

## КОМПОЗИТНЫЕ АЭРОГЕЛИ “ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА-ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН”, ИХ ВЫСОКОГИДРОФОБНОСТЬ И СУПЕРГИДРОФИЛЬНОСТЬ

© 2022 г. Ю. М. Вольфович<sup>1</sup>\*, В. Е. Сосенкин<sup>1</sup>,  
С. А. Баскаков<sup>2</sup>, Е. Н. Кабачков<sup>2</sup>, Ю. М. Шульга<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., д. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, пр. академика Семенова,  
д. 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

\*e-mail: yuvolf40@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2022 г.

После доработки 26.04.2022 г.

Принята к публикации 30.04.2022 г.

Синтезированы композитные аэрогели на основе восстановленного оксида графена (ВОГ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) при различных их соотношениях. Методом сидящей капли обнаружено, что наружная поверхность является высокогидрофобной с углами смачивания водой  $166^{\circ}$ – $170^{\circ}$ . Пористая структура гранул аэрогеля исследована методом эталонной контактной порометрии (МЭКП). Порометрические кривые для октана и воды пересекаются в области мелких пор, что соответствует тому, что удельная поверхность аэрогеля по отношению к воде намного выше, чем по отношению к октану, несмотря на то что, как известно, октан почти идеально смачивает все материалы. Это явление, квалифицированное нами как супергидрофильность, объясняется набуханием образца в воде в области мезопор вследствие гидратации поверхностных групп –СО и –СОН, идентифицированных методом ИК спектроскопии. Таким образом, высокогидрофобные снаружи гранулы композитного аэрогеля ВОГ-ПТФЭ оказываются супергидрофильными внутри в области мелких пор, что является уникальным явлением. Установлено также, что степень супергидрофильности уменьшается при увеличении доли ПТФЭ в аэрогеле. Рассмотрены причины высокой гидрофобности наружной поверхности частиц аэрогеля.

DOI: 10.31857/S0023291222040127

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Гидрофобные материалы и покрытия принято аттестовать величиной угла смачивания водой  $\theta$ . Чем больше значение  $\theta$ , тем больше гидрофобность [1]. Покрытия, для которых  $\theta > 150^{\circ}$ , а гистерезис смачивания не превышает  $10$ – $15^{\circ}$ , называются супергидрофобными [1]. Одним из наиболее распространенных методов определения  $\theta$  является метод сидящей капли. Сущность метода заключается в том, что каплю воды наносят на ровную горизонтальную твердую поверхность, фотографируют и по профилю капли определяют краевой угол. В рамках этого метода часто возникает вопрос об определении  $\theta$  для поверхностей, у которых отсутствуют плоские участки, размеры которых больше характерного размера капли воды. В качестве примера приведем гранулированные аэрогели на основе оксида графена, которые получены путем высушивания замороженных капель соответствующих гидрогелей [2, 3]. Другой, еще бо-

лее интересной проблемой является проблема изучения гидрофобности внутренних поверхностей (пор) аэрогелей и других пористых материалов, которые являются перспективными сорбентами для углеводородных загрязнений воды.

Оказалось, что эта проблема может быть успешно решена в рамках метода эталонной контактной порометрии (МЭКП) [4–6]. Основанный на термодинамике капиллярных процессов МЭКП, в отличие от других методов, позволяет получать детальную информацию о гидрофильно-гидрофобных свойствах материалов, для чего используются две измерительные жидкости – октан и вода. Октан почти идеально смачивает все материалы, а вода используется для смачивания гидрофильных поверхностей. МЭКП позволяет исследовать пористую структуру в максимально широком диапазоне размеров пор от 1 нм до 100 мкм, т.е. в интервале 5 порядков, что недоступно другим методам. Этим методом можно измерить полную площадь удельной поверхности, гидрофильную

площадь удельной поверхности, кривые распределения объема и поверхности пор по радиусам, а также зависимость угла смачивания водой от радиуса пор. МЭКП признан IUPAC [7].

В настоящем сообщении мы описываем результаты изучения гидрофильно-гидрофобных свойств ряда аэрогелей на основе восстановленного оксида графена (ВОГ), а также композитных аэрогелей ВОГ-ПТФЭ с разной концентрацией политетрафторэтилена (ПТФЭ). Методом сидящей капли обнаружено, что наружная поверхность композитных аэрогелей большого размера является супергидрофобной с углами смачивания водой 166–170°. Пористая структура аэрогелей разного состава и разных внешних размеров была исследована методом МЭКП. Полученные данные представляются нам чрезвычайно интересными. В частности, для композитных аэрогелей было установлено, что порометрические кривые для октана и воды пересекаются в области мелких пор. Установлено также, что удельная поверхность аэрогеля в воде намного выше, чем в октане, несмотря на то что октан почти идеально смачивает все материалы. Это явление, названное “супергидрофильностью”, объясняется набуханием образца в воде в области мезопор вследствие гидратации поверхностных групп –СО и –СОН, идентифицированных методом ИК спектроскопии.

Данная статья представляет собой миниобзор наших исследований композитных аэрогелей ВОГ-ПТФЭ с разным содержанием полимера [2, 3, 8–15].

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Синтез оксида графена (ОГ)

В настоящее время для получения оксида графита используется модифицированный метод Хаммерса [16]. Опишем здесь подробно этот метод получения оксида графита в той модификации, в которой он описан в работе [17].

Исходный материал для синтеза использовали разный, в зависимости от поставленной задачи. Как правило, в наших работах использовали природный, предварительно рафинированный при 2500°C графит Тайгинского месторождения со средним размером чешуек 150–500 мкм.

В колбу с тефлоновой мешалкой и термометром помещали 20 г порошкообразного графита и 650 мл концентрированной  $H_2SO_4$ , при перемешивании прибавляли 10 мл концентрированной  $HNO_3$  (65%, ГОСТ 4461-77) и нагревали на водяной бане (45°C) до появления синей окраски бисульфата графита, охлаждали до 10–15°C и порциями, медленно в течение 5 ч прибавляли 72 г  $KMnO_4$ , поддерживая температуру ниже 20°C. По окончании прибавления смесь нагревали до 40°C, перемешивали до пастообразного состояния и

оставляли на 24 ч, вновь охлаждали до 10–15°C и при постоянном перемешивании порциями прибавляли 120 мл воды, поддерживая температуру ниже 50°C. После выдерживания смеси при 45°C в течение 1 ч, при охлаждении прибавляли еще 1 л воды. Полученную суспензию выливали в стакан емкостью 3 л и медленно (происходит вспенивание) при перемешивании приливали 70 мл 28%  $H_2O_2$  (суспензия становится ярко-желтого цвета). Еще теплую смесь центрифугировали, осадок суспендировали в 2 л 3% раствора  $HCl$  и снова центрифугировали. Операцию повторяли 4–5 раз. Далее оксид графита разбавляли дистиллированной водой до 25 л и промывали декантацией до рН промывных вод >4.0 и до отсутствия в них ионов  $SO_4^{2-}$  и  $Cl^-$ .

Расстояние между слоями атомов углерода в оксиде графита (0.7–1.2 нм в зависимости от глубины окисления и длительности пребывания в воде) существенно превышает таковое в графите (0.335 нм). Это существенно ослабляет ван-дер-ваальсово притяжение между слоями и становится возможным получение водных суспензий, состоящих из листов, которые называют оксидом графена и которые можно себе представить, как листы графена, покрытые кислородсодержащими функциональными группами, такими как гидроксильные (ОН) и эпоксидные (СОС). На краях листов присутствует также небольшое количество карбонильных (СО) и карбоксильных (СООН) групп.

Расщепление оксида графита проводится по следующей методике [17]. 300 мг оксида графита смешивали с 400 мл воды, полученную смесь обрабатывали в течение 2–6 ч в ультразвуковой ванне и затем центрифугировали в течение 15–30 мин при 3000 г. Центрифугирование необходимо для того, чтобы осадить многослойные частицы.

Исследование методом атомно-силовой микроскопии осадка, полученного при высушивании капли водной суспензии оксида графена на атомно-гладкой подложке (из высоко ориентированного графита или слюды) показало присутствие частичек толщиной приблизительно 0.6 нм, что соответствует толщине однослойной частицы оксида графена [18]. Возможно получение дисперсий, состоящих на 80% из однослойных листов оксида графена [19].

### 2.2. Синтез гидрогелей и аэрогелей оксида графена (ОГ)

Гидрогели ОГ получали концентрированием суспензии на роторном испарителе. Аэрогели ОГ получали лиофильной сушкой гидрогеля ОГ. Аэрогели ОГ – это легкий материал коричневатого-серого цвета.

### 2.3. Синтез гидрогелей и аэрогелей восстановленного ОГ (ВОГ)

В работе [12] гидрогель ВОГ получали следующим образом. 26 мл суспензии ОГ в воде (7,8 мг/мл) диспергировали 1 ч в ультразвуковой ванне (Vandelin sonogex, мощность 80 Вт, частота 35 КГц). К полученной суспензии добавляли восстановитель – смесь гипофосфористой кислоты и иода в весовой пропорции 1 : 10 : 100 (ОГ :  $\text{H}_3\text{PO}_2$  :  $\text{I}_2$ ) [20]. Реакцию проводили в стеклянном цилиндре с внутренним диаметром 35 мм. Концентрация ОГ в реакционной смеси 3,55 мг/мл. Затем реакционную смесь нагревали без перемешивания в термостате (80°C, 8 ч). В течение первых 20 мин восстановления в реакционной смеси образуются золь ВОГ, который затем в процессе самосборки (гелирования) формирует стабильный гидрогель цилиндрической формы. После остывания реакционная смесь состоит из гидрогеля цилиндрической формы и бесцветного водного раствора (рН 1). Раствор декантировали и гидрогель промывали многократно деионизированной водой (рН 7) и затем этот водный раствор с гидрогелем дополнительно очищали от реагентов диализом в течение 6 суток (диализная целлюлозная мембрана Aldrich, удерживаемый молекулярный вес > 12 кДа). Аэрогель ВОГ получали лиофильной сушкой гидрогеля (3 сут), предварительно замороженного при температуре жидкого азота (лабораторная лиофильная сушка Martin Christ Alpha 1-2LDplus). Механически прочный образец графенового аэрогеля черного цвета был цилиндрической формы (~2,0 × 3,9 см, объем 12,25 см<sup>3</sup>), вес 112 мг, плотность ~ 9,1 мг/см<sup>3</sup> и пористость  $P = 99,5\%$  ( $P = (1 - \rho_a/\rho_g) \times 100\%$ , где  $\rho_a$  – плотность аэрогеля,  $\rho_g = 2 \text{ г/см}^3$  – плотность ВОГ). Выход аэрогеля относительно загруженного ОГ ~55%.

Методики синтезов аэрогелей с использованием в качестве восстановителей L-аскорбиновой кислоты (АК) и метасульфита натрия (МСН) были аналогичны вышеприведенной методике и отличались условиями реакции восстановления: весовое соотношение реагентов ОГ : АК = 1 : 2, 80°C, 6 ч [21] и ОГ : МСН = 1 : 3, 90°C, 5 ч [22].

**Гидротермальный синтез аэрогеля ВОГ.** Водную суспензию ОГ (~8 мг/мл) заливали в тefлоновый стакан с крышкой (объем 23 см<sup>3</sup>) и помещали в металлический автоклав для гидротермального синтеза. Автоклав выдерживали в термостате при 180°C, 10 ч. После остывания автоклав вскрывали. Реакционная смесь состояла из черного гидрогеля цилиндрической формы и бесцветного водного раствора (рН 5). Раствор декантировали и гидрогель многократно промывали деионизированной водой (рН 7) и затем водный раствор с гидрогелем дополнительно очищали от реагентов диализом в течение 6 суток. Образовавшийся гид-

рогель замораживали жидким азотом и подвергали лиофильной сушке (2 суток).

### 2.4. Синтез композитных аэрогелей ВОГ-политетрафторэтилен

В качестве источника ПТФЭ выбрана водная суспензия Ф-4Д (ТУ 6-05-1246-81) производства Кирово-Чепецкой химической компании (Группа УРАЛХИМ). Эта суспензия содержит ПТФЭ (молекулярная масса 140000–500000 Да), поверхностно-активные вещества (смесь этоксилированных алкилфенолов) в качестве стабилизатора и воду в соотношении 6 : 1 : 3.

Для приготовления аэрогеля состава ПТФЭ : ВОГ = 50 : 50, который далее для краткости обозначается как АТ50, 30 мл водной суспензии ОГ с концентрацией 11 мг/мл помещали в стеклянный стакан и обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Далее в суспензию ОГ по каплям вводили 0,81 мл суспензии ПТФЭ, не прекращая ультразвуковой обработки. После полного введения суспензии, содержащей ПТФЭ, ультразвуковую обработку продолжали еще в течение 5 мин. Полученную смесь замораживали на специальной платформе из меди, охлаждаемой жидким азотом. Платформу охлаждали до температуры ниже –50°C, а контроль температуры осуществляли с помощью электронного термометра CENTER 307, снабженного термопарой TR-K01. После охлаждения форму для литья цилиндрических гидрогелей диаметром 20 мм и высотой 15 мм устанавливали на платформу и заполняли ее суспензией ОГ/ПТФЭ. Замороженный гидрогель сушили в лиофилизаторе MartinChrist Alfa 1-2 DLPlus. Полученные аэрогели имели плотность  $35 \pm 2 \text{ мг/см}^3$ . Восстановление ОГ в аэрогеле проводили в парах гидразина, при этом цвет аэрогеля с серо-коричневого изменялся на черный. Для удаления поверхностно-активных веществ, присутствующих в суспензии ПТФЭ, полученный аэрогель отжигали в трубчатой кварцевой печи в токе аргона. Процесс отжига проводился в 2 этапа. Сначала образец нагревали до  $T = 120^\circ\text{C}$  для удаления остатков гидразина и воды и выдерживали при этой температуре в течение 20 мин. На следующем этапе температуру повышали до 370°C и поддерживали в течение 30 мин. Благодаря такой обработке плотность аэрогеля уменьшилась до  $29 \pm 2 \text{ мг/см}^3$ .

Для получения аэрогелей состава ПТФЭ : ВОГ = 60 : 40 (или АТ60) соответствующим образом меняли объемы исходных суспензий ПТФЭ и ОГ.

### 2.5. Формование тела аэрогелей для исследований

Очевидно, что для исследования краевых углов методом сидящей капли желательнее иметь плоские участки поверхности, размеры которых существенно превышают характерный размер капли

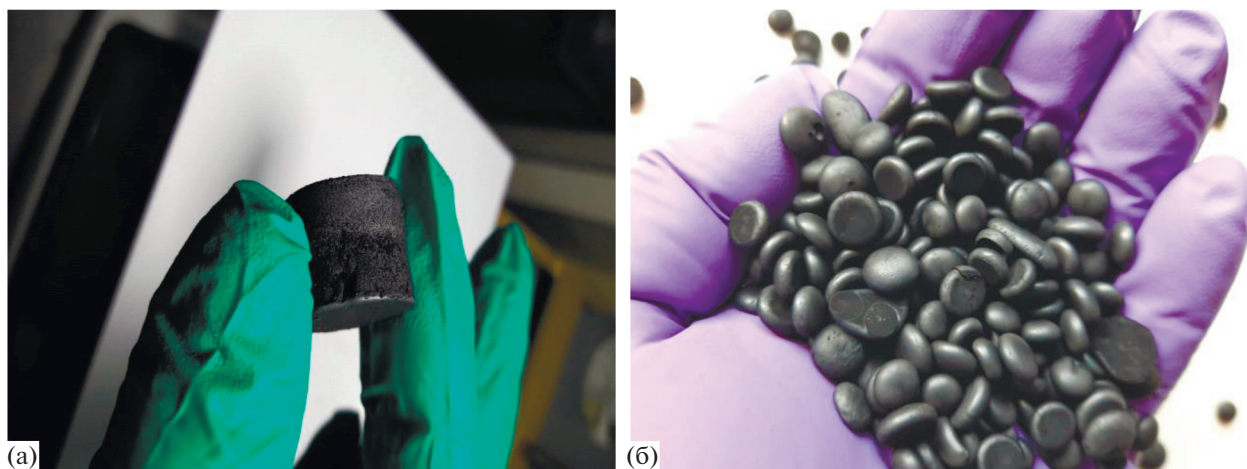


Рис. 1. Фотографии аэрогелей в виде цилиндра (а) и в виде гранул (б).

воды. Вместе с тем, получение аэрогелей больших объемов не гарантирует присутствие на их поверхности таких участков. Создание плоских участков на поверхности обычными механическими способами (распил, разрез, шлифовка) при комнатной температуре практически всегда приводит к нарушению структуры аэрогелей на основе оксида графена. Проведение таких операций при низкой температуре пока еще в процессе освоения. Поэтому для таких исследований приходится просматривать большое число образцов. Как правило, подходящие участки удается обнаружить на торцевой поверхности аэрогелей цилиндрической формы, которые были получены при замораживании гидрогелей в вертикально установленной форме для литья (рис. 1а).

Аэрогели ВОГ больших размеров достаточно хрупкие. Более удобными для работы (напри-

мер, в качестве сорбентов) оказались аэрогели в виде небольших гранул диаметром 6–10 мм (рис. 1б). Понятно, что для образцов такой формы прямое измерение углов смачивания методом сидящей капли невозможно. Поэтому мы полагали, что в первом приближении свойства поверхности аэрогелей в виде маленькой гранулы и большого цилиндра одинаковы, если образцы были приготовлены из идентичных растворов при одинаковых прочих условиях.

Отметим здесь, что исследования аэрогелей ВОГ в виде гранул и цилиндров методом МЭКП показали близкие результаты.

#### 2.6. Измерение угла смачивания

Для измерения угла смачивания (УС или  $\theta$ ) плоской поверхности водой проводился анализ контура сидящей капли на приборе OCA 20 (DataPhysics Instruments GmbH, Фильдерштадт, Германия) при комнатной температуре. Результаты обрабатывались по методу Юнга-Лапласа с учетом физических свойств сидящей капли и криволинейной поверхности границы раздела жидкости в программном обеспечении модуля SCA 20 DataPhysics Instruments [<https://www.dataphysics-instruments.com/>]. На рис. 2 приведена фотография капли воды на аэрогеле ВОГ.

#### 2.7. Измерение удельной поверхности и распределение пор методом МЭКП

Для изучения пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств аэрогелей использован метод стандартной контактной порометрии [4–6]. Образец и стандарты высушивали в условиях вакуума при 170°C и взвешивали по отдельности. Затем образец помещали между двумя эталонами, вакуумировали, пропитывали водой или

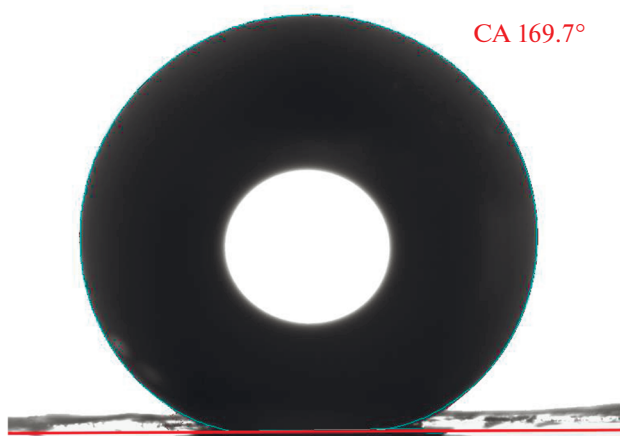


Рис. 2. Фотография капли воды на поверхности аэрогеля ВОГ–ПТФЭ. Показано также описание формы капли по методу Юнга–Лапласа.

октаном и частично сушили в условиях вакуума. Комплект периодически разбирали, его составляющие взвешивались. Состояние капиллярного равновесия контролировали для каждой точки кривой распределения пор по размерам. Измерения продолжались до тех пор, пока масса образца не становилась постоянной. Для образца определяли равновесную кривую относительной влажности. Кривая представляла собой зависимость количества рабочей жидкости (октана или воды) в исследуемом образце от ее количества в эталонах. Значения удельной поверхности, полученные с помощью этого метода, далее будут обозначаться  $S$ . С помощью уравнения (1) можно рассчитать распределение поверхности пор  $S$  по радиусам  $r$ :

$$S = 2 \int_0^r \left(\frac{1}{r}\right) \left(\frac{dV}{dr}\right) dr, \quad (1)$$

где  $V$  – объем пор.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Угол смачивания

Как уже писалось выше, измерить угол смачивания для аэрогелей в виде гранул с помощью стандартного метода (метод сидящей капли) не представлялось возможным, поскольку невозможно было добиться плоской поверхности гранул неразрушающим путем. При получении плоской поверхности прессованием гранул аэрогелей ВОГ-ПТФЭ разных составов значение  $\theta$  не превышало  $120^\circ$ . Тем не менее, мы должны здесь отметить, что гидрофобные свойства аэрогелей ВОГ-ПТФЭ в гранулированном виде достаточно стабильны. Так, гранулы аэрогелей ВОГ-ПТФЭ уже больше года плавают в стакане с водой.

Для корректного измерения УС образцы аэрогеля были получены в виде цилиндров диаметром  $\sim 2$  см, одна из базовых поверхностей которых была сформирована плоской под действием силы тяжести. На таких поверхностях было трудно остановить движение капли воды. Характерные значения  $\theta$  для таких поверхностей были получены в диапазоне  $166^\circ$ – $170^\circ$  (один из примеров можно видеть на рис. 2). К сожалению, по этому параметру различить образцы АТ50 и АТ60 не удалось.

Что касается аэрогелей ВОГ (без добавки ПТФЭ), то по ним имеется обширная литература. Остановимся здесь только на двух публикациях. Так, в работе [23] было показано, что значение  $\theta$  для аэрогеля ВОГ может достигать  $103^\circ$ . В нашей работе [12] на прессованном аэрогеле ВОГ мы получили значение  $\theta = 73^\circ$ . В принципе, как сообщалось в работе [24], пористая структура аэрогелей ВОГ допускает регулирование смачиваемости в широких пределах. Так, например, аэрогели ВОГ,

приготовленные с использованием L-цистеина в качестве сшивающего агента и восстановителя, являются гидрофобными со значениями  $\theta$  в пределах от  $98.8^\circ$  до  $153.0^\circ$ . Напротив, аэрогели ВОГ, полученные из L-лизина, являются гидрофильными со значениями углов смачивания от  $84.0^\circ$  до  $34.7^\circ$ .

#### 3.2. Результаты, полученные методом МЭКП

##### 3.2.1. Аэрогели ВОГ

На рис. 3 приведены интегральные кривые распределения объема пор  $V$  для аэрогеля ВОГ по эффективным радиусам  $\lg r^*$ , измеренные с использованием октана (1) и воды (2): а –  $0 \leq \lg r^* \leq 5$ ; б –  $0 \leq \lg r^* \leq 0.475$ , а на рис. 4 приведены дифференциальные кривые распределения объема пор для аэрогеля ВОГ по эффективным радиусам  $\lg r^*$ , измеренные с использованием октана (1) и воды (2).

Поскольку контактный угол октана с большинством материалов, включая ВОГ, практически равен нулю, кривые (1), измеренные по октану, описывают распределение всех пор по радиусам, тогда как кривые, измеренные по воде (2), описывают распределение только гидрофильных пор по радиусам. В случае октана, который почти идеально смачивает все материалы, в первом приближении можно считать  $\theta \sim 0$  и  $r^* \sim r$ , тогда как в случае воды  $\theta > 0$  и  $r^* > r$ . Следует также отметить, что массовая пористость аэрогеля, измеренная по октану, исключительно высока ( $28.1 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Относительная объемная пористость более наглядно демонстрирует этот факт и равна  $98.2\%$  об., что составляет почти  $100\%$ . Данные при измерении методом МЭКП получены при низком давлении сжатия ( $0.55 \text{ кГс}/\text{см}^2$ ).

На рис. 3 и 4 порометрические кривые, измеренные с октаном и с водой, пересекаются. Это объясняется набуханием в воде материала образца в области мезопор, вероятно, за счет гидратации поверхностных групп. В результате удельная поверхность по воде  $S_w$  ( $1570 \text{ м}^2/\text{г}$ ) значительно выше, чем по октану в сухом состоянии  $S_0$  ( $750 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Это видно на рис. 5, на котором приведены интегральные (а) и дифференциальные (в) кривые распределения поверхности пор для аэрогеля ВОГ по эффективным радиусам  $\lg r^*$ , измеренные с использованием октана (1) и воды (2).

Поскольку материал аэрогеля практически идеально смачивается водой с  $\theta = 0$ , то пересечение порометрических кривых для воды и октана в области мелких пор, а также факт, что  $S_w \gg S_0$  свидетельствует о том, что образец в воде набухает и становится еще лучше смачиваемым, чем в октане, т.е. он становится **супергидрофильным**.

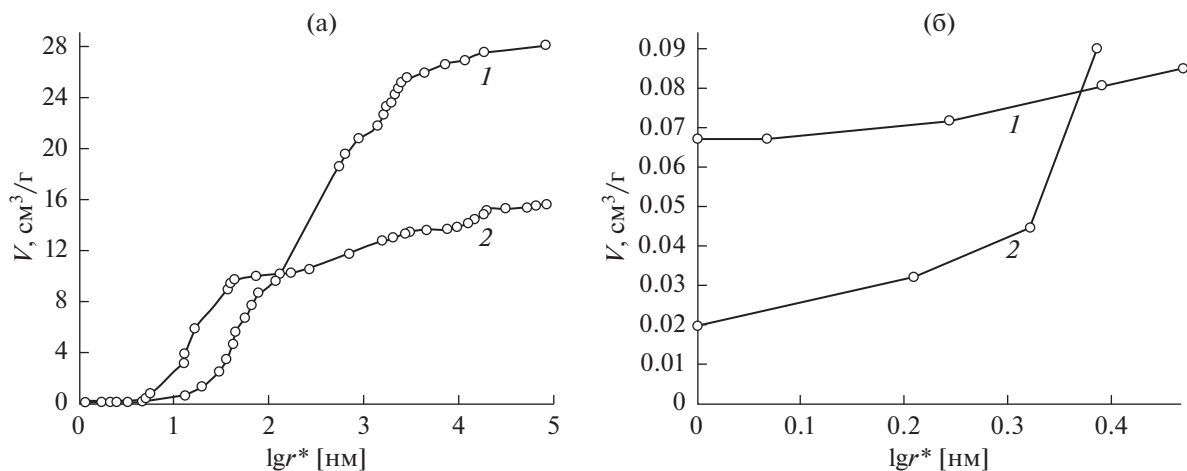


Рис. 3. Интегральные кривые распределения объема пор  $V$  для аэрогеля ВОГ по эффективным радиусам  $lgr^*$ , измеренные с использованием октана (1) и воды (2): а –  $0 \leq lgr^* \leq 5$ ; б –  $0 \leq lgr^* \leq 0.475$ .

### 3.2.2. Аэрогели ВОГ-ПТФЭ [25, 26]

Аэрогели состава ПТФЭ : ВОГ = 50 : 50 (или АТ50) и ПТФЭ : ВОГ = 60 : 40 (или АТ60) были получены в виде гранул. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для аэрогелей АТ60 (а) и АТ50 (б), измеренные с октаном (1) и водой (2) представлены на рис. 6, а дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для аэрогелей АТ60 (а) и АТ50 (б), измеренные с октаном (1) и водой (2) и соответствующие интегральные кривые распределения поверхности пор по радиусам для этих образцов представлены на рис. 7.

Из рис. 6а и 6б видно, что оба образца имеют поры с радиусами в очень широком диапазоне от 3 до  $10^5$  нм. Видно также, что интегральные и

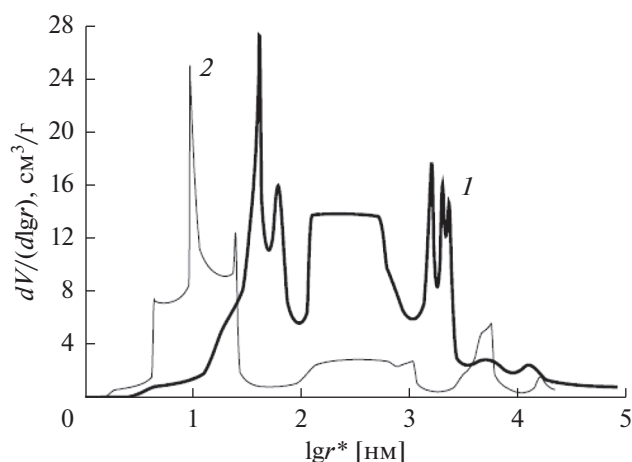


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения объема пор для аэрогеля ВОГ по эффективным радиусам  $lgr^*$ , измеренные с использованием октана (1) и воды (2).

дифференциальные порометрические кривые пересекаются в области мезопор, в результате чего в интервалах  $lgr^*$  от 0.5 до 1.7 для АТ60 и от 0.5 до 1.5 для АТ50 пористость по воде оказывается больше пористости по октану. Это приводит к тому, что согласно рис. 7в и 7г площадь удельной поверхности по воде становится существенно больше, чем по октану, причем этот эффект больше для АТ60, чем для АТ50. Для образца АТ60 полная площадь удельной поверхности по воде равна  $820 \text{ м}^2/\text{г}$ , а по октану  $456 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для образца АТ50 полная площадь удельной поверхности по воде равна  $1050 \text{ м}^2/\text{г}$ , а по октану  $750 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Поскольку октан почти идеально смачивает все материалы, то указанные факты означают, что имеет место супергидрофильность, когда смачиваемость водой мелких пор больше, чем октаном. Т.е., у частиц аэрогелей наружная поверхность высокогидрофобная (см. рис. 6), а внутренняя – супергидрофильная вследствие набухания гидратированных групп  $-\text{CO}$  и  $-\text{СОН}$ . Наличие этих групп установлено методами ИК-спектроскопии.

### 3.3. Зависимость гидрофильной площади удельной поверхности от доли ПТФЭ в аэрогеле

Для установления степени супергидрофильного набухания аэрогелей следует обратиться к зависимости гидрофильной площади удельной поверхности (по воде)  $S_w$  от процентной доли ПТФЭ в аэрогеле (табл. 1).

Из этой таблицы видно, что максимальная величина  $S_w$  имеет место для аэрогеля из чистого ВОГ, т.е. при содержании ПТФЭ = 0%, и что с увеличением доли ПТФЭ в композите “ПТФЭ – ВОГ” величина  $S_w$  уменьшается. Итак, степень супергидрофильности уменьшается при увеличении доли ПТФЭ в аэрогеле, что логично.

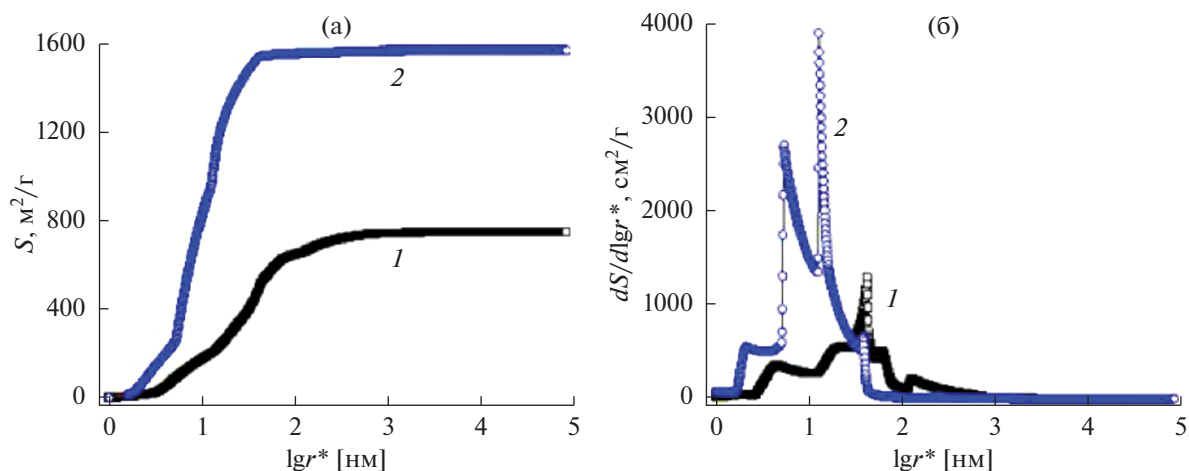


Рис. 5. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения поверхности пор для аэрогеля ВОГ по эффективным радиусам  $\log r^*$ , измеренные с использованием октана (1) и воды (2).

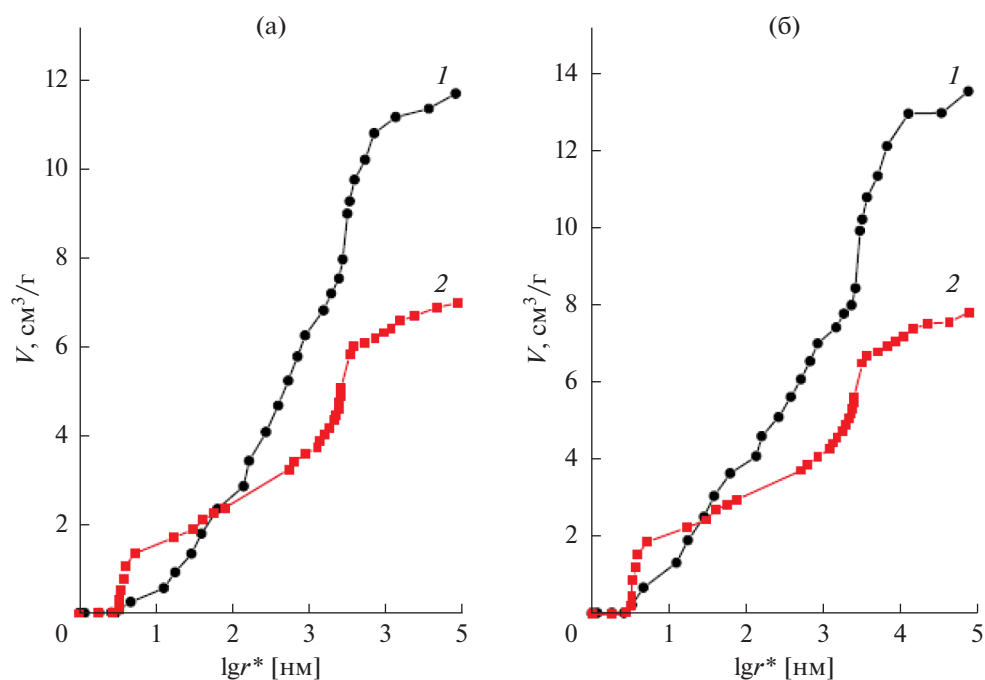


Рис. 6. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для аэрогелей АТ60 (а) и АТ50 (б).

### 3.4. Причины высокой гидрофобности наружной поверхности частиц аэрогеля

Рассмотрим возможные причины высокой гидрофобности наружной поверхности частиц аэрогеля. Согласно [27], максимальный наблюдаемый угол смачивания воды на гладких поверхностях составляет в  $120^\circ$ – $125^\circ$  в основном на поверхностях с  $-\text{CF}_3$  и  $-\text{CF}_2$ -группами. Такие поверхностные группы были обнаружены в исследуемых аэрогелях методами ИК спектроскопии. Для шероховатых поверхностей возмож-

ны и более высокие значения угла вплоть до  $180^\circ$  [28]. Смачивание шероховатых поверхностей определяется, главным образом, не химией, а топографией поверхности. Согласно уравнению Венцеля [28]

Таблица 1. Площадь удельной поверхности по воде ( $S_w$ ) для изученных образцов

% ПТФЭ	0	50	60
$S_w$ , м <sup>2</sup> /г	1570	1050	820

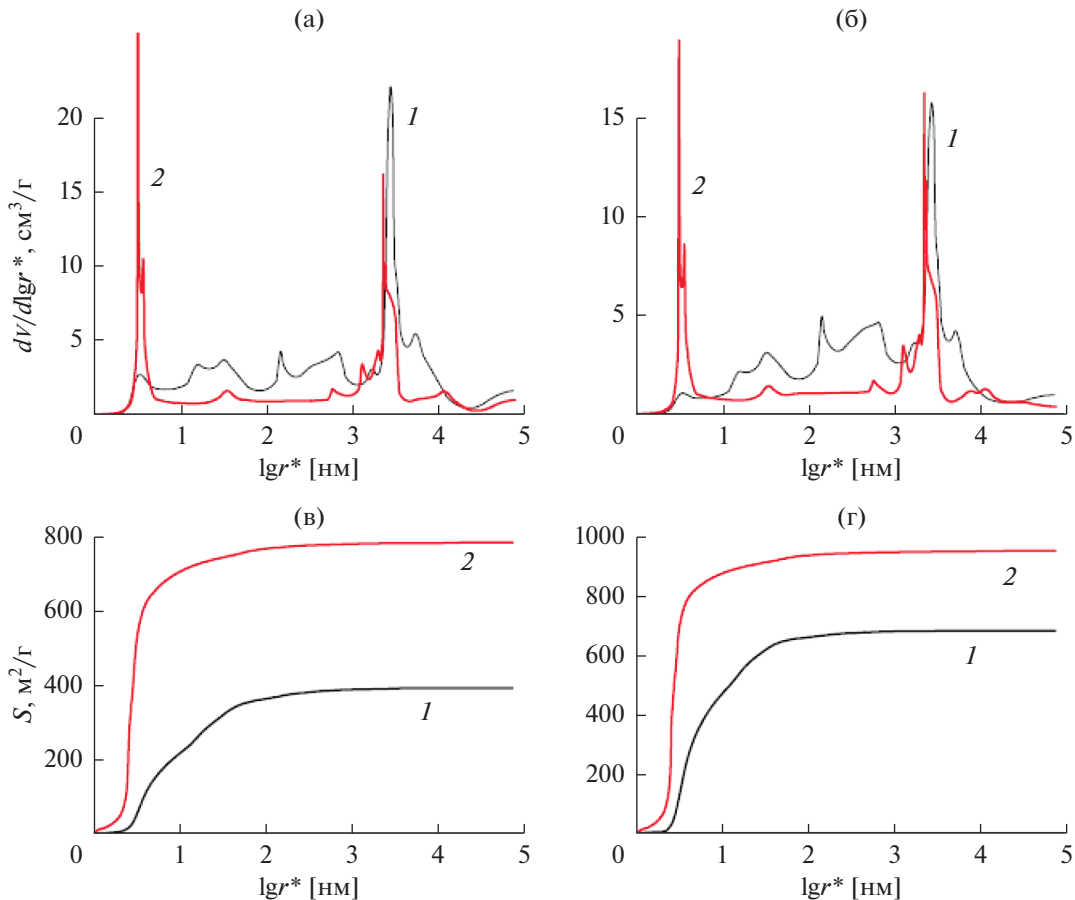


Рис. 7. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам (а, б) и интегральные кривые распределения поверхности пор по радиусам (в, г) для аэрогелей Т60 (а, в) и Т50 (б, г), измеренные с октаном (1) и водой (2).

$$\cos\theta_r = g\cos\theta_s, \quad (2)$$

где  $\gamma$  – фактор шероховатости (отношение площади шероховатой поверхности к площади соответствующей гладкой поверхности),  $\theta_r$  – угол смачивания шероховатой поверхности,  $\theta_s$  – угол смачивания соответствующей гладкой поверхности.

Из этого уравнения следует, что в случае гидрофильной поверхности шероховатость улучшает смачивание, а в случае гидрофобной поверхности шероховатость, наоборот, ухудшает смачивание. Шероховатость характеризуется наличием на поверхности образца выступов и впадин относительно крупных размеров в десятки мкм. Как видно из рис. 7а и 7б, поры таких больших размеров имеются в аэрогелях. Они, вероятно, и обеспечивают достаточно большую величину фактора шероховатости их наружной поверхности.

Таким образом, данные аэрогели обладают высокой гидрофобностью наружной поверхности и супергидрофильностью внутренней поверхности, что является уникальным явлением.

### 3.5. О свойствах ПТФЭ–ВОГ аэрогеля как сорбента [11]

Интересно было проверить сорбционные свойства аэрогеля ПТФЭ–ВОГ. Полученные нами данные суммированы в табл. 2. Видно, что исследованные растворители можно условно разделить на 3 группы по параметру  $Q_v\{Q_v = V_a/V_0$ , где  $V_0$  – объем исходного аэрогеля,  $V_a$  – объем растворителя, поглощенного аэрогелем. К первой группе относятся изопропанол, ацетон и гексан, которые практически полностью заполняют свободный объем аэрогеля. Вторая группа (петролейный эфир и тетрагидрофуран) может заполнять 80% объема аэрогеля. К третьей группе относятся растворители, которые занимают менее 60% объема аэрогеля.

Обычно в литературе для описания сорбционных свойств аэрогелей используют понятие “absorption capacity” или параметр  $Q_w\{Q_w = (W_m - W_d)/W_d$ , где  $W_d$  – вес сухого аэрогеля,  $W_m$  – максимальный вес аэрогеля с абсорбатом} [29]. По этому параметру полученный нами аэрогель проигрывает многим аэрогелям, описанным в литературе [29–33], поскольку используемый нами



Таблица 2. Сорбционные свойства аэрогеля

Сорбат	Измеряемые и справочные параметры						
	масса аэрогеля, г	объем аэрогеля, см <sup>3</sup>	масса впитанного растворителя, г	прирост массы $Q_w$ , %	плотность растворителя, г/см <sup>3</sup>	объем впитанного растворителя, мл	доля объема, занятого растворителем $Q_v$
Изопропанол	0.0201	0.63	0.4746	2361	0.785	0.604	0.959
Ацетон	0.0251	0.79	0.5812	2315	0.79	0.748	0.947
Гексан	0.1470	4.62	2.7889	1897	0.65	4.275	0.925
Тetraгидрофуран	0.0143	0.45	0.3322	2323	0.89	0.373	0.829
Петролейный эфир	0.0371	1.17	0.5993	1615	0.65	0.922	0.788
Толуол	0.0215	0.68	0.3336	1552	0.867	0.385	0.566
1,2-Дихлорбензол	0.0210	0.66	0.0533	254	1.305	0.041	0.062

политетрафторэтилен имеет большую молекулярную массу (смотри выше) и сохраняет надмолекулярную структуру. Однако, если обратиться к такому параметру, как доля объема аэрогеля, занятого растворителем, то здесь наш аэрогель не уступает аэрогелям – рекорсменам, а иногда и превосходит их. Так, например, в работе [29] был получен сверхлегкий аэрогель из восстановленного оксида графена (его плотность была равна  $5.0 \text{ мг см}^{-3}$ ). Емкость этого аэрогеля по гексану была  $100\text{--}107 \text{ г г}^{-1}$ . Отсюда легко посчитать, что в кубическом сантиметре аэрогеля, полученного в [29], содержится  $500\text{--}535 \text{ мг}$  гексана. Следовательно, доля объема этого аэрогеля, которая заполнена растворителем, составляет  $0.769\text{--}0.823$ , что меньше этого параметра для нашего аэрогеля ( $0.925$ ). Мы полагаем, что введенный нами параметр  $Q_v$  по своей информативности не уступает параметру  $Q_w$ .

Устойчивость аэрогеля к циклам сорбции-десорбции была проверена на двух образцах аэрогеля, которые отличались условиями термической обработки после восстановления парами гидразина. Аэрогель ПТФЭ-ВОГ(Ar) подвергался термической обработке в трубчатой кварцевой печи в токе аргона при  $370^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, образец аэрогеля ПТФЭ-ВОГ(воздух) отжигали на воздухе при тех же условиях. Из представленного на рис. 8 графика видно, что сорбционная емкость образца ПТФЭ-ВОГ(воздух) превосходит таковую для образца ПТФЭ-ВОГ(Ar) вплоть до 7-го цикла. Однако, после 7-го цикла их сорбционная емкость становится практически одинаковой. В целом мы должны отметить высокую устойчивость полученных нами аэрогелей к циклическому нагружению растворителями.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы композитные аэрогели на основе восстановленного оксида графена (ВОГ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) при различных их соотношениях. В настоящей работе впервые подробно описаны все этапы синтеза аэрогелей с разным содержанием ПТФЭ. Методом сидящей капли обнаружено, что наружная поверхность композитных аэрогелей является высокогидрофобной с углами смачивания водой  $166^\circ\text{--}170^\circ$ . Пористая структура этих аэрогелей была исследована методом эталонной контактной порометрии. Порометрические кривые для октана и воды пересекаются в области мелких пор, что привело к заключению о том, что удельная поверхность аэрогеля в воде намного выше, чем в октане. Это явление, квалифицированное как супергидрофобность, объясняется набуханием образца в воде в области мезопор вследствие гидратации поверхностных групп  $-\text{CO}$  и  $-\text{CONH}$ , идентифицированных методом ИК спектроскопии. Таким

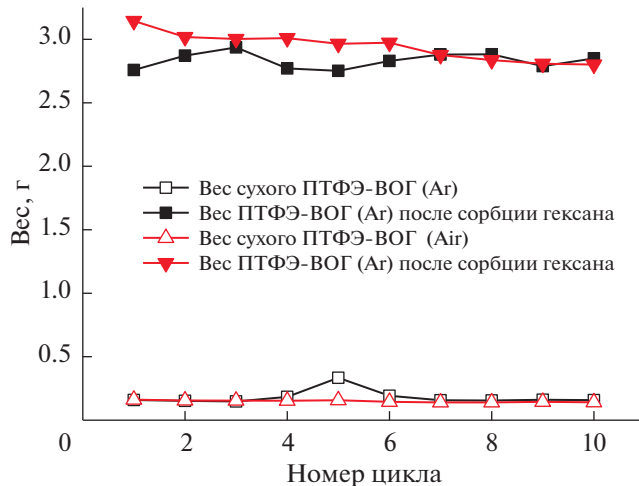


Рис. 8. Сорбционная циклируемость аэрогеля ПТФЭ-ВОГ (50 : 50) по гексану.

образом, гранулы аэрогеля супергидрофобны снаружи и супергидрофильны внутри в области мелких пор, что является уникальным явлением. Было установлено, что степень супергидрофильности уменьшается при увеличении доли ПТФЭ в аэрогеле. Рассмотрены причины супергидрофобности наружной поверхности частиц аэрогеля.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. P. 583.
2. *Baskakov S.A., Manzhos R.A., Lobach A.S., Baskakova Y.V., Kulikov A.V., Martynenko V.M., Milovich F.O., Kumar Y., Michtchenko A., Kabachkov E.N., Krivenko A.G., Shulga Y.M.* Properties of a granulated nitrogen-doped graphene oxide aerogel // *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. V. 498. P. 236.
3. *Basharov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Dremova N.N., Shulga Y.M., Gutsev G.L.* Peculiarities and consequences of combustion of isopropanol sorbat from PTFE-rGO Aerogel // *Langmuir.* 2021. V. 37. P. 10233.
4. *Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S., Sosenkin V.E., Blinov I.A.* The standard contact porosimetry // *Colloid and Surfaces A.* 2001. V. 187–188. P. 349.
5. *Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S.* Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. London: Springer, 2014.
6. *Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S.* The method of standard porosimetry 2. Investigation of the formation of porous structures // *J. Power Sources.* 1994. V. 48. P. 339.
7. *Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., Giesche H., Groen J., Klobes P., Levitz P., Neimark A.V., Rigby S., Skudas R., Sing K., Thommes M., Unger K.* Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2012. V. 84. P. 107.
8. *Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Blinova L.N., Kabachkov E.N., Dremova N.N., Shulga Y.M.* Effect of low-temperature heating on the properties of graphene oxide aerogel // *High Energy Chem.* 2018. V. 52. P. 355.
9. *Lobach A.S., Kazakov V.A., Spitsyna N.G., Baskakov S.A., Dremova N.N., Shulga Y.M.* Comparative study of graphene aerogels synthesized using sol-gel method by reducing graphene oxide suspension // *High Energy Chem.* 2017. V. 51. P. 269.
10. *Шульга Ю.М., Кабачков Е.Н., Баскаков С.А., Баскакова Ю.В.* О допировании аэрогеля оксида графена азотом в ходе восстановления парами гидразина или низкотемпературного отжига на воздухе // *Журнал физической химии.* 2019. Т. 93. С. 108.
11. *Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Dremova N.N., Michtchenko A., Shulga Y.M.* Novel superhydrophobic aerogel on the base of polytetrafluoroethylene // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 35. P. 32517.
12. *Volfkovich Yu.M., Lobach A.S., Spitsyna N.G., Baskakov S.A., Sosenkin V.E., Rychagov A.Yu., Kabachkov E.N., Sakars A., Michtchenko A., Shulga Y.M.* Hydrophilic and hydrophobic pores in reduced graphene oxide aerogel // *J. Porous Mater.* 2019. V. 26. P. 1111.
13. *Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Dremova N.N., Lobach A.S., Zakutina E.A., Shulga Y.M.* Superhydrophobic aerogel of polytetrafluoroethylene/graphene oxide composite // *High Energy Chem.* 2019. V. 53. P. 407.
14. *Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Vasilets V.N., Michtchenko A., Shulga Y.M.* Influence of treatment with hydrazine and subsequent annealing on the consist and thermo-physical properties of a composite aerogel polytetrafluoroethylene–graphene oxide // *Appl. Phys. A.* 2021. V. 127. P. 464.
15. *Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N., Dremova N.N., Shulga Y.M., Gutsev G.L.* // Peculiarities and consequences of combustion of isopropanol sorbat from PTFE-rGO aerogel // *Langmuir.* 2021. V. 37. P. 10233.
16. *William S., Hummers J.R., Offeman R.E.* Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 1339.
17. *Shulga Y.M., Baskakov S.A., Smirnov V.A., Shulga N.Y., Belay K.G., Gutsev G.L.* // Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors // *J. Power Sources.* 2014. V. 245. P. 33.
18. *Shulga Y.M., Baskakov S.A., Muradyan V.E., Voilov D.N., Smirnov V.A., Michtchenko A., Cabañas-Moreno J.G., Belay K.G., Weatherford C.A., Gutsev G.L.* Colorful polymer compositions with dyed graphene oxide nanosheet // *ISRN Optics.* 2012. P. ID647849.
19. *Dispersion in Water: Single Layer Graphene Oxide.* <https://www.graphene-supermarket.com/collections/graphene-oxide-go/products/dispersion-in-water-single-layer-graphene-oxide-60-ml> (accessed on April 30, 2022).
20. *Pham H.D., Pham V.H., Cuong T.V., Nguyen-Phan T.-D., Chung J.S., Shin E.W., Kim S.* Synthesis of the chemically converted graphene xerogel with superior electrical conductivity // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 9672.
21. *Zhang X., Sui Z., Xu B., Yue S., Luo Y., Zhan W., Liu B.* Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 6494.
22. *Chen W., Yan L.* In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures // *Nanoscale.* 2011. V. 3. P. 3132.
23. *Hong J.-Y., Sohn E.-H., Park S., Park H.S.* Highly-efficient and recyclable oil absorbing performance of functionalized graphene aerogel // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 269. P. 229.
24. *Liu W., Wang Y., Li Z.* Tuning of surface wettability of RGO-based aerogels for various adsorbates in water using different amino acids // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 10311.
25. *Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Mayorova N.A., Rychagov A.Y., Baskakov S.A., Kabachkov E.N., Korepanov V.I., Dremova N.N., Baskakova Y.V., Shulga Y.M.* PTFE/rGO aerogels with both superhydrophobic and superhydrophilic properties for electroreduction of molecular oxygen // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. P. 7573.
26. *Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е., Майорова Н.А., Рычагов А.Ю., Баскаков С.А., Кабачков Е.Н., Корпанов В.И., Дремова Н.Н., Баскакова Ю.В., Шульга Ю.М.* Аэрогели на основе графена с супергидрофобными и супергидрофильными свойствами и их применение для электровосстановления молеку-

- лярного кислорода // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. С. 258.
27. *Zisman W.A.* Contact Angle, Wettability, and Adhesion. Adv. Chem. Ser. 43. Washington, D.C.: 1964. P. 1.
  28. *Wenzel R.N.* Resistance of solid surfaces to wetting by water // Ind. Eng. Chem. 1936. V. 28. P. 988.
  29. *Xu L., Xiao G., Chen C., Li R., Mai Y., Sun G., Yan D.* Superhydrophobic and superoleophilic graphene aerogel prepared by facile chemical reduction // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 7498.
  30. *Bi H.C., Xie X., Yin K.B., Zhou Y.L., Wan S., He L. B., Xu F., Banhart F., Sun L.T., Ruoff R.S.* Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 4421.
  31. *Wang J.L., Shi Z.X., Fan J.C., Ge Y., Yin J., Hu G.X.* Self-assembly of graphene into three-dimensional structures promoted by natural phenolic acids // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 22459.
  32. *Wu T., Chen M.G., Zhang L., Xu X.Y., Liu Y., Yan J., Wang W., Gao J.P.* Three-dimensional graphene-based aerogels prepared by a self-assembly process and its excellent catalytic and absorbing performance // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 7612.
  33. *Huang X.D., Sun B., Su D.W., Zhao D.Y., Wang G.X.* Soft-template synthesis of 3D porous graphene foams with tunable architectures for lithium–O<sub>2</sub> batteries and oil adsorption applications // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 7973.