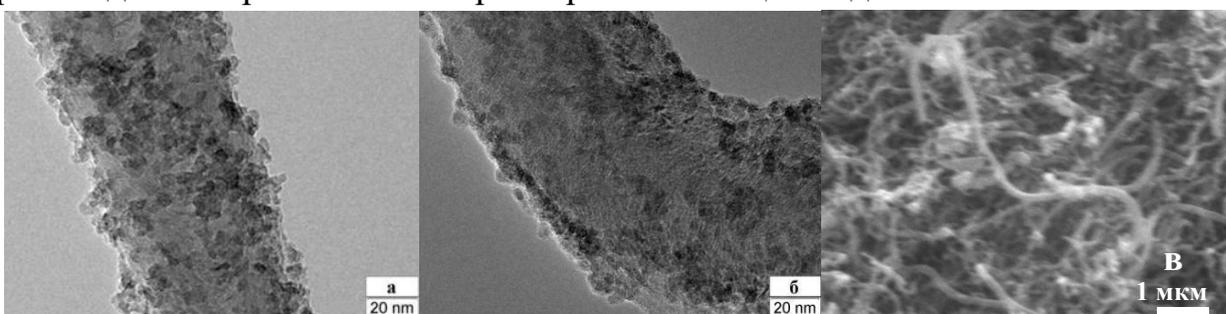


Рисунок 22 – Изображения гибридных систем на основе УНВ и наночастицы оксида титана (а, ПЭМ), оксида железа (б, ПЭМ) и оксида алюминия (в, СЭМ)

На рисунке 22 представлены микрофотографии образцов УНВ перистого типа с модифицированной наночастицами поверхностью. Видно, что частицы равномерно распределены по поверхности волокон, отдельных агломератов частиц не наблюдалось.

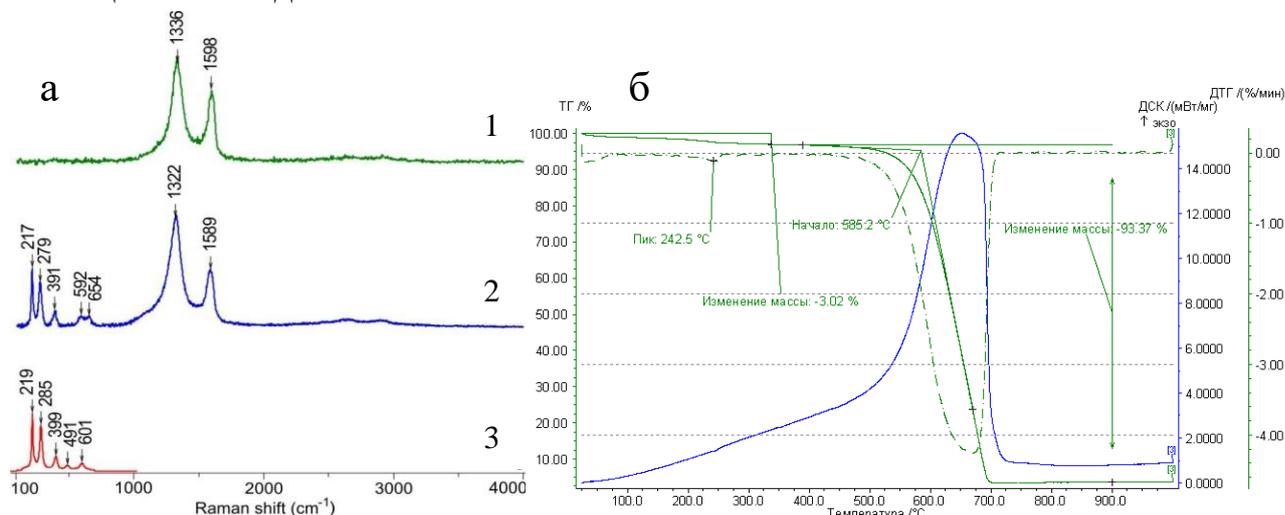


Рисунок 23 – (а) КР-спектры образца УНВ/ Fe_2O_3 (1-мощность лазера 0.2 мВт, 2 -20 мВт, 3 – образец сравнения Fe_2O_3), (б) кривые синхронного термического анализа УНВ, модифицированных наночастицами оксида алюминия

Методом КР-спектроскопии (Рис. 23) было проведено сравнение характеристик 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. Модификации в структуре самих УНВ не происходит.

Синтезированные гибридные материалы сушили и обжигали на воздухе при 800 °С до полного удаления углеродной фазы, в результате формировались образцы в виде порошков или волокон оксидов металлов. Оптимизацию режима термической обработки и изучение процесса удаления углеродного компонента проводили с помощью синхронного термического анализа, наблюдающиеся термические процессы аналогичны для всех морфологических типов УНВ. Резкий экзотермический эффект с сопутствующим снижением массы образца связан с выгоранием углерода в воздушной атмосфере. Наличие наночастиц оксидов металлов в системе не влияет на общую тенденцию удаления углеродного темплата (Рис. 23б). Уменьшение массы образца при температурах до 300 °С связано с удалением структурной и физически сорбированной воды частицами оксидов, после 700 °С тепловых эффектов и уменьшение массы не наблюдается.

После удаления углеродной матрицы формируются волокна оксида алюминия, повторяющие морфологию темплата. По данным рентгенофазового анализа (РФА) при использовании в качестве прекурсора хлорида алюминия и золя Al_2O_3 , образуется гамма фаза оксида алюминия (Рис. 24).

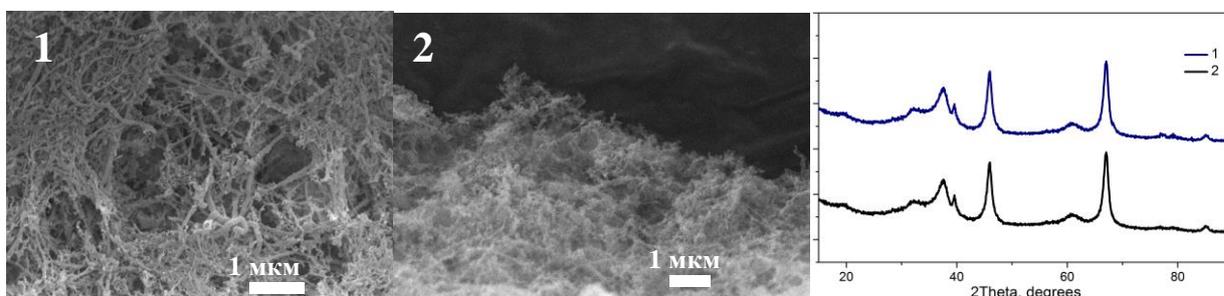


Рисунок 24 – Изображения СЭМ и рентгеновские дифрактограммы алюмооксидных волокон, полученных с использованием: 1 – $AlCl_3$, 2 – наночастиц Al_2O_3

На рисунке 24 представлены микрофотографии нановолокон оксида алюминия, полученных с использованием перистых УНВ и хлорида алюминия и сформированных наночастиц оксида алюминия. Соотношение по массе Al_2O_3 :УНВ=1:6. Средний размер керамических волокон соответствует исходным углеродным материалам и не превышает 70 нм для системы, синтезированной из хлорида, и 60 нм - из наночастиц. Для синтезированных волокон оксида алюминия характерна развитая морфология с площадью поверхности 149 m^2/g и 173 m^2/g , соответственно. Следует отметить, что снижение содержания темплата в начальной композиции приводит к

увеличению среднего диаметра волокна до 150 нм и уменьшению площади поверхности до 125 м²/г. Обжиг перистых УНВ, пропитанных раствором хлорида железа (III) или золей гидроксида железа (III), приводит к образованию рыхлых агломератов частиц оксида железа (III) с размерами от 100 до 200 нм. Волокна оксида железа не образуются. По данным РФА оксид железа представлен фазой гематита.

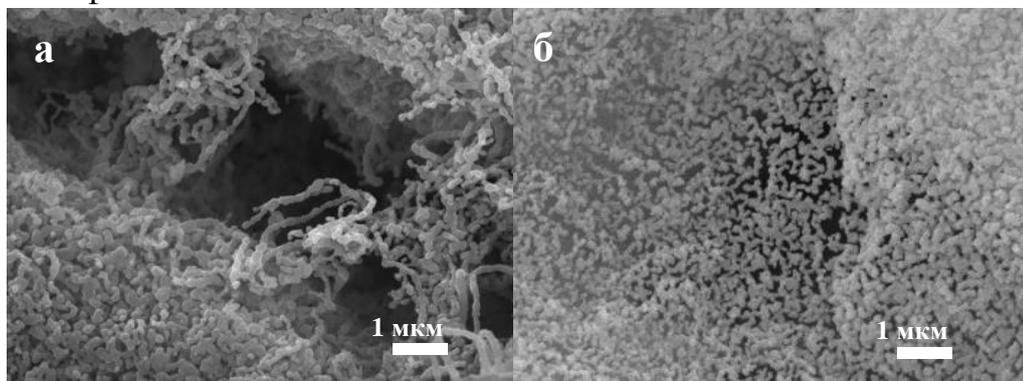


Рисунок 25 – Изображения СЭМ нановолокон диоксида титана, полученные с использованием $(C_3H_7O)_4Ti$ (а) и наночастиц TiO_2 (б)

Для получения материалов из диоксида титана в качестве прекурсоров использовали тетраизопропилат титана и золь диоксида титана. Использование коаксиально-конических УНВ в качестве темплата приводит к образованию рыхлых, пористых структур, состоящих из частиц размером до 100 нм. Площадь поверхности составляет 152 м²/г. 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 (Рис. 25а). Площадь поверхности равна 155 м²/г. При использовании золя диоксида титана образуются волокнистые материалы, с размером до 100 нм в поперечном разрезе. Волокна образуют сетчатую структуру с большим числом контактов между собой (Рис. 25б). Полученные системы исследованы методом РФА, все образцы, обожженные до 800 °С, представлены фазой рутила.

Во второй части главы представлены результаты модификации углеродных волокон, диаметр которых лежит в микрометровом диапазоне. Данные системы имеют широкую область применения, в том числе армирование 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.

К недостаткам углеродных материалов можно отнести большую чувствительность к кислороду воздуха. Для увеличения температуры эксплуатации поверхность волокон модифицировалась наноразмерными

частицами оксида алюминия двумя подходами (Рис. 2). В результате, на поверхности формировался тонкий алюмооксидный слой (Рис. 26).

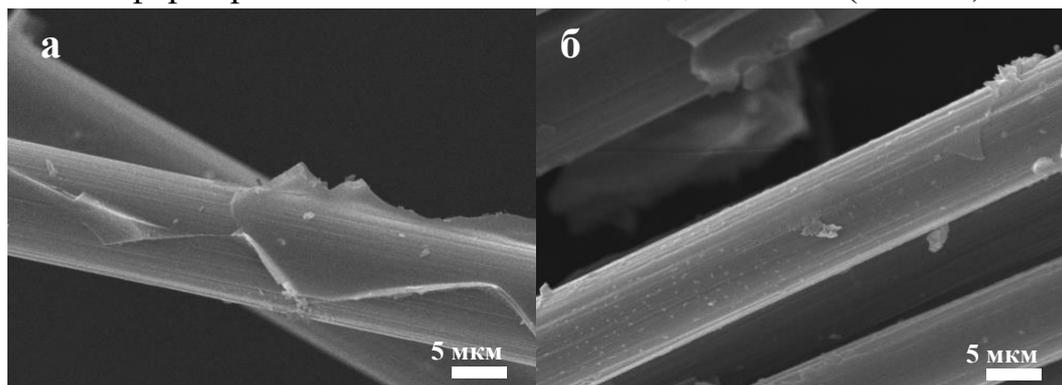


Рисунок 26 – Изображения СЭМ модифицированной поверхности углеродных волокон при использовании: а – $AlCl_3$, б – наночастиц Al_2O_3

Модификация поверхности углеродных волокон приводила к увеличению температуры эксплуатации на 8 и 19 % при использовании сформированных алюмооксидных наночастиц и последовательного нанесения и гидролиза хлорида алюминия, соответственно.

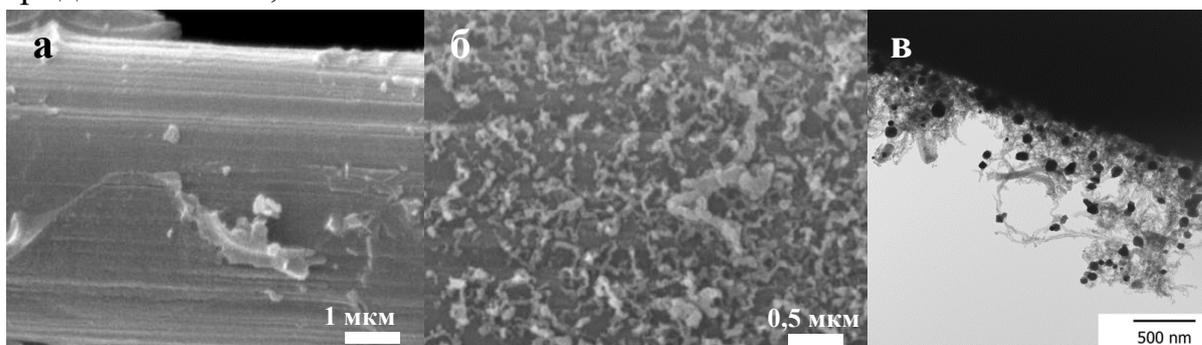


Рисунок 27 – Изображение СЭМ модифицированной поверхности углеродных волокон наночастицами оксидом никеля (а) и изображения углерод-углеродных материалов СЭМ (б) и ПЭМ (в)

На рисунке 27а представлены микрофотографии поверхности углеродных волокон, модифицированных наночастицами оксида никеля. Далее оксидная фаза была подвержена восстановлению в атмосфере водорода до металлического состояния. Частицы никеля являются эффективным катализатором в реакции разложения углеводородов, в результате чего на поверхности формируются углеродные наноструктуры – УНВ перистого типа (Рис. 27б, 27в). Площадь поверхности углерод-углеродных материалов увеличивается в 10-12 раз и достигает величины $18 \text{ м}^2/\text{г}$. Подобная иерархическая структура является перспективной для применения при армировании полимерных матриц, обеспечивая максимальное сцепление в объеме композита.

Глава 5 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 собой 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 гидродинамическое сопротивление.

Для получения асимметричной мембраны была разработана методика синтеза макропористой керамики из минерального сырья Республики Коми (каолиниты, маложелезистые бокситы, тальк, серпентинит, кварцевый песок). В качестве конечного состава подложки был выбран кордиерит, который обладает низкой константой диэлектрической проницаемости, высокой химической устойчивостью и хорошими изоляционными свойствами, небольшим коэффициентом теплового расширения, что позволяет закреплять активные слои мембран при термической обработке. Использование природного сырья для получения кордиеритовой керамики позволяет существенно уменьшить себестоимость макропористых фильтров и мембранно-разделительных систем на ее основе. По данным рентгенофазового анализа основная фаза в керамике – это алюмосиликат магния - кордиерит с брутто-формулой $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Концентрация примесей не превышает 7 %. Размер пор и пористость регулируется составом и дисперсностью исходной шихты и находится в интервалах 10-50 мкм и 20-45 %, соответственно. Например, по данным СЭМ и ртутной порометрии для керамики характерно узкое распределение пор по размерам со средним диаметром – 10 мкм (Рис. 28).

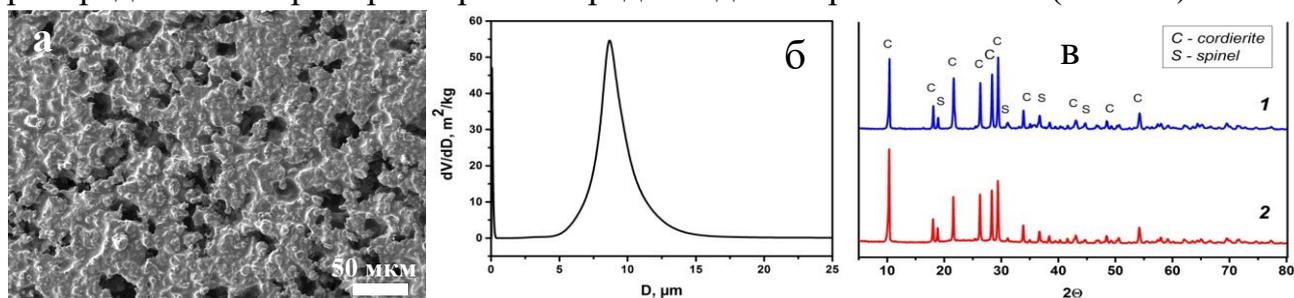


Рисунок 28 – Изображение СЭМ поверхности (а), кривая распределения пор по размерам (б) и рентгеновские дифрактограммы (в) кордиеритовой керамики

На синтезированные образцы макропористой керамики наносили дисперсии наноразмерных оксидов алюминия, железа и никеля. На основе алюмо- и железоксидных систем получали асимметричные мембраны и мембранно-каталитические материалы. На рисунке 29 приведены изображения фильтрационных слоев, состоящих из наночастиц и нановолокон оксида

алюминия, а также композитного слоя из оксидов алюминия и железа. 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: 5,3 нм (наночастицы Al_2O_3), 6,1 нм (нановолокна Al_2O_3) и 7,9 нм для композитной мембраны ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$), удельная производительность составляет 150, 300 и 120 $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм}$ (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.

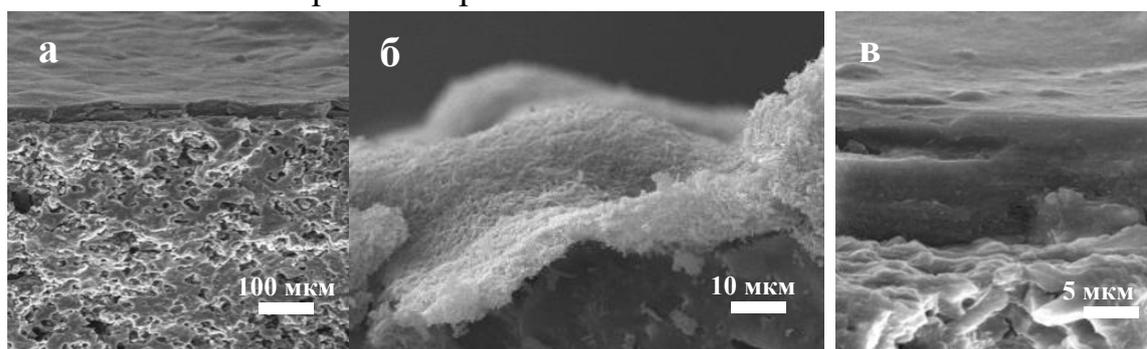


Рисунок 29 – Изображения СЭМ сколов керамических асимметричных мембран со слоем из наночастиц (а), нановолокон (б) оксида алюминия, наночастиц оксидов алюминия и железа (в)

Изучение асимметричных керамических материалов – сложная задача, так как индивидуальные свойства, как подложки, так и активного слоя, сильно отличаются по своей микроструктуре и составу, поэтому общепринятым является подход по исследованию характеристик отдельно как субстрата, так и самого селективного слоя. Была поставлена задача синтеза бесподложковых мембран (пленок) оксидов алюминия и железа, являющихся составными частями керамических мембран для детального изучения их микроструктуры. Для синтеза использовали золи оксидов алюминия и железа, содержащие поливиниловый спирт, которые отливали на беспористую подложку. Режим термической обработки композиций подбирали на основе данных термического анализа и обжигали до 700 °С.

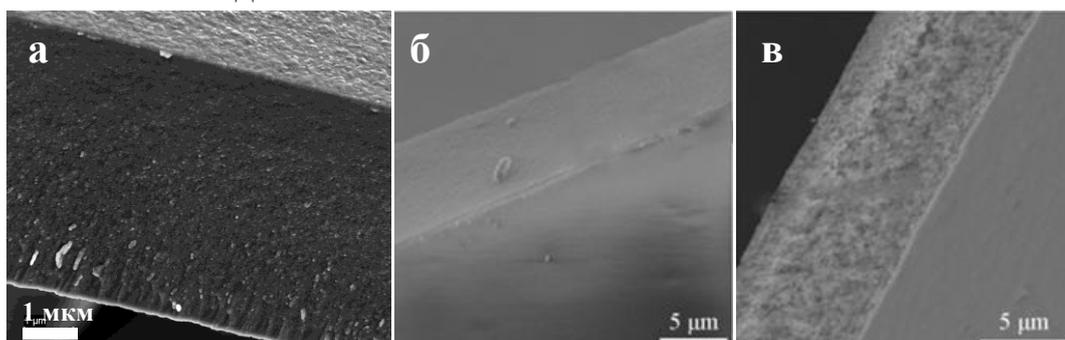


Рисунок 30 – Изображения СЭМ пленок: Al_2O_3 (а), $\text{Al}_2\text{O}_3-10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ (б), Fe_2O_3 (в)

На рисунке 30 представлены микрофотографии образцов с различным соотношением компонентов $Al_2O_3-Fe_2O_3$. Толщина пленок находится в интервале от 7 до 10 мкм. По результатам исследования методом АСМ (Рис. 31) поверхность образцов состоит из сферических зерен, размер которых в алюмооксидных пленках, содержащих до 20 % Fe_2O_3 , имеет примерно одинаковые значения и составляет около 100 нм. В пленке оксида железа размер зерен в 2 раза ниже, что объясняется более мелким размером наночастиц оксидов в исходных дисперсиях.

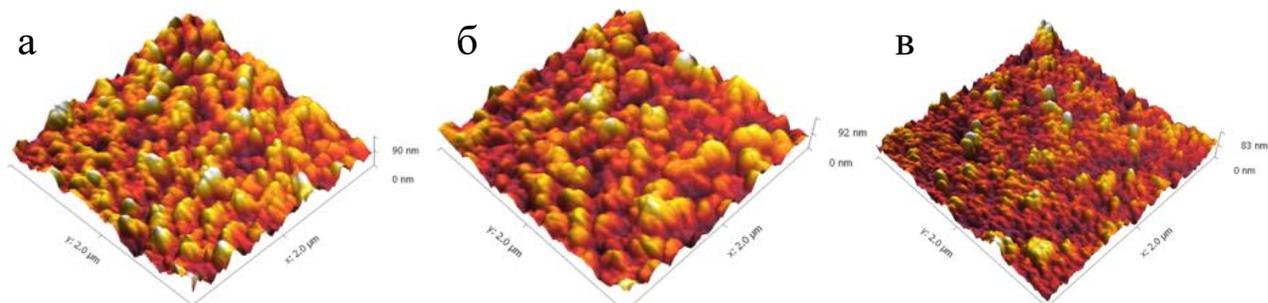


Рисунок 31 – Изображения АСМ поверхности пленок: Al_2O_3 (а), $Al_2O_3-10\% Fe_2O_3$ (б), Fe_2O_3 (в)

По результатам исследования ПЭМ пленки, содержащей 10 % оксида железа, показано, что частицы сферической формы в образце формируются из кристаллитов пластинчатой формы, характерных для гидроксида алюминия. По данным ЭДС-анализа все элементы в пленках равномерно распределены. Образцы оксида алюминия с содержанием Fe_2O_3 от 0 до 20 % представляют собой слабо окристаллизованный γ -оксид алюминия, рефлексы, характерные фазам Fe_2O_3 , не проявляются (Рис. 32а). При формировании структуры пленок происходит равномерное распределение наночастиц Fe_2O_3 в матрице оксида алюминия, что предотвращает их агломерацию и рост частиц с формированием кристаллической фазы в процессе термической обработки.

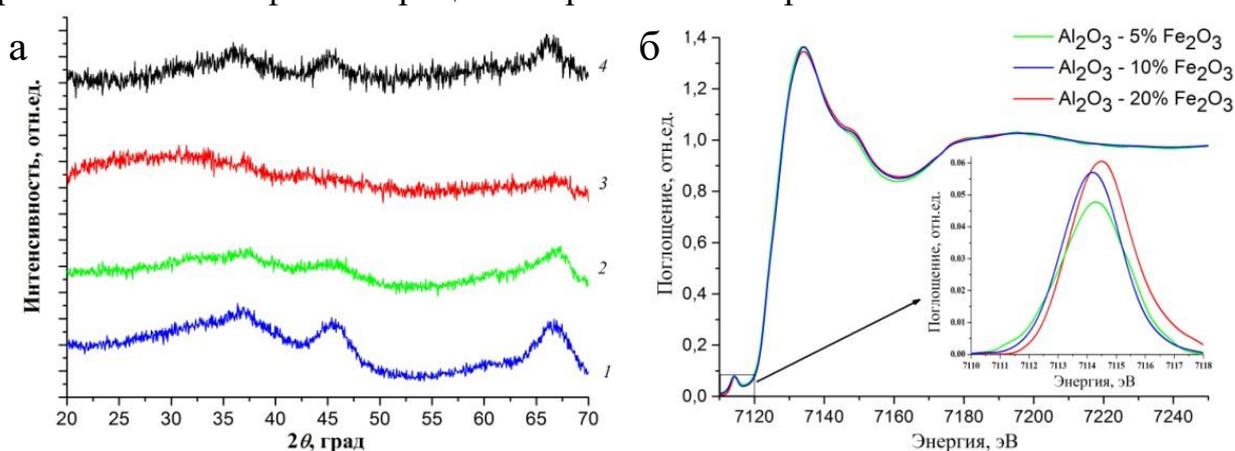


Рисунок 32 – Рентгеновские дифрактограммы (а) и нормализованные XANES спектры (б) образцов пленок: 1 – Al_2O_3 , 2 – $Al_2O_3-2\%$, 3 – $Al_2O_3-10\% Fe_2O_3$, 4 – $Al_2O_3-20\% Fe_2O_3$

По результатам EXAFS- и XANES-спектроскопий (Рис. 32б) можно сделать вывод о том, что в мезопористых алюмооксидных матрицах оксид

железа находится в аморфной, разупорядоченной форме, степень окисления атомов железа +3.

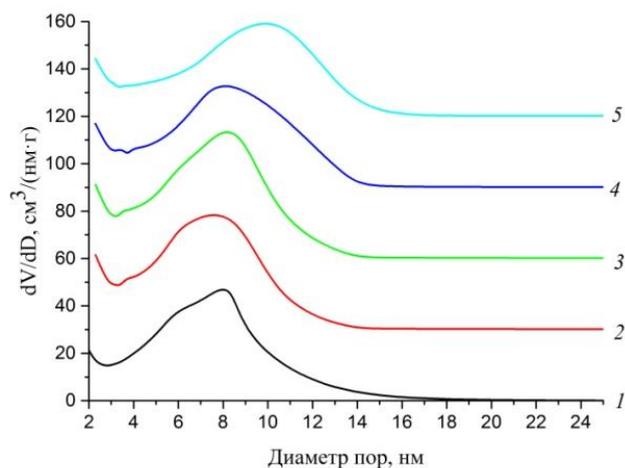


Рисунок 33 – Кривые распределения пор по размерам для пленок оксида алюминия, содержащих 2% (1), 5% (2), 10% (3), 20% (4) и 30 % (5) Fe_2O_3

мономодалных мезопор с узким распределение по размерам (Рис. 33). Рост концентрации оксида железа в образцах приводит к увеличению размеров пор и снижению значения площади поверхности. Варьирование концентрации Fe_2O_3 в исходной смешанной дисперсии позволяет регулировать текстурные характеристики керамических пленок, а именно, размер и общую пористость, что способствует формированию систем для фракционирования объектов по размерам в мембранном процессе, контролировать проницаемость мембран. На основании полученных данных можно утверждать, что оксидные слои в индивидуальном состоянии и в составе асимметричных мембран имеют близкие характеристики и свойства.

Таблица 3 – Значения площади поверхности и параметры каталитической активности материалов различной морфологии

$\omega(Fe_2O_3), \%$	порошок			волокно			пленка		
	$S_{уд.}, M^2/\Gamma$	$k, \text{ч}^{-1}$	$\tau_{1/2}, \text{ч}$	$S_{уд.}, M^2/\Gamma$	$k, \text{ч}^{-1}$	$\tau_{1/2}, \text{ч}$	$S_{уд.}, M^2/\Gamma$	$k, \text{ч}^{-1}$	$\tau_{1/2}, \text{ч}$
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±1,3	0,022	31,5	137±3	0,023	30,1	208±4	0,057	9,2

Для материалов различной морфологии провели оценку каталитической активности в процессах разложения пероксида водорода и сорбции соединений Cr(VI). Оксид железа (III) является каталитически активным в реакции разложения пероксида водорода, которая в присутствии соединений переходных металлов является значимой с технологической и экологической точки зрения, и применяется в процессах деструкции биомассы отходов древесной и сельскохозяйственной промышленности. В таблице 3

Анализ текстурных характеристик систем указывает на то, что для всех образцов на изотермах сорбции-десорбции характерно наличие петли гистерезиса, обусловленной процессом капиллярной конденсации молекул адсорбата в мезопорах. Форму изотермы можно отнести к IV типу, вид петли гистерезиса относится к H2 типу, что характерно для адсорбентов с порами трубчатой формы и узкими открытыми концами. Для алюмооксидных пленок характерно наличие

представлены параметры каталитической реакции. 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 Fe_2O_3 внутри волокон.

Каталитическое окисление CO проводили на проточном стенде. Для этого на поверхность асимметричных мембран с алюмооксидными слоями из наноразмерных частиц и волокон наносили методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза медно-цериевую оксидную систему, допированную оксидом кобальта (Рис. 34). Об активности катализатора судили по температурным зависимостям конверсии монооксида углерода, используя в качестве критерия T_{50} – температуру, при которой окисляется 50 % CO. Каталитическая активность зависит от морфологии фильтрационного слоя керамической мембраны (Рис. 35). Параметр T_{50} для систем со слоем из алюмооксидных нановолокон составил $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, а для мембран, полученных из наночастиц оксида алюминия, – $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, что сопоставимо с катализаторами дожигания отходящих газов, используемыми на практике при аналогичных условиях эксплуатации на основе благородных металлов. Более высокая активность мембранно-каталитической системы, содержащей нановолокна оксида алюминия, обусловлена оптимальной пористой структурой волокнистого слоя и геометрической формой, необходимыми для обеспечения высоких газодинамических характеристик мембраны.

Полученные композитные материалы представляются перспективными для создания мембранно-каталитических систем, одновременно выполняющих

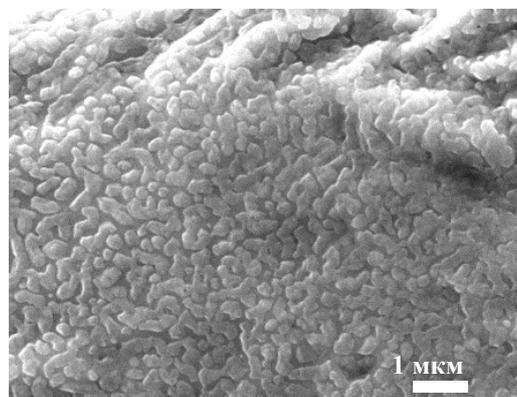


Рисунок 34 – Микрофотография поверхности мембранно-каталитической системы

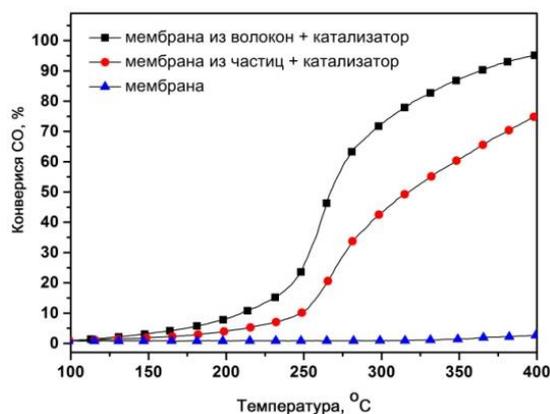


Рисунок 35 – Температурные зависимости конверсии CO для мембраны без активного компонента (\blacktriangle), трехкомпонентной оксидной системы $SiO-Co_3O_4-CeO_2$, нанесенной на мембрану, покрытую слоем нановолокон (\blacksquare) и наночастиц (\bullet)

роль пылевых фильтров и нейтрализаторов отходящих газов промышленных предприятий.

Не смотря на эффективность использования синтезированных мембран для очистки жидких и газовых систем, удаление органических загрязнителей и биологических объектов проблематично, в связи с выраженной гидрофильностью оксидных слоев. В последней части главы предложен способ получения и изучения свойств гидрофобных углерод-керамических систем для эффективного удаления органических молекул. На поверхность макропористой кордиеритовой керамики наносили слой из наночастиц оксида никеля (Рис. 36а) со средним размером 100 нм и далее восстанавливали в токе водорода до металлической формы. После проведения реакции каталитического осаждения из среды этилена в проточном реакторе, происходило формирование углеродных нановолокон на поверхности керамической подложки. Монодисперсность и толщину углеродного слоя контролировали количеством подаваемого этилена и продолжительностью реакции.

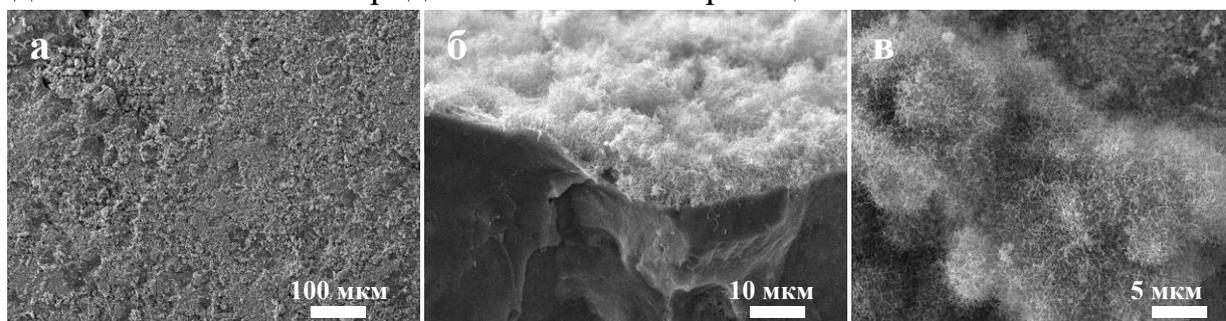


Рисунок 36 – Изображение СЭМ модифицированной керамики наночастицами NiO (а), скола (б) и поверхности (в) углерод-керамических мембран

На рисунке 36 приведены микрофотографии углеродных нановолокон, образующих равномерный, монодисперсный слой со средним диаметром около 80 нм и толщиной ~10 мкм. Для углерод-керамических материалов были исследованы мембранные и сорбционные свойства на примере извлечения токсичного органического загрязнителя – бензола в статическом и динамическом режимах. 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. В результате очистки газового потока от паров бензола на 1 г углеродного слоя захватывается до 100 мг углеводорода, предел достигается в течение 2,5 часов. 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.

Таким образом, модификация поверхности керамики позволяет создавать мембранные системы асимметричного типа для эффективной очистки жидких и газовых потоков. Отмечена высокая активность мембранно-каталитических систем, что обусловлено доступностью и равномерным распределением катализатора на поверхности.

Выводы. 1. Впервые установлены закономерности формирования совместных систем на основе углеродных или целлюлозных наноструктур и частиц оксидов алюминия, титана или железа (III) 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 (около 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 нано- и микроразмерных керамических волокон комбинацией золь-гель и темплатного методов. Показано, что при высокотемпературной обработке гибридных материалов на основе целлюлозы до 700 и 1200 °С 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 T_{50} в процессе окисления CO для

мембран с селективным слоем из нановолокон и наночастиц оксида алюминия составил 260 °С и 300 °С, 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 $Al_2O_3-Fe_2O_3$ 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.

Содержание работы изложено в следующих **основных публикациях**, рекомендованных ВАК и включенных в международные научные базы данных:

1. Дудкин, Б. Н. Получение нано и субмикроразмерных алюмооксидных волокон в процессе дегидратации геля гибридного состава / Б. Н. Дудкин, П. В. Кривошапкин // Коллоидный журнал. – 2008. – Т.70. – №1. – С.26 – 31. <https://doi.org/10.1134/S1061933X08010043>.
2. Дудкин, Б. Н. Влияние наночастиц и нановолокон оксида алюминия на свойства эпоксидных композиций / Б. Н. Дудкин, Г. Г. Зайнуллин, Е. Ф. Кривошапкина, П. В. Кривошапкин, М. А. Рязанов // Физика и химия стекла. – 2008. – Т.34. – №2. – С. 187 – 191. <https://doi.org/10.1134/S1087659608020120>.
3. Рябков, Ю. И. Высокопрочная керамика на основе оксида алюминия / Ю. И. Рябков, Г. А. Осипов, П. В. Кривошапкин, Р. В. Агиней, С. В. Петров // Естественные и технические науки. – 2010. – №5. – С.552 – 556.
4. Кривошапкина, Е. Ф. Микропористая керамика кордиеритового состава на основе природного сырья / Е. Ф. Кривошапкина, П. В. Кривошапкин, Б. Н. Дудкин // Известия Коми научного центра. – 2011. – №3. – С.7 – 13.
5. Кривошапкин, П. В. Оценка поверхностных сил и формирование структуры в водно-органических дисперсных системах оксида алюминия / П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина, Б. Н. Дудкин // Физика и химия стекла. – 2012. – №5. – С. 609 – 616. <https://doi.org/10.1134/S1087659612050045>.
6. Krivoshapkin, P. V. Growth and structure of microscale fibers as precursors of alumina nanofibers / P. V. Krivoshapkin, E. F. Krivoshapkina, B. N. Dudkin // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2013. – №74. – P. 991 – 996. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2013.02.021>.
7. Krivoshapkina, E. F. Small-angle scattering of synchrotron radiation investigations of nanostructured alumina membranes synthesized by sol-gel method / E. F. Krivoshapkina, A. P. Petrakov, P. V. Krivoshapkin, Y. V. Zubavichus,

- M. S. Melgunov // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2013. – №68. – P.488 – 494. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2945-x>.
8. Кривошапкина, Е. Ф. Окисление монооксида углерода на микрофильтрационных керамических мембранах / Е. Ф. Кривошапкина, А. А. Ведягин, П. В. Кривошапкин, И. В. Десятых // Мембраны и мембранные технологии. – 2013. – №2. – С.83 – 92. <https://doi.org/10.1134/S0965544115100096>.
9. Кривошапкина, Е. Ф. Получение каталитических мембран с наноструктурированным слоем на основе оксида алюминия / Е. Ф. Кривошапкина, А. А. Ведягин, П. В. Кривошапкин // Российские нанотехнологии. – 2014. – №7–8. – С.59 – 64. <https://doi.org/10.1134/S1995078014040107>.
10. Михайлов, В. И. Материалы на основе оксидов алюминия и железа, полученные гидротермальным методом / В. И. Михайлов, Т. П. Масленникова, П. В. Кривошапкин // Физика и химия стекла. – 2014. – №6. – С. 846 – 853. <https://doi.org/10.1134/S1087659614060078>.
11. Мартаков, И.С. Влияние надмолекулярной структуры целлюлозы на морфологию волокон оксида алюминия, полученного золь-гель методом / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, В. А. Дёмин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – №22. – P.145 – 151.
12. Martakov, I. S. Application of Chemically Modified Celluloses as Templates for Obtaining of Alumina Materials / I. S. Martakov, P. V. Krivoshapkin, M. A. Torlopov, E. F. Krivoshapkina // Fibers and Polymers. – 2015. – №5. – P.975 – 981. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0975-z>.
13. Krivoshapkin, P. V. Mesoporous Fe-alumina films prepared via sol–gel route / P. V. Krivoshapkin, V. I. Mikhaylov, E. F. Krivoshapkina, V. I. Zaikovskii, M. S. Melgunov, V. V. Stalugin // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – №204. – P.276 – 281. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.001>.
14. Михайлов, В. И. Влияние нанодисперсного оксида железа(III) на морфологию микроразмерных волокон оксида алюминия / В. И. Михайлов, Е. Ф. Кривошапкина, В. А. Демин, Е. М. Тропников, П. В. Кривошапкин // Журнал общей химии. – 2016. – № 2. – С. 185 – 190. <https://doi.org/10.1134/S107036321602002X>.
15. Mikhaylov, V. I. Hydrothermal synthesis, characterization and sorption properties of Al/Fe oxide–oxyhydroxide composite powders / V. I. Mikhaylov, T. P. Maslennikova, V. L. Ugolkov, P. V. Krivoshapkin // Advanced Powder Technology. – 2016. – V.27. – P.756 – 764. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.03.001>.
16. Михайлов, В. И. Влияние электрокинетических взаимодействий на морфологию оксида железа (III) при темплатном синтезе / В. И. Михайлов,

- Е. Ф. Кривошапкина, Ю. И. Рябков, П. В. Кривошапкин // Физика и химия стекла. – 2016. – №6. – С.752 – 763. <https://doi.org/10.1134/S1087659616060158>.
17. Кривошапкина, Е. Ф. Использование природного сырья для получения макропористой кордиеритовой керамики / Е. Ф. Кривошапкина, Ю. И. Рябков, П. В. Кривошапкин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2016. – №4-5. – С.47 – 53.
18. Мартаков, И. С. Изучение устойчивости гибридных дисперсий нанокристаллической целлюлозы и оксида алюминия / И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин, М. А. Торлопов, В. И. Михайлов, Е. Ф. Кривошапкина // Физика и химия стекла. – 2016. – № 6. – С.764 – 772. <https://doi.org/10.1134/S1087659616060122>.
19. Мартаков, И. С. Получение пористой проницаемой керамики из волокон оксида алюминия, синтезированных темплатным методом / И. С. Мартаков, М. А. Торлопов, Е. Ф. Кривошапкина, В. А. Дёмин, П. В. Кривошапкин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2016. – № 6. – С.17 – 21.
20. Krivoshapkin, P. V. Sol-gel template preparation of alumina nanofillers for reinforcing the epoxy resin / P. V. Krivoshapkin, I. V. Mishakov, E. F. Krivoshapkina, A. A. Vedyagin, P. A. Sitnikov // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2016. – № 2. – P.353 – 361. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4126-9>.
21. Krivoshapkin, P. V. Application of carbon fibers to the template synthesis of titanium dioxide / P. V. Krivoshapkin, I. V. Mishakov, E. F. Krivoshapkina, A. A. Vedyagin // Solid Fuel Chemistry. – 2016. – Т. 50. – №. 3. – P. 187 – 190. <https://doi.org/10.3103/S0361521916030071>.
22. Krivoshapkina, E. F. Synthesis of Al₂O₃-SiO₂-MgO Ceramics with Hierarchical Porous Structure / E. F. Krivoshapkina, P. V. Krivoshapkin, A. A. Vedyagin // Journal of Advanced Ceramics. – 2017. – №1. – P.11 – 19. <https://doi.org/10.1007/s40145-016-0210-4>.
23. Mikhaylov, V. I. Characterization and sorption properties of γ -AlOOH/ α -Fe₂O₃ composite powders prepared via hydrothermal method / V. I. Mikhaylov, T. P. Maslennikova, P. V. Krivoshapkin // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – №186. – P.612 – 619. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.044>.
24. Mikhaylov, V. I. Synthesis and characterization of sponge-like α -Fe microtubes / V. I. Mikhaylov, E. F. Krivoshapkina, V. A. Belyi, P. V. Krivoshapkin // Chemical Engineering Science. – 2017. – №163. – P.27 – 30. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.025>.
25. Tsvetkov, N. V. Hydrodynamic and optical characteristics of hydrosols of cellulose nanocrystals / N. V. Tsvetkov, E. V. Lebedeva, A. A. Lezov, I. Perevyazko, M. P. Petrov, M. E. Mikhailova, A. A. Lezova, M. A. Torloпов, P. V. Krivoshapkin // Colloid and Polymer Science. – 2017. – №.295. – P.13 – 21. <https://doi.org/10.1007/s00396-016-3975-7>.

26. Krivoshapkin, P. V. Synthesis and characterization of carbon/ceramic composite materials for environmental applications / P. V. Krivoshapkin, I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin, Y.I. Bauman, E.F. Krivoshapkina // Composites Communications. – 2017. – №6. – P.17 – 19. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2017.08.001>.
27. Михайлов, В. И. Устойчивость нанокристаллической целлюлозы в водных растворах KCl / В. И. Михайлов, М. А. Торлопов, И. С. Мартаков, П. В. Кривошапкин // Коллоидный журнал. – 2017. – №.2. – С.174 – 181. <https://doi.org/10.1134/S1061933X17020065>.
28. Torloпов, M. A. Regulation of structure, rheological and surface properties of chitin nanocrystal dispersions / I. S. Martakov, V. I. Mikhaylov, N. V. Tsvetkov, P. V. Krivoshapkin // Carbohydrate Polymers. – 2017. – №174. – P.1164 – 1171. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.036>.
29. Mikhaylov, V. I. Heteroaggregation of cellulose nanocrystals with Fe₂O₃ nanoparticles / V. I. Mikhaylov, M. A. Torloпов, E. F. Krivoshapkina, I. S. Martakov, P. V. Krivoshapkin // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2018. – №.88. – P.6 – 12. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4374-3>.
30. Martakov, I. S. Interaction of cellulose nanocrystals with titanium dioxide and peculiarities of hybrid structures formation / I. S. Martakov, M. A. Torloпов, V. I. Mikhaylov, E. F. Krivoshapkina, V. E. Silant'ev, P. V. Krivoshapkin // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2018. – V.88. – P.13 – 21. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4447-3>.
31. Krasnikova, I. V. Hierarchically structured carbon-carbon nanocomposites: The preparation aspects / I. V. Krasnikova, I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin, P. V. Krivoshapkin, D. V. Korneev // Composites Communications. – 2018. – №7. – P.65 – 68. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2018.01.002>.
32. Torloпов, M. A. Cellulose nanocrystals with different length-to-diameter ratios extracted from various plants using novel system acetic acid/phosphotungstic acid/octanol-1. / M. A. Torloпов, V. I. Mikhaylov, E. V. Udoratina, L. A. Aleshina, A. I. Prusskii, N. V. Tsvetkov, P. V. Krivoshapkin // Cellulose. – 2018. – №.2. – P.1031 – 1046. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1624-z>.
33. Krivoshapkina, E. F. Sol-Gel Synthesis of Nanostructured Alumina Supports for CO Oxidation Catalysts / E. F. Krivoshapkina, P. V. Krivoshapkin, A. A. Vedyagin // Materials Science Forum. – 2018. – V.917. – P.152 – 156. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.917.152>.
34. Mikhaylov, V. I. Express Al/Fe oxide–oxyhydroxide sorbent systems for Cr(VI) removal from aqueous solutions / V. I. Mikhaylov, T. P. Maslennikova, E. F. Krivoshapkina, E. M. Tropnikov, P. V. Krivoshapkin // Chemical Engineering Journal. – 2018. – №350. – P.344 – 355. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.023>.
35. Mikhaylov, V. I. Detection and adsorption of Cr(VI) ions by Mesoporous Fe-Alumina Films / V. I. Mikhaylov, E. F. Krivoshapkina, A. L. Trigub, V. V. Stalugin,

- P. V. Krivoshapkin // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2018. – №.6(7). – P.9283 – 9292. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01598>.
36. Navrotskaya, A. G. Synthesis and properties of carbon–metal oxide nanomaterials / A. G. Navrotskaya, E. F. Krivoshapkina, I. A. Perovskiy, Y. I. Bauman, I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin, S. I. Isaenko, P. V. Krivoshapkin // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2019. – P.1 – 9. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04974-9>.
37. V. I. Mikhaylov Magnetic mesoporous catalytic and adsorption active Fe-Al₂O₃ films / V. I. Mikhaylov, E. F. Krivoshapkina, V. A. Belyy, S. I. Isaenko, M. V. Zhukov, E. Yu. Gerasimov, P. V. Krivoshapkin // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – V.284. – P.225 – 234. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.003>.
38. Nazarova, E. A. Macroporous ceramic filters from mineral raw materials for machine oils filtration / E. A. Nazarova, D. S. Alimova, V. I. Mikhaylov, E. F. Krivoshapkina, P. V. Krivoshapkin // Ceramics International. – 2019. – №.45. – P.8767 – 8773. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.201>.
39. Krivoshapkin, P. V. Nanochitin/manganese oxide-biodegradable hybrid sorbent for heavy metal ions / P. V. Krivoshapkin, A. I. Ivanets, M. A. Torloпов, V. I. Mikhaylov, V. Srivastava, M. Sillanpää, V. G. Prozorovich, T. F. Kouznetsova, E. D. Koshevaya, E. F. Krivoshapkina // Carbohydrate Polymers. – 2019. – V.210. – P.135 – 143. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.045>.
40. Martakov, I. S. Biotemplate synthesis of porous alumina fibers and filters with controlled structure and properties / I. S. Martakov, M. A. Torloпов, E. F. Krivoshapkina, P. A. Kalikina, A. G. Navrotskaya, E. I. Koshel, A. N. Galkina, V. A. Demin, P. V. Krivoshapkin // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2019. – V.95. – P.281 – 289. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.07.013>.

Патенты:

1. Кривошапкин, П. В. Макропористый керамический материал с углеродным нановолокнистым покрытием и способ его получения / П. В. Кривошапкин, Е. Ф. Кривошапкина, И. В. Мишаков, А. А. Ведягин // Патент РФ №2620437 от 04.04.2016.
2. Кривошапкин, П. В. Железооксидные и железные микроразмерные трубки и способ их получения / П. В. Кривошапкин, В. И. Михайлов, Е. Ф. Кривошапкина, М. А. Торлопов // Патент РФ № 2669315 от 27.04.2017.

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.