

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.284-31+54-168:544.032.4

КРИТИЧНА ЛИ СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ? О ВЫБОРЕ ТЕМПЕРАТУРЫ
СУШКИ ДЛЯ СИНТЕЗА АЭРОГЕЛЕЙ SiO₂

© 2020 г. С. А. Лермонтов^а, А. Е. Баранчиков^{б, в, г, *}, Н. А. Сипягина^а, А. Н. Малкова^а,
Г. П. Копица^{д, е}, Х. Э. Ёров^в, О. С. Иванова^б, А. Lep^г, В. К. Иванов^б

^аИнститут физиологически активных веществ РАН, Северный пр-д, 1, Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^вМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^дИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^еПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
НИЦ “Курчатовский институт”, Гатчина, 188300 Россия

^гInstitute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences,
Konkoly-Thege Miklós út 29-33, Budapest, 1121 Hungary

*e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.09.2019 г.

После доработки 05.10.2019 г.

Принята к публикации 05.10.2019 г.

Выполнен детальный анализ структуры материалов на основе SiO₂, получаемых сушкой при температурах от 85 до 265°C лиогелей SiO₂, синтезированных гидролизом тетраэтоксисилана. Установлено, что условия сушки не оказывают значимого влияния на удельную площадь поверхности SiO₂, во всех случаях она составляет ~1000 м²/г. Увеличение температуры сушки приводит к монотонному увеличению среднего размера и удельного объема пор, при этом при высоких температурах сушки возрастает вклад крупных мезопор (>20 нм) в общую пористость материала. Температура сушки оказывает существенное влияние на степень и характер агрегации индивидуальных частиц SiO₂.

Ключевые слова: золь-гель синтез, удельная площадь поверхности, распределение пор по размерам, малоугловое рассеяние нейтронного излучения, мезоструктура

DOI: 10.31857/S0044457X20020087

ВВЕДЕНИЕ

Аэрогели на основе SiO₂ являются уникальными материалами, характеризующимися высокой пористостью (до 99% и более), удельной площадью поверхности (~1000 м²/г), низкой тепло- и звукопроводностью, что обеспечивает широкие возможности их практического применения в составе сорбентов, катализаторов, а также конструкционных материалов для тепло- и звукоизоляции [1–6].

Со времени синтеза Кистлером в 1931 г. первого аэрогеля [7] разработан целый комплекс подходов к синтезу аэрогелей и аэрогелеподобных материалов различного химического состава: оксидных соединений металлов, органических полимеров, углерода и др. [4, 8–14]. Наиболее часто аэрогели (в особенности др. металлооксидные аэрогели) получают с использованием золь-гель технологии с последующей сверхкритической сушкой, обеспечивающей удаление растворителя из

матрицы с минимальной усадкой материала [9]. Принято считать, что использование сверхкритической сушки позволяет избежать появления границ раздела жидкость–твердое тело и минимизировать капиллярные силы, приводящие к возникновению в гелях значительных механических напряжений, приводящих к их разрушению.

Сверхкритическую сушку лиогелей принято подразделять на низкотемпературную и высокотемпературную. В качестве сверхкритических сред для реализации низкотемпературной сверхкритической сушки наиболее часто используют диоксид углерода (критическая температура 31°C, критическое давление 7.3 МПа), а для реализации высокотемпературной сверхкритической сушки – низшие алифатические спирты, такие как метанол, этанол, изопропанол (значения критической температуры 240, 243, 235°C, значения критического давления 7.9, 6.3, 4.7 МПа соответственно). В качестве сверхкритических сред для синтеза металлооксидных аэрогелей нами

были предложены и другие органические соединения, в том числе простые и сложные эфиры [15–18] и перфторированные спирты [19]. Анализ литературы показывает, что практически во всех случаях при синтезе аэрогелей выбор температуры сверхкритической сушки обусловлен выбором растворителя, и сушку проводят при температурах, заведомо превышающих его критическую температуру. Имеющиеся данные о влиянии условий удаления растворителя из лиогелей в докритических условиях на структуру получаемых из них аэрогелей являются крайне фрагментарными (например, работы Киркбира с соавт. [20, 21]).

В последнее время значительное распространение получил метод сушки лиогелей при атмосферном давлении (так называемый *ambient pressure drying*), не требующий использования специального оборудования (автоклавов и систем контроля давления), необходимого для проведения сушки при повышенных температурах и давлениях [14, 22–24]. В то же время реализация данного подхода сопряжена с определенными синтетическими сложностями: необходимостью многоступенчатой замены растворителя, упрочнения металлооксидной матрицы геля, увеличения продолжительности процесса удаления растворителя и т.д.

Ранее мы отмечали, что сушка лиогелей SiO_2 в этаноле и гексафторизопропанолу при температурах несколько ниже критической для соответствующего растворителя (210°C для этанола и 160°C для гексафторизопропанола при значениях критических температур для этих веществ 240 и 190°C соответственно) приводит к получению аэрогелей, характеризующихся удельной площадью поверхности, не меньшей, чем при использовании сверхкритической сушки [25]. Полученные результаты, по нашему мнению, открывают путь к созданию новых энергосберегающих и экспрессных методов получения функциональных и конструкционных материалов на основе аэрогелей.

Целью настоящей работы является детальный анализ структуры аэрогелей SiO_2 , получаемых сушкой в докритических и сверхкритических условиях в широком температурном интервале (от 85 до 265°C) с использованием изопропанола в качестве сверхкритического флюида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез лиогелей SiO_2 проводили следующим образом: 9 мл тетраэтоксисилана (0.0405 моль, 98% , Sigma-Aldrich) растворяли в 7.05 мл этанола (0.121 моль, ос. ч., Химмед), затем к полученному раствору добавляли разбавленную плавиковую кислоту, приготовленную смешением 2.85 мл дистиллированной воды (0.162 моль) и 0.081 мл 40 мас. %-ного водного раствора HF (0.00165 моль,

puriss. p.a., Sigma-Aldrich). Полученную смесь перемешивали в течение нескольких секунд, переносили равными порциями в полипропиленовые контейнеры и выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре для формирования и “старения” лиогелей. Полученные лиогели промывали изопропанолом (ос. ч., Химмед) один раз в сутки в течение 5 сут для удаления этанола и продуктов гидролиза тетраэтоксисилана.

Сверхкритическую сушку лиогелей проводили при температурах 85 , 145 , 175 , 205 , 235 или 265°C (критическая температура изопропанола 235°C). Для этого лиогели из полипропиленовых контейнеров переносили в стеклянные пробирки, добавляли в них изопропанол (16 – 18 мл) так, чтобы лиогель полностью находился под слоем растворителя, и помещали пробирки в автоклавы емкостью 40 мл. Автоклавы нагревали до заданной температуры в течение 1.5 – 2 ч. По достижении необходимой температуры давление в нагретом автоклаве постепенно понижали до атмосферного, автоклав вакуумировали при давлении 15 – 20 мм рт. ст. в течение 10 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры и вскрывали.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне углов 2θ 10° – 80° (с шагом 0.02° и выдержкой 0.3 с/шаг).

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ проводили с помощью совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора TA Instruments SDT Q-600 в режиме линейного нагрева до 1200°C (скорость нагрева составляла 5 град/мин до температуры 500°C и 10 град/мин до 1200°C) в токе синтетического воздуха (250 мл/мин). Масса навесок составляла 10 – 30 мг.

Микроструктуру образцов анализировали с использованием растрового электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 1 кВ и увеличении до $\times 100000$.

Анализ текстурных характеристик материалов выполняли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора QuantaChrome Nova 1200e. Перед измерениями проводили дегазацию образцов при 90°C в вакууме в течение 17 ч. Удельную площадь поверхности образцов ($S_{\text{БЭТ}}$) определяли с помощью модели Брюнауэра–Эммета–Теллера по семи точкам в диапазоне парциальных давлений азота P/P_0 0.07 – 0.25 . Распределение пор по размерам осуществляли путем анализа десорбционных ветвей полных изотерм адсорбции–десорбции (в диапазоне парциальных давлений азота 0.01 – 0.99) с использованием моделей Барретта–Джойнера–Халленды (БДХ) и по методу оценки функционала плотности (ТФП, равновесная модель нелокаль-

ного функционала плотности для цилиндрических пор).

Измерения малоуглового рассеяния нейтронного излучения (МУРН) проводили при комнатной температуре на дифрактометре Yellow submachine исследовательского реактора Budapest Research Reactor (BRR) Будапештского нейтронного центра (Венгрия) с использованием двух длин волн нейтронов ($\lambda = 0.46$ и 1.2 нм) и двух расстояний образец–детектор (1.33 и 5.6 м), которые обеспечивали измерение интенсивности рассеяния в диапазоне переданных импульсов $4.2 \times 10^{-2} \text{ нм}^{-1} < q < 3.8 \text{ нм}^{-1}$, где $q = 4\pi\lambda^{-1}\sin(\theta/2)$ (θ – угол рассеяния). Рассеянные нейтроны регистрировали с помощью двухмерного позиционно-чувствительного газового детектора (BF_3 , 64×64 ячейки, размер ячейки 1×1 см). Для измерений предварительно перетертые аэрогели помещали в кварцевые кюветы (длина оптического хода 1 мм). Насыпную плотность ρ_n порошков определяли как отношение их массы к объему. Корректировку исходных экспериментальных данных проводили по стандартной методике [26] с учетом фона зала, рассеяния установкой и измерительной ячейкой. Полученные двумерные спектры азимутально усредняли с учетом эффективности детектора и насыпной плотности образца. Для обработки данных использовали программное обеспечение VerSANS [27].

Анализируемую в настоящей работе интенсивность МУРН $I_S(q)$ определяли как

$$I_S(q) = M \left(\frac{I_0(\lambda)}{M} \right) T_S \Delta\Omega \varepsilon(\lambda) \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} L_S, \quad (1)$$

где M – счет монитора; $I_0(\lambda)$ – интенсивность нейтронного излучения на образце; $\Delta\Omega$ – телесный угол, занимаемый детектором из позиции образца; $\varepsilon(\lambda)$ – эффективность детектора; $\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega}$ – дифференциальное макроскопическое сечение рассеяния (см^{-1}); T_S – коэффициент пропускания, равный $T_S = \frac{I}{I_0} = \exp(-\Sigma L_S)$, где $\Sigma = \sigma_s + \sigma_a$ – интегральное сечение, включающее ядерное рассеяние σ_s и поглощение σ_a ; L_S – толщина образца.

Абсолютные значения дифференциального сечения малоуглового рассеяния нейтронов $\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega}$ были получены нормированием экспериментальных данных на сечение некогерентного рассеяния слоем воды толщиной 1 мм:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{K}{D_S T_S} \frac{I_S(q)}{I_W(q)}, \quad (2)$$

где $I_W(q)$ – интенсивность малоуглового рассеяния слоем воды толщиной 1 мм; K – параметр,

значение которого определяется длиной волны нейтронов и коэффициентом пропускания воды.

Функцию разрешения установки аппроксимировали функцией Гаусса и рассчитывали независимо для каждого измерения по стандартной процедуре [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа, все полученные образцы аэрогелей являются рентгеноаморфными, и на соответствующих дифрактограммах наблюдается гало с максимумом при 2θ 21° – 22° .

По данным термического анализа (рис. 1), термолит аэрогелей SiO_2 при температурах до 1200°C протекает в три хорошо разделяемые стадии. На первой стадии (до 200°C) происходит удаление воды и изопропанола, адсорбированных на поверхности пористого материала, на второй стадии (200 – 400°C) – удаление химически связанной воды и спирта, а также окисление органических фрагментов, химически связанных с оксидной матрицей. На третьей, заключительной стадии (400 – 1100°C), сопровождаемой небольшим изменением массы материалов, по-видимому, происходит удаление остаточного углерода и ОН-групп. Отметим, что величина потери массы на третьей стадии практически не зависит от условий сушки аэрогелей SiO_2 . Сравнение термического поведения аэрогелей SiO_2 позволяет выявить некоторые закономерности зависимости их состава от условий сушки. Обращает на себя внимание существенное различие в величинах относительной потери массы образцов на первой и второй стадиях термического разложения. Это различие однозначно указывает на значительное уменьшение содержания физически связанных молекул воды и спирта с увеличением температуры сушки лиогелей SiO_2 . Для аэрогеля, полученного при сверхкритической температуре (265°C), потеря массы на первой стадии термического разложения составляет $<1\%$. Напротив, практически линейная зависимость потери массы образцов на второй стадии термического разложения от температуры их сушки (от 8% при 85°C до 21% при 265°C) может свидетельствовать об увеличении содержания химически связанных с оксидной матрицей молекул спирта. Действительно, химическую модификацию поверхности оксидных аэрогелей в результате их высокотемпературной сушки в присутствии спиртов и других органических растворителей наблюдали ранее [20, 29–31].

На рис. 2 приведены полные изотермы адсорбции–десорбции азота для аэрогелей SiO_2 , полученных сушкой в докритических и сверхкритических условиях. Из полученных данных следует, что с увеличением температуры сушки происхо-

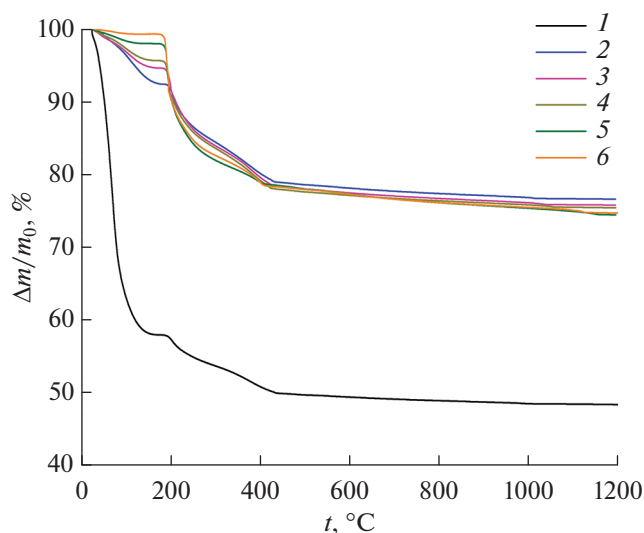


Рис. 1. Данные термогравиметрического анализа аэрогелей SiO_2 , полученных сушкой в изопропанолe при 85 (1), 145 (2), 175 (3), 205 (4), 235 (5), 265 °C (6).

дит незначительное уменьшение удельной площади поверхности аэрогелей, о чем свидетельствует снижение положения адсорбционных ветвей полных изотерм в области парциальных давлений азота до $P/P_0 \approx 0.6$. Напротив, удельный объем пор закономерно увеличивается — наблюдается рост абсолютных значений адсорбции в области высоких парциальных давлений азота.

Все полученные изотермы характеризуются выраженным капиллярно-конденсационным гистерезисом и относятся к IV(a) типу по классификации ИЮПАК [32], соответствуя адсорбции на мезопористых (содержащих поры диаметром 2–50 нм) материалах. Отметим, что точки смыкания адсорбционных и десорбционных ветвей полных изотерм (и положение петель гистерезиса) закономерно сдвигаются в область больших парциальных давлений при увеличении температуры сушки аэрогелей SiO_2 , что однозначно указывает на увеличение размера пор в получаемых материалах. Для аэрогелей, высушенных при различных температурах, также несколько различается форма петель гистерезиса. Так, для аэрогеля SiO_2 , полученного сушкой при 85 °C, форма петли гистерезиса практически полностью соответствует классическому типу H2(a), характерному для пористых материалов, содержащих бутылкообразные поры с широким распределением диаметров горлышек пор по размерам [32]. Увеличение температуры сушки приводит к приближению формы петель гистерезиса к типу H3, характерному для материалов, преимущественно содержащих макропоры.

Обработка полных изотерм адсорбции–десорбции азота в рамках модели БДХ позволила

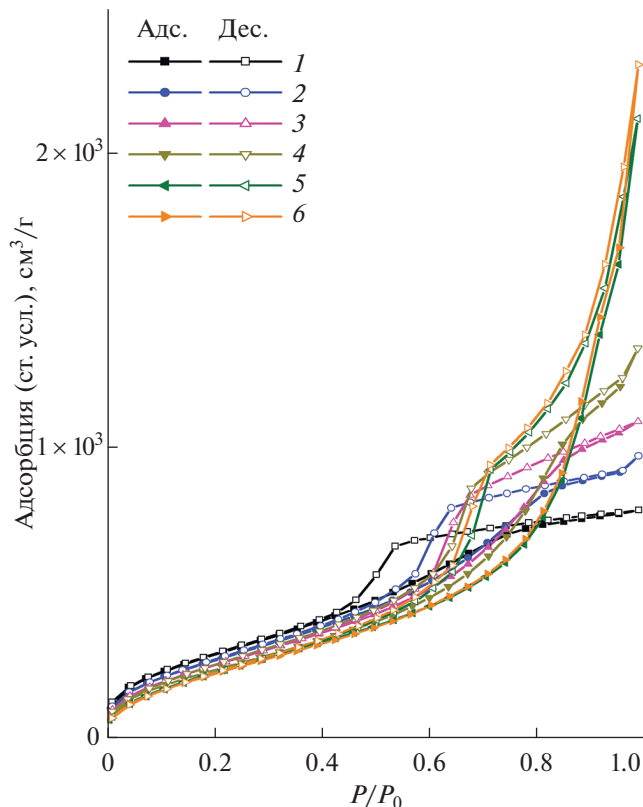


Рис. 2. Полные изотермы адсорбции–десорбции азота для аэрогелей SiO_2 , полученных сушкой в изопропанолe при 85 (1), 145 (2), 175 (3), 205 (4), 235 (5) и 265 °C (6). На рисунке приведены адсорбционные (Адс.) и десорбционные (Дес.) ветви полных изотерм.

получить распределения пор по размерам, приведенные на рис. 3а. Из этих распределений следует наличие заметного количества микропор в полученных материалах, однако этот вывод противоречит результатам обработки полных изотерм в рамках t -метода, указывающим на практически полное отсутствие микропор в образцах. В связи с этим, а также с учетом рекомендаций компании Quantachrome Instruments [33, 34], для корректного определения распределения пор по размерам представляется необходимым использовать модели, основанные на теории функционала плотности (рис. 3б). Полученные в рамках модели ТФП распределения пор по размерам удовлетворительно соответствуют выводам, сделанным на основании анализа полных изотерм адсорбции–десорбции азота.

Вне зависимости от модели, использованной для построения распределения пор по размерам, из рис. 4 следует, что увеличение температуры сушки лиогелей приводит к закономерному смещению максимума на распределении пор по размерам в область больших размеров мезопор. Кроме того, наблюдается возникновение и постепен-

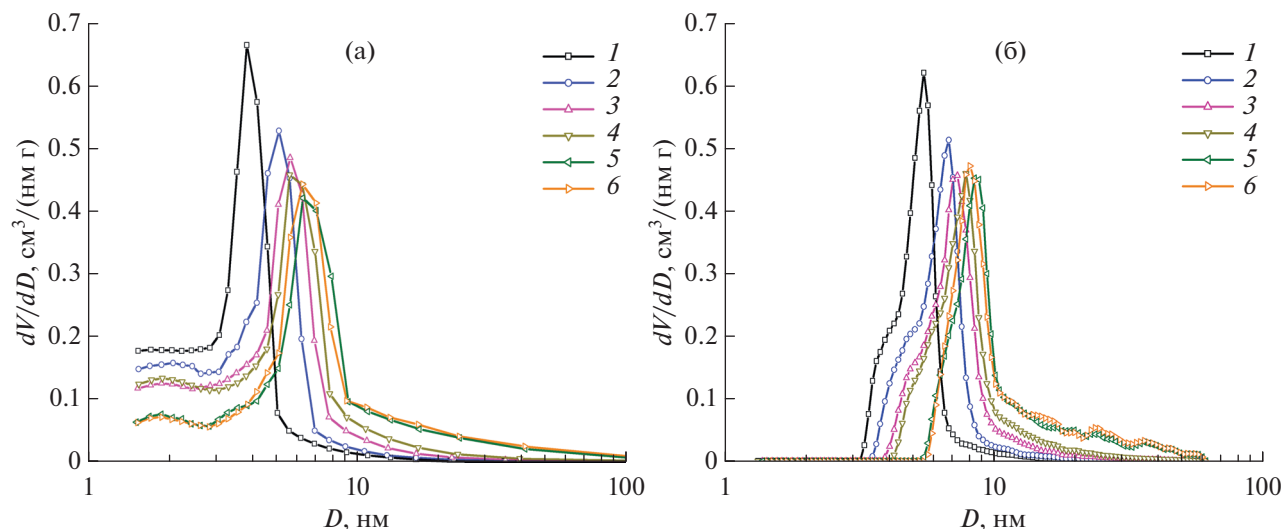


Рис. 3. Распределения пор по размерам для аэрогелей SiO_2 , полученных сушкой в изопропанолe при 85 (1), 145 (2), 175 (3), 205 (4), 235 (5), 265 °С (6), построенные в результате обработки полных изотерм адсорбции–десорбции азота в рамках модели БДХ (а) и ТФП (б).

ное увеличение количества крупных мезопор (диаметром >20 нм).

Результаты определения текстурных характеристик аэрогелей SiO_2 , полученные из анализа полных изотерм адсорбции–десорбции азота с использованием моделей БЭТ, БДХ и ТФП, обобщены в табл. 1, из которой видно, что значения удельной площади поверхности для всех образцов различаются незначительно и остаются достаточно высокими при сушке во всем диапазоне температур – около $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельный объем пор с увеличением температуры сушки от 85 до 265 °С закономерно увеличивается примерно в 2.5 раза. Также обращает на себя внимание существенное уменьшение насыпной плотности порошкообразных аэрогелей с увеличением темпера-

туры их сушки. Так, для материалов, высушенных при температурах 85 и 265 °С, соответствующие величины различаются более чем в 4 раза.

Зависимость пористой структуры диоксида кремния от температуры сушки подтверждается данными растровой электронной микроскопии (рис. 4). Из полученных данных следует, что увеличение температуры сушки приводит к появлению в материале относительно крупных пор (50–200 нм).

В целом, анализ полученных данных показывает, что сушка лиогелей SiO_2 в выбранном широком температурном интервале (в том числе при температурах значительно ниже критической для изопропанола) позволяет получать мезопористые

Таблица 1. Текстурные характеристики (насыпная плотность, ρ_{H} ; удельная площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$; удельный объем пор $V_{\text{уд}}$; средний диаметр пор d) аэрогелей SiO_2 , высушенных в изопропанолe при различных температурах, определенные из анализа полных изотерм адсорбции–десорбции азота с использованием моделей БЭТ, БДХ и ТФП

Параметр	Температура сушки, °С					
	85	145	175	205	235	265
ρ_{H} , г/см ³	0.62 ± 0.03	0.41 ± 0.02	0.34 ± 0.02	0.28 ± 0.02	0.15 ± 0.01	0.14 ± 0.01
$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	1115 ± 65	1060 ± 74	1018 ± 86	949 ± 81	954 ± 95	932 ± 94
$V_{\text{уд}}^*$, см ³ /г	1.34	1.66	1.80	2.21	3.48	3.83
d^* , нм	3.90	5.13	5.65	6.26	7.07	6.29
$V_{\text{уд}}^{**}$, см ³ /г	1.15	1.37	1.59	1.86	2.75	2.9
d^{**} , нм	5.48	6.79	7.31	7.87	8.46	8.15

* Расчет по модели БДХ из десорбционной ветви полной изотермы адсорбции–десорбции азота.

** Расчет по равновесной модели ТФП.

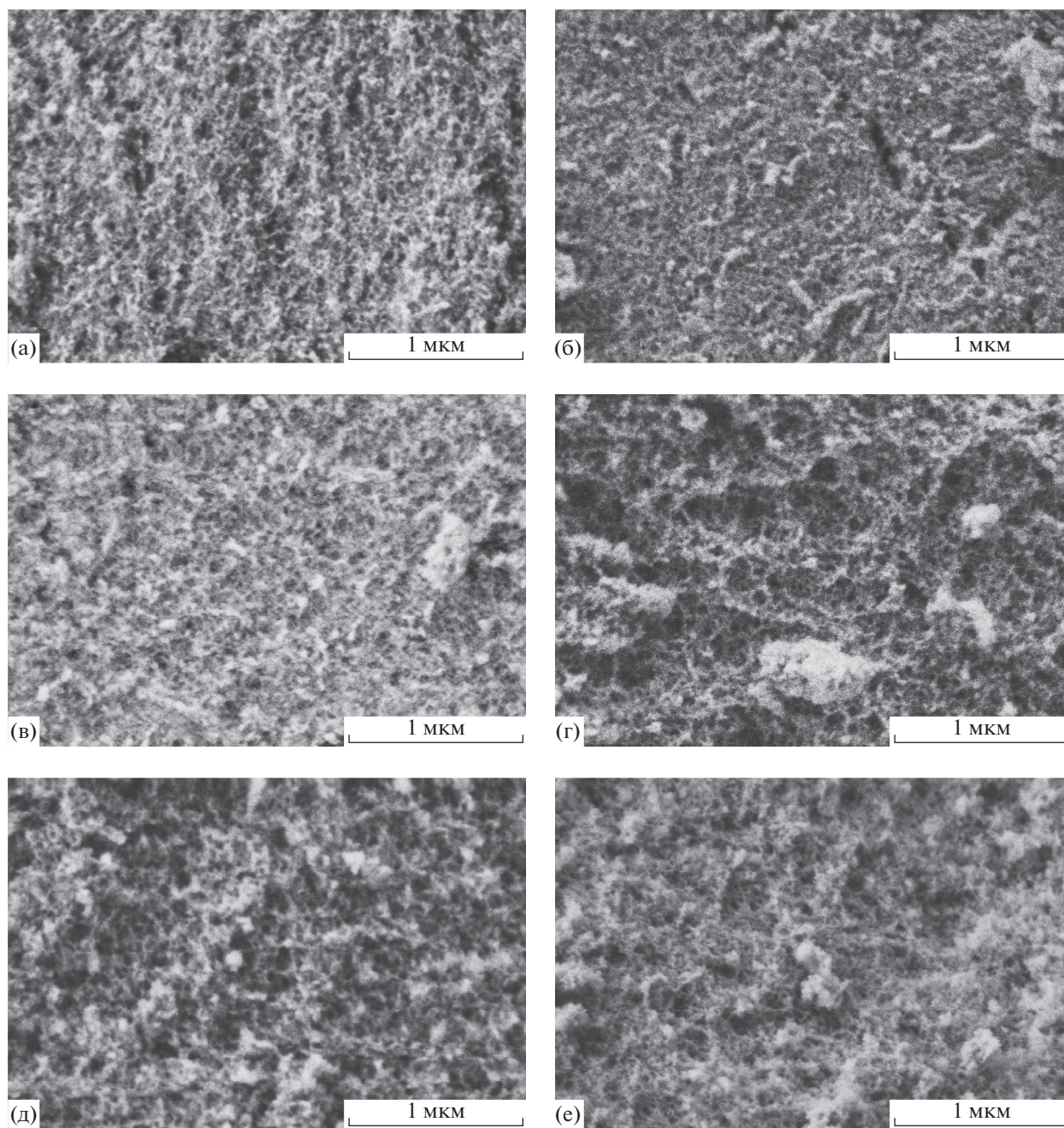


Рис. 4. Данные растровой электронной микроскопии аэрогелей SiO_2 , полученных сушкой в изопропанолe при 85 (а), 145 (б), 175 (в), 205 (г), 235 (д), 265°C (е).

материалы, характеризующиеся контролируемым распределением пор по размерам, включая контролируемое содержание крупных мезопор.

На рис. 5 представлены экспериментальные зависимости дифференциального макроскопического сечения $d\Sigma(q)/d\Omega$ малоуглового рассеяния нейтронов для аэрогелей SiO_2 , полученных сушкой при температурах от 85 до 265°C, из которых следует, что с увеличением температуры сушки происходит рост абсолютной величины сечения

рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$, свидетельствующий об уменьшении однородности материалов по ядерной плотности.

Значения показателя степени n , найденные из наклона прямолинейных участков экспериментальных зависимостей $d\Sigma(q)/d\Omega$ в двойных логарифмических координатах, находятся в диапазоне от 2.14 до 2.61 (табл. 2), что соответствует рассеянию на объектах, структура которых сформирована в результате массово-фрактальной агрегации

частиц и имеет фрактальную размерность $2.14 \leq \leq D_M = n \leq 2.61$. Массово-фрактальный характер агрегации частиц в аэрогелях на основе SiO_2 наблюдали ранее в работах [25, 35].

Отклонения от степенного закона q^{-n} в зависимостях $d\Sigma(q)/d\Omega$ наблюдаются в области и малых, и больших переданных импульсов q . В области малых q такое отклонение связано с выходом в режим Гинье, где рассеяние определяется характерным размером кластеров R_c . Отметим, что в случае фрактальных систем значение R_c отвечает верхней границе самоподобия. Анализ результатов рассеяния в режиме Гинье позволил оценить радиусы гирации и характерный размер кластеров R_g и R_c ($R_c = \sqrt{\frac{D_M + 2}{D_M}} R_g$ [36]) соответственно (табл. 2).

В области больших q рассеяние определяется характерным размером r_c независимо рассеивающих индивидуальных частиц, соответствующим нижней границе самоподобия массово-фрактальных кластеров. Анализ рассеяния в данной области позволил получить оценки радиусов гирации и характерных размеров индивидуальных частиц r_g и r_c (для сферических частиц $r_c = \sqrt{5/3} r_g$ [37]).

Учитывая общий вид картины рассеяния, характерный для систем с неупорядоченной структурой, содержащей массово-фрактальные кластеры, для описания экспериментальных данных использовали унифицированное экспоненциально-степенное выражение [38]:

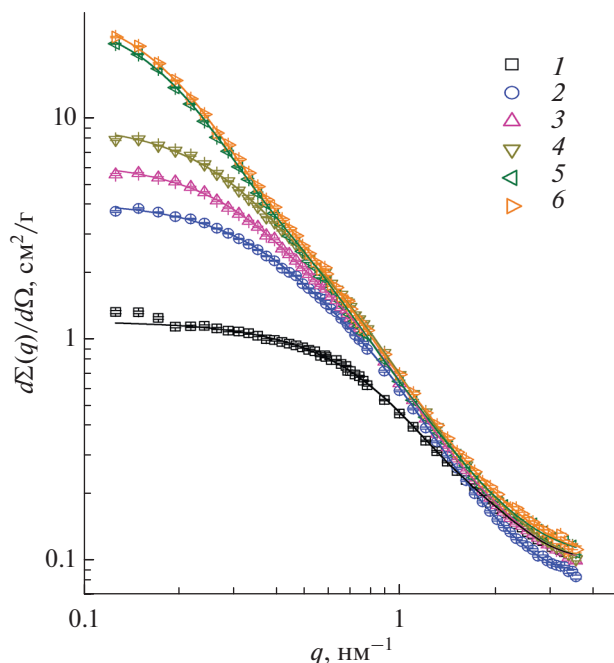


Рис. 5. Малоугловое рассеяние нейтронного излучения на аэрогелях SiO_2 , полученных сушкой в изопропанолу при 85 (1), 145 (2), 175 (3), 205 (4), 235 (5), 265°C (6). Результаты описания экспериментальных данных по уравнению (3) представлены в виде сплошных линий.

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = G_1 \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + B \exp\left(-\frac{q^2 r_g^2}{q}\right) \times \left[\frac{\left(\text{erf}\left(\frac{q R_g}{\sqrt{6}}\right)\right)^3}{q} \right] + G_0 \exp\left(-\frac{q^2 r_c^2}{3}\right) + I_{\text{inc}}, \quad (3)$$

Таблица 2. Результаты описания данных малоуглового рассеяния нейтронного излучения, коэффициенты (B , G_1 , G_0 , I_{inc}) и параметры мезоструктуры (характерные радиусы кластеров R_c и составляющих их индивидуальных частиц r_c ; фрактальная размерность D_M ; степень агрегации Z) для аэрогелей SiO_2 , полученных сушкой в изопропанолу при различных температурах

Параметр	Температура сушки, °C					
	85	145	175	205	235	265
G_0 , $\text{cm}^2/\text{γ}$	0.22 ± 0.02	0.21 ± 0.03	0.20 ± 0.03	0.24 ± 0.02	0.24 ± 0.05	0.24 ± 0.05
G_1 , $\text{cm}^2/\text{γ}$	1.18 ± 0.05	4.1 ± 0.1	6.3 ± 0.1	9.5 ± 0.3	43.2 ± 0.7	49.3 ± 0.8
B , $\text{cm}^2/(\text{γ nm}^n)$	0.74 ± 0.07	0.68 ± 0.06	0.65 ± 0.06	0.65 ± 0.05	0.55 ± 0.05	0.60 ± 0.06
I_{inc} , $\text{cm}^2/\text{γ}$	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.10 ± 0.01
r_c , нм	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.09	1.1 ± 0.09	1.0 ± 0.09
R_c , нм	2.6 ± 0.2	4.6 ± 0.5	5.8 ± 0.6	6.8 ± 0.7	12.1 ± 0.9	12.3 ± 0.9
D_M	2.61 ± 0.02	2.53 ± 0.02	2.41 ± 0.02	2.38 ± 0.02	2.17 ± 0.02	2.14 ± 0.02
Z	7	28	49	67	157	184

где B , G_1 и G_0 – коэффициенты; R_g и r_g – радиусы гирации верхней и нижней границ самоподобия массово-фрактальных кластеров соответственно; n – показатель степени, связанный с характером агрегации частиц; I_{inc} – константа, обусловленная некогерентным рассеянием на атомах водорода. Для получения окончательных результатов выражение (3) сворачивали с функцией разрешения установки и обрабатывали по методу наименьших квадратов. Результаты обработки представлены на рис. 5 и в табл. 2.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что размер индивидуальных частиц ($2r_c$) SiO_2 практически не зависит от условий сушки и остается равным 2–2.5 нм, что удовлетворительно соответствует полученным нами ранее данным [25]. Напротив, с увеличением температуры сушки наблюдается закономерное увеличение размеров кластеров индивидуальных частиц (и степени агрегированности Z), а также уменьшение их фрактальной размерности. Данное наблюдение хорошо соотносится с представлениями о химических процессах, протекающих в ходе обработки лиогелей SiO_2 в полярных растворителях, в том числе в условиях сверхкритической сушки, – обратимой переконденсации частиц SiO_2 , приводящей к укрупнению агрегатов и увеличению однородности их структуры [39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследовано влияние температуры сушки лиогелей SiO_2 в среде изопропанола (в диапазоне температур 85–265°C) на структуру получаемых материалов. Сушка лиогелей как в сверхкритических, так и в докритических условиях позволяет получать материалы с высокой удельной площадью поверхности (~1000 м²/г) и удельным объемом пор (1–4 см³/г). Увеличение удельного объема пор при увеличении температуры сушки лиогелей происходит за счет увеличения содержания крупных мезопор (>20 нм). С увеличением температуры сушки аэрогелей SiO_2 происходит некоторое изменение их структуры, что отражается в увеличении степени агрегированности индивидуальных частиц и размера состоящих из них кластеров (от 5 нм при 85°C до 25 нм при 265°C) и уменьшении массово-фрактальной размерности кластеров (от 2.6 при 85°C до 2.1 при 265°C).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к. х. н. Н.П. Си-моненко (ИОНХ РАН) за проведение термического анализа аэрогелей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20125) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

1. *Aerogels Handbook* / Eds. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. New York: Springer, 2011. 932 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8>
2. Schmidt M., Schwertfeger F. // *J. Non. Cryst. Solids*. 1998. V. 225. P. 364. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00054-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00054-4)
3. He Y.-L., Xie T. // *Appl. Therm. Eng.* 2015. V. 81. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.02.013>
4. Pierre A.C., Pajonk G.M. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 4243. <https://doi.org/10.1021/cr0101306>
5. Kon'kova T.V., Gordienko M.G., Men'shutina N.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. P. 587. <https://doi.org/10.1134/S0036023618050054>
6. Lermontov S.A., Yurkova L.L., Straumal E.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. P. 303. <https://doi.org/10.1134/S0036023618030142>
7. Kistler S.S. // *J. Phys. Chem.* 1931. V. 36. P. 52. <https://doi.org/10.1021/j150331a003>
8. Hüsing N., Schubert U. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998. V. 37. P. 22. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(19980202\)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.3.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-3773(19980202)37:1/2<22::AID-ANIE22>3.3.CO;2-9)
9. Sui R., Charpentier P. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 3057. <https://doi.org/10.1021/cr2000465>
10. Nardecchia S., Carriazo D., Ferrer M.L. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 794. <https://doi.org/10.1039/C2CS35353A>
11. Lee J., Kim J., Hyeon T. // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. P. 2073. <https://doi.org/10.1002/adma.200501576>
12. Moreno-Castilla C., Maldonado-Hódar F.J. // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 455. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.022>
13. Qin G., Guo S. // *Carbon*. 2001. V. 39. P. 1935. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00162-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00162-2)
14. Gurav J.L., Jung I.-K., Park H.-H. et al. // *J. Nanomater.* 2010. V. 2010. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2010/409310>
15. Lermontov S.A., Malkova A.N., Yurkova L.L. et al. // *Mater. Lett.* 2014. V. 116. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.080>
16. Yorov K.E., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al. // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. P. 163. <https://doi.org/10.1134/S0020168516020035>

17. *Lermontov S.A., Malkova A.N., Sipyagina N.A. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.01.035>
18. *Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. P. 3319. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10461>
19. *Lermontov S., Malkova A., Yurkova L. et al.* // *J. Super-crit. Fluids.* 2014. V. 89. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.02.011>
20. *Kirkbir F., Murata H., Meyers D., Chaudhuri S.R.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1998. V. 13. P. 311. <https://doi.org/10.1023/A:1008668009340>
21. *Kirkbir F., Murata H., Meyers D., Chaudhuri S.R.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1998. V. 225. P. 14. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00003-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00003-9)
22. *Soleimani Dorcheh A., Abbasi M.H.* // *J. Mater. Process. Technol.* 2008. V. 199. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060>
23. *Rao A.P., Rao A.V., Pajonk G.M.* // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. P. 6032. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.117>
24. *Bhagat S.D., Oh C.-S., Kim Y.-H. et al.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2007. V. 100. P. 350. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.10.026>
25. *Lermontov S.A., Malkova A.N., Sipyagina N.A. et al.* // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. 1270. <https://doi.org/10.1134/S002016851712007X>
26. *Wignall G.D., Bates F.S.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1987. V. 20. P. 28. <https://doi.org/10.1107/S0021889887087181>
27. *Keiderling U.* // *Appl. Phys. A.* 2002. V. 74. P. s1455. <https://doi.org/10.1007/s003390201561>
28. *Schmatz W., Springer T., Schelten J., Ibel K.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2002. V. 7. P. 96. <https://doi.org/10.1107/s0021889874008880>
29. *Lermontov S.A., Malkova A.N., Sipyagina N.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 1169. <https://doi.org/10.1134/S0036023615100125>
30. *Tajiri K., Igarashi K., Nishio T.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1995. V. 186. P. 83. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00038-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00038-0)
31. *Yoda S., Ohshima S.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 1999. V. 248. P. 224. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00250-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00250-1)
32. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. P. 1051 <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
33. *Cychosz K.A., Thommes M.* // *Engineering.* 2018. V. 4. P. 559. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001>
34. *Sotomayor F.J., Cychosz K.A., Thommes M.* // *Acc. Mater. Surf. Res.* 2018. V. 3. P. 34.
35. *Vollet D.R., de Sousa W.A.T., Donatti D.A., Ibañez Ruiz A.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2007. V. 353. P. 143. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.038>
36. *Schmidt P.W.* Some Fundamental Concepts and Techniques Useful in Small-Angle Scattering Studies of Disordered Solids, in: *Modern Aspects of Small-Angle Scattering* / Ed. Brumberger H. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. P. 1. https://doi.org/10.1007/978-94-015-8457-9_1
37. *Guinier A., Fournet G.* *Small-Angle Scattering of X-Rays.* New York: John Wiley & Sons, Inc. 1955. 268 p.
38. *Beaucage G.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2002. V. 28. P. 717. <https://doi.org/10.1107/s0021889895005292>
39. *Pierre A.C., Rigacci A.* // *Aerogels Handbook* / Eds. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. N.Y.: Springer, 2011. P. 21. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8_2