

На правах рукописи



Губанова Надежда Николаевна

Золь-гель синтез и физико-химическое исследование пористых объемных и тонкопленочных материалов на основе диоксида циркония и диоксида кремния, легированного платиной и палладием

02.00.04 – физическая химия
02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук и Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Научные руководители:	Шилова Ольга Алексеевна доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук Иванов Владимир Константинович доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Официальные оппоненты:	Мурин Игорь Васильевич , доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Бугров Александр Николаевич , кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Защита состоится «25» декабря 2019 г. в 11-00 часов на заседании
диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-
Петербург, наб. Макарова, д. 2.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах 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 РАН по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2.

Автореферат и диссертация размещены на сайте <https://www.iscras.ru>
Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Т.П. Масленникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Аморфные пористые наноструктурированные материалы обладают значительной удельной площадью поверхности, вследствие чего находят применение в целом ряде областей науки и техники в качестве носителей лекарств, в составе катализаторов и сорбентов и др. Это обуславливает значительный интерес как к разработке методов синтеза таких материалов, так и к исследованию их структуры и свойств.

Среди аморфных пористых материалов следует особо выделить аэрогели – материалы, характеризующиеся фрактальной многоуровневой наноструктурой, благодаря чему они обладают прекрасными адсорбирующими свойствами и могут быть использованы в качестве носителей катализаторов, а также как «контейнеры» для доставки лекарств и биологически активных веществ. Значительный интерес представляет использование низкотемпературного золь-гель синтеза аэрогелей диоксида циркония, позволяющего получать материалы с контролируемой структурой и физико-химическими свойствами поверхности. Необходимо особо подчеркнуть, что диоксид циркония разрешен для применения в медицине.

Известно, что традиционными методами стекло на основе оксида циркония получить невозможно. В то же время, стекловидные пленки диоксида циркония успешно применяются в оптике в качестве просветляющих покрытий. Информация об объемных стеклообразных материалах на основе диоксида циркония практически отсутствует. В связи с этим, значительный научный интерес представляла задача получения с использованием золь-гель технологии стеклообразных монолитных материалов на основе диоксида циркония и исследования их характеристик.

Другим материалом, традиционно получаемым по золь-гель технологии, являются тонкие кремнеземные пленки, успешно используемые в микроэлектронике, в том числе в качестве каталитических слоев для металлооксидных газовых сенсоров. В связи с истощением энергетических ресурсов Земли актуальна проблема ресурсосбережения и развития альтернативной энергетики, в частности, создания низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов. В таких устройствах платина в наноразмерном состоянии традиционно используется в качестве катализатора. Однако она характеризуется высокой стоимостью, к тому же ее запасы на Земле существенно ограничены. Поэтому решение задачи уменьшения содержания Pt в катализаторах без потери их эффективности является одной из актуальных задач прикладной химии. Перспективным способом уменьшения содержания Pt может быть заключение ее в носитель – пористую кремнеземную матрицу, которая будет предотвращать агрегацию наночастиц. Повышению каталитической активности способствует одновременное использование Pt и Pd. Представляло интерес получить золь-гель методом Pt/Pd композиты и оценить возможность их использования в водородно-воздушных топливных элементах в качестве каталитических слоев.

Целью диссертационной работы явилась разработка физико-химических основ направленного золь-гель синтеза объемных и тонкопленочных пористых материалов на основе диоксидов циркония и кремния, изучение химического состава, структуры и свойств полученных ксерогелей, аэрогелей и монолитных высушенных гелей из диоксида циркония («циркониевых стекол») и тонких кремнеземных пленок, модифицированных наночастицами платины и палладия.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез зольей на основе диоксида циркония, устойчивых к седиментации, пригодных для получения однородных по структуре аэрогелей и «циркониевых стекол».
2. Синтез кинетически и седиментационно устойчивых пленкообразующих кремнезольей на основе гидролизованного в кислой среде тетраэтоксисилана, допированных соединениями платины и палладия.
3. Синтез ксерогелей на основе гидратированного ZrO_2 , комплексный анализ влияния условий синтеза (ультразвуковое воздействие, pH среды) на их структуру и свойства.
4. Исследование фазового состава, пространственной структуры и свойств аэрогелей на основе диоксида циркония в зависимости от природы органического растворителя и условий сверхкритической сушки, установление взаимосвязи состав – структура – свойства полученных пористых материалов.
5. Исследование химического и фазового состава, пространственной структуры и оптических характеристик стеклообразных золь-гель материалов на основе диоксида циркония («циркониевых стекол») в зависимости от природы и соотношения исходных реагентов, условий проведения синтеза и установление взаимосвязи состав – структура – свойства полученных материалов.
6. Получение и исследование физико-химических свойств, фазового и химического состава, морфологии поверхности, концентрационного распределения допантов в тонких кремнеземных пленках, легированных наночастицами платины и палладия; установление корреляционных связей между условиями золь-гель синтеза, структурой, составом и каталитической активностью пленок.

Научная новизна работы состоит в следующем:

В результате сверхкритической сушки гелей, полученных гидролизом пропоксида циркония, в различных флюидах (этаноле, гексафторизопропанол, диэтиловом эфире, метил-трет-бутиловом эфире, ацетоне) синтезированы монолитные аэрогели на основе гидратированного диоксида циркония, характеризующиеся удельной площадью поверхности от 200 до 520 м²/г. Показано, что сверхкритическая сушка в этаноле позволяет получить материал, содержащий кристаллический ZrO_2 (тетрагональная модификация) с размером кристаллитов ~6 нм.

При гидролизе пропоксида циркония в присутствии азотной и уксусной кислот с последующей длительной (4 месяца) сушкой при температурах от 50 до 150°C получены монолитные оптически прозрачные (коэффициент оптического преломления $D \sim 2,2-2,7$, коэффициент оптического пропускания T до 0,9 в диапазоне длин волн электромагнитного излучения 200-350 нм) и не содержащие микродефектов ксерогели на основе гидратированного диоксида циркония («циркониевые стекла»). Установлены условия синтеза монолитных ксерогелей, характеризующихся наибольшей оптической прозрачностью. Установлено, что монолитные ксерогели на основе гидратированного диоксида циркония характеризуются удельной площадью поверхности до 240 м²/г.

С использованием методов малоуглового и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения охарактеризована мезоструктура монолитных стеклообразных ксерогелей на основе индивидуального гидратированного диоксида циркония. Показано, что данные материалы

характеризуются наличием трехуровневой иерархической организацией структуры. Первый уровень представлен частицами с гладкой поверхностью размером 0,6-0,7 нм, которые формируют частицы второго уровня – массово-фрактальные или объемно-фрактальные кластеры размером около 20-40 нм, которые в свою очередь формируют агрегаты размером 1,6-2,2 мкм с диффузной поверхностью.

Установлено, что гидролиз пропоксида циркония в диапазоне рН от 5 до 11 в условиях ультразвукового воздействия может приводить к формированию гидратированного диоксида циркония, характеризующегося фрактальной размерностью поверхности 2,9-3,0. Полученные порошки гидратированного диоксида циркония характеризуются удельной площадью поверхности ~ 240 м²/г, размером индивидуальных частиц (определенным с использованием методов малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучения) ~ 5 нм.

Впервые показано, что в процессе гидролиза тетраэтоксисилана, содержащего H_2PtCl_6 и/или PdCl_2 , в кислой среде и старения получаемых при этом пленкообразующих кремнезелей, происходит образование различных аквахлоро-, аквагидроксохлоро- и гидроксохлорокомплексов Pt(IV) и Pd(II) с последующим формированием наночастиц соответствующих металлов.

Впервые экспериментально установлено, что кремнезоли, полученные гидролизом тетраэтоксисилана (1-3 об.% ТЭОС) в кислых средах и модифицированные соединениями платины (на 1 моль Pt от 1 до 15 моль SiO_2), характеризуются седиментационной и кинетической устойчивостью, сохраняя подвижность и пленкообразующие свойства в течение длительного времени (6 лет и более).

Впервые с использованием комплекса взаимодополняющих методов в широком диапазоне масштабов (от 1 нм до 1 мкм) охарактеризована структура тонких (до 30 нм) пленок на основе кремнезелей с высоким содержанием платины (до 1 моль Pt на 2,5 моль SiO_2). Указанные материалы представляют собой кремнеземную матрицу, в которой равномерно, на расстоянии 35-50 нм, распределены наночастицы платины размером 4-5 нм. Впервые обнаружено, что даже для чрезвычайно тонких кремнеземных пленок с высоким содержанием платины характерен градиент изменения ее концентрации: увеличение содержания от границы подложки к поверхности пленки.

Впервые установлено, что в кремнеземных пленках, полученных из кремнезелей на основе тетраэтоксисилана, гидролизованного в присутствии одновременно двух легирующих соединений, H_2PtCl_6 и PdCl_2 , образуются биметаллические наночастицы сплава Pt/Pd.

Теоретическая значимость

Результаты проведенного исследования дополняют фундаментальные знания о взаимосвязи между условиями золь-гель синтеза материалов на основе аморфного ZrO_2 и SiO_2 , допированного наночастицами Pt/Pd, их строением и свойствами, помогают расширить знание о процессах, происходящих при золь-гель синтезе, вносят существенный вклад в развитие современной физической и неорганической химии.

Практическая значимость

Разработан способ золь-гель синтеза новых материалов – высокопористых фрактально-организованных аэрогелей на основе аморфного ZrO_2 , которые

перспективны для применения как в медицине в качестве носителей лекарственных средств, так и в альтернативной энергетике в качестве катализаторов и носителей катализаторов. Для применения в альтернативной энергетике по золь-гель технологии получены тонкие кремнеземные пленки, допированные биметаллическими наночастицами Pt/Pd, которые апробированы в качестве каталитических слоев водородно-воздушного топливного элемента. Разработан золь-гель метод получения принципиально новых материалов – монолитных прозрачных гелей, так называемых «циркониевых стекол», перспективных для использования в оптике.

Методология и методы исследования. Получение ксерогелей, монолитных гелей «циркониевых стекол» и аэрогелей на основе аморфного диоксида циркония и кремнеземных пленок, допированных наночастицами платины и палладия, осуществлялось с помощью золь-гель метода; гели высушивались при нормальных или в сверхкритических условиях, дополнительно подвергались термическому воздействию; кремнеземные пленки ‘spin-on-glass’ формировались с помощью метода ‘spin-coating’ (нанесение на вращающуюся подложку). Термическое разложение ксерогелей, аэрогелей, монолитных сухих гелей «циркониевых» стекол на основе ZrO_2 было изучено с помощью совмещенного ДСК/ТГА/ДТА термического анализа. Исследование поровой структуры проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота (с использованием модели Брюнауэра-Эммета-Теллера). Микро- и мезоструктура ксерогелей и монолитных сухих гелей на основе ZrO_2 исследовалась методами ультрамалоуглового и малоуглового рассеяния нейтронов и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Кристаллическая структура или ее отсутствие всех образцов были определены с помощью рентгенофазового анализа. Образцы были изучены посредством растровой и просвечивающей электронной микроскопии; исследование микрорельефа поверхностей пленок осуществлялось с помощью атомно-силовой микроскопии. С использованием метода спектрофотометрии в УФ и видимой области определяли состав зольей. Оптические характеристики «циркониевых стекол» определяли методом спектрофотометрии и спектральной эллипсометрии. Упорядоченность микроструктуры «циркониевых стекол» была определена методами EXAFS (спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения) и XANES (околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения). Толщину кремнеземных пленок оценивали с помощью метода рефлектометрии рентгеновского излучения, а градиент распределения допантов Pt/Pd по толщине – методом спектрометрии RBS (резерфордского обратного рассеяния). Исследование каталитической активности кремнезольей, содержащих платину и палладий, и композитов на их основе проводили с помощью метода циклической вольтамперометрии.

Положения, выносимые на защиту

1. Получены новые фундаментальные данные о мезоструктуре, показателям пористости и фазовому составу ксерогелей на основе гидратированного диоксида циркония, получаемых золь-гель методом в различных условиях (рН среды, ультразвуковое воздействие).

2. На основе пропоксида циркония (IV) синтезированы седиментационно устойчивые золи, из которых получены частично закристаллизованные аэрогели с высокой удельной площадью поверхности в диапазоне $200-520 \text{ м}^2/\text{г}$. При термообработке от 400 до 600°C происходит практически полная кристаллизация

аэрогелей ZrO_2 , при этом соотношение фаз $t-ZrO_2$ и $m-ZrO_2$ меняется в зависимости от температуры и структуры аэрогеля.

3. Исходя из пропексидов циркония (IV) синтезированы седиментационно устойчивые золи, из которых при оптимизированных условиях гелирования и сушки получены монолитные гели («циркониевые стекла»), отличающиеся трехуровневой фрактальной организацией структуры, высокими значениями коэффициента оптического пропускания света и коэффициента оптического преломления, и сохраняющие аморфную структуру вплоть до 400-450°C.

4. Определены оптимальные условия синтеза для получения кинетически и седиментационно устойчивых зелей на основе ТЭОС, допированных одновременно соединениями платины и палладия. Найдено оптимальное соотношение допантов, солей платины и палладия, для получения покрытий с высокой каталитической активностью.

5. Высокая каталитическая активность кремнеземных пленок, допированных платиной и палладием, обеспечивается равномерным распределением по поверхности пленки наночастиц Pt/Pd размером 5-6 нм, отвечающих составу твердого раствора с молярным соотношением Pt к Pd равным 1:1.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, всесторонним анализом с применением взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования, обсуждением полученных результатов на российских и международных научных мероприятиях, публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах.

Работа выполнялась в лаборатории неорганического синтеза ИХС РАН под руководством д.х.н. проф. О.А. Шиловой и в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН под руководством д.х.н. чл.-корр. РАН В.К. Иванова. Исследование было поддержано грантами РФФИ № 12-03-31627 мол_а, № 16-02-00987 а, № 17-03-01201 а; именной стипендией ИХС РАН имени акад. Я.Б. Данилевича за цикл работ по теме «Нанокompозитный материал электродов ТЭ на основе кремнеземной матрицы, допированной наночастицами Pt» (2015 г.); премией конкурса научных работ ПИЯФ НИЦ КИ в области физики конденсированного состояния «Структура пористых стекол на основе диоксида циркония и аэрогели на основе аморфного диоксида циркония» (2015 г.); премией конкурса научных работ ПИЯФ НИЦ КИ в области прикладных исследований «Исследование состава и структуры кремнеземных пленок, содержащих биметаллические наночастицы Pt/Pd, для перспективных каталитических покрытий» (2019 г.). Часть работ и ряд исследований были выполнены в НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ. Аэрогели ZrO_2 были получены в ИФАВ РАН под руководством д.х.н., проф. С.А. Лермонтова.

Личный вклад автора. Автором был выполнен обзор литературы по теме исследования, совместно с научными руководителями сформулированы цели и задачи, проведено планирование эксперимента. Автором были синтезированы все образцы материалов, ксерогелей и аэрогелей на основе ZrO_2 , «циркониевых стекол», получены кремнеземные покрытия, допированные наночастицами Pt/Pd. С помощью современных методов исследования определены структура и свойства полученных материалов. Автор обобщал и интерпретировал результаты в большинстве исследований, обрабатывал экспериментальные данные, формулировал выводы и готовил материал к публикации.

Апробация работы и публикации. Результаты работы были представлены на 33 российских и международных научных конференциях в ряде устных и стендовых докладов, а именно: XXI совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Москва, 2010); XLV Школа ПИЯФ РАН по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2011); IV Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2011 (Москва, 2011); VIII Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов» (Москва, 2011); The 5th European Conference on Neutron Scattering (Прага, 2011); XXII Международное совещание и Международная молодежная конференция «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (Гатчина, 2012); III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы» (Россия – Украина – Беларусь, 2012); Вторая Конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Севастополь, 2012); XVII International Sol-Gel Conference (Мадрид, 2013); III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2013); Конференция «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, 2013); XLVIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2014); Совещание и молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (Санкт-Петербург, 2014); XXII Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2014); I Конференция молодых ученых и специалистов ПИЯФ (Гатчина, 2014); III Совещание по малоугловому рассеянию нейтронов «МУРомец - 2015» (Гатчина, 2015); Международный научный форум «Дни науки. Новые материалы» (Санкт-Петербург, 2015); Региональная конференция – научная школа молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» (Санкт-Петербург, 2015); Симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (Санкт-Петербург, 2015); L Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2016); Научная конференция «Неорганическая химия — фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (Санкт-Петербург, 2016); Четвёртая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», «Золь-гель-2016» (Ереван, 2016); Первый Российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016); LI Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2017); Международная конференция «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, 2017); Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, 2017); Пятая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» – «Золь-гель 2018» (Санкт-Петербург, 2017); Конференция по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах (РНИКС-2018) (Санкт-Петербург, 2018); Конференция профессорско-преподавательского состава СПбГЭТУ «ЛЭТИ» (Санкт-Петербург, 2019); LIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2019); European Conference on Neutron Scattering (ECNS 2019) (Санкт-Петербург, 2019); The 20th International Sol-Gel

Conference (Санкт-Петербург, 2019); XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Санкт-Петербург, 2019).

По теме диссертации автором опубликовано 12 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, тезисы 33 докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает в себя: введение, обзор литературы (глава 1), описание экспериментальных методов исследования и методик золь-гель синтеза материалов (глава 2), описание методов исследования материалов (глава 3), обсуждение основных результатов работы (главы 4-7), выводы, перечень сокращений, список цитируемой литературы, включающий 222 наименования, 2 приложения. Общий объем работы составляет 178 страниц печатного текста, в том числе 72 рисунка и 28 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулирована цель исследований, сформулированы задачи, показана научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, описаны методология и методы экспериментальных исследований, использованные при выполнении научной работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературы. В разделе 1.1 описаны методы синтеза материалов на основе ZrO_2 и SiO_2 , рассмотрены их достоинства и недостатки. В разделе 1.2 рассмотрены особенности золь-гель синтеза материалов и покрытий исходя из алкоксидов кремния и циркония, а именно монолитных материалов на основе аморфного диоксида циркония (раздел 1.2.1) и тонких кремнеземных пленок (раздел 1.2.2). В разделе 1.3 основное внимание уделено использованию в золь-гель синтезе неорганических соединений в качестве легирующих добавок. В разделе 1.4 проанализировано влияние ультразвуковой обработки и режимов термообработки на структуру и свойства материалов. В разделе 1.5 рассмотрены литературные данные по применению материалов на основе оксида циркония и кремнеземных пленок, содержащих легирующие добавки. В заключении к главе приведены общие выводы по обзору литературы.

Во второй главе содержится описание используемых в данной работе методов золь-гель синтеза, способов получения материалов из золь (сверхкритическая сушка, 'spin-coating' метод). Пропоксид циркония и ТЭОС подвергали гидролизу в кислой среде, в присутствии HNO_3 , CH_3COOH или HCl . В качестве органических растворителей использовали спирты (этанол, изопропанол, н-бутанол). Прекурсорами для получения наночастиц металлов Pt и Pd были $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ и $PdCl_2$.

Третья глава содержит описание методов исследования материалов: микроскопия (оптическая, растровая, просвечивающая, атомно-силовая), термический анализ, спектроскопия (спектрофотометрия УФ и видимого света, рамановская спектроскопия, спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения, околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения), рентгенофазовый и рентгенографический анализ, низкотемпературная адсорбция газов, спектральная эллипсометрия, томография, методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения, рефлектометрия рентгеновского излучения, спектрометрия RBS, циклическая вольтамперометрия.

В четвертой главе обсуждаются основные результаты, полученные при исследовании взаимосвязи между условиями синтеза, составом, строением и свойствами ксерогелей на основе гидратированного ZrO_2 . Были получены устойчивые к седиментации золи (при $pH=6$) (раздел 4.1). Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, ксерогели обладают развитой поверхностью, которая не зависит от величины pH раствора ($S_{уд} = 200-220 \text{ м}^2/\text{г}$), но увеличивается до $250 \text{ м}^2/\text{г}$ при УЗ обработке золя (раздел 4.2). Ксерогели на основе ZrO_2 рентгеноаморфны, независимо от pH раствора и УЗ воздействия, кристаллизация диоксида циркония происходит при 430°C (раздел 4.3). При отжиге до 1000°C потеря массы ксерогелями на основе гидратированного ZrO_2 составляет 18-19%, образцами, подвергавшимся УЗ воздействию – до 23%. Мезоструктура ксерогелей (по данным УМУРН, МУРН и МУРР) имеет двухуровневую иерархическую организацию. Характерный размер первичных частиц r_c составляет 2,5 нм, не зависит от pH раствора и УЗ обработки реакционной смеси. Частицы формируют агрегаты с развитой поверхностью, причем УЗ обработка способствует образованию структуры поверхностного фрактала ($D=2,9-3,0$) (раздел 4.4).

Таблица 1. Параметры мезоструктуры ксерогелей гидратированного ZrO_2 , синтезированных при различных значениях pH и УЗ воздействии, по данным МУРН, УМУРН и МУРР

образец	D_{S1}	D_{S2}	r_c , нм	образец	D_{S1}	D_{S2}	r_c , нм
Без обработки УЗ				С УЗ			
Zr_K_2	2,35±0,04	2,14±0,06	2,37				
Zr_K_5	2,43±0,03	2,32±0,06	2,43	Zr_K_5_УЗ	2,92±0,04	2,58±0,07	2,43
Zr_K_6	2,46±0,03	2,21±0,06	2,47	Zr_K_6_УЗ	2,96 ±0,04	2,76±0,06	2,65
Zr_K_8	2,53±0,04	2,70±0,07	2,44	Zr_K_8_УЗ	2,92 ±0,04	2,10±0,06	2,51
Zr_K_11	2,56±0,04	2,61±0,07	2,36	Zr_K_11_УЗ	2,86 ±0,04	2,43±0,07	2,45

Примечание: D_{S1} – фрактальная размерность поверхности агрегатов, D_{S2} – фрактальная размерность поверхности первичных частиц, r_c – характерный размер первичных частиц, нм.

На основании данных термического анализа установлены брутто-формулы гидратированного диоксида циркония, осажденного при различных значениях pH раствора: $ZrO_2 \cdot 1,5 H_2O$ ($pH=2$), $ZrO_2 \cdot 1,6 H_2O$ ($pH=5$) и $ZrO_2 \cdot 2 H_2O$ ($pH=8$).

В пятой главе представлены результаты, полученные при исследовании взаимосвязи между составом, строением и свойствами стеклообразных гелей «циркониевых стекол». Были выявлены условия получения гелей на основе золь, синтезированных из $Zr(OC_3H_7)_4$, гидролизованного в присутствии HNO_3 или CH_3COOH , из которых при длительной сушке в течение 4 месяцев при температуре от 50 до 150°C можно получить монолитные прозрачные «циркониевые стекла» (рисунок 1) (раздел 5.1).



Рисунок 1. Высушенные «циркониевые стекла»

Рентгеновская микротомография показала, что синтезированный материал - гомогенный, не содержит макро-неоднородностей и дефектов. Материалы обладают различной пористостью ($S_{уд}$ варьируется в диапазоне от 1 до 260 м²/г), что подтверждается данными РЭМ (раздел 5.2)

С помощью комплекса методов МУРН, УМУРН и МУРР показано, что «циркониевые стекла» представляют собой аморфный материал, с ближайшим окружением атомов Zr, тяготеющим к упорядочению (кристалличности); мезоструктура «циркониевых стекол» имеет трехуровневую иерархическую организацию (рисунок 2). Первый уровень представлен наночастицами ZrO₂ с гладкой поверхностью размером 0,6-0,7 нм, которые

формируют частицы второго уровня – массово-фрактальные или объемно-фрактальные кластеры размером порядка 20-40 нм. Третий уровень – агрегаты размером 1,6-2,2 мкм, которые имеют диффузную поверхность (раздел 5.3).

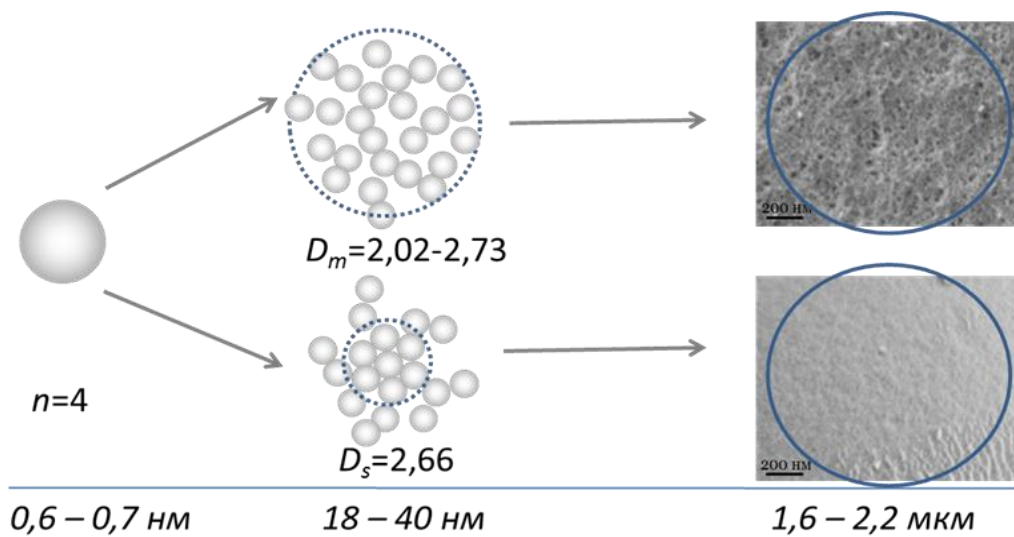


Рисунок 2. Схема трехуровневой иерархической организации мезоструктуры «циркониевых стекол»

Согласно данным ТГ и ДТА процесс термоллиза протекает в несколько стадий: на первой стадии (до 120-200°С) происходит удаление сорбированной и физически связанной воды, при дальнейшем повышении температуры (до 350°С) происходит выгорание остатков органических соединений, что сопровождается потерей массы до 30%. При температуре выше 450-500°С потеря массы становится незначительной. Образцы «циркониевых стекол», полученных на основе HNO₃, имеют общую потерю массы 43-45% (рисунок 3), а синтезированные с CH₃COOH – до 46% (раздел 5.3).

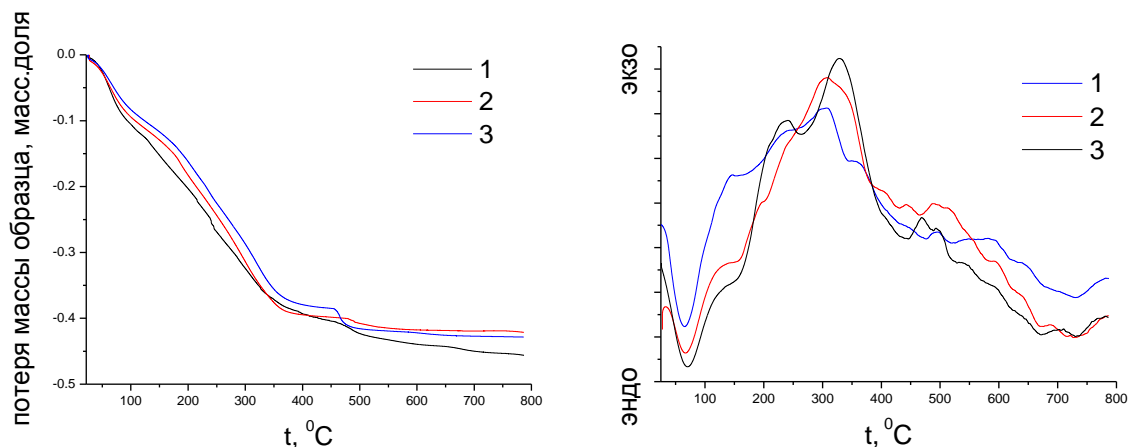


Рисунок 3. Данные гравиметрического (а) и дифференциально-термического анализ (б) «циркониевых стекол», полученных из золей с разным содержанием воды (в ряду 1-2-3 содержание уменьшается от 11 до 3 моль H_2O на 1 моль Zr)

Все образцы «циркониевых стекол» рентгеноаморфны (рисунок 4) (раздел 5.4). В тоже время, согласно данным метода EXAFS, ближайшее окружение атома Zr тяготеет к упорядоченной структуре, схожей со структурой $t\text{-ZrO}_2$, вторая координационная сфера Zr-Zr проявляется вполне четко (раздел 5.5).

В разделе 5.6 приведены данные элементного состава «циркониевых стекол». Образцы, синтезированные в присутствии HNO_3 , содержат в своем составе до 15-18 ат.% углерода, а синтезированные с CH_3COOH – до 44 ат.%.

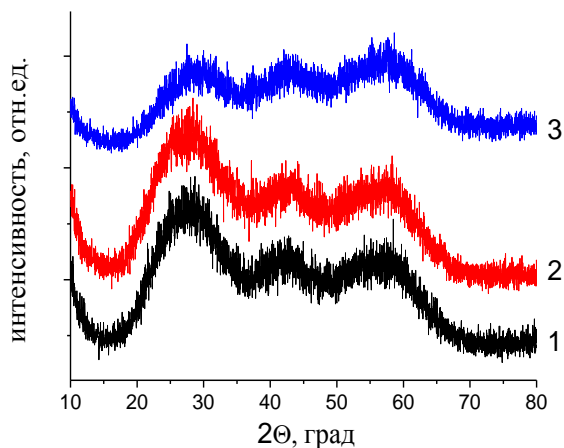


Рисунок 4. Дифрактограммы образцов «циркониевых стекол», полученных из золей в присутствии CH_3COOH с разным содержанием воды (в ряду 1-2-3 количество воды увеличивается от 3 до 4 моль H_2O на 1 моль Zr)

свидетельствует о том, что данный материал имеет перспективы применения в оптике.

В разделе 5.7 приведены оптические характеристики монолитных «циркониевых стекол». Установлено, что «циркониевые стекла», синтезированные из золей в присутствии уксусной кислоты, имеют высокое значение коэффициента пропускания, $\sim 0,9$ в диапазоне длин волн 200-350 нм. В таблице 2 приведены значения показателей преломления света для «циркониевых стекол», синтезированных из золей в присутствии HNO_3 (использованы две оптические модели математической обработки экспериментальных данных, также для сравнения в таблице 2 приведены значения показателей преломления различных материалов на основе ZrO_2 и SiO_2). Высокое значение коэффициента преломления стекла

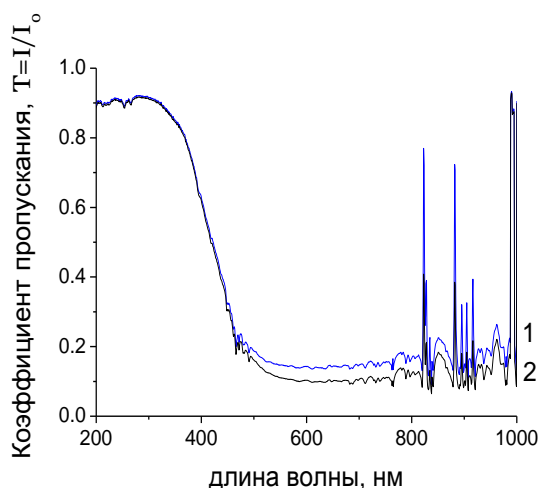


Рисунок 5. Спектры пропускания «циркониевых стекол», синтезированных из зольей в присутствии уксусной кислоты

Таблица 2. Показатели преломления для различных материалов

Наименование материала, модель	Показатель преломления света при $\lambda=632,8$ нм
Модель 1 (монолит)	1,57
Модель 2 (эффективная среда)	2,26
ZrO ₂ кристаллический (база Sopra SA) [1]	2,21
t-ZrO ₂ [2]	2,19
c-ZrO ₂ [3]	2,15
Кварцевое золь-гель стекло ($t_{\text{спек}}=1200^{\circ}\text{C}$) [4]	1,46
Кварцевое стекло категории К8, ГОСТ 15130-86 [5]	1,51

В шестой главе представлены результаты, полученные при исследовании взаимосвязи между составом, строением и свойствами аэрогелей на основе ZrO₂. Выявлено влияние растворителей (этанола, гексафторизопропанола, диэтилового эфира, метил-трет-бутилового эфира, ацетона) и условий сверхкритической сушки на структуру аэрогелей. Монолитные аэрогели ZrO₂ обладают рыхлой пористой структурой и высокой удельной площадью поверхности (Таблица 3), которая, в зависимости от природы растворителя, последовательности смешения компонентов и HNO₃ или CH₃COOH, варьируется от 200 до 520 м²/г.

Таблица 3. Величины удельной площади поверхности аэрогелей на основе ZrO₂, полученных при различных условиях золь-гель синтеза

Аэрогели	Величина $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Аэрогели	Величина $S_{\text{уд}}$, м ² /г
Золь-гель синтез в присутствии HNO ₃		Золь-гель синтез в присутствии CH ₃ COOH	
Zr_A_N_acetone	400±60	Zr_A_Ac_4:7_EtOH	200±25
Zr_A_N_HFIP	520±50	Zr_A_Ac_2:3_EtOH	210±20
Zr_A_N_EtOH	250±37	Zr_A_Ac_1:1_EtOH	200±20
Zr_A_N_Et ₂ O	490±60	Zr_A_Ac_EtOH	220±25
Zr_A_N_Me-t-Bu_ether	400±40	Zr_A_Ac_4:7_Et ₂ O	220±25

Примечание: Zr_A_N – аэрогель получен из гидролизованного Zr(OC₃H₇)₄ в присутствии HNO₃, Zr_A_Ac – аэрогель получен из гидролизованного Zr(OC₃H₇)₄ в присутствии CH₃COOH; растворители: ацетон (acetone), этанол (EtOH), гексафторизопропанол (HFIP), диэтиловый эфир (Et₂O), метил-трет-бутиловый эфир (Me-t-Bu_ether).

Согласно данным РФА, аэрогели представляют собой плохо окристаллизованные, с преобладанием аморфной компоненты, монолитные материалы, иногда с включениями кристаллитов ZrO₂ нанометрового размера; при сверхкритической сушке в этаноле, наряду с аморфной фазой, образуется смесь двух

кристаллических фаз – моноклинной и тетрагональной, с размером кристаллитов ~6 нм (рисунок 6) (раздел 6.1).

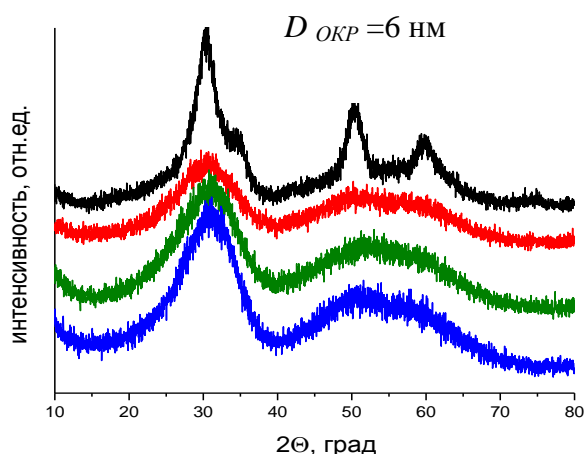


Рисунок 6. Дифрактограммы образцов аэрогелей на основе ZrO_2 , полученных из золей в присутствии HNO_3 . Растворители (сверху вниз) этанол, гексафторизопропанол, диэтиловый эфир, метил-трет-бутиловый эфир

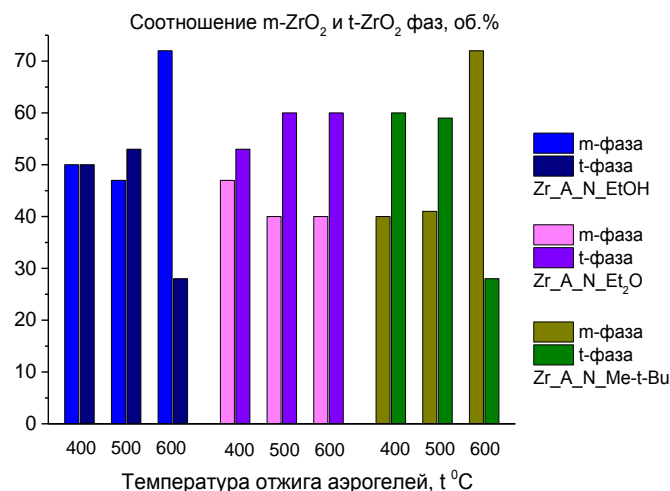


Рисунок 7. Диаграммы распределения содержания m- ZrO_2 и t- ZrO_2 фаз в аэрогелях, полученных из золей с HNO_3 , высушенных в разных растворителях: этаноле, диэтиловом эфире, метил-трет-бутиловом эфире, отожженных при 400, 500 и 600°C

При термическом воздействии происходит практически полное превращение аморфной структуры в кристаллическую, при этом соотношение образующихся m- и t-фаз и размер кристаллитов варьируются в зависимости от температуры (400, 500 и 600°C); преобладание одной из фаз определяется, прежде всего, природой растворителя (рисунок 7), величина удельной площади поверхности уменьшается до 20-50 м²/г. При отжиге аэрогелей (до 800°C) потеря массы составляет от 8 до 43% (раздел 6.2).

В седьмой главе представлены результаты, полученные при исследовании физико-химических свойств, фазового и химического состава, морфологии поверхности, концентрационного распределения допантов в покрытиях на основе кремнезольей, содержащих Pt и Pd. Определено влияние длительности созревания и концентрации легирующих добавок, соединений платины и палладия, на морфологию поверхности и пористость пленок (раздел 7.1). Установлено, что платиносодержащие кремнезоли сохраняют кинетическую и седиментационную устойчивость в течение 6 лет. На состояние поверхности пленок на макроуровне оказывает влияние состав золя. С увеличением количества платины в золях (от 10-20 масс.% до 60-80 масс.% в пересчете на оксиды в кремнеземной пленке) пористость возрастает, платина оказывает разрыхляющий эффект на структуру пленки. Из данных ПЭМ, РЭМ и GISAXS следует, что наночастицы Pt

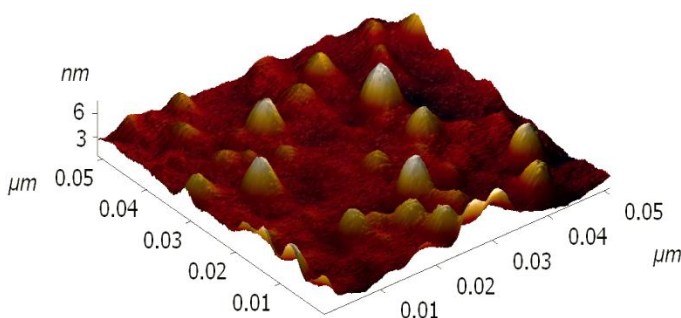


Рисунок 8. АСМ изображение поверхности пленки состава 1Pt:1Pd:14SiO₂

размером 4-6 нм статистически равномерно распределены в кремнеземной матрице (раздел 7.1.1).

Совокупность данных, полученных с помощью АСМ и СЭМ, позволяет сделать вывод о том, что размер кристаллитов Pt/Pd напрямую зависит от содержания допантов в пленке, и варьируется от 2-3 до 50 нм (рисунок 8); размеры наночастиц Pd не превышают 6 нм (раздел 7.1.2). Было установлено, что длительность созревания золя, концентрация легирующих добавок соединений платины и палладия и ТЭОС влияют на толщину кремнеземных пленок. Выявлены особенности распределения наночастиц Pt и Pd по толщине кремнеземных пленок (раздел 7.2).

Седиментационная устойчивость кремнезольей, содержащих одновременно соединения платины и палладия, ниже, чем у кремнезольей с платиной. Кремнезоли, содержащие соединения палладия, наименее седиментационно устойчивы. Золь, в котором соотношение допантов эквимоллярно (Pt:Pd=1:1), оказался наиболее устойчив к агрегации (более 3 лет оставался пленкообразующим) (раздел 7.2.1). С помощью данных рентгеновской рефлектометрии определены толщинные профили пленок, обработка результатов была проведена согласно однослойной или двухслойной модели (рисунок 9). Из Pt/Pd-содержащих кремнезольей методом 'spin-coating' формируются тонкие пленки от 4 до 40-80 нм, гладкие (шероховатость в пределах 1-1,5 нм), равномерные по толщине. Установлено, что пленки с высоким содержанием платины (1 моль Pt : 2,5 моль SiO₂) имеют градиент распределения допанта по толщине, при этом содержание Pt увеличивается по мере удаления от поверхности подложки (раздел 7.2.2)

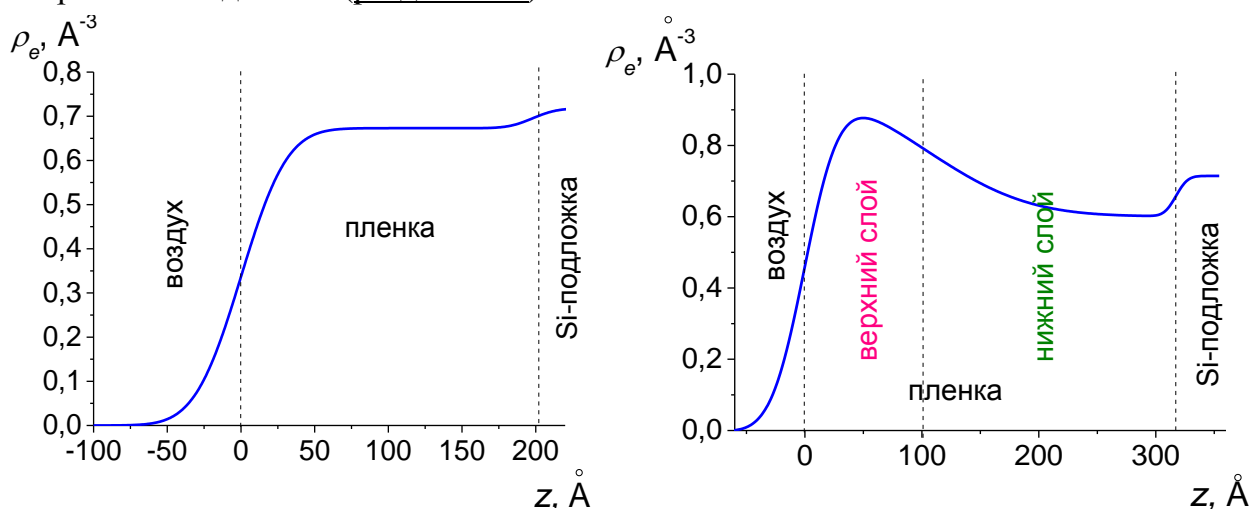


Рисунок 9. Толщинные профили электронной плотности для пленок с молярным соотношением компонентов 1Pt:1Pd:14SiO₂ и 1Pt:2,5SiO₂.

Результаты рентгенофазового анализа Pt/Pd-содержащих кремнезольей различного состава показали, что формирование кристаллитов завершается только после термического воздействия, $>80^\circ\text{C}$ (раздел 7.3). Размер кристаллитов Pt увеличивается от 5 до 8 нм (D_{OKP}) при нагреве от 80 до 250°C , что согласуется с данными ПЭМ (раздел 7.3.1). Размеры кристаллитов Pd – 8 нм (D_{OKP}) (раздел 7.3.2). Из кремнезольей, содержащих одновременно соединения платины и палладия, при 20°C формируются кристаллиты как металлического Pd, так и PdO. Оксидная фаза полностью исчезает при термическом воздействии (250°C), образуется только кристаллический Pd (раздел 7.3.3). Выявлена зависимость размеров образующихся кристаллитов наночастиц Pt/Pd в кремнеземной матрице от способов ее

формирования (пленка или ксерогель) и количества прекурсора ТЭОС, результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Величины (нм) областей когерентного рассеяния (D_{OKP} , направление (111)) для наночастиц Pt/Pd в пленках и ксерогелях, полученных из золь различного состава и термообработанных при 250°C

Объект	Мольное соотношение Pt:Pd:Si		
	2:1:30	1:1:14	1:2:11
пленка	5,3±0,5	5,2±0,7	5,9±0,6
ксерогель	10,3±0,5	11,5±1,7	16,9±0,7

Анализ дифрактограмм (рисунок 10 а) свидетельствует о том, что наночастицы состоят из кристаллитов с общей Pt/Pd решеткой. Опираясь на данные ПЭМ (рисунок 10 б), с помощью программного пакета Digital Micrograph, определены параметры решетки $a = 3,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$ (раздел 7.3.4).

Проведенный анализ химических процессов, происходящих при гелеобразовании и пленкообразовании в кремнезолях, содержащих соединения платины и палладия, показал, что в ходе золь-гель синтеза и созревания Pt-, Pd- и Pt/Pd-содержащих кремнезольей происходит образование различных аквахлоро-, аквагидроксохлоро- и гидроксохлорокомплексов Pt (IV) и Pd (II) (раздел 7.4). При высыхании кремнезоля (испарении растворителя) образуются промежуточные комплексные соединения платины с продуктами гидролиза тетраэтоксисилана в кислой гомогенной среде спиртов (этанол/бутанол-1), которые после термообработки при 80-250°C полностью разрушаются с восстановлением платины до металлического состояния (раздел 7.4.1). В случае одновременного присутствия в кремнезолье соединений платины и палладия протекают аналогичные процессы комплексообразования и восстановления металлов. При этом скорость гидролиза и образования наночастиц Pt/Pd зависят от исходной концентрации соединений платины и палладия в золе, гидролиз комплекса Pt (IV) ускоряется в присутствии комплекса Pd (II) (раздел 7.4.2).

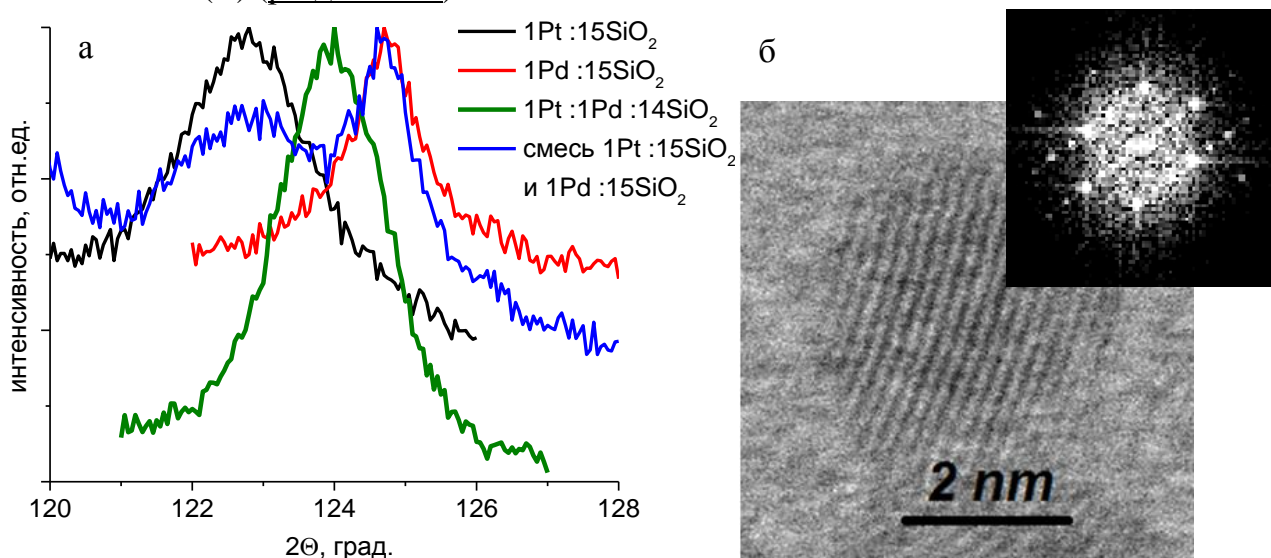


Рисунок 10. Фрагменты дифрактограмм ксерогелей, полученных из кремнезольей, допированных Pt и Pd по отдельности, их механически перетертой смеси, и ксерогеля состава 1Pt:1Pd:14SiO₂ (а); ПЭМ высокого разрешения наночастицы Pt/Pd в кремнеземной матрице (на врезке справа FFT-преобразование изображения кристаллической структуры отдельной наночастицы) (б).

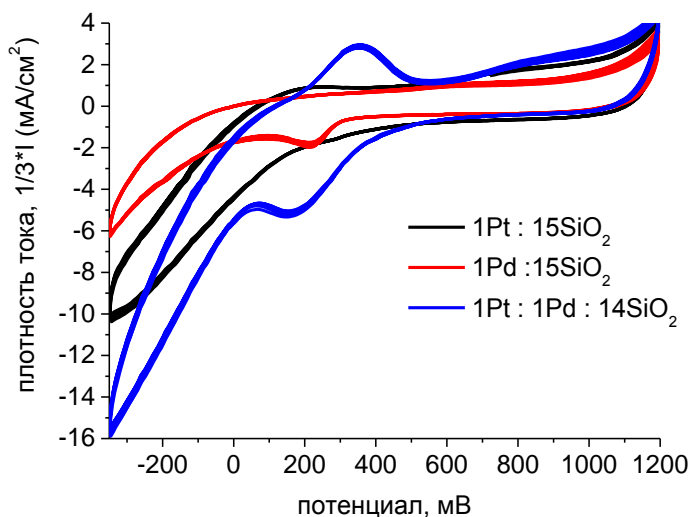


Рисунок 11. Циклические вольтамперограммы углеродных электродов, поверхность которых модифицирована «чернилами» на основе кремнезольей, допированных Pt и/или Pd (площадь покрытия 3 cm^2). Электроды помещены в 1М раствор H_2SO_4 (псевдоэлектрод сравнения – серебряная проволока, скорость развертки напряжения 100 мВ/с, 20 циклов)

Методом ЦВА установлено, что использование кремнезоля, допированного одновременно соединениями платины и палладия в соотношении 1 моль Pt : 1 моль Pd, увеличивает адсорбционную емкость углеродного электрода более чем в 3 раза (по сравнению с кремнезольем, допированным только платиной) (рисунок 11). Этот факт свидетельствует о существенном повышении каталитической активности золь-гель кремнеземных пленок, допированных одновременно платиной и палладием (раздел 7.5).

ВЫВОДЫ

1. Определены условия синтеза гелей при гидролизе пропоксида циркония в присутствии азотной или уксусной кислот, из которых при длительной сушке (в течение 4 месяцев при температуре от 50 до 150°C) возможно получить монолитные прозрачные материалы с различной удельной поверхностью от 1 до $260 \text{ m}^2/\text{г}$, так называемые «циркониевые стекла».
2. Методами ультрамалоуглового и малоуглового рассеяния нейтронов, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения показано, что «циркониевые стекла» представляют собой аморфный материал, с ближайшим окружением атомов Zr, тяготеющим к упорядочению (кристалличности); мезоструктура «циркониевых стекол» имеет трехуровневую иерархическую организацию. Первый уровень представлен наночастицами ZrO_2 с гладкой поверхностью размером 0,6-0,7 нм, которые формируют частицы второго уровня – массово-фрактальные или объемно-фрактальные кластеры размером порядка 20-40 нм. Третий уровень – агрегаты размером 1,6-2,2 мкм, которые имеют диффузную поверхность.
3. Установлены молярные соотношения исходных компонентов зольей: $\text{Zr}(\text{OPr})_4:11\text{H}_2\text{O}:3\text{HNO}_3:7\text{EtOH}$ и $\text{Zr}(\text{OPr})_4:3\text{H}_2\text{O}:3\text{CH}_3\text{COOH}:12\text{EtOH}$, при которых синтезированные «циркониевые стекла» прозрачны, монолитны (без видимых внутренних дефектов), имеют высокие показатели оптических свойств (коэффициент оптического преломления $D \sim 2,2-2,7$, коэффициент оптического пропускания света $T=0,9$ в диапазоне длин волн 200-350 нм).

4. Золь-гель методом, исходя из пропоксида циркония, в условиях сверхкритической сушки в различных органических растворителях (этанол, гексафторизопропанол, диэтиловом эфире, метил-трет-бутиловом эфире, ацетоне) синтезированы монолитные аэрогели диоксида циркония, обладающие рыхлой пористой структурой и высокой удельной площадью поверхности, которая, в зависимости от природы растворителя, последовательности смешения компонентов и присутствия азотной или уксусной кислот, варьируется от 200 до 520 м²/г.
5. Установлено, что аэрогели ZrO₂ представляют собой плохо окристаллизованный, с преобладанием аморфной компоненты, монолитный материал; при сушке в этаноле наряду с аморфной фазой образуется смесь двух кристаллических фаз – моноклинной и тетрагональной, с размером кристаллитов ~6 нм; в результате термического воздействия (до 600°C) происходит практически полная трансформация аморфной структуры в кристаллическую, при этом соотношение образующихся m- и t-фаз и размер кристаллитов варьируются в зависимости от температуры (400, 500 и 600°C); преобладание одной из фаз определяется, прежде всего, природой растворителя.
6. Методами ультрамалоуглового и малоуглового рассеяния нейтронов, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и низкотемпературной адсорбции азота показано, что, используя ультразвуковое воздействие, из золь на основе пропоксида циркония в широком диапазоне pH от 5 до 11 можно сформировать рентгеноаморфные ксерогели гидратированного оксида циркония, обладающие структурой поверхностного фрактала и высокоразвитой поверхностью (фрактальная размерность 2,9-3,0, удельная площадь поверхности ~240 м²/г, размер первичных частиц ~5 нм), брутто-формулы ксерогелей в зависимости от кислотности среды можно представить как: ZrO₂*1,5 H₂O (pH=2), ZrO₂*1,6 H₂O (pH=5) и ZrO₂*2 H₂O (pH=8).
7. Методами рентгенофазового анализа и спектрофотометрии в УФ и видимом диапазонах показано, что в процессе золь-гель синтеза и созревания Pt-, Pd-, Pt/Pd-содержащих кремнезоль происходит образование различных аквахлоро-, аквагидрохлоро- и гидрохлорокомплексов Pt (IV) и Pd (II). При их взаимодействии с продуктами кислотного гидролиза тетраэтоксисилана в среде спиртов (этанол/бутанол-1) происходит восстановление с образованием металлических наночастиц.
8. Установлено, что седиментационная устойчивость кремнезоль на основе тетраэтоксисилана (1-3 об. %), допированных соединениями платины (на 1 моль Pt от 1 до 15 моль SiO₂), выше, чем у золь, содержащих одновременно соединения палладия и платины (на 1 моль Pt/Pd от 6 до 60 моль SiO₂), а подвижность и пленкообразующие свойства могут сохраняться в течение длительного времени, до 6 лет. Кремнезоли, содержащие соединения палладия, наименее седиментационно устойчивы.
9. Методом рентгеновской рефлектометрии показано, что методом 'spin-coating' из Pt-, Pd- или Pt/Pd-содержащих кремнезоль можно сформировать чрезвычайно тонкие (от 4 до 40-80 нм), гладкие (шероховатость от ~1-1,5 нм), равномерные по толщине пленки. С использованием методов рентгеновской спектрометрии и обратного резерфордского рассеяния установлено, что для пленок с высоким содержанием платины (1 моль Pt : 2,5 моль SiO₂) характерен градиент распределения допанта по толщине, содержание Pt увеличивается по мере удаления от поверхности подложки.
10. Взаимодополняющие методы – рентгенофазовый анализ, атомно-силовая, электронная растровая и просвечивающая микроскопии, метод малоуглового

рассеяния рентгеновских лучей в скользящей геометрии позволили представить комплексную картину структурной организации тонких пленок, нанесенных из золей на основе ТЭОС и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, как на нанометровом, так и на субмикронном уровне. Тонкие пленки толщиной не более 30 нм, полученные из золей с высоким содержанием соединений платины (1 моль Pt : 2,5 моль SiO_2) и низкой концентрацией ТЭОС (~1-3 об. %), представляют собой кремнеземную матрицу, в которой равномерно, на расстоянии 35-50 нм друг от друга, распределены наночастицы кристаллической платины размером 4-5 нм. На субмикронном уровне также наблюдается равномерное распределение частиц размером <1 мкм, по-видимому, также обогащенных соединениями Pt.

11. В кремнеземной матрице 'spin-on-glass' пленок, полученных из золей, одновременно содержащих соединения платины и палладия, образуются биметаллические наночастицы Pt/Pd^o с единой кристаллической структурой по типу твердого раствора.

12. С использованием метода вольтамперометрии установлено, что использование кремнезоля, допированного одновременно соединениями платины и палладия в соотношении 1 моль Pt : 1 моль Pd, увеличивает адсорбционную емкость углеродного электрода более чем в 3 раза (по сравнению с кремнеземом, допированным только платиной). Этот факт свидетельствует о существенном повышении каталитической активности золь-гель кремнеземных пленок, допированных одновременно платиной и палладием.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. Власова, К.Ю. Синтез твердых растворов $\text{ZrO}_2:\text{Eu}$ с использованием методов гомогенного осаждения / К.Ю. Власова, А.Е. Баранчиков, А.С. Ванецев, **Н.Н. Губанова**, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков // Доклады Академии Наук. –2011. –Т.436. –№3. –С.339-342.
2. Япрынцеv, А.Д. Синтез нанокристаллического ZrO_2 с заданным фазовым составом и микроструктурой в условиях мощного ультразвукового воздействия / А.Д. Япрынцеv, А.Е. Баранчиков, **Н.Н. Губанова**, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков // Неорганические Материалы. –2012. –Т.48. –№5. –С.576-581.
3. Ivanov, V.K. pH control of the structure, composition and catalytic activity of sulfated zirconia / V.K. Ivanov, A. Baranchikov, G.P. Kopitsa, S. Lermontov, L.L. Yurkova, **N.N. Gubanova**, O.S. Ivanova, A.S. Lermontov, M.N. Romyantseva, K. Pranzas, M. Sharp // Journal of Solid State Chemistry. –2013. –V.198. –P.496-505.
4. Lermontov, S.A. Diethyl and methyl-tert-butyl ethers as new solvents for aerogels preparation / S.A. Lermontov, A.N. Malkova, L.L. Yurkova, E.A. Straumal, **N.N. Gubanova**, A.Ye. Baranchikov, V.K. Ivanov // Materials Letters. –2014. –P.116-119.
5. **Губанова, Н.Н.** Структура пористых стекол на основе диоксида циркония / Н.Н. Губанова, Г.П. Копица, К.В. Ездакова, А.Е. Баранчиков, Б. Ангелов, А. Феоктистов, М. Пипич, В. Рыхтин, Иванов В.К. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. –2014. –№10. –С.9-18.
6. Lermontov, S. Hexafluoroisopropyl alcohol as a new solvent for aerogels preparation / S. Lermontov, A. Malkova, L. Yurkova, E. Straumal, **N. Gubanova**, A. Baranchikov, M. Smirnov, V. Tarasov, V. Buznik, V. Ivanov // Journal of Supercritical Fluids. –2014. –V.89. –P.28-32.

7. **Gubanova, N.N.** Combined SANS and SAXS study of the action of ultrasound on the structure of amorphous zirconia gels / N.N. Gubanova, A.Ye. Baranchikov, G.P. Kopitsa, L. Almásy, B. Angelov, A.D. Yaprntsev, L. Rosta, V.K. Ivanov // *Ultrasonics Sonochemistry*. –2015. –V.24. –P.230-237.
8. Ryukhtin, V. Microstructure of Zirconia–Based Sol–Gel Glasses Studied by SANS / V. Ryukhtin, P. Strunz, G. Kopitsa, K. Ezzakova, **N. Gubanova**, V. Ivanov, A. Baranchikov, B. Angelov, A. Feoktistov, V. Pipich, P. Levinský // *Acta Physica Polonica A*. –2015. –V.128. –N.4. –P.582-584.
9. Шилова, О.А. Состав, структура и морфология поверхности наноразмерных платиносодержащих пленок, получаемых из зольей / О.А. Шилова, **Н.Н. Губанова**, В.А. Матвеев, В.Ю. Байрамуков, А.П. Кобзев // *Физика и химия стек ла*. –2016. –№1. –С.112-122.
10. Шилова, О.А. Состав и структура тонких композиционных платиносодержащих пленок, полученных из кремнезольей / О.А. Шилова, **Н.Н. Губанова**, А.Г. Иванова, М.Ю. Арсентьев, В.А. Уклеев // *Журнал неорганической химии*. –2017. –Т.62. –№5. –С.650-657.
11. **Gubanova, N.N.** Bimetallic Pt/Pd nanoparticles in sol–gel–derived silica films and xerogels / N.N. Gubanova, V.A. Matveev, O.A. Shilova // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. –2019. –P.1–9. DOI:10.1007/s10971–019–04971–y
12. Shilova, O.A. Processes of film-formation and crystallization in catalytically active ‘spin on glass’ silica films containing Pt and Pd nanoparticles / O.A. Shilova, **N.N. Gubanova**, V.A. Matveev, A.G. Ivanova, M.Y. Arsentiev, K.E. Pugachev, E.M. Ivankova, I.Yu. Kruchinina // *Journal of Molecular Liquids*. –2019. –V.288, –С.110996-111008. DOI:10.1016/j.molliq.2019.110996

Тезисы докладов и другие публикации:

1. **Губанова, Н.Н.** Мезоструктура суперкислотных катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония / Н.Н. Губанова, В.К. Иванов, Г.П. Копица, А.Е. Баранчиков, С.В. Григорьев, В.В. Рунов // Тезисы докладов XXI совещания по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (16-19 ноября 2010г., Москва). –Москва.: РНЦ «Курчатовский институт», 2010. –С.136.
2. **Губанова, Н.Н.** Эволюция мезоструктуры сульфатированного диоксида циркония на разных стадиях термической обработки / Н.Н. Губанова, В.К. Иванов, Г.П. Копица, А.Е. Баранчиков, С.В. Григорьев, В.М. Гарамус // Тезисы XLV Школы ПИЯФ РАН по физике конденсированного состояния (14-19 марта 2011г., Гатчина). –Гатчина: типография ПИЯФ РАН, 2011. –С.72.
3. **Губанова, Н.Н.** Закономерности изменения состава и фрактальной структуры ксерогелей гидратированного диоксида циркония при термическом отжиге и гидротермальной обработке / Н.Н. Губанова, Г.П. Копица, В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков, Ю.Д. Третьяков, В.К. Иванов // Сборник материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО 2011) (01-04 марта 2011г., Москва). –2011. –С.35.
4. **Губанова, Н.Н.** Мезоструктура и фрактальные свойства ксерогелей гидратированного ZrO_2 , полученных гидролизом $Zr(OC_3H_7)_4$ / Н.Н. Губанова, В.К. Иванов, Г.П. Копица, С.В. Григорьев, А.Е. Баранчиков, Е.В. Яковенко // Сборник тезисов VIII Национальной конференции «Рентгеновское и синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-

когнитивные технологии» (РСНЭ-НБИК 2011) (14-18 ноября 2011г., Москва). –Москва: РНЦ «Курчатовский институт», 2011. –С.580.

5. **Gubanova, N.** Mesostructure and fractal properties of hydrated ZrO_2 xerogels synthesized from $Zr(OPr)_4$ solutions at various pH / N. Gubanova, A. Baranchikov, V. Ivanov, G. Kopitsa, V. Runov, Y. Zubavichus // Program and Abstract The 5th European Conference on Neutron Scattering (17-22 July 2011, Prague). –2011. –P.224.

6. **Губанова, Н.Н.** Мезоструктура и фрактальные свойства прозрачных стекол на основе диоксида циркония / Н.Н. Губанова, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Г.П. Копица, А. Феоктистов // Сборник тезисов XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (РНИКС-2012) (15-19 октября 2012г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ», 2012. –С.161.

7. **Губанова, Н.Н.** Исследование мезоструктуры и фрактальных свойств прозрачных стекол на основе диоксида циркония методом малоуглового рассеяния нейтронов / Н.Н. Губанова, А.Е. Баранчиков, Г.П. Копица, В.К. Иванов, А. Феоктистов // Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь: Тезисы III Международной научной конференции (19-22 ноября 2012г., Санкт-Петербург). –2012. –С.301.

8. **Губанова, Н.Н.** Аэрогели на основе диоксида циркония / Н.Н. Губанова, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Г.П. Копица, С.А. Лермонтов, А.Н. Малкова, Л.Л. Юркова // Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь: Тезисы III Международной научной конференции (19-22 ноября 2012г., Санкт-Петербург). –2012. –С.239.

9. **Губанова, Н.Н.** Мезоструктура и фрактальные свойства ксерогелей гидратированного диоксида циркония, синтезированных в условиях ультразвукового и термических воздействий / Н.Н. Губанова, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Г.П. Копица, С.В. Григорьев, Е.В. Яковенко, Б. Ангелов // Тезисы второй конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (18-20 сентября 2012г., Севастополь). –2012. –С.158.

10. **Gubanova, N.** Mesostructure of transparent porous glasses based on zirconium dioxide / N. Gubanova, A. Baranchikov, G. Kopitsa, V. Ivanov, K. Ezdakova, A. Feoktistov // Book of abstracts XVII International Sol–Gel Conference (25-30 August 2013, Madrid), [на электронном носителе]. –2013. –С.293.

11. **Губанова, Н.Н.** Новые прозрачные пористые стекла на основе диоксида циркония / Н.Н. Губанова, А.Е. Баранчиков, Г.П. Копица, В.К. Иванов, А. Феоктистов // Тезисы докладов III Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (16-18 апреля 2013г., Москва). –2013. –С.29-30.

12. **Губанова, Н.Н.** Мезоструктура и фрактальные свойства прозрачных стекол на основе диоксида циркония / Н.Н. Губанова, Г.П. Копица, К.В. Ездакова, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, А. Феоктистов, В. Пипич, Б. Ангелов // Тезисы конференции «Стекло: наука и практика» (6-8 ноября 2013г., Санкт-Петербург). –СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2013. –С.100.

13. **Губанова, Н.Н.** Синтез и исследование мезоструктуры прозрачных стекол на основе диоксида циркония / Н.Н. Губанова, Г.П. Копица, К.В. Ездакова, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, А. Феоктистов, В. Пипич, В. Рыхтин, Б. Ангелов // Сборник тезисов XLVIII Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния

(10-15 марта 2014г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2014. –С.105.

14. **Губанова, Н.Н.** Особенности структуры платиносодержащих силикатных пленок, полученных золь-гель методом / Н.Н. Губанова, О.А. Шилова, В.А. Матвеев, В.Ю. Байрамуков // Тезисы докладов XXII Всероссийского совещания по неорганическим и органосиликатным покрытиям (17-19 ноября 2014г., Санкт-Петербург). –СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2014. –С.144.

15. **Губанова, Н.Н.** Разработка новых методов получения аморфных материалов на основе диоксида циркония, в том числе прозрачных пористых стекол / Н.Н. Губанова, А.Е. Баранчиков, Г.П. Копица, В.К. Иванов, А. Феоктистов // Сборник тезисов I Конференции молодых ученых и специалистов ПИЯФ (13-14 ноября 2014г., Гатчина). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2014. –С.19.

16. **Губанова, Н.Н.** Исследование силикатных пленок, допированных наночастицами Pt и Pt/Pd, методом рентгеновской рефлектометрии / Н.Н. Губанова // Тезисы III Совещания по малоугловому рассеянию нейтронов «МУРомец - 2015» (24-25 сентября 2015г., Гатчина). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2015. –С.6.

17. **Губанова, Н.Н.** Силикатные пленки, допированные наночастицами платины как альтернативный материал ТЭ / Н.Н. Губанова, О.А. Шилова, В.А. Матвеев, А.Г. Иванова // Сборник материалов Международного научного форума «Дни науки. Новые материалы» (20-22 октября 2015г., Санкт-Петербург). –М.: ООО «БУКИ ВЕДИ», 2015.–С.24.

18. **Губанова, Н.Н.** Нанокompозитный материал электродов ТЭ на основе кремнеземной матрицы, допированной наночастицами Pt / Н.Н. Губанова, О.А. Шилова, В.А. Матвеев, А.Г. Иванова, О.А. Загребельный // Сборник тезисов Региональной конференции – научной школы молодых ученых для научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений «Инновационно-технологическое сотрудничество в области химии для развития Северо-Западного Региона России» (22-23 октября 2015г., Санкт-Петербург). –СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2015. –С.22.

19. **Губанова, Н.Н.** Силикатные пленки, содержащие наночастицы Pt и Pt/Pd, полученные по золь-гель технологии / Н.Н. Губанова, О.А. Шилова, В.А. Матвеев, А.Г. Иванова, О.А. Загребельный // Сборник тезисов Международного симпозиума «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (24-26 ноября 2015г., Санкт-Петербург), –СПб.: ИХС РАН. –2015.–С.98.

20. **Губанова, Н.Н.** Наноразмерные силикатные пленки, допированные частицами Pt и Pt/Pd / Н.Н. Губанова, О.А. Шилова, В.А. Матвеев, А.Г. Иванова, О.А. Загребельный // Сборник тезисов I Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (14-19 марта 2016г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2016. –С.94.

21. **Губанова, Н.Н.** Каталитический слой ТЭ на основе кремнеземной матрицы, допированной наночастицами Pt / Н.Н. Губанова, О.А. Шилова, В.А. Матвеев, А.Г. Иванова, О.А. Загребельный, И.Ю. Кручинина // Материалы научной конференции «Неорганическая химия — фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов», посвященной 80-летию Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (4-5 марта 2016г., Санкт-Петербург), –СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА».–2016. –С.41.

22. **Губанова, Н.Н.** Золь-гель синтез каталитических слоев электродов топливных элементов с уменьшенным количеством Pt и Pt/Pd / Н.Н. Губанова, О.А. Шилова, В.А. Матвеев, А.Г. Иванова, О.А. Загребельный, И.Ю. Кручинина // Сборник тезисов Четвёртой международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» «Золь-гель-2016» (19-23 сентября 2016г., Ереван). –Ереван: изд-во ЕГУ, 2016. –С.29.
23. **Губанова, Н.Н.** Тонкие пленки на основе SiO₂, содержащие наночастицы Pt и Pd / Н.Н. Губанова, О.А. Шилова, А.Г. Иванова, О.А. Загребельный, М.Ю. Арсентьев, П.А. Онущенко // Сборник тезисов первого Российского кристаллографического конгресса (21-26 ноября 2016г., Москва). –ООО «Издательско-полиграфический комплекс «НП-Принт», 2016. –С.372.
24. **Губанова, Н.Н.** Тонкие силикатные пленки, содержащие наночастицы платины и палладия / Н.Н. Губанова, О.А. Шилова, А.Г. Иванова, О.А. Загребельный, П.А. Онущенко // Сборник тезисов LI Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (11-16 марта 2017г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2017. –С.103.
25. **Губанова, Н.Н.** Стекловидные пленки, содержащие наночастицы платины и палладия / Губанова Н.Н., Шилова О.А., Матвеев В.А., Иванова А.Г., Загребельный О. А. // Тезисы Международной конференции «Стекло: наука и практика» (6–8 июня 2017г., Санкт-Петербург). –СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2017. –С.124–126.
26. **Губанова, Н.Н.** Силикатные пленки, допированные наночастицами Pt/Pd как альтернативный материал электродов ТЭ / Шилова О.А., Иванова А.Г., Кручинина И.Ю., Загребельный О.А. // Сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (25–29 июня 2017г., Суздаль). –2017. –С.105.
27. **Губанова, Н.Н.** Биметаллические наночастицы Pt/Pd в тонких кремнеземных пленках как катализаторы для электродов ТЭ / Н.Н. Губанова, О.А. Шилова, А.Г. Иванова, В.А. Матвеев, И.Ю. Кручинина // Сборник тезисов Пятой международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Золь-гель 2018) (27-31 августа 2018г., Санкт-Петербург). –СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2018. –С. 59-60.
28. **Губанова, Н.Н.** Зависимость размера образующихся кристаллитов наночастиц Pt/Pd в кремнеземной матрице от способа ее формирования и количества прекурсора ТЕОС в исходном золе / Н.Н. Губанова, В.А. Матвеев, О.А. Шилова // Сборник тезисов Конференции по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах (РНИКС-2018) (17-21 сентября 2018г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2018. –С.140.
29. **Губанова, Н.Н.** Золь-гель синтез биметаллических наночастиц Pt/Pd в силикатной матрице / Н.Н. Губанова, В.А. Матвеев, О.А. Шилова // Сборник тезисов Конференции по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах (РНИКС-2018) (17-21 сентября 2018г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2018. –С.176-177.
30. **Губанова, Н.Н.** Каталитические биметаллические Pt/Pd наночастицы в кремнеземной матрице: тонкие пленки и композиты / Н.Н. Губанова, В.А. Матвеев, О.А. Шилова // Сборник тезисов LIII Школы ПИЯФ по физике конденсированного

состояния (11-16 марта 2019г., Санкт-Петербург). –Гатчина: типография ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», 2019. –С.7.

31. **Gubanova, N.N.** Thin silica films containing bimetallic Pt/Pd nanoparticles / N.N. Gubanova, V.A. Matveev, O.A. Shilova // Abstracts of European Conference on Neutron Scattering (ECNS 2019) (30 June - 5July 2019, St. Petersburg), 2019. –С.584.

32. **Gubanova, N.N.** Bimetallic Pt/Pd nanoparticles in silica films and xerogels / Gubanova N.N., Matveev V.A., Shilova O.A., Ivanova A.G. // Book of Abstracts of 20th International Sol-Gel Conference (25-30 August 2019, St. Petersburg). –2019. –С.408.

33. **Gubanova, N.N.** Synthesis and study of catalytically active sol-gel-derived SiO₂@Pt/Pd composites / N.N. Gubanova, V.A. Matveev, O.A. Shilova, A.G. Ivanova, O.V. Frank–Kamenetskaya // Book of Abstracts XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (9-13 September 2019, St. Petersburg). –2019. –V.5. –С.405.

Список цитированной литературы

1. CeramTec Advanced Ceramics [электронный ресурс]. –2019. –Режим доступа: <http://www.filmetrics.com/refractive-index-database/ZrO2/Zirconium-Dioxide>

2. French, R.H. Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO₂ / R.H. French, S.J. Glass, F.S. Ohuchi // Physical Review B. -1994. –Vol.49. –P. 5133-5142.

3. Wood, D.L. Refractive index of cubic zirconia stabilized with yttria // D.L. Wood, K. Nassau // Applied Optics. -1982. -Vol.21. -N.16. –P.2978-2981.

4. Борисенко, Н.В. Золь-гель синтез и оптические свойства кварцевых стекол, легированных переходными металлами / Н.В. Борисенко, Е.К. Фролова, Л.И. Борисенко, И.Я. Сулим, М.В. Галабурда, В.М. Богатырев // Поверхность. -2013. -В.5. -С. 174-181.

5. ГОСТ 15130 – 86 Стекло кварцевое оптическое. -М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. -30 с.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность своим научным руководителям д.х.н., проф. Шиловой Ольге Алексеевне и д.х.н., член.-корр. РАН Иванову Владимиру Константиновичу. Автор выражает огромную признательность к.х.н. А.Е. Баранчикову (ИОНХ РАН) за помощь в работе и предоставлении рабочей площадки для создания образцов ксерогелей и «циркониевых стекол», д.х.н., проф. С.А. Лермонтову (ИФАВ РАН) и коллективу под его руководством за помощь в создании образцов аэрогелей.

Благодарю всех моих коллег: к.х.н. Иванову А.Г. (ИХС РАН), Арсентьева М.Ю. (ИХС РАН), Матвеева В.А. (ПИЯФ НИЦ КИ), Копицу Г.П. (ПИЯФ НИЦ КИ) за плодотворное сотрудничество!