**Кривошапкина, Елена Федоровна. Получение наноструктурированных композиционных материалов на основе оксида алюминия : золь-гель способ : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.21 / Кривошапкина Елена Федоровна; [Место защиты: С.-Петерб. гос. технол. ин-т].- Сыктывкар, 2012.- 134 с.: ил. РГБ ОД, 61 13-2/66**

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ КОМИ НАУЧНОГО ЦЕНТРА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ

РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

04201351594

**КРИВОШАПКИНА ЕЛЕНА ФЕДОРОВНА**

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ (ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБ)**

Специальность 02.00.21 - Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент Дудкин Б.Н.

Сыктывкар

2012

**СОДЕРЖАНИЕ**

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ 5

ВВЕДЕНИЕ 6

ГЛАВА Е ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 10

1. Волокна оксида алюминия 10
2. Способы получения волокон 14
3. [Золь-гель технологии получения волокон 16](#bookmark0)
4. [Синтез и устойчивость золя оксида алюминия 16](#bookmark1)
5. [Синтез золей с использованием неорганических солей алюминия 17](#bookmark2)
6. [Поверхностные силы в лиофобных золях 19](#bookmark3)
7. [Способы формования волокон из золей оксида алюминия 22](#bookmark4)
8. [Самопроизвольное формирование волокон 25](#bookmark5)
9. Применение частиц и волокон оксида алюминия 27
10. [Полимерные композиционные материалы 28](#bookmark6)
11. [Керамические асимметричные мембраны 30](#bookmark7)

[ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 36](#bookmark8)

* 1. [Исходные вещества и методики синтеза объектов изучения 36](#bookmark9)
		1. [Исходные реактивы 36](#bookmark10)
		2. [Методика синтеза золей оксида алюминия 37](#bookmark11)
		3. [Методика синтеза пленок из наночастиц оксида алюминия 37](#bookmark12)
		4. Методика синтеза нановолокон оксида алюминия из органо-неорганического

композита 39

* + 1. [Получение нановолокон оксида алюминия без использования органо­неорганического композита 39](#bookmark13)
		2. Методика получения органо-неорганического нанокомпозита состава КФС -

нановолокна/наночастицы оксида алюминия 40

* + 1. Методика получения органо-неорганических нанокомпозитов на основе

эпоксидного полимера 40

* + 1. [Методика получения образцов бокситовой керамики 41](#bookmark17)
		2. [Методика получения образцов керамики кордиеритового состава 41](#bookmark18)
		3. Методика синтеза керамических мембран с активным слоем из наночастиц

оксида алюминия 43

* + 1. Методика синтеза керамических мембран с активным слоем из нановолокон

оксида алюминия 43

* 1. [Методы исследования дисперсных систем 43](#bookmark21)
		1. [Определение размеров частиц дисперсной фазы золей 43](#bookmark22)
		2. [Определение пикнометрической плотности дисперсных систем (золей) 44](#bookmark24)

[‘2.2.3 Определение реологических характеристик 47](#bookmark27)

1. [Определение массовой доли дисперсной фазы в золе 48](#bookmark28)

2

* 1. [Методики исследования волокон и органо-неорганических материалов 48](#bookmark29)
		1. Элементный химический анализ волокон органо-неорганического и

неорганического состава 48

* + 1. Методика проведения анализа материалов из КФС на растворимость в воде и

содержание свободного формальдегида 49

* + 1. Исследование физико-механических свойств органо-неорганических и

неорганических материалов 50

* 1. Методики исследования микропористой керамики и керамических мембран...51
		1. [Химический анализ минерального сырья 51](#bookmark35)
		2. [Методика определения пикнометрической плотности минералов 52](#bookmark36)
		3. [Методика проведения седиментационного анализа 52](#bookmark37)
		4. Методика определения массовой и объемной усадки пористой керамики 54
		5. Методика определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости,

водопоглощения 54

* + 1. [Методика измерения удельной производительности пористой керамики 56](#bookmark42)
		2. [Исследование бокситовой керамики методом ртутной порометрии 57](#bookmark43)
		3. Исследование керамических мембран методом малоуглового синхротронного

рассеяния 57

* + 1. Исследование керамических мембран методом физической сорбции азота....58

[2.5 Физико-химические методы исследования изучаемых объектов 58](#bookmark46)

1. [Методы оптической и электронной микроскопии 58](#bookmark47)
2. [Метод твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах А127 59](#bookmark48)
3. [Дифференциальная сканирующая калориметрия 59](#bookmark49)
4. Рентгенофазовый анализ минерального сырья и продуктов термической

обработки 59

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН И

[ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ 60](#bookmark53)

1. Получение микроразмерных волокон, изучение их состава и структуры 60
2. [Модель роста неорганических волокон из гелей 64](#bookmark51)
3. [Изучение процессов формирования нановолокон оксида алюминия 65](#bookmark52)
4. Оценка поверхностных свойств в золях гидратированного оксида алюминия ..67

ГЛАВА 4. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОВОЛОКНА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ 73

* 1. Композиционные материалы на основе карбамидоформальдегидных смол 73
	2. [Композиционные материалы на основе эпоксидных полимеров 75](#bookmark56)

ГЛАВА 5. АСИММЕТРИЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ С АЛЮМООКСИДНЫМ СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ 79

1. Получение и исследование свойств микропористой керамики кордиеритового состава 79
2. Получение микропористой керамики методом выгорающей добавки и

исследование ее свойств 83

1. Получение и исследование свойств алюмооксидных керамических мембран ...88
2. Получение и исследование свойств мембранно-каталитических систем 99

[ВЫВОДЫ 102](#bookmark60)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 103

ПРИЛОЖЕНИЕ А 116

ПРИЛОЖЕНИЕ Б 117

ПРИЛОЖЕНИЕ В 118

ПРИЛОЖЕНИЕ Г 121

ПРИЛОЖЕНИЕ Д 123

ПРИЛОЖЕНИЕ Е 126

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж 127

ПРИЛОЖЕНИЕ И 129

ПРИЛОЖЕНИЕ К 133

**СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИИ И СОКРАЩЕНИИ**

В работе использованы следующие сокращения, принятые в научной литературе:

*S* СЭМ - сканирующая электронная микроскопия *S* ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия

*S* РФА - рентгенофазовый анализ

*S* ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия *S* БЭТ - метод, положенный в основу измерения удельной поверхности, названный по инициалам его авторов (Брунауэр, Эммет, Теллер)

*S* ЯМР - ядерный магнитный резонанс

*S* Т - температура, °С

*S* БуД - удельная поверхность, м2/г

*S* ПВС - поливиниловый спирт

*■S* КФС - карбамидоформальдегидная смола

*S* МКЦ - микрокристаллическая целлюлоза

*S* ПАВ - поверхностно-активные вещества

**ВВЕДЕНИЕ**

Актуальность темы диссертации

Интерес к наноматериалам и нанотехнологиям, возникший в конце прошлого столетия на стыке физики, химии, биологии и материаловедения, уже никого не удивляет. На мировом рынке спрос на такие материалы быстро возрастает, а предложений, способных удовлетворить всё возрастающие требования конструкторов и технологов по расширению ассортимента продукции различного назначения, явно недостаточно, что способствует интенсивному развитию исследований в данной области. Формально, в основе таких нанотехнологий лежит использование наноразмерных конструкционных элементов с заданными химическим и фазовым составами. Получаемые на их основе материалы можно разделить на «наноматериалы» - порошки, волокна, кластеры, частицы и изделия из таких объектов; и «наноструктурированные» материалы, в которых металлические, керамические и полимерные матрицы наполняются наноразмерными армирующими элементами. Одним из способов получения наночастиц различного оксидного состава является золь-гель синтез, отличающийся от всех других сравнительно простой технологией. Данный способ позволяет получать наноразмерные наполнители и, что существенно, улучшать характеристики матриц при невысокой степени их наполнения. В ряде случаев, наполнение матриц наноразмерными элементами, приводит к появлению новых свойств, например, уменьшение проницаемости по целевым компонентам, повышению оптической плотности или огнестойкости. Разработаны золь- гель системы, позволяющие получать тугоплавкие частицы и волокна с контролируемыми составами и структурой уже на стадии синтеза. Золь-гель системы используют в качестве армирующих элементов керамических, металлических и полимерных композитов, носителей катализаторов и для формирования покрытий.

Цель работы: разработать методику синтеза наноразмерных, агрегативно устойчивых дисперсий алюмооксидных частиц и волокон, изучить влияние армирования полимерных матриц и керамических мембран наноразмерными структурными элементами, показать влияние структуры на физико-химические свойства полученных материалов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. разработать методику синтеза композиций, позволяющих получать наночастицы и нановолокна алюмооксидного состава;
2. разработать методику получения микроволокон сложного состава без использования органических соединений;
3. изучить состав и структуру поученных частиц и волокон, исследовать влияние добавок наноразмерных объектов разной формы на свойства композиционных материалов на основе полимерных смол;
4. разработать способ получения микропористой керамики с заданными параметрами пористой структуры на основе минерального сырья;
5. определить и сопоставить основные технические характеристики и

фильтрационные свойства керамических мембран с различной структурой селективных слоев.

**Научная новизна полученных результатов:**

* впервые получены поликристаллические волокна алюмооксидного состава, методика синтеза основана на росте микроволокон сложного состава из гелевых систем, исключающая применение органических соединений;
* показано, что золь-гель метод синтеза наноразмерных частиц оксида алюминия позволяет получать пленки (слои) алюмооксидного состава, использующиеся как структурные элементы керамических мембран;
* предложена модель пористой структуры слоев, состоящих из агломератов частиц типа «розочка», средний размер пор определенный на основе методов низкотемпературной сорбции азота и синхротронного малоуглового излучения составляет менее 6 нм;
* установлено, что добавка наноструктурных элементов увеличивает прочностные характеристики композиционных материалов: наночастицы, прочно связанные с эпоксидной матрицей химической связью, обеспечивают повышение упругости материала в локальных областях композиции; нановолокна, в свою очередь, принимают и перераспределяют деформирующее воздействие по объему композиции, повышая тем самым упругую деформацию материала;
* показано разное влияние частиц и волокон оксида алюминия на производительность керамических мембран; установлено, что использование волокнистого селективного слоя приводит к увеличению удельной производительности по дистиллированной воде;
* разработаны основы технологии получения микропористой, проницаемой керамики на основе маложелезистых бокситов с регулируемым в интервале от 2 до 10 мкм размером пор, обладающей общей пористостью в пределах 43 - 48 %, в которой доля сквозных пор составляет не менее 50 %;
* проведена оценка поверхностных свойств частиц оксида алюминия с учетом структурной составляющей энергии взаимодействия между двумя частицами, показано влияние органического компонента на свойства получаемых материалов;
* показана возможность получения мембранно-каталитических систем, с нанесенным на поверхностный слой каталитически активным компонентом.

**Практическая значимость работы**

Результаты исследования процессов, приводящих к росту микроволокон сложного состава из гелей гидратированного оксида алюминия, позволили исключить добавление экологически вредного компонента - формальдегида и получить волокна оксида алюминия со средними поперечными размерами 90 нм. Данные волокна представляют интерес для практического использования в качестве армирующих элементов композиционных материалов из полимерных или неорганических матриц, структурных элементов керамических и полимерных мембран, носителей катализаторов.

Разработаны основы технологии получения микропористой проницаемой керамики на основе природного сырья Северо-западного и Уральского регионов Российской Федерации, включающей минеральные компоненты: маложелезистые бокситы, каолиниты и тальки; и компоненты растительного происхождения (продукты переработки лесопромышленного комплекса) - целлюлозы. Полученные материалы могут быть рекомендованы для использования в качестве дешевых фильтров, подложек мембран, носителей катализаторов.

**Связь с научными программами и темами**

Работа выполнена в соответствии с тематическими планами НИР Института химии Коми НЦ УрО РАН «Физико-химические основы технологии получения новых керамических, композиционных и наноматериалов с использованием синтетического и природного минерального сырья» (номер гос. Регистрации 01.2.00950778). Работа поддержана следующими грантами и программами: гранты научных проектов УрО РАН для молодых ученых в 2006, 2010, 2011 гг.; инновационный молодежный проект УрО РАН 2012 г.; программа фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН в 2006-2008 гг. и 2009-2011 гг., грант Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Программа У.М.Н.И.К.) 2009-2011 гг., программа интеграционного проекта фундаментальных исследований УрО РАН, выполняемых совместно с научными организациями СО РАН в 2009-2011 гг. и 2012-2014, программа инициативных проектов фундаментальных исследований, выполняемых в Учреждении УрО РАН в 2012-2014 гг.

**Апробация работы**

По материалам работы были представлены доклады на научных конференциях: XV и XVI Коми Республиканские научные конференции студентов и аспирантов «Человек и окружающая среда» (Сыктывкар, 2005, 2006); XVI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2006); Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Молодые исследователи - регионам» (Вологда, 2009); Международный минералогический семинар «Минералогическая интервенция в микро- и наномир» (Сыктывкар, 2009); IX конференция молодых ученых “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии” (Звенигород,

1. ; Всероссийский минералогический семинар с международным участием «Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона» (Сыктывкар, 2010); XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010); VII Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар,
2. ; X Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека» (Звенигород, 2010); I Всероссийская конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» «Золь-гель-2010» (Санкт-Петербург,
3. ; XLIX международная научная студенческая конференция «Студент и научно­технический прогресс» (Новосибирск, 2011); 4-ая школа «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и наноиндустрии. Функциональные наноматериалы» (Новосибирск,
4. ; Международный минералогический семинар «Минералогические перспективы» (Сыктывкар, 2011); Всероссийская молодежная научная конференция «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, 2011); Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2012).

**Публикации**

Основное содержание работы опубликовано в 26 работах, в том числе в 7 статьях, 4 из которых в реферируемых журналах, ив 19 тезисах докладов и материалах Всероссийских и Международных конференций.

**Объем и структура работы**

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов (три главы), выводов, списка использованной литературы (164 ссылки) и приложения. Диссертация изложена на 115 страницах, содержит 6 таблиц и 64 рисунка.

выводы

* Впервые разработана методика синтеза поликристаллических волокон алюмооксидного состава, основанная на росте микроволокон сложного состава из гелевых систем, исключающая применение экологически вредных примесей (органических соединений).
* Показано, что золь-гель метод синтеза наноразмерных частиц оксида алюминия позволяет получать пленки (слои) алюмооксидного состава, использующиеся как структурные элементы керамических мембран. Установлена пористая структура слоев, состоящих из агломератов частиц типа «розочка», средний размер пор определенный на основе методов низкотемпературной сорбции азота и синхротронного малоуглового излучения составляет менее 6 нм.
* Установлено, что добавка наноструктурных элементов увеличивает прочностные характеристики композиционных материалов: наночастицы, прочно связанные с эпоксидной матрицей химической связью, обеспечивают повышение упругости материала в локальных областях композиции; нановолокна, в свою очередь, принимают и перераспределяют деформирующее воздействие по объему композиции, повышая тем самым упругую деформацию материала.
* Разработаны основы технологии получения микропористой, проницаемой керамики на основе маложелезистых бокситов с регулируемым в интервале от 2 до 10 мкм размером пор, обладающей общей пористостью в пределах 43 - 48 %, в которой доля сквозных пор составляет не менее 50 %.
* Выявлено влияние наноразмерных частиц и волокон оксида алюминия - селективных слоев на производительность керамических мембран, установлено, что использование волокнистого селективного слоя приводит к увеличению удельной производительности по дистиллированной воде.

Показана возможность получения мембранно-каталитических систем с нанесенным на поверхностный слой каталитически активным компонентом.