

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Ёров Хурсанд Эльмуродович**

**Получение полифункциональных материалов на основе  
оксидных аэрогелей с использованием подходов  
координационной химии**

**Специальность  
02.00.21 - Химия твердого тела**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Москва - 2019**

Работа выполнена на кафедре наноматериалов Факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова и в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН.

**Научный руководитель:** *Иванов Владимир Константинович*  
доктор химических наук,  
член-корреспондент РАН

**Официальные оппоненты:** *Румянцева Марина Николаевна*  
доктор химических наук,  
Химический факультет МГУ имени М.В.  
Ломоносова, профессор

*Альмяшева Оксана Владимировна*  
доктор химических наук, доцент,  
Санкт-Петербургский государственный  
электротехнический университет  
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),  
заведующий кафедрой физической химии

*Косенко Надежда Федоровна*  
доктор технических наук, профессор,  
Ивановский государственный химико-  
технологический университет,  
профессор кафедры технологии керамики  
и наноматериалов (ТК и Н)

Защита диссертации состоится «29» ноября 2019 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 11, кафедра химической технологии и новых материалов, аудитория 208 имени В.А. Легасова.

E-mail: [khursandy@gmail.com](mailto:khursandy@gmail.com) (Ёров Х.Э., соискатель), [ea\\_er@mail.ru](mailto:ea_er@mail.ru) (Ерёмина Е.А., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.02.09)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/238302073/>

Автореферат разослан « 25 » октября 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.02.09,  
кандидат химических наук



Е.А. Ерёмина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Аэрогели - это высокопористые твердофазные материалы с размерами пор преимущественно в диапазоне от 2 до 50 нм и пористостью до 99%, образуемые в результате хаотичного соединения наночастиц (обычно 1-10 нм) в ажурную трехмерную сетку. Синтез аэрогелей традиционно включает получение лиогелей золь-гель методом с последующим удалением жидкой фазы таким способом, который позволяет максимально сохранить исходную структуру лиогеля. Благодаря особенностям своего строения, аэрогели находят широкое применение в качестве тепло- и звукоизоляторов, катализаторов и носителей катализаторов, адсорбентов, газовых фильтров, химических сенсоров и др.

Термин «аэрогель» был впервые предложен Стивеном Кистлером, получившим этот тип материалов в 1931 г. К настоящему времени синтезированы и детально изучены аэрогели различных типов, как на основе неорганических соединений, так и на основе органических полимеров. Аэрогели на основе металлооксидов традиционно используются в качестве конструкционных материалов, однако вследствие высокой термической стабильности и высокой открытой пористости они также могут выступать в качестве носителей при получении функциональных материалов.

Среди модификаторов, пригодных для функционализации аэрогелей, особое место занимают координационные соединения, обладающие широким спектром практически значимых свойств. В частности, модификация аэрогелей координационными соединениями позволяет получать новые полифункциональные материалы, сочетающие превосходные каталитические, фотокаталитические, оптические и другие свойства с высокой пористостью и удельной площадью поверхности. Наиболее распространенным подходом к получению аэрогелей, модифицированных координационными соединениями, является физическое связывание комплекса с матрицей в результате захвата молекул комплекса в процессе формирования геля, либо в результате внедрения молекул комплекса в сетку уже сформированного геля/аэрогеля. Несмотря на простоту реализации, данный подход имеет ряд существенных недостатков, включая неравномерность распределения комплекса по матрице, блокировку пор, частичное разрушение пористой структуры матрицы за счет действия капиллярных сил и др. Перечисленные проблемы могут быть в значительной степени решены с применением подходов, основанных на химическом (ковалентном) связывании координационных соединений с матрицей аэрогеля. Существующие подходы к химической иммобилизации координационных соединений на поверхности матрицы металлооксидных аэрогелей можно разделить на две группы: 1) непосредственное связывание комплекса состава  $(RO)_xML_y$  (где RO - алкоксидная группа, M - металл и L - лиганд) с металлооксидной матрицей в результате его взаимодействия с поверхностными OH-группами и 2) закрепление комплексного соединения через химически инертный (углеводородный) фрагмент с использованием предварительно полученного соединения состава

$[(RO)_3Si(CH_2)_nL]_nMX_m$  (где L - донорная группа, например,  $-NH_2$ ,  $-SH$  и тп., X - противоион или лиганд) за счет конденсации Si-OR групп с поверхностными -ОН группами металлооксидной матрицы. К настоящему времени успешная реализация этих подходов продемонстрирована на крайне ограниченном круге систем, а подавляющее большинство созданных синтетических приемов являются многостадийными и времязатратными. В связи с этим актуальной является разработка новых эффективных подходов к получению функциональных материалов на основе аэрогелей, химически модифицированных координационными соединениями.

**Цель** данной работы - создание новых пористых функциональных материалов на основе оксидных аэрогелей ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) за счет химической модификации оксидного каркаса координационными соединениями.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

1. Анализ влияния условий синтеза (состава реакционных смесей, включая мольное соотношение реагентов и концентрацию хелатирующего лиганда, а также параметров сверхкритической сушки) на фазовый состав и микроструктуру аэрогелей на основе  $SiO_2-TiO_2$ . Анализ фотокаталитической активности, матирующих и фотопротекторных свойств полученных материалов;
2. Синтез и исследование физико-химических характеристик люминесцентных аэрогелей на основе  $SiO_2$ , в которых гетеробиметаллический комплекс цинка и европия  $\{ZnEu\}$  связан с оксидной матрицей N-[(3-триметоксисилил)пропил]этилендиамином как мостиковым лигандом;
3. Синтез аэрогелей  $SiO_2$ , модифицированных кластерным декагидро-клозо-декаборат анионом ( $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ), за счет его химической иммобилизации с использованием (3-аминопропил)триэтоксисилана, исследование микроструктуры и нейтронопоглощающих свойств полученных материалов;
4. Разработка методов получения люминесцентных аэрогелей и аэрогелеподобных материалов на основе  $Al_2O_3$ , модифицированных трис(8-оксихинолином) алюминия, анализ их микроструктуры и люминесцентных свойств.

### **Объекты и методы исследования**

Для решения поставленных задач в качестве **объектов исследования** были выбраны аэрогели и аэрогелеподобные материалы на основе  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . В качестве модификаторов были выбраны следующие координационные соединения: трис(8-оксихинолинат) алюминия ( $AlQ_3$ ), гетеробиметаллический комплекс  $Eu^{3+}$  и  $Zn^{2+}$  с 2-фуранкарбоновой кислотой ( $\{ZnEu\}$ ), декагидро-клозо-декаборатный кластер ( $B_{10}H_{10}^{2-}$ ) и ацетилацетонатные комплексы титана. Для иммобилизации координационных соединений в матрице аэрогеля были выбраны следующие органозамещенные алкоксиды кремния: (3-аминопропил)триэтоксисилан (APTES) и N-[(3-триметоксисилил)пропил]этилендиамин (EDTMS).

Исследование полученных в ходе работы образцов было проведено с использованием следующих физико-химических **методов**: растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии; низкотемпературной адсорбции азота; гелиевой пикнометрии; элементного CHNS анализа; локального

рентгеноспектрального анализа (РСМА); порошковой рентгеновской дифракции (РФА), электронной дифракции (ЭД), спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) и комбинационного рассеяния (КР), УФ-видимой, инфракрасной (ИК), фотолюминесцентной (ФЛ) и фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии. Для изучения мезоструктуры аэрогелей были использованы методы малогоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и рентгеновского излучения (МУРР).

### Научная новизна

1. Предложены новые синтетические подходы к химической модификации аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  координационными соединениями, обеспечивающие получение высокопористых (с удельной площадью поверхности до  $1100 \text{ м}^2/\text{г}$  и пористостью до 99%) монолитных материалов, характеризующихся фотолюминесцентными, гидрофобными, нейтронопоглощающими, фотокаталитическими и фотопротекторными свойствами.

2. Впервые для синтеза бинарных аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  предложено использовать метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) и гексафторизопропанол (ГФИП) в качестве сверхкритических флюидов. Использование этих растворителей обеспечивает получение аэрогелей с увеличенной долей мезопор, при этом сверхкритическая сушка в ГФИП приводит к получению рентгеноаморфных аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , а сушка в МТБЭ - к получению материалов, содержащих нанокристаллический анатаз.

3. Предложен новый подход к химической иммобилизации координационных соединений лантанидов в оксидных аэрогелях, основанный на использовании гетерометаллических комплексов с цинком, который обеспечивает ковалентное связывание комплекса и матрицы аэрогеля через алкоксисилансодержащий якорный лиганд.

4. Предложен метод химической иммобилизации *клозо*-декабората в матрице оксидных аэрогелей, основанный на использовании производных аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  с (3-аминопропил)триэтоксисиланом.

5. Предложен новый метод химического модифицирования лиогелей на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  трис(8-оксихинолином) алюминия, обеспечивающий получение аэрогелей, обладающих фотолюминесцентными свойствами.

6. Предложен новый подход к химической модификации металлооксидных аэрогелей и аэрогелеподобных материалов, в т.ч. монолитных, обеспечивающий формирование координационного соединения на поверхности металлооксидной матрицы в результате хемосорбции лиганда из газовой фазы.

### Практическая значимость работы

1. Предложены методы получения смешанных аэрогелей на основе  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , проявляющих высокую фотокаталитическую активность (ФКА). Показано, что ФКА полученных материалов сопоставима с характеристиками коммерческого фотокатализатора Evonik  $\text{TiO}_2$  Aeroxide P25. Удельная ФКА (приведенная на единицу массы  $\text{TiO}_2$ ) аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  превышает аналогичную величину для коммерческого фотокатализатора в 1.5-2 раза.

2. Впервые с использованием стандартизованной методики (ISO 24443) определены фотопротекторные свойства смешанных аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2\text{-}$

TiO<sub>2</sub>. Получены новые материалы на основе аэрогелей SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, характеризующиеся низкой фотокаталитической активностью, высокими матирующими свойствами и коэффициентами защиты от солнечного и ультрафиолетового излучения А-диапазона (UVA). Полученные материалы перспективны для использования в качестве компонентов солнцезащитных средств.

3. Показано, что аэрогели, модифицированные *клозо*-декаборатным кластером, могут быть использованы в составе нейтронопоглощающих материалов.

4. Получены люминесцентные аэрогели, обладающие супергидрофобными свойствами, обеспечивающими повышенную стабильность их характеристик при контакте с влагой.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Зависимость фазового состава, микроструктуры и физико-химических свойств смешанных аэрогелей на основе SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> от условий их сверхкритической сушки (в т.ч. в среде метил-*трет*-бутилового эфира, гексафторизопропанола, CO<sub>2</sub> и изопропанола), а также последующего высокотемпературного (до 1200 °С) отжига.

2. Новый подход к получению люминесцентных оксидных аэрогелей, содержащих химически иммобилизованные комплексы лантанидов, основанный на использовании гетерометаллических комплексов лантанидов с ионом цинка, который обеспечивает ковалентное связывание комплекса и матрицы аэрогеля через алкоксисилансодержащий лиганд.

3. Метод получения аэрогелей на основе SiO<sub>2</sub>, модифицированных *клозо*-декаборатным кластером, обладающих нейтронопоглощающими свойствами.

4. Метод получения аэрогелей на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированных люминесцентным трис(8-оксихинолином) алюминия, заключающийся в химической модификации металлооксидной матрицы 8-оксихинолином непосредственно в процессе ее формирования.

5. Новый метод химической модификации металлооксидных аэрогелей и аэрогелеподобных материалов координационными соединениями, основанный на хемосорбции лиганда из газовой фазы на поверхность металлооксидной матрицы.

### **Апробация работы**

Основные результаты докладывались на следующих конференциях: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Нижний Новгород, 2017); XXIII, XXIV и XXV Международная молодежная конференция «Ломоносов» (Москва, 2016, 2017, 2018); VI, VII, VIII и IX Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2016, 2017, 2018, 2019); 50, 52 и 53 Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2016, 2018, 2019); V международная конференция стран СНГ «Золь-гель» (Санкт-Петербург, 2018); 50th IFF Spring School «Scattering! Soft, Functional and Quantum Materials» (Юлих, Германия, 2019); 13th Central European Training School on neutron techniques (Будапешт, 2019); 2<sup>nd</sup> International Youth Summer School «Aerogels: from la-

boratory to industry» (Москва, 2019). Часть результатов была получена в рамках проектов РФФИ (грант 14-13-01150) и РФФИ (грант 17-53-150007).

### Личный вклад автора

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных автором в 2015-2019 гг. на Факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова и в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Личный вклад автора состоит в разработке всех синтетических методик, представленных в работе, исследовании физико-химических свойств материалов (самостоятельная работа на приборах или при личном участии автора работы), анализе и обработке всех экспериментальных данных и написании всех публикаций по теме диссертации. В выполнении отдельных разделов принимали участие студенты Р.Х. Камиллов (ФНМ МГУ) и С.Ю. Котцов (РХТУ им. Д.И. Менделеева), у которых автор являлся руководителем дипломных работ. Исследования образцов методами МУРР и МУРН были проведены автором совместно с Г.П. Копицей (ПИЯФ НИЦ КИ).

### Публикации

Основные идеи и положения диссертационной работы изложены в 21 научной работе автора общим объемом 8.8 п.л., в том числе 6 статьях (объемом 7.1 п.л.) в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности.

### Объем и структура работы

Диссертационная работы изложена на 188 страницах машинописного текста, включая список литературы (438 наименований), 141 рисунок и 41 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, указаны объекты и основные методы исследования. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

### **1. Обзор литературы**

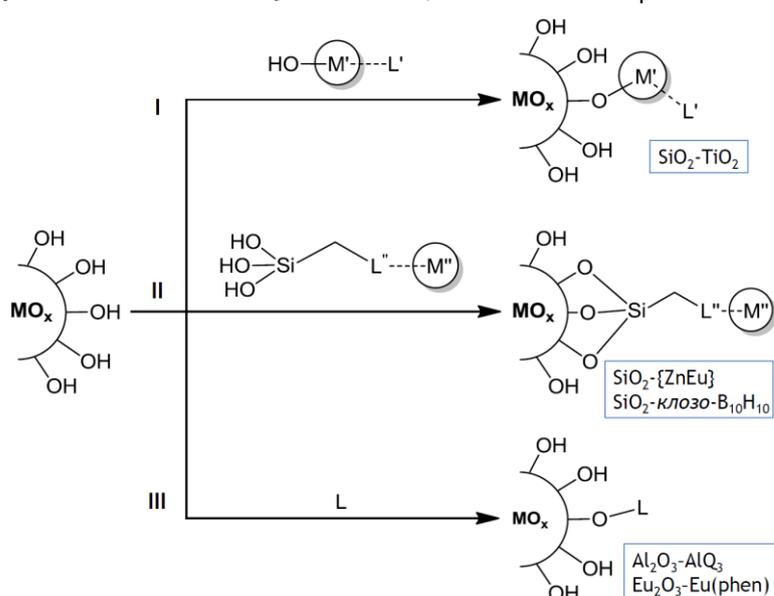
Обзор литературы включает четыре раздела. *Первый раздел* посвящен рассмотрению методов синтеза оксидных аэрогелей, а также физико-химическим процессам, протекающим при золь-гель синтезе металлооксидных лиогелей и их последующей сушке. В первом разделе также рассмотрены способы синтеза аэрогелеподобных материалов без использования золь-гель технологии. *Второй раздел* содержит подробное рассмотрение синтетических подходов, используемых при получении гибридных аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в т.ч. модифицированных координационными соединениями. *Третий раздел* посвящен рассмотрению основных функциональных свойств и областей применения аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированных координационными соединениями. *Четвертый раздел* представляет собой краткое резюме литературного обзора.

## 2. Экспериментальная часть

В экспериментальной части, которая состоит из трех разделов, описаны методы синтеза и анализа объектов исследования. В *первом разделе* описаны методики синтеза лиогелей, модифицированных координационными соединениями, а также образцов сравнения. Для иммобилизации координационных соединений в оксидной матрице были использованы три синтетических подхода (рис. 1). Подход I основан на конденсации хелатированного алкоксида металла с -ОН группами оксидной матрицы. Данный подход был использован при получении бинарных аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , где в качестве металлокомплекса выступал комплекс изопропоксида титана с ацетилацетоном состава  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_{4-n}(\text{acac})_n$  ( $n = 1, 2$ ). Подход II основан на со-гелировании координационного соединения, включающего в своем составе алкоксисилансодержащий лиганд, и золя  $\text{SiO}_2$ , полученного гидролизом тетраалкоксисилана. Данный подход был использован нами при получении люминесцентных аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$ , модифицированных гетеробиметаллическим комплексом цинка и европия ( $\text{SiO}_2\text{-}\{\text{ZnEu}\}$ ), и при синтезе аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$  с иммобилизованным клозо-декаборатным кластером ( $\text{SiO}_2\text{-клозо-}\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ). В качестве органозамещенного алкоксисилана в случае  $\text{SiO}_2\text{-}\{\text{ZnEu}\}$  выступал N-[(3-триметоксисилил)пропил]этилендиамин, а при получении  $\text{SiO}_2\text{-клозо-}\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  – (3-аминопропил)триэтоксисилан. Подход III, который реализован впервые в этой работе, основан на одностадийной хемосорбции лиганда на поверхности металлооксидной матрицы. С использованием этого подхода были получены люминесцентные аэрогели и аэрогелеподобные материалы на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированные 8-оксихинолином, и аэрогели на основе  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , модифицированные 1,10-фенантролином.

*Второй раздел* экспериментальной части посвящен описанию процедур и установок для сверхкритической (СК) сушки лиогелей. В работе была использована как низкотемпературная ( $\text{CO}_2$ ,  $T_{\text{кр}} 31^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{кр}} 72,8$  атм.), так и высокотемпературная сверхкритическая сушка ( $i\text{PrOH}$ ,  $T_{\text{кр}} 235.1^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{кр}} 47.6$  атм., ГФИП,  $T_{\text{кр}} 182^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{кр}} 30.2$  атм., и МТБЭ,  $T_{\text{кр}} 224.1^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{кр}} 34.3$  атм.).

В *третьем разделе* описаны аналитические методы, использованные при исследовании состава, структуры и свойств полученных материалов, включая УФ-видимую, ИК-, КР- и ФЛ-спектроскопию, РЭМ, ПЭМ, гелиевую пикнометрию, низкотемпературную адсорбцию азота и др. Описана методика определения фотокаталитических



Ри. 1. Синтетические подходы, использованные для иммобилизации координационных соединений в матрице оксидного аэрогеля.

и фотопротекторных свойств аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

Данная глава включает пять разделов. В *первом разделе* приведены результаты исследования влияния типа сверхкритических сред и концентрации хелатирующего агента (ацетилацетона) на физико-химические свойства аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (подход I, см. рис. 1). *Второй и третий разделы* посвящены получению и химической модификации аэрогелей  $\text{SiO}_2$  с применением алкоксисилансодержащих лигандов (подход II). *Четвертый и пятый разделы* посвящены разработке и экспериментальной реализации подхода III на примере синтеза аэрогелей и аэрогелеподобных материалов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированных 8-оксихинолином, и аэрогелей  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , модифицированных 1,10-фенантролином.

#### 3.1. Исследование влияния новых типов сверхкритических сред на физико-химические свойства бинарные аэрогелей на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Химическая модификация оксидных аэрогелей с использованием комплексов состава  $(\text{RO})_x\text{ML}_y$  (подход I, см. рис. 1) в основном используется при получении смешаннооксидных аэрогелей, где в качестве основного матрицеобразующего оксида выступает  $\text{SiO}_2$ . Скорость гидролиза/поликонденсации алкоксидов металлов на несколько порядков выше чем для соответствующих алкоксидов кремния. Для выравнивания этих скоростей и достижения высокой степени кросс-полимеризации (Si-O-Me) в материале проводят предварительное хелатирование алкоксидов металлов (например, β-дикетонами). Данный подход был использован нами при получении бинарных аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

Методика получения соответствующих лиогелей включала в себя добавление тетраизопрпилата титана (ТИП), хелатированного ацетилацетоном (асасН), к предварительно гидролизованному раствору тетраметоксисилана с последующим гелеобразованием смеси в присутствии HF.

В смесях ТИП с асасН, в зависимости от соотношения асасН:Ti, возможно образование различных комплексов, по-разному ведущих себя в золь-гель процессе. В данной работе впервые было проанализи-

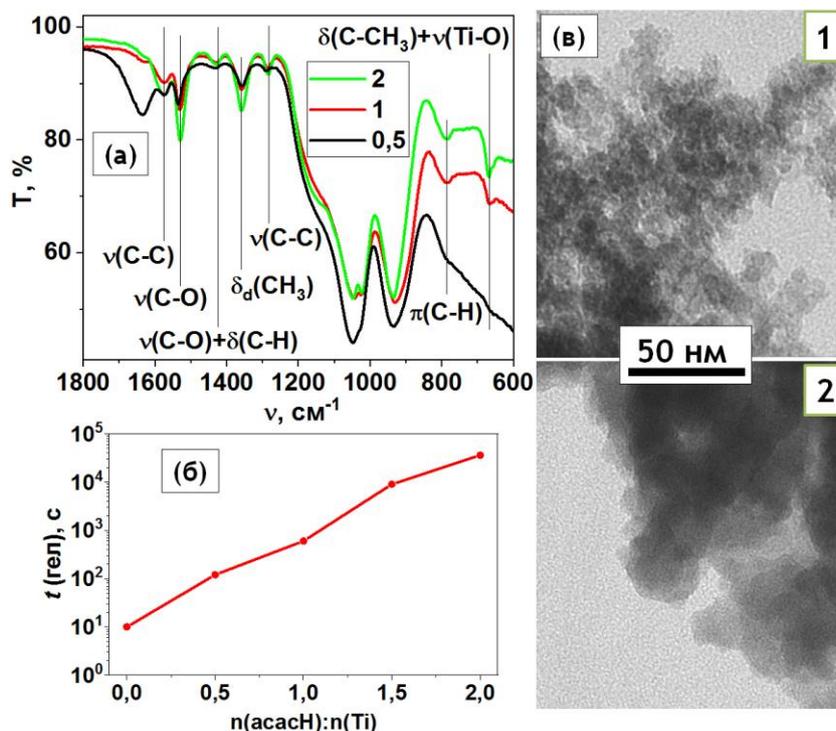


Рис. 2. (а) ИК-спектры аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  с  $N = 0.5, 1$  и  $2$ . (б) Зависимость  $t_{\text{гел}}$  от  $N$  для гелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . (в) Данные ПЭМ для аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  с  $N=1$  и  $N=2$ .

ровано влияние мольного соотношения  $\text{асасН:Ti}$  (в диапазоне 0.5-2) на состав и структуру бинарных аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

Методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии проведен детальный анализ состава растворов в  $\text{CCl}_4$ , содержащих асасН и ТИП в мольных соотношениях асасН:Ti 0; 0.5; 1; 1.5; 2 (далее это соотношение обозначено как N). Показано формирование в растворах мономерных комплексов состава  $[\text{Ti}(\text{асас})(i\text{PrO})_3]$  и  $[\text{Ti}(\text{асас})_2(i\text{PrO})_2]$ . Согласно результатам ИК-спектроскопии синтезированных (СК сушкой в  $\text{CO}_2$ ) аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (рис. 2а), комплексы титана с ацетилацетоном сохраняются и после формирования и сушки лиогелей. Рост значения N в системе до 2 приводит к увеличению продолжительности гелеобразования на 4 порядка (рис. 2б), что связано с различной реакционной способностью комплексов  $[\text{Ti}(\text{асас})(i\text{PrO})_3]$  и  $[\text{Ti}(\text{асас})_2(i\text{PrO})_2]$ . Результаты ПЭМ (рис. 2в) образцов позволяют предположить, что с ростом содержания асасН происходит смена механизма гелеобразования от кластер-кластерной агрегации к мономер-кластерной агрегации.

В дальнейшем с использованием в качестве сверхкритических флюидов метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), изопропанола ( $i\text{PrOH}$ ), гексафторизопранола (ГФИП) и  $\text{CO}_2$  были успешно синтезированы монолитные бинарные аэрогели  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  с номинальным содержанием  $\text{TiO}_2$  от 5 до 50 мольн.%. Для маркировки образцов аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  далее использованы следующие обозначения:  $X\%\text{TiO}_2$ , где X обозначает номинальное мольное содержание  $\text{TiO}_2$  в аэрогеле.

Согласно данным РСМА, фактическое содержание титана во всех образцах меньше номинального (рис. 3а). Очевидно, данный факт связан с удалением титана в виде комплексных соединений в процессе промывки лиогелей и их сверхкритической сушки.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 3б), комплексы титана с ацетилацетоном сохраняются только при сушке в  $\text{CO}_2$ , а сушка в МТБЭ,  $i\text{PrOH}$  и ГФИП вследствие высокой температуры ( $>200^\circ\text{C}$ ) приводит к их разложению.

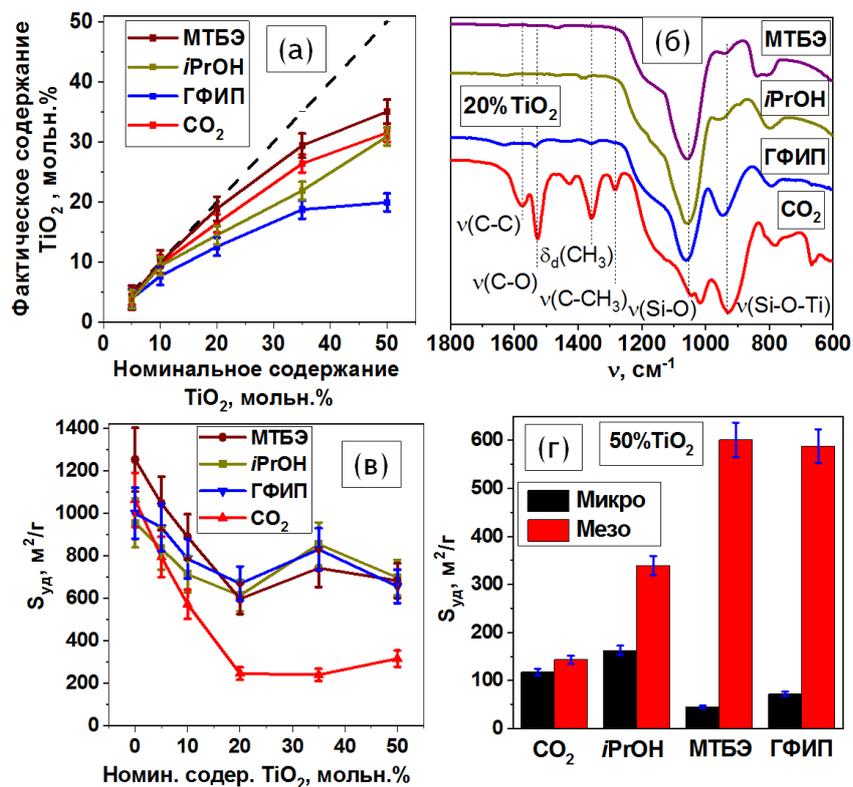


Рис. 3. (а) Фактическое содержание  $\text{TiO}_2$  в аэрогелях  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , полученных СК сушкой в  $\text{CO}_2$ , ГФИП,  $i\text{PrOH}$  и МТБЭ, (б) ИК-спектры аэрогелей серии 10% $\text{TiO}_2$ , (в) зависимость  $S_{\text{уд}}$  аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , полученных СК сушкой в различных растворителях и (г)  $S_{\text{уд}}$ , приходящаяся на долю мезо- и микропор, для аэрогелей серии 50% $\text{TiO}_2$  [1].

Все полученные аэрогели  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  характеризовались высокой удельной площадью поверхности ( $S_{уд}$ , 200-1200  $\text{м}^2/\text{г}$ ) (рис. 3в). Удельная площадь поверхности бинарных аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  заметно уменьшается при увеличении номинального содержания  $\text{TiO}_2$ . Образцы, полученные с использованием сверхкритического  $\text{CO}_2$ , обладают относительно низкую  $S_{уд}$  по сравнению с полученными в других растворителях. По-видимому, это связано с неполным удалением органических соединений из матрицы геля в условиях низкотемпературной СК сушки. Результаты анализа полных изотерм адсорбции-десорбции азота для всех образцов показывают, что они относятся к IV типу по классификацию IUPAC и характеризуются узким гистерезисом типа H1, типичным для материалов, содержащих открытые с обеих сторон цилиндрические поры. Основной вклад в пористую структуру образцов вносят малые мезопоры (2-15 нм), при этом поры размером более 20 нм практически отсутствуют. Использование сравнительного  $\alpha_s$ -метода позволило оценить удельные площади поверхности, приходящиеся на долю микропор и мезопор (рис. 3г). В целом, МТБЭ и ГФИП как растворители для получения аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  позволяют получать материалы со значительным вкладом мезопор. Это позволяет предположить, что они будут проявлять более высокую активность в гетерогенных каталитических процессах благодаря высокой удельной поверхности и ее большой доступности.

Аэрогели, полученные с использованием  $\text{CO}_2$  и ГФИП, независимо от содержания в них титана, являются рентгеноаморфными (рис. 4а). В образцах, высушенных в *i*PrOH и в МТБЭ, содержится кристаллический анатаз (в зависимости от типа используемого растворителя и номинального содержания титана размер кристаллитов  $\text{TiO}_2$  составляет 12-20 нм). Результаты исследования аэрогелей методом рентгеновской дифракции находятся в хорошем соответствии с данными, полученными методом РЭМ высокого разрешения (рис. 4б). Анализ микрофотографий, полученных с использованием детектора обратно рассеянных электронов, показывает, что в образцах аэрогелей, высушенных в *i*PrOH и в МТБЭ, присутствуют отдельные частицы анатаза, которые равномерно распределены в матрице аэрогелей, тогда как образцы, высушенные в  $\text{CO}_2$  и ГФИП, являются однородными на нанометровом масштабе.

Результаты анализа текстурных характеристик и фазового со-

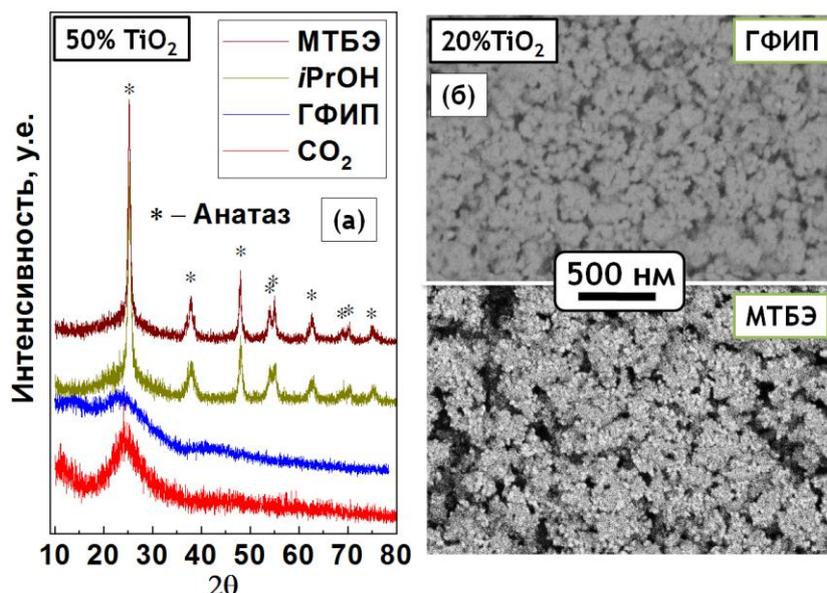


Рис. 4. (а) Дифрактограммы аэрогелей серии 50% $\text{TiO}_2$ . Символом «\*» помечены рефлексы анатаза. (б) Данные РЭМ в режиме композиционного контраста аэрогелей (20% $\text{TiO}_2$ ), полученных сушкой в ГФИП и в МТБЭ.

става аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , подвергнутых отжигу при различных температурах, представлены на рис. 5. Увеличение температуры отжига образцов, изначально содержащих кристаллический  $\text{TiO}_2$  (полученных в *i*PrOH и МТБЭ), не приводит к существенному изменению вида соответствующих рентгенограмм, на которых наряду с рефлексами анатаза присутствует гало, отвечающее аморфной фазе. Кристаллизация анатаза в образцах, полученных в ГФИП, наблюдается после отжига при  $600^\circ\text{C}$ , тогда как для образцов, полученных в  $\text{CO}_2$ , анатаз формируется только в результате отжига при  $1200^\circ\text{C}$  (рис. 5а).

Меньшая температура кристаллизации анатаза для образцов, полученных сушкой в ГФИП, по сравнению с образцами, полученными в  $\text{CO}_2$ , вероятно, вызвана их меньшей гомогенностью (меньшим содержанием Si-O-Ti связей), что связано с более высокой температурой синтеза в ГФИП. Для образцов, изначально содержащих анатаз (полученных в *i*PrOH и МТБЭ), размеры наночастиц  $\text{TiO}_2$  вплоть до  $600^\circ\text{C}$  меняются незначительно и составляют во всех случаях 10-20 нм. Значительное укрупнение (до 70 нм) частиц  $\text{TiO}_2$  в таких аэрогелях происходит лишь в результате отжига при  $1200^\circ\text{C}$ .

Анализ характера зависимостей  $S_{\text{уд}}$  от температуры отжига для образцов аэрогелей, высушенных в различных растворителях (рис. 5б), показывает, что для образцов, полученных в *i*PrOH, МТБЭ и ГФИП, отжиг при температурах до  $600^\circ\text{C}$  не приводит к разрушению структуры аэрогелей, и они сохраняют высокие значения  $S_{\text{уд}}$  ( $> 400 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Значительное уменьшение  $S_{\text{уд}}$  для этих аэрогелей наблюдается в результате отжига при  $800^\circ\text{C}$ , а отжиг при  $1200^\circ\text{C}$  приводит к практически полному разрушению пористой структуры ( $S_{\text{уд}}$  для всех образцов составляет  $\sim 5 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Отметим, что наименьшие значения  $S_{\text{уд}}$  наблюдаются для образцов, полученных в  $\text{CO}_2$ .

Данные РЭМ отожженных образцов аэрогелей в режиме композиционного контраста (рис. 5в) соответствуют результатам рентгенофазового анализа образцов. Отжиг до  $600^\circ\text{C}$  не приводит к значительному изменению размеров частиц  $\text{TiO}_2$  для образцов, исходно содержащих анатаз, а после отжига при  $1200^\circ\text{C}$  происходит их существенное укрупнение. Кроме того, отжиг при  $600^\circ\text{C}$  исходно аморфного аэрогеля, высушенного в  $\text{CO}_2$ , не

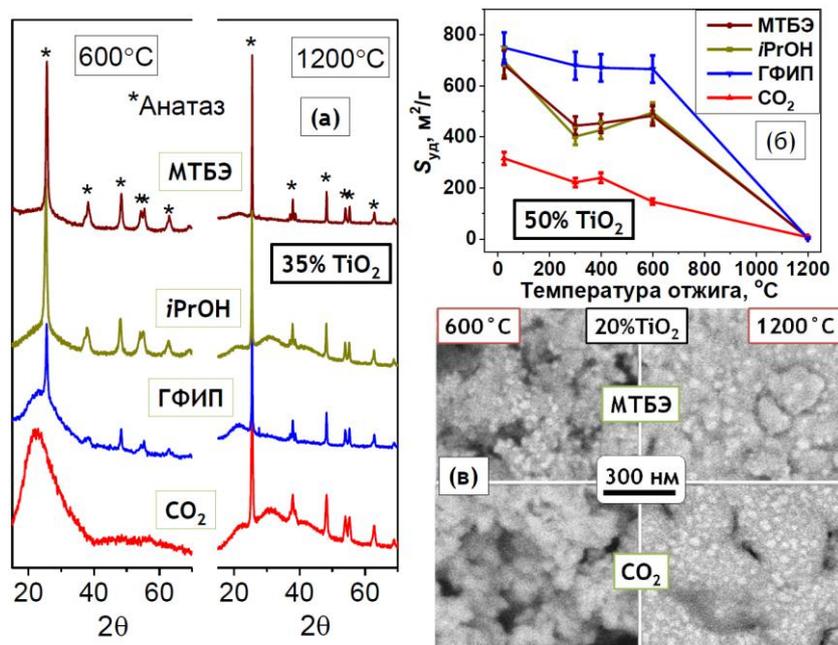


Рис. 5. (а) Дифрактограммы исходных и отожженных аэрогелей серии 35% $\text{TiO}_2$ . (б) Зависимости  $S_{\text{уд}}$  от температуры отжига для серии 50% $\text{TiO}_2$ . (в) Данные РЭМ в режиме детектирования отраженных электронов) серии 20% $\text{TiO}_2$  отожженных при  $600^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$  [2].

приводит к значительному изменению вида изображений в отраженных электронах, однако в результате отжига при 1200 °С на микрофотографиях соответствующего образца появляются яркие области, отвечающие кристаллическому анатазу.

Фотокаталитическая активность аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  была оценена в модельной реакции фотодегradации кристаллического фиолетового. Было показано, что удельная фотокаталитическая активность (приведенная на единицу массу аэрогеля) образцов определяется рядом факторов - содержанием кристаллического  $\text{TiO}_2$ , а также типом сверхкритического растворителя. Аэрогели, не содержащие кристаллического анатаза, не проявили значимой фотокаталитической активности. Наибольшую активность продемонстрировали аэрогели, полученные сверхкритической сушкой в МТБЭ, для которых константа реакции фотодегradации достигала значений 0.202-0.212  $\% \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$  (для образца сравнения Evonik  $\text{TiO}_2$  Aeroxide P25- 0.203  $\% \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ ). Значение константы скорости фотокаталитической реакции, отнесенное на единицу массы диоксида титана, присутствующего в композитном аэрогеле, для данных образцов превысило аналогичную величину для образца коммерческого фотокатализатора в 1.5-2 раза.

Фотопротекторные свойства аэрогелей (коэффициент защиты от солнечного - SPF - и ультрафиолетового излучения А-диапазона - UVAPF) анализировали согласно стандартной методике ГОСТ ISO 24443. Согласно полученным данным, практически все образцы аэрогелей обладают фотопротекторными свойствами, для большинства образцов SPF лежит в диапазоне 1-2. Кроме того, все образцы характеризуются высокими значениями UVAPF-фактора, благодаря чему они могут быть перспективными для использования в качестве физических UVA-фильтров. Отжиг аэрогелей при 1200 °С приводит к существенному снижению значения SPF. Кроме того, полученные в ходе работы аэрогели  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  демонстрировали улучшенные матирующие свойства по сравнению с коммерческими аналогами. Таким образом, аэрогели  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , сочетающие в себе высокую удельную площадь поверхности, рентгеноаморфную структуру и сравнительно невысокую фотокаталитическую активность, могут быть использованы в качестве компонентов многофункционального косметического средства, обладающего солнцезащитным и матирующим эффектом.

### **3.2. Аэрогели на основе $\text{SiO}_2$ , модифицированные гетеробиметаллическим комплексом $\{\text{ZnEu}\}$**

Для получения люминесцентных аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$ , модифицированных комплексами редкоземельных элементов, мы предложили использовать новый подход, основанный на использовании гетерометаллических комплексов, содержащих, помимо люминесцентного иона РЗЭ, ион металла, обеспечивающий химическую связь комплекса и оксидной матрицы и экранирующий люминесцентный ион от ОН- и NH- групп, присутствующих в аэрогеле и являющихся эффективными гасителями люминесценции. Подход был реализован на примере иммобилизации гетеробиметаллического комплекса  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  с 2-фуранкарбоновой кислотой в матрице аэрогеля на основе  $\text{SiO}_2$  (см. рис. 1 и рис. 6).

На первой стадии синтеза был получен комплекс  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  с 2-фуранкарбоновой кислотой (EZ, рис. 6). Последующее взаимодействие этого комплекса с N-[(3-триметоксисилил)пропил]этилендиамин (EDTMS) приводило к получению комплекса EZS. Выделить монокристаллы комплексов EZ и EZS не удалось.

Для синтеза лиогелей использовали два подхода: 1) физическое связывание комплекса EZ путём его добавления непосредственно в ходе золь-гель синтеза (образец  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$ ) и 2) ковалентное закрепление комплекса EZS за счёт присутствующих в этом комплексе фрагментов  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  (образец  $\text{SiO}_2\text{-EZS}$ ). В качестве образца сравнения использовали лиогель  $\text{SiO}_2$ , не содержащий комплекса. Золь-гель переход при получении лиогелей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$  был инициирован водным раствором аммиака. При синтезе лиогелей  $\text{SiO}_2\text{-EZS}$  гелеобразование инициировалось при добавлении в реакционную смесь EDTMS, являющегося основанием.

В табл. 1 указаны продолжительность гелеобразования ( $t_{\text{гел}}$ ) лиогелей и основные физико-химические свойства соответствующих аэрогелей. Можно видеть, что  $t_{\text{гел}}$  возрастает на два порядка при добавлении комплекса EZ в золь  $\text{SiO}_2$ . Данный результат, очевидно, связан с координированием аммиака к ионам цинка, входящим в состав комплекса, что приводит к уменьшению pH среды и более медленному гелеобразованию.

Анализ промывных растворов показал, что в результате замены растворителя в лиогелях для  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$  ~90%, а для  $\text{SiO}_2\text{-EZS}$  ~60% 2-фуранкарбоновой кислоты вымывается из геля. При этом 6-7 замен растворителя достаточно для того, чтобы удалить слабо связанные молекулы кислоты.

В ИК-спектрах аэрогелей (рис. 7а) присутствуют полосы, характерные для комплекса EZS, а именно асимметричные ( $1587$ ,  $1560$   $\text{cm}^{-1}$ ) и симметричные ( $1420$ ,  $1395$   $\text{cm}^{-1}$ ) колебания

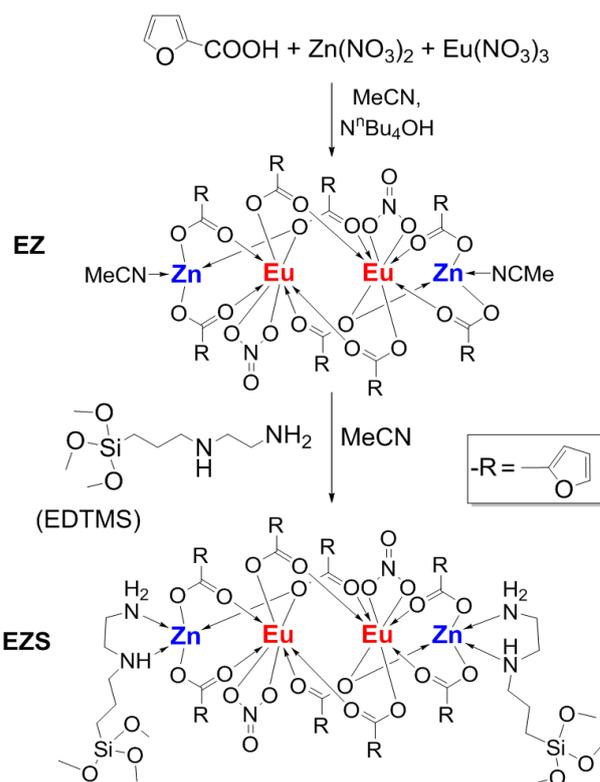


Рис. 6. Схема синтеза комплексов EZ и EZS [5].

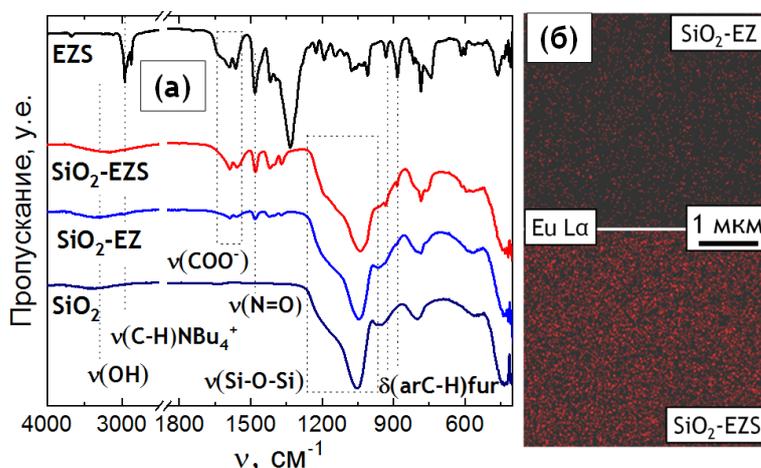


Рис. 7. (а) ИК-спектры комплекса EZS и аэрогелей  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$  и  $\text{SiO}_2\text{-EZS}$ , (б) данные PCMA для аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$  и  $\text{SiO}_2\text{-EZS}$  в режиме картирования для линии  $\text{Eu L}_\alpha$  [5].

Табл. 1. Продолжительность гелеобразования лиогелей и основные физико-химические свойства аэрогелей  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$  и  $\text{SiO}_2\text{-Ezs}$  [5].

	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2\text{-EZ}$	$\text{SiO}_2\text{-Ezs}$
Номин. $n(\text{Eu}):n(\text{Si})$	-	0.10	0.10
Реал. $n(\text{Eu}):n(\text{Si})$ по данным РСМА	-	$0.008 \pm 0.002$	$0.04 \pm 0.002$
$t_{\text{гел.}}$ мин	$0.5 \pm 0.05$	$300 \pm 2$	$80 \pm 1$
Геометрическая плотность ( $\rho_{\text{геом}}$ ), $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	0.14	$0.30 \pm 0.1$	$0.48 \pm 0.1$
Пористость ( $P$ ), %	$93 \pm 2$	$84 \pm 2$	$75 \pm 2$
Удельная площадь поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ), $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$1100 \pm 90$	$620 \pm 50$	$390 \pm 30$
Удельный объем пор ( $V_{\text{пор}}$ ), $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	3.66	1.48	1.40
Средний диаметр пор ( $D_{\text{пор}}$ ), нм	11	11	17
Размер частиц по данным БЭТ ( $D_{\text{БЭТ}}$ ), нм	$3 \pm 1$	$5 \pm 1$	$8 \pm 1$
Размер частиц по данным ПЭМ ( $D_{\text{ПЭМ}}$ ), нм	$3 \pm 1$	$3 \pm 1$	$8 \pm 1$

$\text{COO}^-$  групп, валентные колебания  $\text{N}=\text{O}$  ( $1480 \text{ см}^{-1}$ ), а также скелетное колебание фуранкарбоновой кислоты ( $1370 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует об успешной модификации аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-Ezs}$  и  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$  комплексом. Результаты РСМА для модифицированных аэрогелей в режиме картирования свидетельствуют об однородном распределении европия и цинка в аэрогелях в нанометровом масштабе (рис. 7б).

Анализ текстурных характеристик (табл. 1) показывает, что синтез в присутствии комплекса приводит к увеличению  $\rho_{\text{геом}}$  и уменьшению  $S_{\text{уд}}$  аэрогелей, однако все аэрогели обладают высокой удельной площадью поверхности ( $400\text{-}1100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ). Для всех образцов изотермы адсорбции-десорбции азота (рис. 8а) относятся к IV типу по классификации IUPAC, однако тип гистерезиса меняется при добавлении комплекса в систему. Для образца, не содержащего комплекса ( $\text{SiO}_2$ ), изотерма характеризуется узким гистерезисом типа H1, тогда как образцы, содержащие комплекс ( $\text{SiO}_2\text{-EZ}$  и  $\text{SiO}_2\text{-Ezs}$ ), демонстрируют гистерезис типа H2. Тип H1 характерен для материалов, содержащих открытые с обеих сторон цилиндрические поры, а H2 - бутылкообразные поры.

Все аэрогели характеризуются узким распределением пор по размерам; добавление комплекса EZS в систему приводит к смещению максимума распределения с 11 нм для  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$  до 17 нм для  $\text{SiO}_2\text{-Ezs}$  (см. табл. 1 и вставку на рис. 8а). Обработка изотерм  $t$ -методом (модель де Бура) свидетельствует об отсутствии микро-

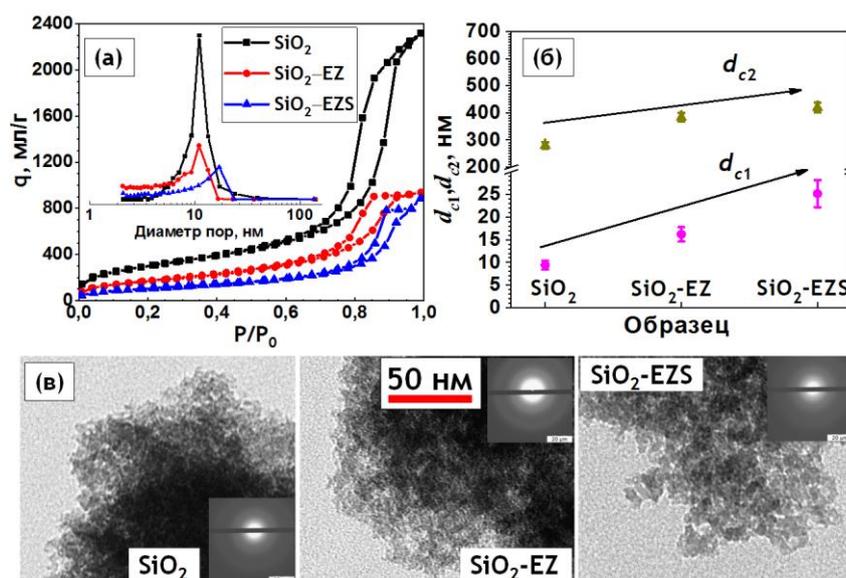
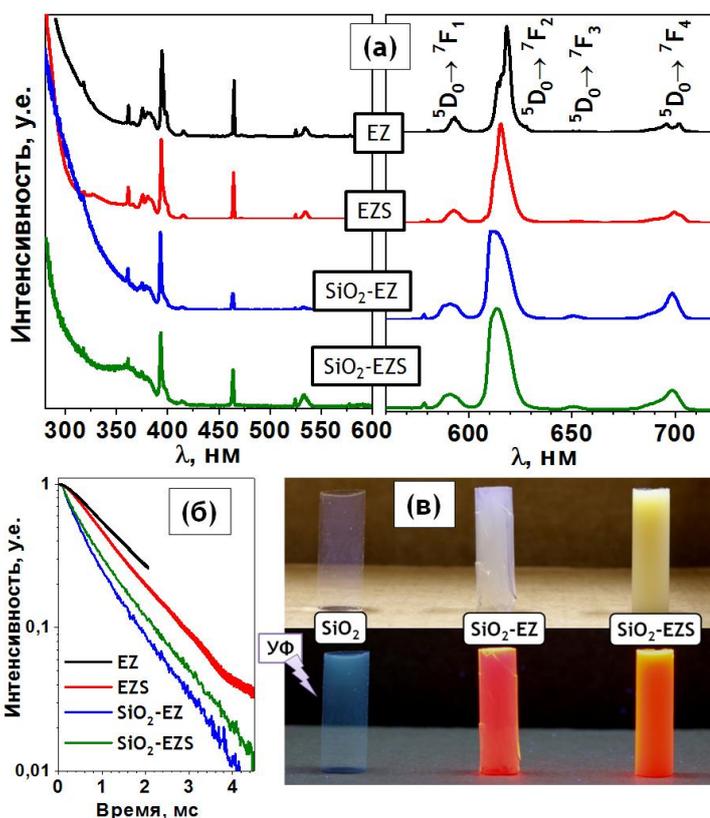


Рис. 8. (а) Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размерам, (б) характерные размеры первичных частиц  $d_{c1}$  и кластеров  $d_{c2}$  (по данным МУРН) и (в) данные ПЭМ для аэрогелей  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$  и  $\text{SiO}_2\text{-Ezs}$  [5].

пор в образцах аэрогелей. Результаты электронной микроскопии (рис. 8в) указывают на однородную пористую структуру всех образцов, при этом сетка аэрогелей состоит из изотропных частиц практически одинакового размера. Синтез в присутствии комплекса приводит к небольшому росту этих частиц (табл. 1).

Более детальная информация о структуре аэрогелей  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$  и  $\text{SiO}_2\text{-EZS}$  была получена с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронного излучения. Полученные данные показывают, что все аэрогели имеют трехуровневую фрактальную структуру. Наиболее значимые отличия в структуре аэрогелей наблюдаются для размеров индивидуальных частиц (рис. 8б). Значения  $d_{c1}$  для аэрогелей, модифицированных комплексами EZ и EZS, в 2–2.5 раза выше, чем соответствующее значение для немодифицированного аэрогеля. Такое различие, по-видимому, непосредственно связано с различной продолжительностью гелеобразования лиогелей, вызванной различной реакционной способностью гелирующих агентов ( $\text{NH}_4\text{OH}$  для немодифицированного геля, координированный  $\text{NH}_3$  для  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$ , и координированный EDTMS для  $\text{SiO}_2\text{-EZS}$ ). Низкая скорость гелеобразования приводит к формированию более крупных частиц в соответствии с известным механизмом мономер-кластерной агрегации. Аналогичные различия, наблюдаемые для второго структурного уровня, вероятно, вызваны теми же причинами.

На рис. 9а приведены спектры возбуждения и фотолюминесценции комплексов и иммобилизованных аэрогелей для длины волны испускания 615 нм. Уширенный пик при 390 нм относится к возбуждению лиганда с последующим переносом энергии на ион европия. Интенсивные полосы возбуждения при 350–600 нм соотносятся с f-f переходами ионов европия. На спектрах люминесценции, полученных при длине волны возбуждения 340 нм, присутствуют узкие пики при 580, 592, 613, 652 и 700 нм, связанные с переходом из возбужденного состояния  $^5\text{D}_0$  в основные состояния  $^7\text{F}_J$  ( $J=0-4$ ), соответственно. Запрещенный переход  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$  отражается в виде слабой симметричной линии испускания, указывающей на одинаковое окружение иона европия в обоих



Ри. 9. (а) Спектры возбуждения (слева,  $\lambda_{em} = 615$  нм) и испускания (справа,  $\lambda_{ex} = 340$  нм), (б) кривые затухания люминесценции для комплексов EZ и EZS и аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$  и  $\text{SiO}_2\text{-EZS}$ . (в) Внешний вид аэрогелей при освещении видимым и УФ-светом ( $\lambda = 254$  нм) [5].

Табл. 2. Константы излучательной ( $A_{\text{rad}}$ ) и безызлучательной ( $A_{\text{nrad}}$ ) релаксации, время жизни возбужденного состояния ( $\tau$ ), общий ( $Q_{Ln}^L$ ) и внутренний ( $Q_{Ln}^{Ln}$ ) квантовые выходы и эффективность сенсбилизации ( $\eta_{\text{sens}}$ ) ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в исследуемых образцах [5].

	$A_{\text{rad}}, \text{c}^{-1}$	$A_{\text{nrad}}, \text{c}^{-1}$	$\tau, \text{мкс}$	$Q_{Ln}^L, \%$	$Q_{Ln}^{Ln}, \%$	$\eta_{\text{sens}}, \%$
EZ	450	190	1560	70	9	13
EZS	480	160	1110	75	4	12
$\text{SiO}_2\text{-EZ}$	540	930	680	37	0.7	2
$\text{SiO}_2\text{-EZS}$	640	550	840	54	0.5	1

комплексах, что также подтверждается результатами измерения кинетики затухания люминесценции (рис. 9б).

Анализ спектров фотолюминесценции показывает, что взаимодействие комплекса EZ с лигандом EDTMS приводит к понижению симметрии окружения европия в комплексе EZS. Внедрение комплексов EZ и EZS в матрицу аэрогеля  $\text{SiO}_2$  также приводит к уменьшению симметрии комплексов. Сравнительно низкие значения квантовых выходов люминесценции (табл. 2) связаны в первую очередь с низкой эффективностью переноса энергии с лиганда на ион металла. Уменьшение симметрии окружения иона европия в образцах аэрогелях приводит к увеличению интенсивности запрещенных переходов. В то же время, также увеличивается вероятность безызлучательных переходов, что уменьшает значения квантового выхода. Тушение люминесценции ионов европия в аэрогелях  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$  и  $\text{SiO}_2\text{-EZS}$  может быть вызвано и присутствием молекул растворителя, а также значительным светорассеянием. Аэрогель  $\text{SiO}_2\text{-EZS}$  демонстрирует более интенсивную люминесценцию по сравнению с аэрогелем  $\text{SiO}_2\text{-EZ}$ , вероятно, за счет более жесткой структуры комплекса и низкой вероятности безызлучательных переходов.

Таким образом, полученные аэрогели характеризуются высокой удельной поверхностью, высокой пористостью и демонстрируют выраженную люминесценцию (рис. 9в), сопоставимую с люминесценцией исходного комплекса. Разработанный подход открывает новые возможности для синтеза люминесцентных материалов на основе аэрогелей путём комбинирования в гетерометаллическом комплексе как d- так и f-металла, а также соответствующего лигандного окружения.

### 3.3. Аэрогели $\text{SiO}_2$ , модифицированные клозо-декаборатным кластером

В данной работе впервые разработан метод по иммобилизации клозо-декаборатного кластера в матрице оксидного аэрогеля (подход II, рис. 1).

На первой стадии синтеза было получено новое производное клозо-декаборатного кластера (APTES-B) взаимодействием тетрабутиламмониевой соли аниона  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NCCCH}_3)]^-$  с (3-аминопропил)триэтоксисиланом (APTES, рис. 10а). Реакцию проводили в среде дихлорметана в атмосфере аргона при комнатной температуре. Присутствующие в молекуле APTES-B группы  $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  обеспечивают возможность его химического связывания с оксидной матрицей.

На второй стадии проводили со-гелирование APTES-B с золев  $\text{SiO}_2$ . Последующая замена растворителя и сверхкритическая сушка лиогеля в  $\text{CO}_2$  приводили к получению аэрогеля  $\text{SiO}_2\text{-B}$ .

В идентичных условиях был получен образец сравнения - немодифицированный аэрогель  $\text{SiO}_2$ .

Анализ промывных растворов показал, что только в первых двух промывках наблюдается присутствие *клозо-декаборатного* кластера и, начиная с третьей промывки даже следовые количества кластерных соединений бора отсутствуют. Содержание бора в аэрогеле  $\text{SiO}_2\text{-B}$  после СК сушки составляет ~80% от номинального.

На рис. 10б представлены ИК-спектры модификатора (APTES-B), модифицированного ( $\text{SiO}_2\text{-B}$ ) и немодифицированного ( $\text{SiO}_2$ ) аэрогелей. Характерные интенсивные полосы модификатора, а именно полосы поглощения валентных колебаний связей B-H в области  $2480\text{-}2460\text{ см}^{-1}$ , C-H при  $3000\text{-}2850\text{ см}^{-1}$  и C=N при  $1660\text{-}1630\text{ см}^{-1}$  присутствуют также в спектре аэрогеля  $\text{SiO}_2\text{-B}$ . Анализ спектров твердотельного  $^{11}\text{B}$  MAS ЯМР (рис. 10в) также указывает на сохранение производного  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ . Полученные результаты свидетельствуют об успешной иммобилизации *клозо-декаборатного* кластера в матрице аэрогеля  $\text{SiO}_2\text{-B}$ .

Иммобилизация кластера не приводит к значительному изменению текстурных характеристик аэрогеля  $\text{SiO}_2$  (табл. 3). Сохраняется низкая геометрическая плотность, высокая пористость и удельная площадь поверхности. Происходит уширение распределения пор по размерам и смещение максимума от 13 нм для немодифицированного  $\text{SiO}_2$  до 17 нм для  $\text{SiO}_2\text{-B}$ . Увеличивается также  $V_{\text{пор}}$ , что связано с ростом содержания относительно крупных пор (>50 нм) в модифицированном аэрогеле.

Анализ данных ПЭМ (рис. 11а) показывает, что синтез в присутствии APTES-B приводит к укрупнению первичных частиц примерно в 3-4 раза (табл. 3). При этом согласно данным РЭМ (рис. 11б) микроморфология аэрогеля становится менее однородной, что обуславливает не-

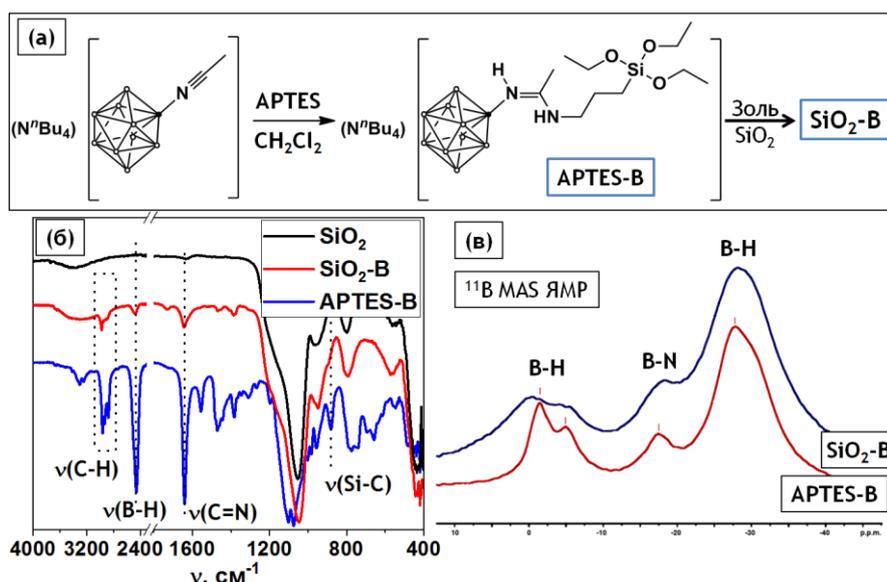


Рис. 10. (а) Схема синтеза нового алкоксисиланпроизводного *клозо-декаборатного* кластера APTES-B и аэрогеля  $\text{SiO}_2\text{-B}$ , (б) ИК-спектры APTES-B,  $\text{SiO}_2\text{-B}$  и  $\text{SiO}_2$  и (в) спектры твердотельного ЯМР APTES-B и аэрогеля  $\text{SiO}_2\text{-B}$ .

Табл. 3. Текстуальные характеристики аэрогелей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-B}$  [15].

	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2\text{-B}$
Номинал. n(B):n(Si)	—	0.15
Реальн. n(B):n(Si)	—	0.12
$t_{\text{гел}}$ , с	1800±100	15±3
$\rho_{\text{геом}}$ , г·см <sup>-3</sup>	0.07±0.01	0.08±0.01
P, %	96±3	96±3
$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	860±60	740±50
$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	3.89	5.56
$D_{\text{пор}}$ , нм	13	17
$D_{\text{ПЭМ}}$ , нм	3±1	11±3

прозрачность образца  $\text{SiO}_2\text{-B}$  (врезки на рис. 11б). Наблюдаемые изменения структуры аэрогеля  $\text{SiO}_2$  в результате синтеза в присутствии **APTES-B**, обусловлены увеличением скорости золь-гель перехода на два порядка (табл. 3), что связано с присутствием амино-групп в составе **APTES-B**, создающих сильно основную среду и тем самым приводящих к изменению характера гелеобразования.

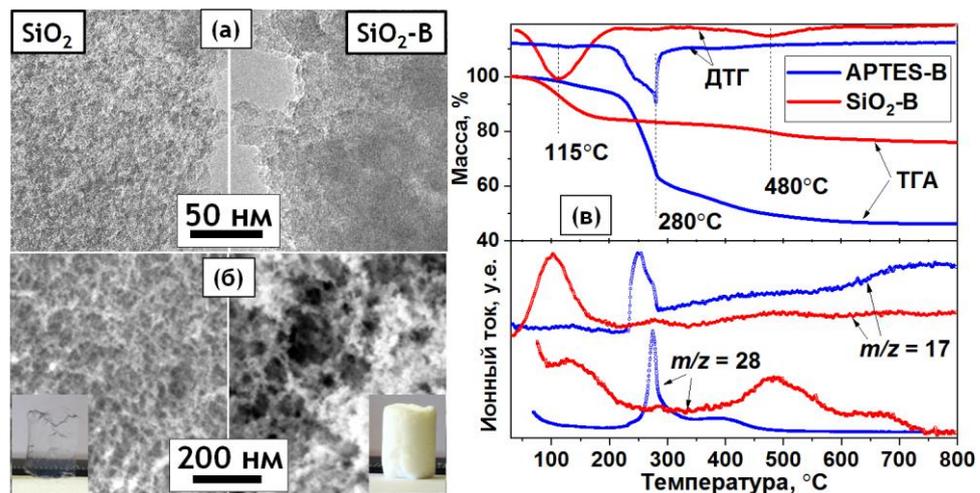


Рис. 11. (а) Результаты ПЭМ и (б) РЭМ для аэрогелей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-B}$  (врезка: внешний вид аэрогелей). (в) Результаты термического анализа, совмещенного с масс-спектроскопией газообразных продуктов для **APTES-B** и аэрогеля  $\text{SiO}_2\text{-B}$ .

На рис. 11в приведены данные термического анализа **APTES-B** и аэрогеля  $\text{SiO}_2\text{-B}$  в инертной ( $\text{Ar}$ ) атмосфере с масс-спектроскопией газообразных продуктов термического разложения. Разложение **APTES-B** начинается при температуре  $210^\circ\text{C}$ , в то время как разложение боргидридного кластера в составе аэрогеля  $\text{SiO}_2\text{-B}$  начинается при более высокой температуре ( $\sim 430^\circ\text{C}$ ).

Изотоп  $^{10}\text{B}$  обладает большим сечением поглощения нейтронов, а наиболее эффективными замедлителями быстрых нейтронов до тепловых являются водород и водородсодержащие вещества. С этой точки зрения материалы, содержащие клозо-декаборатный кластер, могут выступать в качестве эффективного кандидата в качестве нейтронопоглощающего материала в связи с высокой концентрацией атомов водорода и бора в нем. Нами были получены численные и экспериментальные оценки полного ослабления тепловых нейтронов с плотностью потока  $\Phi = 10^7$  ед./ $\text{см}^2/\text{с}$  (средний поток нейтронов на нейтронных инструментах) и длинами волн  $\lambda = 1, 5$  и  $12 \text{ \AA}$  аэрогелем, модифицированным клозо-декаборатным кластером  $\text{SiO}_2\text{-B}$ . Было показано, что толщина аэрогеля  $\text{SiO}_2\text{-B}$ , необходимая для полного ослабления нейтронов с длиной волны  $12 \text{ \AA}$ , составляет  $\sim 15$  см.

Таким образом, разработанный подход по химической иммобилизации клозо-декабората в матрице оксидного аэрогеля позволяет получить высокопористые и термически стабильные материалы, которые могут быть использованы при создании материалов для комплексных систем защиты от действия нейтронного излучения.

#### 3.4. Аэрогели $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированные трис(8-оксихинолином)ом алюминия

Для получения лиогелей на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  был использован эпоксидный метод, основанный на обработке водных растворов солей металлов оксидом пропиленом. Химическое модифицирование геля проводили непосредственно

в процессе гелеобразования путем введения в реакционную смесь лиганда - 8-оксихинолина (HQ). На первой стадии синтеза были получены лиогели  $Al_2O_3$  с различным содержанием 8-оксихинолина. Выбранные молярные соотношения HQ:Al, обозначения соответствующих образцов а также физико-химические характеристики образцов представлены в табл. 4.

Табл. 4. Обозначения образцов аэрогелей на основе  $Al_2O_3$ , модифицированных 8-оксихинолином, и их основные физико-химические характеристики [4].

	AQ0	AQ5	AQ15
Номин. n(HQ):n(Al)	0	0.05	0.15
$t_{гел}$ , ч	$21 \pm 0.2$	$70 \pm 1$	$100 \pm 1$
$\rho_{геом}$ , $г \cdot см^{-3}$	$0.15 \pm 0.02$	$0.18 \pm 0.02$	$0.18 \pm 0.02$
P, %	$95 \pm 1$	$93 \pm 1$	$90 \pm 1$
$S_{уд}$ , $м^2 \cdot г^{-1}$	$500 \pm 30$	$480 \pm 30$	$550 \pm 40$
$V_{пор}$ , $см^3 \cdot г^{-1}$	3.4	2.2	2.9
$D_{пор}$ , нм	24	17	17
$D_{пэм}$ , нм	$3 \pm 1$	$5 \pm 1$	$8 \pm 2$

Введение 8-оксихинолина в реакционные смеси значительно влияет на скорость гелеобразования в данной системе (табл. 4). Увеличение молярного соотношения HQ:Al до 0.2 приводит к формированию лиогеля только после ~2 месяцев. Увеличение  $t_{гел}$  с ростом содержания HQ в реакционной смеси предположительно обусловлено образованием менее склонных к гидролизу/поликонденсации комплексов алюминия с HQ, а также появлением дополнительных протонов в системе в результате протекания реакции между 8-оксихинолином и аква-комплексами  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ .

После формирования и старения лиогели промывали изопропанолом, а затем проводили сверхкритическую сушку в  $CO_2$ . Промывные растворы анализировали на содержание HQ и  $AlQ_3$ . На рис. 12а представлены спектры поглощения растворов HQ и  $AlQ_3$  в изопропанол и первого промывного раствора геля AQ15. В спектре

первого промывного раствора присутствуют пики, относящиеся к  $AlQ_3$  (255 и 380 нм), и полностью отсутствуют пики, соответствующие свободному HQ (241 и 314 нм). Таким образом, 8-оксихинолин в геле находится в связанном виде и вымывается только в виде комплекса  $AlQ_3$ . Проведенные нами эксперименты показали, что 6-8 промывок достаточно для того, чтобы удалить из лиогеля слабо связанный комплекс (рис. 12б).

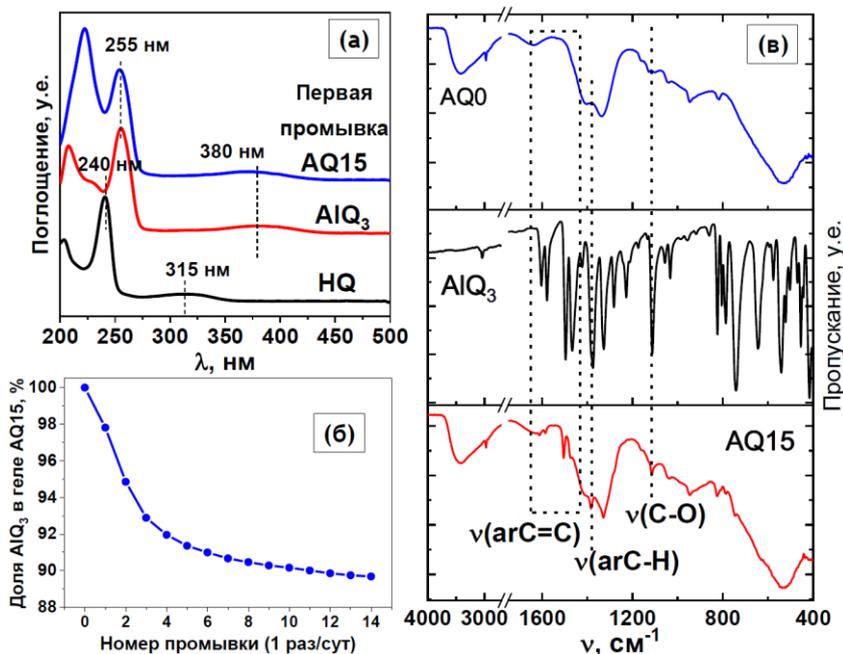


Рис. 12. (а) Спектры поглощения растворов 8-оксихинолина и  $AlQ_3$  в *i*PrOH, а также первого промывного раствора для лиогеля AQ15. (б) Зависимость содержания  $AlQ_3$  в лиогеле AQ15 (в % от исходного количества) от номера промывки и (д) ИК-спектры AQ0,  $AlQ_3$  и AQ15 [4].

В ИК-спектрах аэрогелей AQ0 и AQ15 (рис. 12в) присутствуют широкие полосы поглощения при 3700-2800 и 1700-1550  $\text{см}^{-1}$ , характерные для воды и гидроксо-групп. Валентным колебаниям связи Al-O отвечает широкая полоса в диапазоне 400-800  $\text{см}^{-1}$ . В спектре аэрогеля AQ15 появляется ряд новых полос, отсутствующих в AQ0. Положение этих полос близко к наиболее интенсивным полосам спектра комплекса AQ<sub>3</sub> - валентным (1600-1500

$\text{см}^{-1}$ ) и деформационным (807  $\text{см}^{-1}$ ) колебаниям ароматического кольца, деформационным колебаниям C-H (1277, 1161  $\text{см}^{-1}$ ). Анализ результатов ТГА/ДТА, совмещенного с масс-спектроскопией газообразных продуктов термолитиза, позволил определить мольное соотношение HQ:Al в аэрогеле AQ15, которое составило 0.12. В целом, данные ИК и ТГА указывают на то, что добавление HQ в процессе золь-гель перехода при формировании лиогеля приводит к химической модификации аэрогеля на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> комплексом трис(8-оксихинолината) алюминия.

Текстурные характеристики аэрогелей представлены в табл. 4. Геометрическая плотность образцов лежит в диапазоне 0.15–0.18 г/см<sup>3</sup>, они обладают высокой удельной площадью поверхности (~500 м<sup>2</sup>/г) что сопоставимо с литературными данными для аэрогелей на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Аэрогели состоят из изотропных частиц практически одинакового размера (рис. 13а). Средний размер частиц в аэрогелях увеличивается с увеличением концентрации лиганда в исходной реакционной смеси и продолжительности гелеобразования (табл. 4). На рис. 13б представлены спектры возбуждения и люминесценции для аэрогеля AQ15 и комплекса AlQ<sub>3</sub>. Внешний вид аэрогелей при видимом и УФ-освещении ( $\lambda = 254 \text{ нм}$ ) представлен на рис. 13в. Максимум люминесценции комплекса в аэрогеле AQ15 смещен в синюю область на ~20 нм относительно максимума люминесценции индивидуального комплекса AlQ<sub>3</sub> (рис. 13б). Такое смещение согласно литературным данным обусловлено уменьшением степени π-π-стэкинг-взаимодействия между молекулами комплекса и увеличением энергетического зазора между HOMO и LUMO орбиталями при уменьшении концентрации комплекса в аэрогеле. Гипсохромный сдвиг также может быть связан с понижением прочности связи Al-N в аэрогелях по сравнению с индивидуальным AlQ<sub>3</sub>.

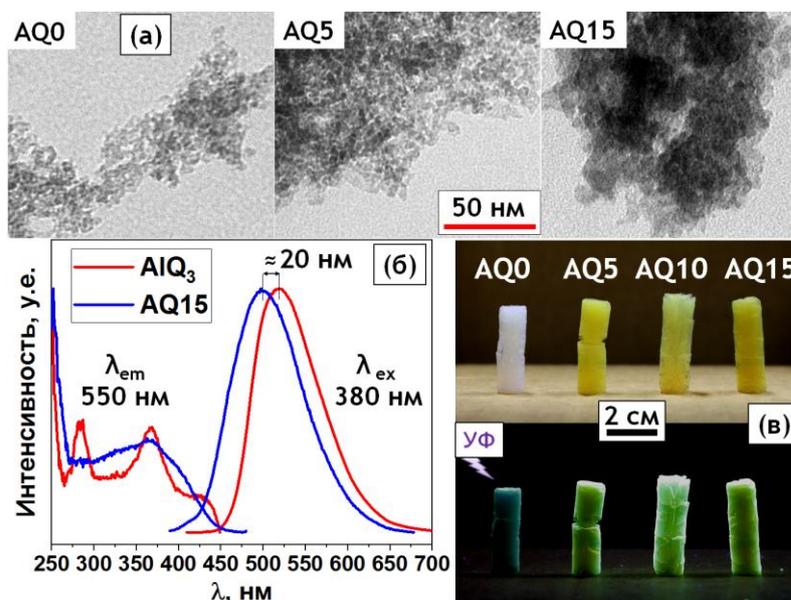


Рис. 13. (а) Данные ПЭМ для аэрогелей AQ0, AQ5 и AQ15. (б) Спектры возбуждения и люминесценции для комплекса AlQ<sub>3</sub> и аэрогеля AQ15. (в) Внешний вид аэрогелей AQ0, AQ5, AQ10 и AQ15 при освещении видимым и УФ-светом ( $\lambda = 254 \text{ нм}$ ) [4].

### 3.5. Аэрогелеподобные материалы на основе $Al_2O_3$ , модифицированные трис(8-оксихинолинат)ом алюминия

Окисление металлического алюминия на воздухе в присутствии ртути приводит к образованию аэрогелеподобного материала, так называемого наноструктурированного оксигидроксида алюминия ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , НОА), характеризующийся волокнистой структурой и крайне низкой плотностью ( $\sim 0.015 \text{ г/см}^3$ ) [3].

В данной работе монолитные образцы НОА были получены окислением металлической пластины (99.9%) через слой амальгамы при температуре  $25^\circ\text{C}$  и относительной влажности 70%. В этих условиях монолиты НОА растут со скоростью  $\sim 1 \text{ см/час}$  (рис. 14а). Модификацию поверхности НОА проводили выдерживанием монолитов в насыщенных парах НQ при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 140 ч (рис. 14б, 14в). В процессе модификации образцы НОА сохраняли монолитность, и приобретали характерную для комплекса  $AlQ_3$  жёлтую окраску (врезка на рис. 14в).

Формирование комплекса  $AlQ_3$  при модификации НОА в парах НQ также подтверждается результатами ИК-спектроскопии образцов, полученных выдерживанием НОА в парах НQ с разной длительностью (рис. 14г); можно видеть, что интенсивные полосы, характерные для  $AlQ_3$ , становятся более выраженными по мере увеличения продолжительности обработки. Данные термического и элементного анализов позволили оценить химический состав образцов НОА -  $Al_2O_3 \cdot 3.5H_2O \cdot 0.4CO_2$  и НОА-Q -  $Al_2O_3 \cdot 1.1H_2O \cdot 0.4CO_2 \cdot 0.16AlQ_3$ . Таким образом, доля алюминия, находящегося в НОА-Q в виде комплекса  $AlQ_3$ , составляет порядка 7%. По данным рентгенофазового анализа и электронной дифракции, образцы НОА как до, так и после модификации являются аморфными (рис. 15а).

В табл. 5 приведены текстурные характеристики материалов НОА и НОА-Q. При модификации поверхности НОА происходит уменьшение удельной площади поверхности образца, но при этом удельный объем пор увеличивается, что согласно результатам распределения пор по размерам (рис. 15б), обусловлено увеличением количе-

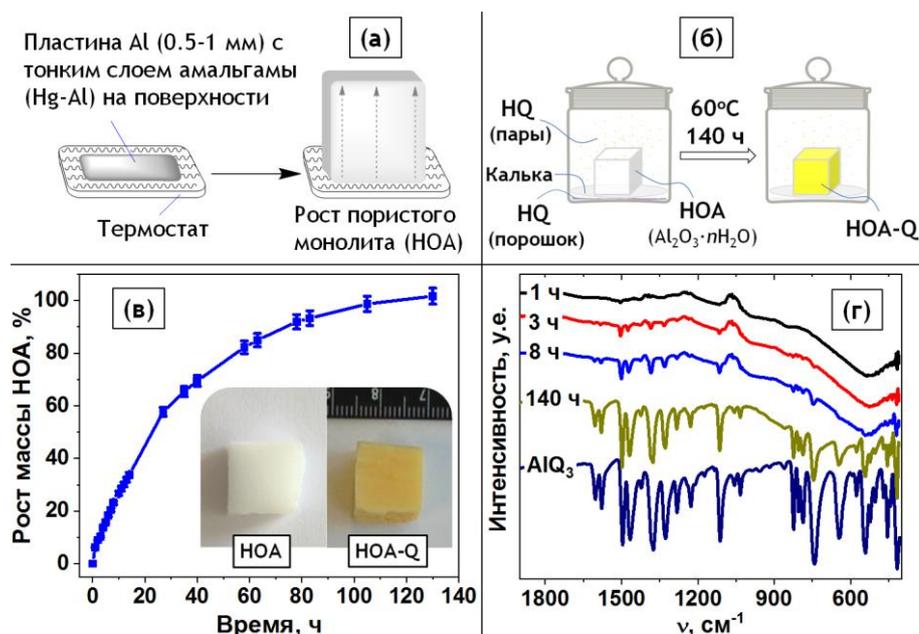


Рис. 14. (а) схема синтеза монолитов наноструктурированного оксигидроксида алюминия (НОА), (б) схема процесса модификации НОА, (в) зависимость массы монолита НОА от продолжительности модификации и (г) ИК-спектры образцов НОА на разных стадиях модификации [6].

ства относительно крупных пор ( $> 20$  нм) и уменьшением доли малых пор ( $< 5$  нм). Анализ образцов НОА и НОА-Q методом ПЭМ показал, что в результате модификации происходит незначительная агрегация (рис. 15а) фибрилл в материале. Химическая модификация поверхности НОА приводит к некоторому увеличению среднего диаметра фибрилл, от  $\sim 5$  нм до  $\sim 6-7$  нм, что может быть связано с формированием комплекса  $AlQ_3$  на их поверхности.

Неожиданным следствием химической модификации поверхности НОА комплексом  $AlQ_3$  явилось появление у полученного материала гидрофобных свойств (рис. 15г, 15д). Исходные монолиты НОА при контакте с водой мгновенно разрушались, что связано с высокой гидрофильностью их поверхности (рис. 15д).

Для монолитных образцов НОА-Q были определены как статические так и динамические контактные углы смачивания водой. Согласно определению супергидрофобности, значения угла скатывания ( $\theta_{SA} = 6 \pm 1^\circ$ ), угла смачивания ( $\theta_{CA} = 153 \pm 2^\circ$ , см. рис. 15г) и гистерезиса углов смачивания ( $\Delta\theta = 8 \pm 1^\circ$ ) позволяют классифицировать материал НОА-Q как супергидрофобный.

Показано, что супергидрофобность материала НОА-Q определяется как высокой пористостью, так и шероховатостью поверхности монолита. Следует отметить, что гидрофобность в значительной степени расширяет спектр применения аэрогелеподобных материалов, поскольку улучшает их стабильность во влажной атмосфере.

Сопоставление фотолюминесцентных характеристик образцов НОА-Q и  $AlQ_3$  (рис. 15в) позволяет дополнительно подтвердить формирование комплекса  $AlQ_3$  на поверхности НОА в ре-

Таб. 5. Текстульные характеристики НОА и НОА-Q [6].

	НОА	НОА-Q
$\rho_{геом}$ , г·см <sup>-3</sup>	0.018	0.041
$P$ , %	99	98
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	290	205
$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	2.95	4.20
$D_{пор}$ , нм	43	41

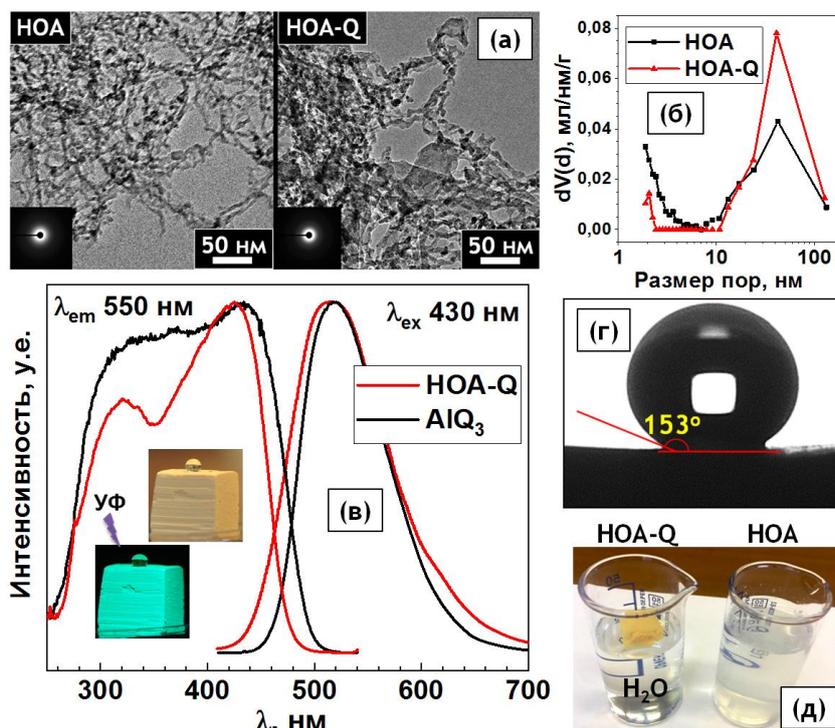


Рис. 15. (а) Данные ПЭМ и (б) распределение пор по размерам для НОА и НОА-Q. (в) Спектры возбуждения и фотолюминесценции для  $AlQ_3$  и НОА-Q и внешний вид НОА-Q при освещении видимым и УФ-светом. (г) Оценка величины контактного угла смачивания водой для монолита НОА-Q. (д) Материал НОА-Q плавает на поверхности воды, тогда как исходный НОА тонет и разрушается, образуя при этом коллоидный раствор [6].

зультате газофазной модификации.

Спектр возбуждения НОА-Q, зарегистрированный на длине волны 550 нм, совпадает со спектром возбуждения комплекса  $AlQ_3$ . Величина квантового выхода люминесценции для материала НОА-Q составила около 2%, что типично для люминесценции комплекса  $AlQ_3$  в аморфном состоянии. Отметим, что в спектре люминесценции НОА-Q отсутствует гипсохромный сдвиг. Предположи-

тельно, это связано с большой концентрацией комплекса  $AlQ_3$  в материалах НОА-Q, что делает его поведение близким к объемному комплексу.

Эффективность разработанного метода газофазной модификации была подтверждена на примере обработки аэрогеля на основе  $Eu_2O_3$  1,10-фенантролином. Аэрогели на основе  $Eu_2O_3$  были получены эпоксидным золь-гель методом и сверхкритической сушкой в  $CO_2$ .

Модификацию проводили в закрытом бюксе при  $80^\circ C$  в течение ~100 ч. Можно видеть (рис. 16а, 16в), что после модификации происходит значительное усиление (на порядок) интенсивности фотолюминесценции аэрогеля  $Eu_2O_3$ . Очевидно, что такое усиление фотолюминесценции связано с сенсбилизацией ионов европия молекулами 1,10-фенантролина, входящими в его координационную сферу. Химическая модификация также подтверждается результатами ИК-спектроскопии (рис. 16б). Газофазная обработка не приводит к значительному изменению микроструктуры и текстурных характеристик аэрогелей на основе  $Eu_2O_3$ . Сохраняется исходная губчатая структура, высокая удельная площадь поверхности (рис. 16г) и высокая мезопористость (рис. 16д).

Таким образом, разработанный способ газофазной модификации металлооксидных аэрогелей и аэрогелеподобных материалов позволяет получить полифункциональные материалы, обладающие такими физико-химическими свойствами как высокая удельная поверхность ( $> 200 \text{ м}^2/\text{г}$ ), высокая пористость ( $> 90\%$ ), и низкая плотность ( $< 0.05 \text{ г}/\text{м}^3$ ) и демонстрирующие выраженные люминесцентные свойства.

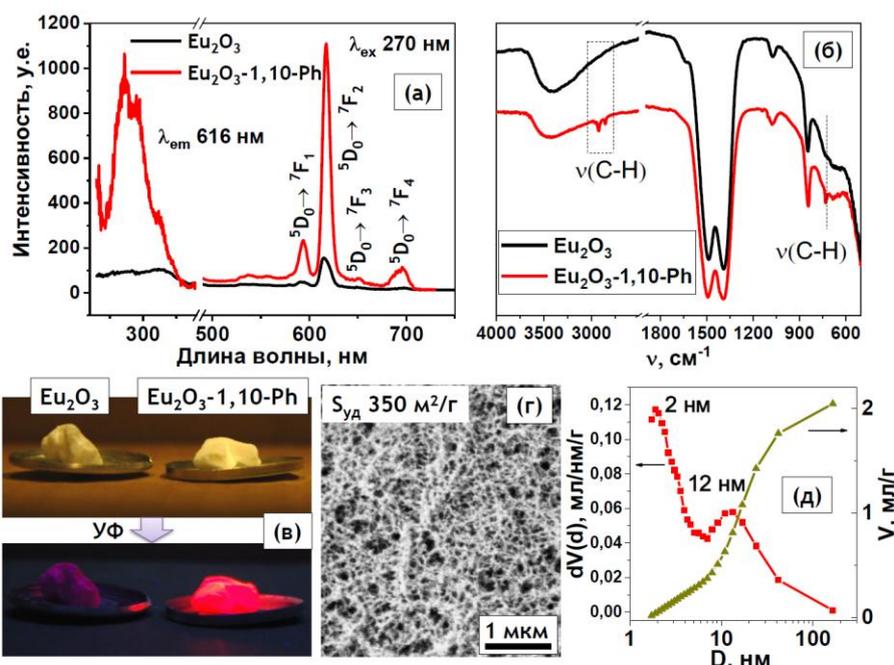


Рис. 16. (а) Спектры возбуждения и фотолюминесценции, (б) ИК-спектры и (в) внешний вид (при освещении видимым и УФ-светом) аэрогелей на основе  $Eu_2O_3$  до и после модификации 1,10-фенантролином. (г) Данные РЭМ и (д) распределение пор по размерам и кумулятивный объем пор для аэрогеля на основе  $Eu_2O_3$ , модифицированного 1,10-фенантролином.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны и реализованы на практике новые синтетические подходы к функционализации аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , основанные на их химической модификации координационными соединениями. Получены новые аэрогели с низкой плотностью (от  $0.02 \text{ г/см}^3$ ), высокой удельной площадью поверхности (до  $1100 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и высокой пористостью (до 99%), обладающие фотолюминесцентными, гидрофобными, нейтронопоглощающими, фотокаталитическими и фотопротекторными свойствами.
2. Предложены новые сверхкритические растворители (метил-трет-бутиловый эфир и гексафторизопропанол), позволяющие получать смешанные аэрогели на основе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  с контролируемым фазовым составом (полностью рентгеноаморфные или содержащие нанокристаллический анатаз). Показано, что на основе аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  могут быть получены материалы с фотокаталитической активностью, сопоставимой с характеристиками коммерческих фотокатализаторов. Высокие значения удельной площади поверхности аэрогелей  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ( $200\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) сохраняются при их отжиге при температурах до  $600^\circ\text{C}$ .
3. Предложен метод синтеза аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , характеризующихся низкой фотокаталитической активностью, высокими матирующими свойствами и высокими коэффициентами защиты от солнечного и ультрафиолетового излучения А-диапазона (UVA).
4. Предложен новый подход к получению люминесцентных аэрогелей  $\text{SiO}_2$ , основанный на иммобилизации в оксидной матрице гетерометаллических комплексов лантанидов, включающих в себя ион цинка, не обладающий люминесцентными свойствами, но обеспечивающий ковалентное закрепление комплекса через кремнийсодержащий лиганд. Получены аэрогели, химически модифицированные комплексом  $\{\text{ZnEu}\}$ , демонстрирующие люминесценцию, сопоставимую по интенсивности с люминесценцией исходного комплекса.
5. Взаимодействием тетрабутиламмониевой соли аниона  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9(\text{NCCH}_3)]^-$  с (3-аминопропил)триэтоксисиланом синтезировано новое производное клозодекаборатного кластера. Разработана методика иммобилизации клозодекаборатного кластерного аниона в матрице аэрогеля  $\text{SiO}_2$ . Модифицированный боргидридным кластером аэрогель на основе  $\text{SiO}_2$  толщиной  $>15 \text{ см}$  обеспечивает ослабление нейтронного излучения с длинами волн  $\lambda >12 \text{ \AA}$  и потоком  $10^7 \text{ ед}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  до достоверно недетектируемой интенсивности.
6. Разработаны одностадийные методы газофазной и жидкофазной модификации аэрогелей и аэрогелеподобных материалов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  трис(8-оксихинолином) алюминия. Показано, что при газофазной поверхностной модификации 8-оксихинолином монолитных аэрогелеподобных материалов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных контролируемым окислением металлического алюминия в присутствии ртути, материалы приобретают одновременно люминесцентные и супергидрофобные свойства. Эффективность метода газофазной функционализации подтверждена на примере аэрогелей  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , модифицированных 1,10-фенантролином и обладающих интенсивной фотолюминесценцией.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

### Статьи, индексируемые WoS и/или Scopus

1. Ёров Х.Э., Сипягина Н.А., Малкова А.Н., Баранчиков А.Е., Лермонтов С.А., Борило Л.П., Иванов В.К. Метил-трет-бутиловый эфир как новый растворитель для получения бинарных аэрогелей  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  // Неорган. материалы. - 2016. - Т. 52, № 2. - С. 197-204. IF: 0.771
2. Ёров Х.Э., Сипягина Н.А., Баранчиков А.Е., Лермонтов С.А., Борило Л.П., Иванов В.К. Бинарные аэрогели  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ : синтез в новых сверхкритических средах и исследование термической стабильности // Журнал неорганической химии. - 2016. - Т. 61, № 11. - С. 1391-1398. IF: 0.822
3. Ходан А.Н., Копица Г.П., Ёров Х.Э., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Feoktystov A., Pipich V. Анализ структуры аэрогелей оксигидроксида алюминия методами малоуглового рассеяния // Поверхность. Рентген. Синхротрон. Нейтрон. Иссл. - 2018. - № 4. - С. 3-13. IF: 0.359
4. Yarov Kh.E., Yaprlyntsev A.D., Baranchikov A.E., Khamova T.V., Straumal E.A., Lermontov S.A., Ivanov V.K. Luminescent alumina-based aerogels modified with tris(8-hydroxyquinolino)aluminum // J. Sol-Gel Sci. Technol. - 2018. - Vol. 86, no. 2. - P. 400-409. IF: 1.986
5. Yarov Kh.E., Kottsov S.Yu., Baranchikov A.E., Boytsova O.V., Kiskin M.A., Varaksina E.A., Kopitsa G.P., Lermontov S.A., Sidorov A.A., Pipich V., Len A., Agafonov A.V., Ivanov V.K. Photoluminescent porous aerogel monoliths containing ZnEu-complex: the first example of aerogel modified with a heteronuclear metal complex // J. Sol-Gel Sci. Technol. - 2019.  
Режим доступа: <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04958-9>. IF: 1.986
6. Yarov Kh.E., Khodan A.N., Baranchikov A.E., Utochnikova V.V., Simonenko N.P., Beltiukov A.N., Petukhov D.I., Kanaev A., Ivanov V.K. Superhydrophobic and luminescent highly porous nanostructured alumina monoliths modified with tris (8-hydroxyquinolino) aluminium // Microporous and Mesoporous Mater. - 2019.  
Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109804>. IF: 4.182

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kistler S.S. Coherent expanded aerogels and jellies // Nature. - 1931. - V. 127.- P. 741.
2. Hüsing N., Schubert U. Aerogels—airy materials: chemistry, structure, and properties // Angew. Chem. Int. Ed. - 1998. - V. 37.- P. 22-45.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор искренне благодарит академика Н.Т. Кузнецова, чл.-корр., д.х.н. К.Ю. Жижина, чл.-корр., д.х.н. Е.А. Гудилина, д.х.н. С.А. Лермонтова, д.ф.-м.н. А.Н. Ходана, д.х.н. А.А. Сидорова, д.х.н. М.А. Кискина, к.х.н. А.Н. Малкову, к.х.н. Е.А. Страумал, к.х.н. Л.Л. Юркову, к.х.н. О.В. Бойцову, к.х.н. И.В. Колесник, к.х.н. Н.П. Симоненко, к.х.н. О.И. Покровского, к.х.н. А.П. Жданова, к.х.н. В.В. Уточникову, к.х.н. Т.В. Хамову, Г.П. Копицу, Н.А. Сипягину, А.Д. Япрынцева, Т.О. Шекунову и Е.А. Вараксину за помощь в ряде экспериментов и обсуждение результатов. Особую благодарность автор выражает к.х.н. А.Е. Баранчикову за содействие в выработке общей концепции работы и постановке экспериментов, а также за постоянное внимание и поддержку.

Кроме того, автор выражает глубокую признательность родным и близким за моральную поддержку.