

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра физической и коллоидной химии

Хидирова Нафосат Хасановна

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Научный руководитель:

к.х.н.. Ф.У. Юнусов

ТАШКЕНТ – 2014

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ МИРЗО УЛУҒБЕК НОМЛИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ
КИМЁ ФАКУЛЬТЕТИ**

Физикавий ва коллоид кимё кафедраси

Хидирова Нафосат Хасановна

БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ

НАНОДИСПЕРС КРЕМНЕЗЕМНИНГ ОЛИНИШИ

Илмий раҳбар:

к.х.н. Ф.У. Юнусов

Тошкент – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. Методы получения наноматериалов	6
1.2. Золь-гель метод	10
1.3. Коллоидный кремнезем, свойства и получение	18
ГЛАВА 2. ВЫБОР ОБЪЕКТА И МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЙ	25
2.1. Выбор и обоснование направлений исследования	25
2.2. Реагенты и методики получения исходных продуктов, целевых материалов	26
2.3. Получение аморфного пористого кремнезема	27
2.4. Получение аморфного пористого кремнезема темплатным синтезом	27
2.4.1. Темплат – глицерин	27
2.4.2. Темплат – винная кислота	27
2.5. ИК спектроскопический анализ	28
2.6. Дифференциально-термический анализ	28
2.7. Определение удельной поверхности	29
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	30
ВЫВОДЫ	40
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	41

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. С каждым годом производство и потребление минеральных удобрений возрастает большими темпами. При производстве фосфатных удобрений, сырьем являются фторсодержащие фосфориты. И отходом производства являются неустойчивые фторидные соединения кремния, которые с трудом утилизируются и наносят большой вред окружающей среде, загрязняют почву, озоновый слой и подземные воды.

В то же время наблюдается значительный рост потребления аморфных кремнеземов промышленностью. Помимо традиционного их использования в качестве добавок в резину, пластмассу, бумагу, для изготовления клеев, керамики, катализаторов, адсорбентов и т.д., значительно увеличивается потребление нанодисперсного химически чистого аморфного кремнезема в высокотехнологичных отраслях промышленности, например, для производства световодов, линз, полупроводникового кремния, высокодисперсных абразивов, катализаторов, сорбентов для хроматографии, медицинских препаратов и косметических средств.

Примером отхода производства фосфорных удобрений являются неустойчивые фторидные соединения кремния, такие, как гексафторсиликат натрия. Увеличение мощностей производственных предприятий и строительство новых ставят актуальную задачу поиска эффективных способов утилизации этих экологически вредных веществ, а также получение из них различных ценных продуктов.

Цели и задачи работы. Цель данной работы заключается в получении дисперсного кремнезема золь-гель методом из гексафторсилката натрия и карбоната натрия, а также изучение влияние различных темплатов на удельную поверхность конечного продукта.

Предмет и объект исследования. Объектом исследования является кремнезем, полученный из гексафторсиликата натрия. Предметом исследования было изучение условий синтеза и свойства синтезированного кремнезема.

Методы и методология исследования. Методами исследования являются ИК-спектроскопия, термический анализ и спектрофотометрия.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Интерес к наноструктурам в первую очередь связан с возможностью получать материалы с новыми, отличными от макрокристаллических, физико-химическими свойствами. Наиболее привлекательной особенностью наносистем является возможность регулировать физической отклик материала в зависимости от размера частиц. Таким образом, очевидно, что контроль размера, а во многих случаях и формы частиц на наноуровне может привести к изменению свойств хорошо знакомых материалов и открыть для них применение в новых областях [1-3]. Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов, полупроводников, полимерных наночастиц в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза, то есть от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. В последние годы большие усилия были направлены на получение наночастиц заранее заданных формы и размера; было описано множество различных синтетических подходов, каждый из которых имел свои преимущества и недостатки [4].

1.1. Методы получения наноматериалов

В настоящее время разработаны методы получения наноматериалов как в виде нанопорошков, так и в виде пленок или включений в различные матрицы. При этом в качестве нанофазы могут выступать ферро- и ферримагнетики, металлы, полупроводники, диэлектрики и т.д. [5]. Наиболее важными факторами, которые необходимо учитывать в ходе синтеза наночастиц, принято считать следующие:

1. Неравновесность систем. Практически все наносистемы термодинамически неустойчивы, и их получают в условиях, далеких от

равновесных, что позволяет добиться спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформированных наночастиц.

2. Высокая химическая однородность. Однородность наноматериала обеспечивается, если в процессе синтеза не происходит разделения компонентов как в пределах одной наночастицы, так и между частицами.

3. Монодисперсность. Так как свойства наночастиц чрезвычайно сильно зависят от их размера, для получения материалов с хорошими функциональными характеристиками необходимо синтезировать частицы с достаточно узким распределением по размерам [6-8].

Однако выполнение этих условий при синтезе наночастиц не всегда оказывается обязательным. Например, растворы поверхностно активных веществ (мицеллярные структуры, пленки Ленгмюра-Блоджетт, жидкокристаллические фазы), являются термодинамически стабильными и тем не менее служат основой для формирования разнообразных наноструктур[9].

Все методы получения наноматериалов можно разделить на две большие группы по типу формирования наноструктур: подход «сверху вниз» (bottom-up) характеризуется ростом наночастиц или сборкой наночастиц из отдельных атомов; а методы, относящиеся к группе «снизу вверх» (top-down), основаны на “дроблении” частиц до наноразмеров (рис. 1) [10-11].

Другая классификация является очень условной и предполагает деление методов синтеза по способу получения и стабилизации наночастиц. Согласно этой классификации методы синтеза наночастиц подразделяют на химические и физические, а иногда выделяют еще и механические. Однако четкой границы между этими группами методов не существует. К чисто химическим методам можно отнести такие способы получения, в которых наночастицы образуются из прекурсоров, не подвергающихся сильным воздействиям, например, испарению [12-14].



Рис. 1. Методы получения наноматериалов.

Примерами химических методов являются золь-гель синтез, синтез в мицеллах, химическое осаждение, удаление одного из компонентов гетерогенной системы. Особое место занимают методы, где наночастицы образуются в результате различных «физических» воздействий, например, ультразвука или микроволн. С одной стороны, микроструктура получаемых в ходе воздействия наноматериалов во многом определяется параметрами физического воздействия: частотой, интенсивностью и так далее [15]. Однако это воздействие в первую очередь инициирует прохождение в реакционной смеси различных процессов, в первую очередь, химических реакций, что и приводит к формированию материала с особенной микроструктурой, фазовым

составом, уникальными функциональными свойствами. Следует отметить, что зачастую получить материал, обладающий такими свойствами, не используя соответствующее «физическое» воздействие, невозможно. Поэтому эти методы часто относят к промежуточной группе – физико-химической. В эту группу также включают сольвотермальный синтез, синтез в сверхкритических растворителях, пиролиз аэрозолей и большинство методов роста наночастиц или пленок из газовой фазы, например, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), рост наноструктур по механизму пар-жидкость-кристалл [16-17].

Отдельно следует упомянуть методы, которые традиционно относят к чисто физическим. В отличие от химических и физико-химических методов, чисто физические методы, не предполагают образования новых соединений из прекурсоров в ходе химических реакций, хотя новые химические связи при росте наноструктур, безусловно, образуются. В качестве примеров можно привести молекулярно-лучевую эпитаксию и различные способы испарения с последующим контролем роста в инертной атмосфере и стабилизацией наночастиц. Однако следует отметить, что если рост наночастиц происходит не в инертной атмосфере, то могут происходить различные химические реакции, что, например, используется для получения оксидных наночастиц, которых синтезируют в присутствии кислорода [18-19].

Кроме того, очевидно, к физическим методам получения наноструктур следует отнести различные разновидности литографии. Современные литографические технологии позволяют получать полупроводниковые транзисторы размером около 45 нм, и эта область очень быстро развивается в связи с тенденцией к миниатюризации элементов электронных схем. В отличие от приведенных выше примеров, литография является примером подхода «сверху вниз». Следует отметить, что в настоящий момент подход «сверху вниз» является наиболее надежным для создания элементов памяти компьютеров и электронных схем, так как позволяет прецизионно

контролировать размер и расположение всех элементов и создавать из них большие массивы. Использование подхода «снизу-вверх» кажется перспективным, так как с помощью процессов самосборки можно также создавать достаточно большие массивы из одинаковых элементов, причем размер этих элементов может быть гораздо меньше, чем предел литографии в настоящее время. Однако использование самосборки имеет, по меньшей мере, один недостаток – неизбежное с точки зрения термодинамики наличие дефектов упаковки элементов [20-23].

Другими примерами подхода «сверху вниз» являются механический помол и механохимический синтез. Помол широко используется для измельчения частиц, хотя зачастую их конечный размер, строго говоря, находится не в «нано-» (1-100 нм) а в субмикронном (100-1000 нм) диапазоне. Кроме того, с помощью механического воздействия можно получать новые соединения, синтез которых с помощью обычных химических методов сильно затруднен [24].

1.2. Золь-гель метод

Традиционно под термином “золь-гель метод” понимают совокупность стадий, включающих приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, последующую старение, высушивание и термообработку продукта. Однако, в последнее время этот термин часто используется для обозначения процессов, в которых отсутствует одна из этих стадий. При кажущейся простоте и универсальности этой схемы свойства оксидного материала оказываются чрезвычайно чувствительными к условиям процесса на всех его этапах [25,26].

Обычно золь-гель метод включает в себя формирование металлооксополимерных цепей – золя или геля из растворимых

полигидроксокомплексов, образовавшихся в результате гидролиза металлоорганических комплексных или неорганических соединений. Образующиеся гидратированные оксиды чрезвычайно химически активны. Их дегидратация происходит при весьма низких температурах, иногда непосредственно в процессе гидролиза, и сопровождается образованием кристаллических или аморфных оксидов с малым размером частиц ($d < 10$ нм) и развитой поверхностью [27,28]. При образовании золь распределение наночастиц по размерам определяется временем образования зародышей. Как правило, размер коллоидных частиц возрастает с увеличением времени реакции (поскольку к поверхности нанокристалла поступает больше вещества) и с повышением температуры (возрастает скорость роста существующих зародышей). Систематическое исследование реакционных параметров, таких как время реакции, температура, концентрация и химический состав реагентов позволяет контролировать размер, форму и качество нанокристаллов [29].

Особенно важными для получения наноструктур с заданными характеристиками являются процессы образования конденсированных форм при гидролизе прекурсоров. Очевидно, что именно эта стадия определяет морфологию и фазовый состав получаемых продуктов. Таким образом, для направленного получения наносистем золь-гель методом необходимо знание механизмов гидролиза и поликонденсации. В реальности, синтез оксидов металлов золь-гель методом оказывается сопряжен с рядом трудностей. Так, скорости гидролиза алкоксидов или неорганических солей, используемых при синтезе, могут оказаться слишком высокими, что приводит к микронеоднородностям системы. Кроме того, неполное протекание гидролиза часто негативно сказывается на химической и механической стабильности формируемых структур и их изменении этих параметров в процессе “полезной работы” материала [30,31].

Универсальными прекурсорами в золь-гель технологии являются алкохоляты металлов. В настоящее время известны алкохоляты всех переходных элементов, металлов, а также лантанидов. Эти соединения чрезвычайно реакционноспособны по отношению к нуклеофильным частицам, например, таким, как молекулы воды. Основным достоинством алкохолятов является то, что в результате гидролиза не образуются никаких посторонних ионов, а молекулы спиртов могут быть легко удалены путем промывания или термической обработкой. Другим достоинством является возможность варьирования скоростей гидролиза и поликонденсации, определяемых природой алкоксигрупп и концентрацией нуклеофильных агентов, что позволяет точно контролировать процессы гелеобразования. Кроме того, реакционную способность алкохолятов можно варьировать путем образования смешаннолигандных комплексов, например, с β -дикетонами [32].

Наиболее полно процессы гидролиза и поликонденсации изучены для алкохолятов кремния. Информация о реакционной способности для алкохолятов переходных металлов оказывается гораздо более скудной вследствие их высокой химической активности. Как правило, в литературе проводят сравнение алкохолятов металлов и кремния. Основные различия между этими соединениями заключаются в следующем:

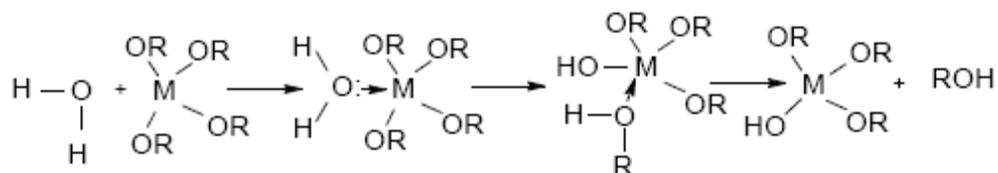
- атомы переходных элементов по сравнению с кремнием имеют более низкую электроотрицательность, а значит, являются более сильными электрофилами;

- как правило, атомы переходных элементов в алкохолятах имеют ненасыщенную координационную сферу, и стремятся к ее насыщению, что определяет их высокую активность [33].

Алкоксильная группа OR (R – насыщенная или ненасыщенная органическая группа) является сильным π -донором и стабилизирует наивысшую степень окисления атома металла. Достаточно высокая электроотрицательность

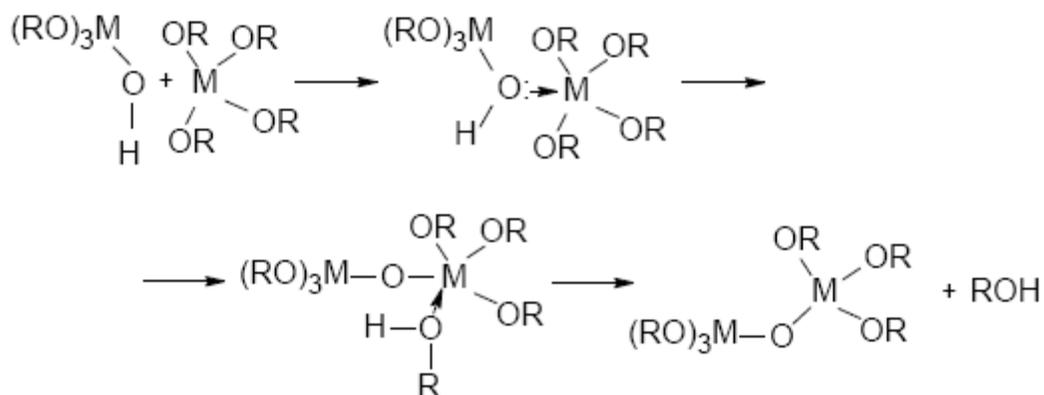
алкоксильной группы делает атом металла доступным для нуклеофильной атаки, например, молекулами воды.

Гидролиз алкоголятов происходит по механизму нуклеофильного замещения и имеет три стадии:

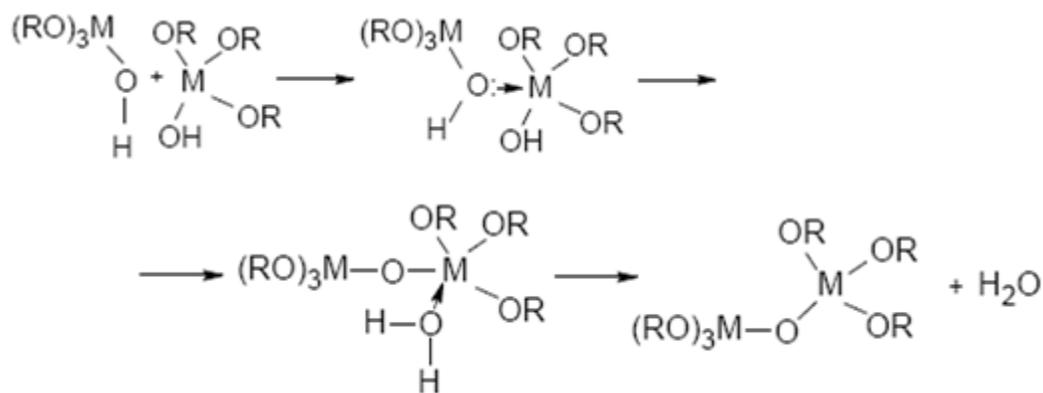


Скорость этого процесса зависит от координационной ненасыщенности атома металла: чем она выше, тем меньше величина активационного барьера для образования промежуточного соединения в первой стадии. Обычно лимитирующим фактором является возможность миграции протона (вторая стадия): чем выше его кислотность, тем проще происходит данный процесс.

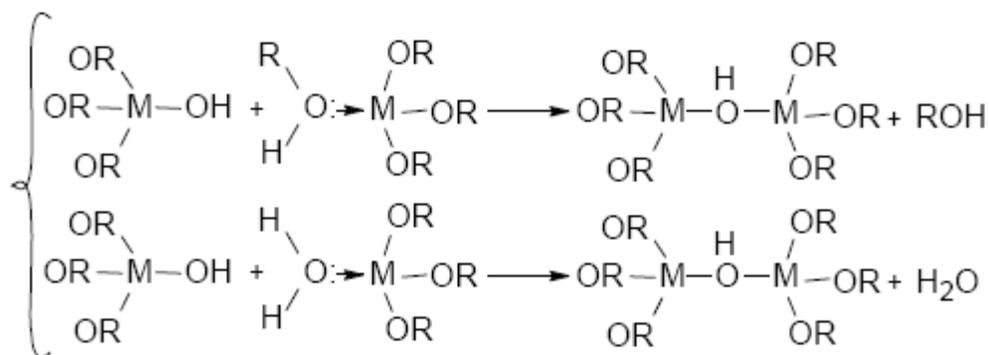
Сополиконденсация молекул алкоголятов может происходить по трем возможным механизмам: алкоксоляции, оксоляции и оляции. Процесс алкоксоляции напоминает процесс гидролиза, но вместо воды в ней участвует молекула алкоголята, частично подвергшаяся гидролизу. На скорость этой реакции влияют те же факторы, что и на скорость гидролиза. В результате реакции образуются олигомерные металл-содержащие частицы и молекулы соответствующего спирта [34,35].



Процесс оксоляции происходит по сходному механизму, однако в результате этого процесса вместо молекулы спирта отщепляется молекула воды. Очевидно, что вероятность этого процесса зависит от степени гидролиза алкоксида.



Оксоляция характерна для тех алкоксидов, у которых координационная сфера металла не является насыщенной. В этом случае в результате отщепления молекулы спирта или воды между двумя атомами металла образуется мостиковая гидроксильная группа. Следует также отметить, что ненасыщенная координационная сфера металла является условием, благоприятствующим оксоляции, и в большинстве случаев процесс поликонденсации алкоксидов металлов идет преимущественно по этому пути [34-36].



Итогом гидролиза и поликонденсации является формирование гидратированных оксидов или гидроксидов, микроморфология которых сильно зависит от вкладов каждого из описанных выше процессов. В свою очередь, соотношение процессов поликонденсации можно контролировать путем

подбора алкоксидных групп, рН среды, концентрации, растворителя и температуры.

В качестве количественной характеристики, отражающей возможность направленного синтеза гидроксидов и оксидов металлов с заданной морфологией часто рассматривают соотношение гидролиза h , которое можно выразить, как (3.5):

$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_z]}$$

где z – степень окисления атома металла. Выбор этого соотношения позволяет контролировать процессы гидролиза и конденсации.

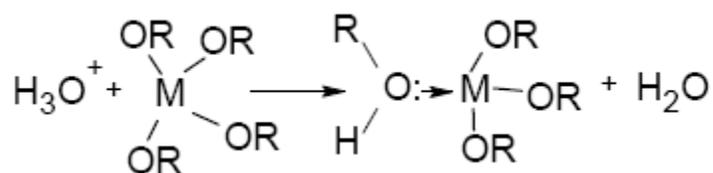
При $h < 1$ в растворе могут происходить процессы образования олигомерных многоядерных частиц и сольватов по механизму алкоксоляции. При таких соотношениях образования гелей или осадков с полимерной структурой не наблюдается.

При $1 < h < z$ наблюдается образование полимеров, имеющих линейную или слабо разветвленную структуру в ходе процессов оксоляции или оляции. Однако полного замещения спиртовых групп на ОН не происходит. Часто для формирования геля необходимо достаточно длительное остаривание.

При $h > z$ образуются разветвленные полимеры в форме гелей или осадков. Поликонденсация происходит преимущественно путем оляции [36,37].

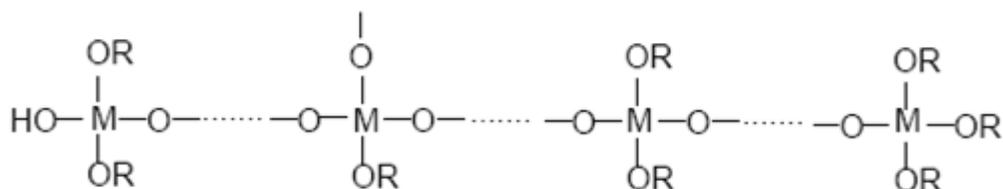
Алкоксогруппы оказывают значительное влияние на скорость гидролиза. Во-первых, в случае достаточно объемных групп (например, $(CH_3)_3C-CH_2-$), замена одной из них на ОН- происходит достаточно медленно, ввиду, стерических ограничений. Во-вторых, реакционную способность алкоколятов может сильно различаться из-за мезомерного эффекта, выражающегося в смещении электронной плотности с углеводородной части ОР-группы на атом кислорода, что определяет электроотрицательность алкоксогруппы, а значит и величину положительного заряда на атоме металла. Еще одним фактором

является склонность некоторых алкоксидов образовывать олигомерные частицы. Так, этилат и бутилат титана существует в виде трехъядерной частицы $Ti_3(OR)_{12}$ или сольвата $[Ti_2(OR)_8 \cdot 2ROH]$, в зависимости от растворителя (не содержащего воды). Поэтому по сравнению с изопропилатом титана, который существует только в виде мономера, они гидролизуются более медленно [34,35].



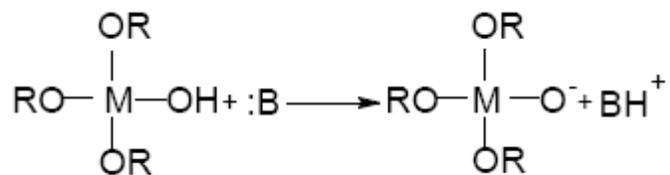
Кислотность среды – это другой важный фактор, от которого зависит морфология образующегося оксида. При кислотном гидролизе отрицательно заряженные OR- группы протонируются (3.5).

Таким образом, стадия миграции протона уже не является лимитирующей, и скорость гидролиза значительно увеличивается. В кислой среде в реакцию поликонденсации вступают частично гидролизованные частицы $M(OH)_x(OR)_{z-x}$. Получающийся полимер можно представить следующим образом:



Согласно расчетам, активность разных типов частиц убывает в следующем порядке: $D \gg A > C \gg B$. То есть, OH-группы преимущественно образуются на концевых участках полимерных частиц, что приводит к росту линейных полимеров. Следует отметить, что в кислой среде при $[Mn^+] < [H^+]$ процессы поликонденсации сильно затруднены, и в растворе образуются гидроксокомплексы, аналогичные тем, которые существуют в кислых растворах неорганических солей [36-37].

Наличие основания способствует процессам поликонденсации, благодаря образованию нуклеофильных частиц $M-O^-$:



Эти частицы активно атакуют положительно заряженные атомы металла, активность различных групп изменяется следующим образом: $B \gg C > A > D$. В результате этого процесса сильно разветвленные полимеры образуются преимущественно за счет процесса оляции.

Повышенная температура значительно ускоряет как гидролиз, так и поликонденсацию. Поэтому получение зольей и гелей из алкоксидов металлов с высокой реакционной способностью зачастую проводят при пониженной температуре [38].

Популярность классического варианта золь-гель метода, связана в первую очередь с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств. В первую очередь, это высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональной керамики. Другим важным преимуществом является возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза. Использование золь-гель метода позволяет получать принципиально новые материалы, такие как органо-неорганические гибридные материалы, новые виды стекол, керамик и т.д. [39]. Одним из наиболее существенных достоинств золь-гель метода является то, что механические свойства зольей и гелей позволяют применять их для получения волокон, пленок и композитов путем нанесения золя на подложку или пропитки пористого материала. Высокая подвижность низкомолекулярного прекурсора позволяет получать уникальные

нанокompозитные материалы, например, при его гидролизе в межслоевом пространстве в слоистых структурах. Золь-гель процесс часто используют для получения пористых материалов, которые затем применяют в качестве сорбентов, катализаторов или носителей для катализаторов. Однако контролировать форму и размеры частиц при высушивании и термообработке гелей оказывается чрезвычайно трудно. Как правило в результате этого процесса образуются микропористые материалы с максимальной удельной площадью поверхности около $200 \text{ м}^2/\text{г}$. [40-42]

Во многом, улучшение функциональных свойств наноматериалов становится возможным благодаря контролю состава и структуры промежуточных продуктов реакции.

Кроме того, золь-гель метод синтеза наночастиц привлекает относительно легкой реализуемостью в лабораторных условиях. Однако этот метод имеет и серьезные недостатки. Во-первых, он не обеспечивает монодисперсности частиц. Во-вторых, в отличие от синтеза в нанореакторах, он не позволяет получать двумерные и одномерные наноструктуры и контролировать их параметры анизотропии. В-третьих, этим методом нельзя синтезировать пространственно-упорядоченные структуры состоящие из наночастиц, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, или параллельных нанопластин с прослойками инертной матрицы. И наконец, в ряде случаев получение требуемых систем невозможно из-за химического взаимодействия прекурсоров или продуктов синтеза с гелеобразующим агентом [41-43].

1.3 Коллоидный кремнезем, свойства и получение

«Белая сажа» представлена двумя разновидностями двуокиси кремния — собственно белой сажой и аэросилом. Эти наполнители также относятся к усиливающим, хотя объем их потребления ниже, чем технического углерода, в частности, по причине более высокой стоимости. Однако, в ряде случаев,

например, для получения прочных светлых или цветных резин, используется именно белая сажа. Белая сажа — это двуокись кремния, полученная из силиката натрия осаждением кислотой. Она характеризуется умеренно кислой реакцией и содержит примеси, диаметр частиц равен приблизительно 20–30 нм, удельная поверхность 110–160 м²/г. [44-45].

Промышленное производство аэросила началось в 1942 году; во время второй мировой войны Германия производила большое количество высокодисперсной двуокиси кремния или кремнезема К-3, названного аэросилом.

Для получения аэросила из четыреххлористого кремния пар этого продукта подвергается гидролизу в пламени водорода или природного газа. Изготовление двуокиси кремния через газообразную моноокись кремния оказалось нерентабельным. В США был получен безводный «кремнезем Линде» сжиганием хлорсиланов, однако он был вытеснен более дешевыми кремнеземами.

Дисперсный кремнезем можно получать путем окисления паров четыреххлористого кремния воздухом во взвешенном слое инертного вещества.

В отдельных случаях применяется гидролиз четыреххлористого кремния SiCl₄ в жидкой фазе, но это неизбежно связано с отмывкой, сушкой и прокаливанием продукта [46].

Аэросил — продукт гигроскопический и, в зависимости от ряда факторов, поглощает больше или меньше влаги. В момент получения аэросил содержит не более 2% влаги, а при относительной влажности воздуха 80% и хранении в бумажных мешках влажность аэросила достигает 7%. В бумажных с битумным слоем или полиэтиленовых мешках влажность его не превышает 3%.

Аэросил рентгеноаморфен, его показатель n_D^{20} преломления равен 1,452. В жидкостях с таким же показателем преломления аэросил дает прозрачные дисперсии.

Частицы аэросила несут отрицательный заряд.

При добавлении материала в жидкость она сгущается до гелеобразного состояния [45,46].

Для органических жидкостей, не образующих с аэросилом водородных мостиков, достаточно 5–6% аэросила, например, для четыреххлористого углерода, а для жидкостей, образующих водородные мостики, необходимо свыше 15% аэросила, чтобы довести их до консистенции геля.

Известен и применяется в промышленности способ получения белой сажи путем разложения находящегося в растворе силиката натрия аммонийными солями.

Частицы белой сажи — угловатые или округлой формы, дисперсность изменяется от 50 до 280 м²/г, состояние — аморфное.

Исследованию усиливающего действия белой сажи посвящено меньшее количество работ по сравнению с аэросилом, хотя использование белой сажи как наполнителя практически равняется применению аэросила.

На поверхности частиц белой сажи и аэросила содержатся гидроксильные и силанольные группы, которые являются активными центрами сорбции и обуславливают наряду с другими факторами высокую усиливающую способность этих наполнителей.

Для улучшения смачиваемости углеводородами сажу подвергают карбофилизации (гидрофобизации) – обработке поверхностно-активными веществами (ПАВ), которые адсорбируются полярными группами на поверхности кремнезема. В качестве ПАВ используются спирты, алифатические или циклоалифатические амины, содержащие более шести атомов углерода, кремнийорганические соединения, например, силиконовое масло [44-47].

Золь кремниевой кислоты (кремнезоль, коллоидный кремнезём) - это коллоидный раствор, состоящий из дисперсионной среды, которой является вода, и дисперсной фазы, представляющей собой мицеллы аморфного

кремнезема. Мицеллы кремнезоля, насыщенные молекулами воды, обладают полимерной природой, обладают высокоразвитой поверхностью и большим количеством функциональных (силанольных) групп, что обеспечивает высокую реакционную способность и возможность модифицирования поверхности частиц путем адсорбирования различных ионов. Мицеллы кремнезоля представляют собой сферические частицы, насыщенные водой и ионами щелочных металлов (Li, Na, K, NH₄). Данный коллоидный раствор характеризуется опалесценцией и белесым цветом. Кремнезоль, стабилизированный ионами натрия, устойчив в течение долгого времени, однако, происходит незначительное снижение концентрации оксида кремния, за счет оседания скоагулировавшихся мицелл [48]

Кремнезоль в промышленных масштабах производят двумя способами: ультрафильтрацией (концентрирование золя в системе фильтров, в которой происходит удаление воды через фильтрующие мембраны) и путем концентрирования (при помощи испарения воды в реакторах, с постоянной подпиткой разбавленным золем). В зависимости от метода производства изменяется размер и плотность частиц. Так при ультрафильтрации преимущественно диаметр мицелл колеблется в районе 5-15 нм, мицеллы золя более насыщены водой и имеют менее сферическую форму, тогда как при концентрировании золя путем упаривания размер частиц лежит в диапазоне от 15 до 30 нм, частицы являются более плотными и сферическими [49-50].

Основным видом кремнезоля, потребляемого промышленностью, является щелочной золь, стабилизированный гидроксидом натрия. Коммерческие растворы имеют концентрацию по оксиду кремния от 15 до 30%. Выпускаются кремнезоли, стабилизированные так же ионами аммония, калия. При этом существуют марки, на основе щелочного золя, модифицированные оксидом алюминия, железа, хрома, минеральными кислотами. В зависимости от выбранного вида стабилизатора золя кремниевой кислоты в процессе его

производства, кремнезоли бывают щелочными ($\text{pH} > 9$) и кислыми ($\text{pH} < 5$). Во всем диапазоне концентраций оксида кремния в коллоидном растворе золя кремниевой кислоты при значениях pH от 6 до 8 золь является неустойчивым и переходит в гель. Кислые кремнезоли за счет уменьшения двойного электрического слоя на поверхности мицелл более склонны к коагуляции и гелеобразованию, что понижает их устойчивость. Самым устойчивым во времени является щелочной золь кремниевой кислоты, стабилизированный гидроксидом натрия [51].

Золь кремниевой кислоты обладает развитой поверхностью, вследствие чего может адсорбировать на ней различные ионы или комплексные соединения.

При изменении pH раствора в сторону кислой среды, если золь был щелочным, и в сторону щелочной, если золь был кислым, происходит процесс гелеобразования, при этом протекает объединение мицелл в крупные агломераты, которые не способны больше диспергировать. Процесс гелеобразования является необратимым.

Высушенный коллоидный диоксид кремния SiO_2 представляет собой очень легкий порошок с выраженными адсорбционными свойствами. Химическое название коллоидного диоксида кремния – пирогенная двуокись кремния [52,53]

Пирогенная двуокись кремния выпускается под торговыми названиями Аэросил, HDK, Орисил, Асил, Осил. Диоксид кремния (Аэросил) получают способом взаимодействия газообразного четыреххлористого кремния с парами воды.

В зависимости от способа получения и обработки диоксид кремния содержит больше или меньше связанной воды, причем изменяется и форма связи воды с SiO_2 – от прочной химической и координационной до слабой

адсорбционной. Диоксид кремния получают двумя основными методами: жидкофазным и газофазным [54].

В настоящее время для получения белой сажи на российских предприятиях применяется технология, основанная на взаимодействии силиката натрия с раствором хлористого кальция и кислотами (так называемый, жидкофазный метод получения).

Технология производства белой сажи включает несколько основных стадий:

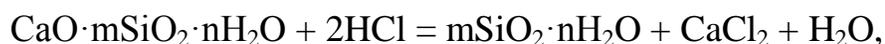
1. Приготовление водных растворов силиката натрия. При растворении силиката натрия в гидротермальных условиях происходит его гидратация, т.е. присоединение воды к его составным частям.

Далее происходит процесс гидролиза и расщепление силиката под действием воды, после чего следует процесс пептизации – распад агрегатов и коллоидное растворение диоксида кремния в водных растворах гидроксида натрия и электролитическая диссоциация перешедших в водный раствор молекул силикатов.

2. Получение суспензии полупродукта – силиката кальция:



3. Получение суспензии белой сажи:



В ряде случаев вместо соляной кислоты на данном этапе применяют серную кислоту.

4. Фильтрация и отмывка осадка белой сажи от ионов кальция, натрия и хлора.

5. Сушка белой сажи [55-57].

В Узбекистане на сегодняшний день аэросил и другие разновидности дисперсного кремнезема не производится, хотя для этого имеются все предпосылки, если учесть наличие развитой химической промышленности, и

особенно наличие крупных предприятий по производству минеральных удобрений [58].

ГЛАВА 2. ВЫБОР ОБЪЕКТА И МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Выбор и обоснование направлений исследования

В последнее десятилетие наблюдается устойчивый рост переработки фосфоритов и апатитов. Это связано с потребностью в них во многих крупнотоннажных производствах, в частности, производства фосфорных минеральных удобрений. В Узбекистане имеется несколько крупных заводов занимающиеся выпуском фосфорсодержащих удобрений. Однако такой рост потребления фосфоритов имеет неблагоприятные последствия. Фосфориты и апатиты в своем составе имеют значительное количество содержания фтора, которое при переработке с трудом утилизируется и требует для этого значительные затраты. Поэтому проблема утилизация крупнотоннажных отходов, содержащих неорганические фториды, в настоящее время стоит чрезвычайно остро, так как они занимают огромную площадь и представляют большую опасность для окружающей среды в связи с содержанием большого количества токсичных фторидов.

В то же время коллоидный кремнезем и белая сажа являются ценным сырьем, имеющий большой рынок сбыта. Кремнезем используется в промышленных масштабах в качестве добавок в резину, пластмассу, бумагу, к косметике, лекарственным препаратам, продуктам питания, лакам, для изготовления клеев, керамики, катализаторов, адсорбентов и т.д. Значительная часть коллоидной кремнеземной продукции используется в целлюлозно-бумажной промышленности

Для эксперимента были взяты отходы Кокандского суперфосфатного завода, представляющие собой порошок серого цвета, основным компонентом которого является гексафторсиликат натрия, а также различные примеси в виде песка.

2.2. Реагенты и методики получения исходных продуктов, целевых материалов

Реагенты:

1. ГЕКСАФТОРСИЛИКАТ НАТРИЯ
2. КАРБОНАТ НАТРИЯ, ГОСТ 83-79, ч.д.а.
3. ДИСТИЛЛИРОВАННАЯ ВОДА
4. ГЛИЦЕРИН, ГОСТ 6259-75, ч.
5. ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ, ТУ 6-09-402-87, х.ч.
6. МЕТИЛОВЫЙ КРАСНЫЙ, ГОСТ 5853-51.
7. ВИННАЯ КИСЛОТА ГОСТ 21205-83
8. БЕНЗОЛ, ГОСТ 5955-75, х.ч.

Приборы и оборудование.

1. Дериватографы: фирмы МОМ Q-1500 (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдеи.
4. Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 (Россия).
5. Электроплитка одноконфорочная СССР.
6. Магнитная мешалка с подогревом ММЗМ (Россия).
7. Спектрометры: Спекорд-75-IR (Германия);
8. Сушильный шкаф SUP-4 фирмы NYSO (Польша).
9. Дистиллятор Д-4 (Россия).
10. Аналитические весы, NAGEMA (ГДР).
11. Пипетки, колбы, пенициллиновые склянки.

2.3 Получение аморфного пористого кремнезема

Готовим раствор гексафторсиликат натрия в пропорции гексафторсиликата натрия и воды 1:40 (к 12г ГФСН приливаем 500 мл дистиллированной воды). Хорошо перемешиваем. Оставляем растворяться на несколько часов. Отфильтровываем фильтровальной бумагой. Затем в стакан добавляем 0,5 г соды. Тщательно перемешиваем. И оставляем раствор для прохождения золь-гель реакции и созревание геля.

2.4 Получение аморфного пористого кремнезема темплатным синтезом

2.4.1 Темплат – глицерин

Готовим раствор гексафторсиликат натрия в пропорции гексафторсиликата натрия и воды 1:40 (к 12г ГФСН приливаем 500 мл дистиллированной воды). Хорошо перемешиваем. Оставляем растворяться на несколько часов. Отфильтровываем фильтровальной бумагой. В четыре стакана наливаем по 50 мл отфильтрованного раствора. Первый стакан оставляем без изменений, во второй наливаем 0,085 мл, в третий- 0,17 мл , а в четвертый 0,25 мл. глицерина. Затем в каждый стакан добавляем по 0,5 г соды. Тщательно перемешиваем. И оставляем растворы для прохождения золь-гель реакции и созревание геля.

2.4.2 Темплат – винная кислота

Готовим раствор гексафторсиликат натрия в пропорции гексафторсиликата натрия и воды 1:40 (к 12г ГФСН приливаем 500 мл дистиллированной воды). Хорошо перемешиваем. Оставляем растворяться на несколько часов. Отфильтровываем фильтровальной бумагой. В пять стаканов

наливаем по 50 мл отфильтрованного раствора. Первый стакан наливаем 0,1гр, во второй 0,3гр, в третий- 0,5гр , а в четвертый 0,7гр., в пятый 1гр винной кислоты.. Затем в каждый стакан добавляем по 0,5 г соды. Тщательно перемешиваем. И оставляем растворы для прохождения золь-гель реакции и созревание геля.

2.5. ИК спектроскопический анализ

ИК спектры получали на ИК спектрометрах в интервале волновых чисел 400-4000 см^{-1} . Для этого навеску 1 - 2 мг каждого образца тщательно перемешивают с 200 мг тонкодисперсного высушенного KBr и прессуют таблетку.

2.6. Дифференциально-термический анализ

Образцы предварительно измельчали в агатовой ступке до порошкообразного состояния с целью равномерного заполнения тигля дериватографа и равномерности градиента температур во время нагревания образца в дериватографе. Затем образец высушивали в сушильном шкафу для удаления остаточной влаги и растворителя.

Навеска образцов была в пределах 10-40 мг. Образец нагревали в атмосфере воздуха в керамических тиглях в области температур от 25⁰С до 700⁰С. Скорость нагрева 5 или 10⁰С/мин в атмосфере воздуха. В качестве инертного носителя использовали оксид алюминия.

Анализ проводили по кривым ДТГ, ДТА и ТГ, которые получали регистрацией на персональном компьютере, имеющем аналого-цифровой преобразователь. Из полученных термограмм определяли термоокислительную стабильность и кинетические характеристики термоокислительной деструкции

образцов: скорость деструкции, константу скорости деструкции, энергию активации.

2.7. Определения удельной поверхности

Удельную поверхность кремнезема определяли путем адсорбции метилового красного (парадиметиламино-азобензолортокарбоновая кислота) из раствора бензола. Для этого образцы высушиваются 4 часа при 110° на воздухе, в сушильном шкафу. Определение адсорбции метилового красного производили при перемешивании суспензии, содержащей несколько десятых грамма высушенного образца кремнезема в 25 мл безводного раствора бензола, который содержит 0,6—0,7 г метилового красного на литр. Испытываемую смесь перемешиваем примерно в течение 2 ч. при 25° для достижения условий равновесия; равновесная концентрация в 400 мг красителя на литр обеспечивает адсорбционное насыщение. Уменьшение концентрации красителя в растворе бензола определяем путем спектрофотометрических измерений поглощения при длине волны 4750 Å как исходного, так и равновесного растворов метилового красного в бензоле. Удельную поверхность в м²/г рассчитываем по формуле[59]:

$$S_n = \frac{m_{ад.м.к.} \cdot 116 \cdot 10^{-20} \cdot N_A}{m_{кр.} \cdot M_{м.к.}}$$

Где: $m_{ад.м.к.}$ – масса адсорбированного метилового красного;

$m_{кр.}$ – масса кремнезема;

N_A – число Авогадро;

$M_{м.к.}$ – молекулярная масса метилового красного;

Величина $116 \cdot 10^{-20}$ (м²) приблизительно соответствует поверхности, занятой каждой адсорбированной молекулой метилового красного.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты показали, что в результате гидролиза гексафторсиликата натрия образуется аморфный пористый кремнезем в виде геля, который после сушки превращается в ксерогель (Рис. 2).



Рис. 2 Гель кремнезема с различным количеством добавленного глицерина

На то, что образовался именно кремнезем указывают ИК-спектрофические исследования полученного продукта. На ИК-спектрах хорошо различимы характерные спектры кремнезема, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Характеристические частоты поглощения функциональных групп кремнезема

Частота поглощения, ν , см^{-1}	Отнесение
3450	$\nu_{\text{Si-OH}}$
1080	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$
960	$\nu_{\text{Si-OH}}$
800	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$
470	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$

ИК спектр синтезированного кремнезема характеризуется широкой полосой с пиком при 3450 см^{-1} , относящийся к валентным колебаниям ν (ОН) силанольной группы, а также широкой полосой в области $1030\text{-}1220 \text{ см}^{-1}$ с пиком при 1080 см^{-1} , относящийся к валентным колебаниям ν (Si-O) силоксановых групп Si-O-Si. Полосы поглощения средней интенсивности при 960 см^{-1} при $\sim 470 \text{ см}^{-1}$ отнесены к деформационным колебаниям Si-O-Si группам (Рис.2-3).

Отсутствие полос характерных для других функциональных групп указывает на то, что полученный аморфный пористый кремнезем из гексафторсиликата в данных условиях является чистым.



Рис.2. ИК-спектр синтезированного пористого аморфного кремнезема

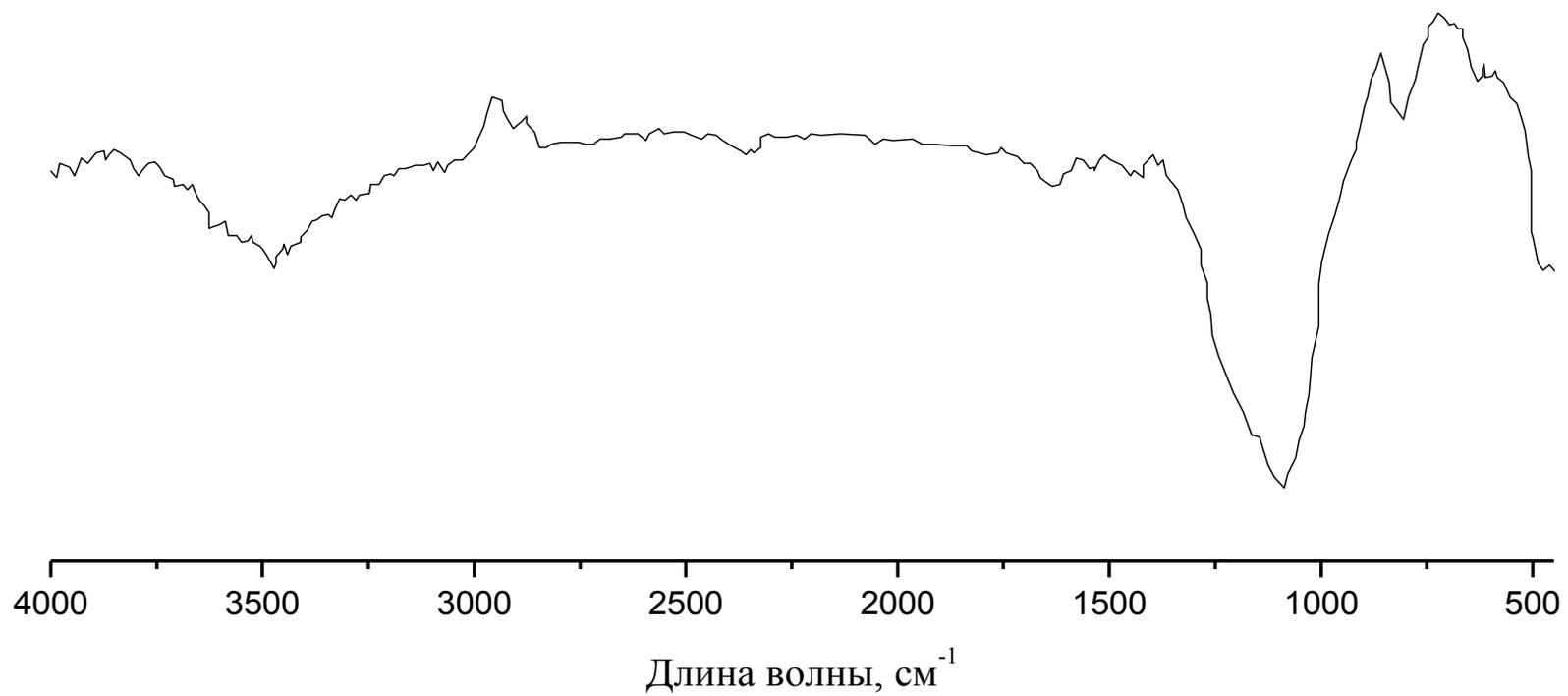


Рис.3. ИК-спектр синтезированного пористого аморфного кремнезема с добавлением глицерина

Термический анализ проводили при динамичном нагревании образцов до 800⁰С в атмосфере воздуха. Скорость нагрева при этом составляла 5⁰С в минуту. На рисунке 4 приведены термограммы образцов в виде кривых ТГ и ДТА.

Как видно (Рис. 4) термограммы изменения масс (кривые ТГ) образцов аморфного пористого кремнезема имеют, в общем, схожий характер, а именно, для них характерны два пика довольно существенных потерь веса один при относительно низкой и другой при высокой температурах.

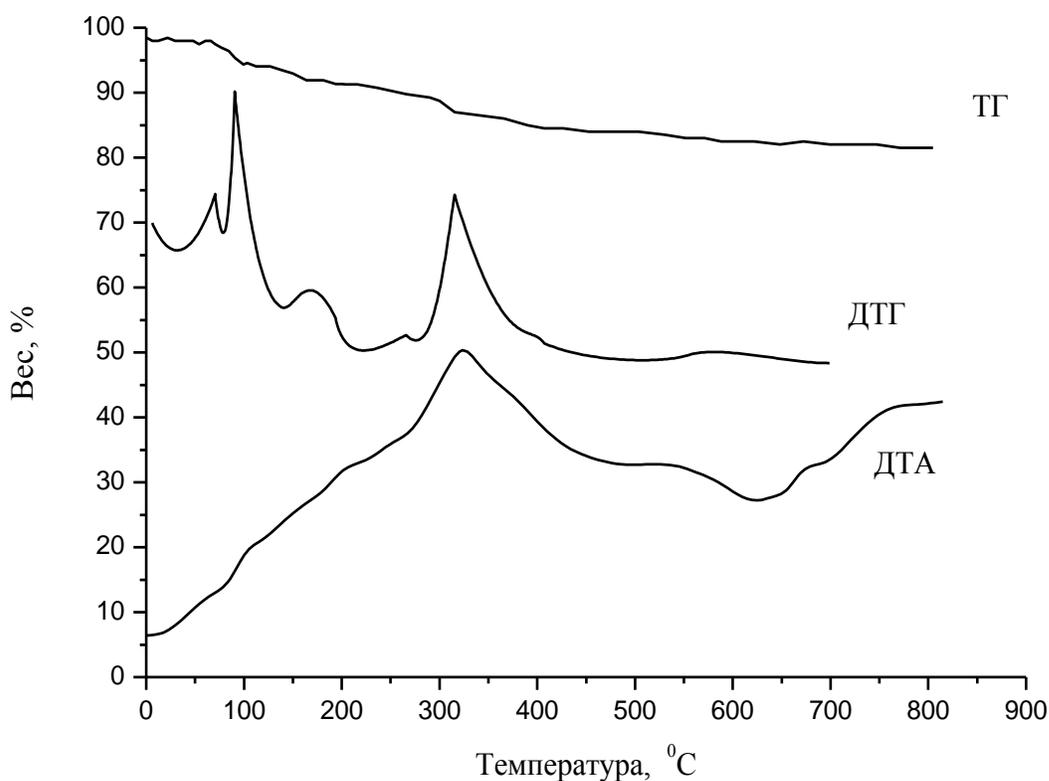


Рисунок 4. Дериватограмма синтезированного кремнезема

Анализируя дериватограммы образцов можно увидеть изменения массы в интервале температур от 50 до 125⁰С, что очевидно объясняется удалением свободной воды, которая присутствует в кремнеземе. Далее наблюдается стабильный продолжительный участок вплоть до температуры 500 град. В этой

области происходит второй скачок изменения массы. Изменение массы кремнезема в области температур 400-500 вызван тем, что в образце происходит удаление связанной воды, а именно силанольных групп на поверхности кремнезема. Удаление геминальных и вецинальных гидроксильных групп приводит к перестройке поверхности кремнезема. В результате этого, гидрофильные свойства кремнезема изменяются на гидрофобные. Так как гидрофильность кремнезема была обусловлена именно присутствием гидроксильных группировок на поверхности кремнезема.

Кривые ДТА характеризуются эндотермическим пиком, указывающим на температуру, при которой происходит удаление не связанной воды кремнезема, которая находится в пределах от 50^0 до 150^0 С. Второй более высокотемпературный максимум с широким пиком в интервале температур $450-575^0$ С связан с удалением связанной воды на поверхности кремнезема, что согласуется с данными полученными по кривым ТГ.

Кривые ДТГ характеризуют скорость изменения массы, на которых при динамическом нагревании на воздухе обнаруживаются пики, указывающие на максимальную скорость изменение массы в данном интервале температур (Рис4). Именно по пикам ДТГ можно обнаружить температуры, при которых скорость изменения массы максимальна.

Полученные данные по ИК- спектроскопии и Термическому анализу указывают на идентичность и чистоту образцов. Однако, образцы полученные по темплатному синтезу все же отличаются друг от друга. Эти изменения носят структурно-морфологический характер. Анализ образцов на удельную поверхность по методике указанной во второй главе позволяют выявить изменения.

В таблицах 2-3 и на рисунках 5-6 представлены данные по зависимости удельной поверхности от количества добавляемого темплата.

Таблица 2

Данные по удельной поверхности в зависимости от количества глицерина

№	Количества темплата	Поглощение А (средние)	Концентрация Гр	Удельная поверхность
1	-	0,62	0,0028	109,09
2	1мл глицерин	0,88	0,005	120,4
3	2мл глицерин	0,52	0,0021	127,3

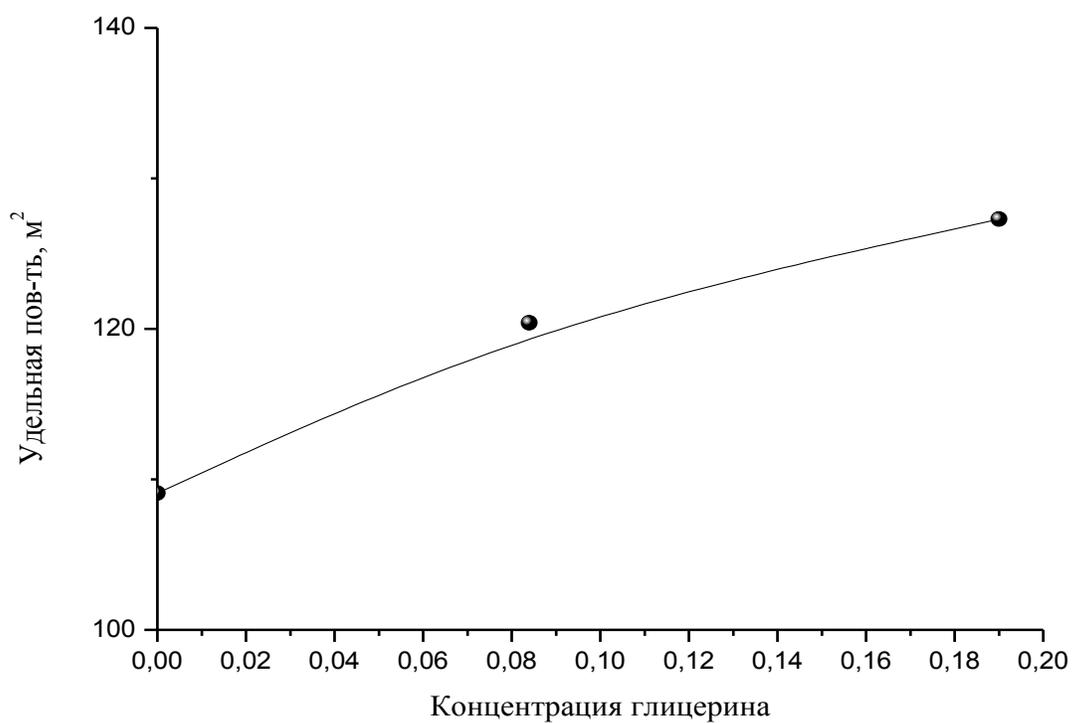


Рис. 5. Зависимость удельной поверхности кремнезема от добавленного количества глицерина

Таблица 3

Данные по удельной поверхности в зависимости от количества винной кислоты

№	Количества темплата	Поглощение А (средние)	Концентрация Гр.	Удельная поверхность, м²/Г
1	-	0,62	0,0028	109,09
	0,1гр винная кислота	0,96	0,007	40,50
2	0,3гр винная кислота	0,93	0,0057	32,98
3	0,5гр винная кислота	0,95	0,0065	12,98
4	0,7гр винная кислота	0,95	0,0065	12,98
5	1гр винная кислота	0,96	0,007	12,980

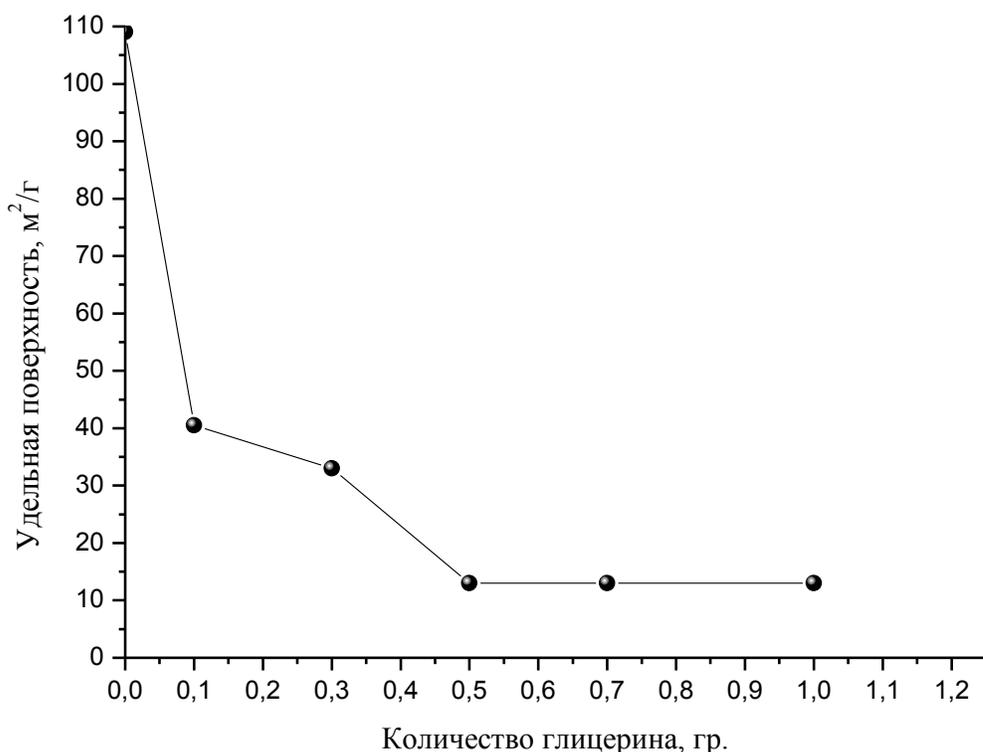


Рис. 5. Зависимость удельной поверхности кремнезема от добавленного количества винной кислоты

Удельная поверхность кремнезема, полученного золь-гель методом без добавления темплатов, составила порядка $109 \text{ м}^2/\text{гр}$. Что указывает на существенный пористый характер полученного кремнезема.

Картина меняется при добавлении темплата глицерина. При добавлении глицерина в количестве $0,093 \text{ гр}$. во время золь-гель синтеза, повышает удельную поверхность до $120 \text{ м}^2/\text{гр}$. Увеличение количества добавляемого глицерина еще больше повышает удельную поверхность. Например, добавление глицерина в количестве $0,170 \text{ гр}$. повышает удельную поверхность до $127 \text{ м}^2/\text{гр}$.

Дальнейшее увеличение количества добавляемого глицерина, хотя и увеличивает удельную поверхность, но уже не так существенно и, по-видимому, приближается к какому-то предельному значению, после которого удельная

поверхность не изменяется с увеличением добавляемого количества глицерина, а, возможно, и наоборот будет наблюдаться обратный эффект, т.е. понижение удельной поверхности.

В случае, когда темплатом служит винная кислота удельная поверхность, наоборот, проявляет тенденцию к уменьшению. Данный факт с трудом поддается объяснению и требует проведения дополнительных исследований.

Увеличение удельной поверхности при использовании в качестве темплата глицерина, вероятно можно объяснить тем фактом, что в процессе сушки когда испаряется растворитель глицерин оставаясь в порах, уменьшает Лапласовское давления в капиллярах, не давая гелю сжаться, в это же самое время происходит структурная перестройка кремнеземного каркаса приводящая к упрочнению геля. Дальнейшая промывка геля и удаление глицерина уже не изменяет структурно перестроенный и упрочненный гель. Таким образом, глицерин увеличивает удельную поверхность конечного пористого кремнезема. Обратный эффект наблюдаемый в случае с винной кислотой вероятно связан с трудностью удаления винной кислоты из конечного продукта – пористого кремнезема.

ВЫВОДЫ:

- Выполнен золь-гель синтез аморфного пористого кремнезема из гексафторсиликата натрия и карбоната натрия.
- Выполнен темплатный золь-гель синтез аморфного пористого кремнезема из гексафторсиликата натрия и карбоната натрия. В качестве темплатов были использованы глицерин и винная кислота.
- Проведен ИК-спетроскопический анализ полученного аморфного пористого кремнезема.
- Проведен термический анализ полученного аморфного пористого кремнезема.
- Исследована удельная поверхность синтезированных аморфных пористых кремнеземов с помощью спектрофотометрии.
- Установлено влияние темплатов на удельную поверхность синтезированного аморфного пористого кремнезема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. // М.: Физматлит. - 2007. — 416 с.
2. Ravi Kumar M.N.V., Sameti M., Mohapatra S.S., Kong X., Lockey R.F., Bakowsky U., Lindenblatt G., Schmidt C.H., Lehr M. Cationic Silica Nanoparticles as Gene Carriers: Synthesis, Characterization and Transfection Efficiency In vitro and In vivo. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. - 2004. - №4. - P.876-881.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия. –М.:МГУ, 2003.-287 с.
4. Vijayanathan V, Thomas T, Thomas TJ. DNA nanoparticles and development of DNA delivery vehicles for gene therapy. // Biochemistry. - 2002. - №41. - P.14085-14094.
5. Горбачев С.В. Практикум по физической химии. - 1974.(М.: Высшая школа).496с.
6. <http://www.ru.wikipedia.org>
7. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. –М: Комкнига, 2006. -502 с.
8. Lee J., Han S., and Hyeon T. Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as templates. // J.Mater.Chem. - 2004. - №4(14). - P.478-486.
9. Булатова Р.Р., Бакеева И.В./ Нанокompозитные гели //Вестник МИТХТ, 2011, т.6, N1, 3-21с.
10. Толбанова Л.О., Методы получения наноматериалов.// Томск, 2010. с.20.
11. Panessa-Warren B.J., Warren J.B., Maye M.M., Schiffer W. Nanoparticle Interactions with Living Systems: In Vivo and In Vitro Biocompatibility. In Nanoparticles and Nanodevices in Biological Applications. - Springer. - 2008. - P.1-45.
12. Salata O. Applications of nanoparticles in biology and medicine. // J Nanobiotechnology. – 2004(2). - № 1. – P.3-8.

13. Tan T.T.Y., Liu S., Zhang Y., Han M.-Y. and Selvan S.T. Microemulsion preparative method. // *J. Comprehensive Nanoscience and Technology*. – 2011(5). - P.399–441.
14. Moghimi S.M., Hunter A.C., Murray J.C. Nanomedicine: current status and future prospects. // *J. FASEB*. – 2005. -№19. – P.311-330.
15. Slowing I.I., Vivero-Escoto J.L., Wu C.W., Lin V.S. Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers. // *Adv Drug Deliv Rev*. – 2008. - №60. – P.1278-1288.
16. Vijayanathan V, Thomas T, Thomas TJ. DNA nanoparticles and development of DNA delivery vehicles for gene therapy. // *Biochemistry*. - 2002. - №41. - P.14085-14094.
17. Barik TK, Sahu B, Swain V. Nanosilica-from medicine to pest control. // *Parasitol Res*. – 2008. №103. – P.253-258.
18. Hsiue G.H., Liu Y.L., and Liao H.H. Flame-retardant epoxy resins: an approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites. // *J.Polym.Sci.Part A: Polym Chem*. - 2001. - №7(39). - P.986-996.
19. Kutsche M., Breiner T., Wiese H., Leitl M., Brau M./ Nano-modification of building materials for sustainable construction// *Nanotechnology in Construction*. 2009. V.3. p. 275-280.Lebeau B. and Sanchez C. Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics. // *Curr.Opin.Solid State Mater.Sci*. - 1999. - №1(4). - P.11-23.
20. Klabunde K.J. Free atoms. Clusters. and Nanoscale Particles. N.Y.:Acad. Press, 1994.
21. Constantin S. and Freitag R. One-step synthesis of monolithic silica nanocomposites in fused silica capillaries. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. - 2003.(28). - P.71-80.
22. Сергеев Г.Б. Нанохимия. –М.:МГУ, 2003.-287 с.
23. Мелихов И.В. /Тенденции развития нанохимии// *Рос. хим. ж. (Ж.Рос. хим. об-ва им Д.И. Менделеева)*, 2002, Т.XLVI, №5, 7-14с.

24. Schmidt H.K. Organically modified silicates and ceramics as two-phasic system: synthesis and processing. // J.Sol-Gel Sci.Technol. - 1997.(8). - P.557-565.
25. Oregan B., Moser J., Anderson M., Gratzel M.//Phys. Chem, 1990. –V.94. – P.8720.
26. Schmidt H., Jonschker G., Goedicke S., and Mennig M. The sol-gel process a basic technology for nanoparticle – dispersed inorganic-organic composites. // J.Sol-Gel Sci.Technol. - 2000. - №1-3(19). - P.39-51.
27. Li W., Fries D.P., and Malic A. Sol-gel stationary phases for capillary electrochromatography. // J.Chromatogr.A. - 2004. - №1-2(1044). - P.23-52.
28. Sanchez C., Libeau B., Ribot F., and In M. Molecular design of sol-gel derived hybrid organic-inorganic nanocomposites. // J.Sol-Gel Sci.Technol. - 2000. - №1-3(19). - P.31-38.
29. Li W., Fries D.P. and Malic A. Sol-gel stationary phases for capillary electrochromatography. // J.Chromatogr.A.- 2004. - №1-2(1044). - P.23-52.
30. Sakka S. Sol-Gel Technology as Reflected. // Journal of Sol-Gel Science and Technology- 2003. - №26 - P.29.
31. Sakka S. Sol-gel glasses and their future applications // J. Trans. of the Indian Ceramic Society. - 1987. 46. №1 (46). P. 1–11.
32. Sakka S., Kamiya K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. // J. Non-Cryst. Solids. - 1982. - №48. - P.31-46.
33. Philipp H., Schmidt. New materials for contact lenses prepared from Si- and Ti-alkoxides by the sol-gel process. // J. Non-Cryst. Solids. - 1989. - №63. - P.283-292.
34. Kamiya K., Katayama A., Suzuki H., Nishida K., Hashimoto T., Matsuoka Y., Nasu H. Preparation of silicon oxycarbide glass fibers by sol–gel method—effect of starting sol composition on tensile strength of fibers. // J. Sol-Gel Sci. Techn. – 1999. №14. P.95-102.

35. Xenopoulos C., Mascia L., and Shaw S.J. Variables analysis in the gelation of alkoxy silane solutions for the production of polyimide – silica hybrids. // Mater.Sci.Eng C. - 1998. - №2-3(6). - P.99-114.
36. Gabriel A., Riedel R., Dressler W., Reichert S., Gervais Ch., Maquet J., Babonneau F. Synthesis of polycrystalline silicon carbide by a liquid-phase process. // J. Chem. Mater. – 1999. - №11. – P.412-420.
37. Bill J., Aldinger F. Precursor-derived covalent ceramics. // Advanced Materials. – 1995. - №7. – P.775-787.
38. Roj R., Riedel R. and Soraru G. D. Introduction to the Special Topical Issue on Ultrahigh-Temperature Polymer-Derived Ceramics. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2001. - №84. – P.2158.
39. Uhlmann D.R. and Teowee G. Sol-Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects.// J. Sol-Gel Sci. and Tech. - 1998 - v. 13, P.153-162.
40. Livage J. Sol-gel ionics. // Solid State Ionics -1992. - №50. - P.307–313.
41. Livage J., Henry M. and Sanchez C. Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. // Progress in Solid State Chemistry. - 1988. - №18. - P. 259-342.
42. Kozuka H., Sakka S. Preparation of gold colloid-dispersed silica-coating films by the sol-gel method. // J. Chemistry of Materials. - 1993(5). - №2. - P.222-228.
43. Almeida R. M. Spectroscopy and structure of sol-gel systems. // J. Sol-Gel Sci. and Tech. - 1998 - №13. - P.51.
44. Righini G., Pelli S. Sol-gel glass waveguides. // J. Sol-Gel Sci. and Tech. - 1997. - №8. - P.991.
45. Zargba-Grod Iwong, Mista Wlodzimierz, and Strec Wieslaw and other. Synthesis and properties of an inorganic-organic hybrid prepared by the sol-gel method. // Opt.Mater. - 2004. - №2(26). - P.207-211.
46. Musto P., Ragosta G., Scarinzi G., and Mascia L. Polyimide – silica nanocomposites: spectroscopic, morphological and mechanical investigations. // Polymer. - 2004. - №5(45). - P.1697-1706.

47. Yano S., Kodomari M., and Furukawa T. Preparation and properties of poly(vinyl acetate)/silica-gel hybrids obtained by sol-gel process: Effects of methyl groups in silicon alkoxide. // *Key Eng.Mater.* - 1998.(150). - P.216-226.
48. Schottner G. Hybrid sol-gel derived polymers: applications of multifunctional materials. // *Chem.Mater.* - 2001. - №10(13). - P.3422-3435.
49. Bhandarkar S. Sol–Gel Processing for Optical Communication Technology. // *Journal of the American Ceramic Society.* - 2004. - №87. - P.1180–1199.
50. Mackenzie J. D., Bescher E. Synthesis of PDMS-based porous materials for biomedical applications. // *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* - 2000. - №19. - P.23.
51. Avnir D., Levy D. and Reinfeld R. The nature of silica glass cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G. // *J. Phys. Chem.* - 1984. - №88. - P.5956.
52. Watanabe T., Nakajima A., Wong R., Minabe M., Koizumi S., Fujihima A., Hashimoto K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. // *Thin Solid Film.* - 1999. - №351. - P.260.
53. Tanaka K., Tanaka H. Self-cleaning performance of photocatalytic cleaning glass. // *J. Paint Technol. Jpn.* – 2003. - №42. – P.71.
54. Tadanaga K. Preparation and application of alumina- and titania-nanocrystals-dispersed thin films via sol-gel process with hot water treatment. // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* – 2006. - №40. – P.281-285.
55. SaFerreira R.A., Carlos L. D., Bermudez V. De Zea, Molina C., Dahmouche K., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2003. - №26. – P.315.
56. Lianshe Fu, Sa Ferreira R. A., Silva N. J., Carlos L.D., Bermudez V. de Zea, Rocha. Photoluminescence and Quantum Yields of Urea and Urethane Cross-Linked Nanohybrids Derived from Carboxylic Acid Solvolysis. // *J. Chem. Mater.* -2004(8). - №16. – P.1507-1516.
57. Avnir D., Coradin T., Lev O., Livage J. Recent bio-applications of sol-gel materials. // *J. Mater. Chem.* – 2006. - №16. – P.1013.

58. <http://www.UzReport.uz>
59. Айлер Р. Химия кремнезема. Пер. англ. - М.: Мир, 1982, Ч.1-2. - 1127с

ОТЗЫВ

на выпускную квалификационную работу бакалавра 4 курса

Хидировой Нафосат Хасановны на тему:

«Получение нанодисперсного кремнезема»

Интерес к наноструктурам в первую очередь связан с возможностью получать материалы с новыми, отличными от макрокристаллических, физико-химическими свойствами. Наиболее привлекательной особенностью наносистем является возможность регулировать физической отклик материала в зависимости от размера частиц. Таким образом, очевидно, что контроль размера, а во многих случаях и формы частиц на наноуровне может привести к изменению свойств хорошо знакомых материалов и открыть для них применение в новых областях

Цель данной работы заключается в получении дисперсного кремнезема золь-гель методом из гексафторсиликата натрия и карбоната натрия, а также изучение влияние различных темплатов на удельную поверхность конечного продукта.

Бакалавром Хидировой Нафосат поставленная цель в общем достигнута, в частности:

- Выполнен темплатный золь-гель синтез аморфного пористого кремнезема из гексафторсиликата натрия и карбоната натрия. В качестве темплатов были использованы глицерин и винная кислота.

- Проведены ИК-спектроскопический анализ, термический анализ, исследована удельная поверхность с помощью спектрофотометрии.

- установлено влияние темплатов на удельную поверхность синтезированного аморфного пористого кремнезема.

В работе есть и некоторые замечания:

1. Имеются орфографические и стилистические ошибки.
2. Недостаточно раскрыта роль темплата - винной кислоты, при золь-гель синтезе кремнезема.

В целом работа соответствует предъявленным требованиям по защите выпускных квалификационных работ и Хидирова Нафосат Хасановна заслуживает степени бакалавра.

Заведующий кафедрой

«Менеджмента качества продукции» ТХТИ

К. у. н. доцент

Ахунджанов К.А.

