_____ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ____ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.774.2

БИНАРНЫЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ SiO₂-TiO₂: АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ

© 2021 г. А. Е. Баранчиков^{*a*, *, Г. П. Копица^{*b*, *c*}, Х. Э. Ёров^{*a*}, Н. А. Сипягина^{*d*}, С. А. Лермонтов^{*d*}, А. А. Павлова^{*b*, *e*}, С. Ю. Котцов^{*a*}, В. М. Гарамус^{*e*}, В. Рюхтин^{*f*}, В. К. Иванов^{*a*}}

^а Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЩ "Курчатовский институт",

мкр. Орлова роща, 1, Гатчина, 188300 Россия

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

^dИнститут физиологически активных веществ РАН, Северный пр., 1, Черноголовка, 142432 Россия

^еСанкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет,

Университетская наб., 7—9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^еHelmholtz-Zentrum Geesthacht, Гишахт, 21502 Германия

^fИнститут ядерной физики, Резня, 25068 Чехия

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

Поступила в редакцию 05.02.2021 г. После доработки 09.02.2021 г.

Принята к публикации 10.02.2021 г.

Выполнен детальный анализ структуры арогелей SiO₂—TiO₂, синтезированных в сверхкритических CO₂, изопропаноле, гексафторизопропаноле, метил-*трет*-бутиловом эфире, с использованием взаимодополняющих методов малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучения в диапазоне характеристических размеров от 1 нм до ~1.5 мкм. Показано, что структура аэрогелей во всем диапазоне масштабов удовлетворительно описывается двухуровневой моделью, учитывающей рассеяние на индивидуальных неоднородностях и их агрегатах, имеющих фрактальные свойства. Впервые показано, что ключевым фактором, определяющим характер малоуглового рассеяния нейтронного и рентгеновского излучения аэрогелями SiO₂—TiO₂, является содержание в них оксида титана. Фазовый состав аэрогелей не оказывает существенного влияния на их структуру в диапазоне масштабов от 1 нм до ~1.5 мкм, определяемую методами малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного и нейтронного и нейтронного излучения.

Ключевые слова: оксид титана, оксид кремния, мезоструктура, пористые материалы, фрактальные свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21060052

введение

Аэрогели представляют собой уникальный тип твердофазных материалов, характеризующихся высокой удельной поверхностью и пористостью, что обусловливает возможность их практического применения для создания различных конструкционных материалов, в том числе тепло- и звукоизоляционных [1]. Химическая модификация аэрогелей позволяет придать им ряд важных с практической точки зрения функциональных свойств для получения эффективных катализаторов, селективных сорбентов, люминофоров и газовых сенсоров [1–3].

С точки зрения практического применения особый интерес вызывают многокомпонентные аэрогели, функциональные характеристики и текстурные свойства которых можно направленно задавать путем изменения их химического состава, условий получения и последующей обработки [4-6]. Среди таких материалов наиболее изученными являются бинарные аэрогели на основе SiO₂-TiO₂, которые обладают высокой каталитической активностью в ряде реакций органического синтеза и выраженными фотокаталитическими или УФ-протекторными свойствами [5, 7-12]. Важно подчеркнуть, что требования к составу каталитических и фотокаталитических материалов на основе SiO₂-TiO₂ значительно различаются: высокая каталитическая активность обеспечивается высоким содержанием связей Si-O-Ті, что достигается в аморфных аэрогелях с высокой степенью кросс-полимеризации оксидных компонентов [13–15]. Напротив, высокая фотокаталитическая активность характерна для материалов, содержащих нанокристаллический диоксид титана, в которых концентрация связей Si—O— Ті относительно невелика [14—20].

Для направленного синтеза материалов на основе бинарных аэрогелей SiO₂-TiO₂ необходимо учитывать, что скорости гидролиза алкоголятов кремния и титана различаются на порядки: например, для Ti(OEt)₄ скорость гидролиза на 5 порядков превышает скорость гидролиза Si(OEt)₄ (значения соответствующих констант составляют $k = 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ M} k = 5 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ cootbet}^{-1}$ ственно [21]). В связи с этим для получения высокопористых материалов SiO₂-TiO₂ с воспроизводимыми свойствами необходимо применять подходы координационной химии. В частности, использование органических лигандов, хелатирующих атомы титана, позволяет значительно сократить различие в скоростях гидролиза алкоксидов титана и кремния и обеспечить получение гомогенных по химическому составу материалов [22].

Наиболее распространенным методом получения аэрогелей является сверхкритическая сушка соответствующих лиогелей, при этом в качестве сверхкритических флюидов обычно используют диоксид углерода или низшие алифатические спирты [1]. Сверхкритический флюид может химически взаимодействовать с матрицей геля, в особенности если процесс сушки протекает при достаточной высокой температуре [23–25]. Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о том, что свойства используемого сверхкритического флюида в существенной степени определяют состав и структуру получаемых аэрогелей [26]. В то же время систематического анализа влияния данного фактора на структуру аэрогелей в широком диапазоне масштабов к настоящему времени не проводили.

Ранее нами исследовано влияние типа сверхкритического флюида (на примере CO_2 , изопропанола, гексафторизопропанола и метил-*трет*бутилового эфира) на физико-химические свойства (текстурные характеристики, фазовый состав и термическое поведение) аэрогелей SiO_2 — TiO_2 с различным содержанием титана (в диапазоне мольных соотношений Ti : Si от 1 : 1 до 1 : 9) [27, 28]. Настоящая работа является продолжением данного цикла исследований и посвящена детальному анализу мезоструктуры аэрогелей SiO_2 —TiO₂ с использованием методов малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подробное описание методики синтеза аэрогелей SiO₂, а также бинарных аэрогелей SiO₂—TiO₂ приведено в наших предыдущих работах, в которых также представлены результаты детального анализа физико-химических свойств полученных материалов [26-28]. Синтез лиогелей SiO₂-TiO₂ включал в себя смешение предварительно гидролизованного тетраметоксисилана (ТМОС). смешанного раствора тетраизопропоксида титана (ТИП) и ацетилацетона (acacH) с последующим добавлением водного раствора фтороводорода в качестве катализатора гелирования. Синтез лиогелей SiO₂ проводили по аналогичной методике, не добавляя в реакционную смесь соединения титана. Далее лиогели выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, промывали выбранным растворителем – изопропанолом (*i*PrOH), метил-*трет*-бутиловым эфиром (МТБЭ), гексафторизопропанолом (ГФИП) один раз в сутки в течение 5 сут. Лиогели для последующей сверхкритической сушки в СО2 промывали изопропанолом.

В качестве растворителей для сверхкритической сушки лиогелей использовали изопропанол. диоксид углерода, метил-трет-бутиловый эфир и гексафторизопропанол. Подробное описание методик сверхкритической сушки и использованного для нее оборудования также приведено в наших предыдущих работах [26-28]. Сушку проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИФАВ РАН при следующих температурах и давлениях: 255 ± 5°С, 6.5 ± 0.5 МПа для *i*PrOH; 240 ± 5°C, 6.5 ± 0.5 МПа для МТБЭ; $205 \pm 5^{\circ}$ С, 11 ± 1 МПа для ГФИП; $50 \pm$ \pm 1°C, 12 \pm 0.2 МПа для CO₂. Значения критических параметров для соответствующих растворителей составляют: $t_{\rm kp} = 235^{\circ}$ С, $P_{\rm kp} = 4.8$ МПа для *i*-PrOH [29]; $t_{\rm kp} = 224.1^{\circ}$ С, $P_{\rm kp} = 3.4$ МПа для МТБЭ [30, 31]; $t_{\rm kp} = 182.0^{\circ}$ С, $P_{\rm kp} = 3.1$ МПа для ГФИП [32]; $t_{\rm kp} = 31^{\circ}$ С, $P_{\rm kp} = 7.4$ МПа для СО₂ [29]. Полученные в результате сверхкритической сушки аэрогели представляли собой монолитные цилиндры.

Анализ структуры аэрогелей методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР) проводили на установке BioSAXS [33], расположенной на линии 12Р синхротрона РЕ-TRA III (исследовательский центр DESY, Германия) и работающей в аксиальной геометрии. Установка оснащена газонаполненным детектором Pilatus 2M (Dectris) с размером активной области 253.7 × 288.8 мм и размером пикселя 172 × ×172 мкм². Использование длины волны фотонов $\lambda = 0.124$ нм и расстояния образец—детектор L = 3 м позволило провести измерения интенсивности рассеяния в диапазоне переданных импульсов 8 × $\times 10^{-2}$ нм⁻¹ $\leq q \leq 3$ нм⁻¹. Непосредственно перед проведением анализа предварительно перетертые образцы аэрогелей наносили на каптоновую пленку. Полученные экспериментальные данные корректировали с учетом рассеяния излучения каптоновой пленкой, арматурой установки и фона зала. Полученные двумерные изотропные картины рассеяния азимутально усредняли с учетом эффективности детектора. Все измерения проводили при комнатной температуре. Для предварительной обработки данных использовали пакет программ ATSAS [34].

Измерения ультрамалоуглового рассеяния нейтронов (УМУРН) были проведены на двухкристальном дифрактометре высокого разрешения MAUD (реактор LVR-15, Прага, Чешская Республика) [35, 36]. Дифрактометр MAUD, в отличие от обычных двухкристальных дифрактометров, оборудован упруго изогнутым Si-кристаллом-анализатором, который позволяет измерять интенсивность рассеяния с помощью однокоординатного позиционно-чувствительного детектора во всем доступном диапазоне переданных импульсов без поворота кристалла. Интенсивность рассеяния была измерена в диапазоне переданных импульсов 4 × 10^{-3} нм⁻¹ < q < $< 2 \times 10^{-1}$ нм⁻¹. Перед проведением анализа порошкообразные образцы аэрогелей засыпали в кварцевые кюветы толщиной 1 мм. Полученные спектры корректировали с применением стандартной процедуры [36] с учетом рассеяния кюветой, арматурой установки и фона зала.

Для совместного анализа результатов, полученных различными методами, проводили сшивку экспериментальных данных УМУРН (с учетом коллимационных поправок на двухкристальную геометрию) и МУРР в диапазоне переданных импульсов 8×10^{-2} нм⁻¹ $\leq q \leq 2 \times 10^{-1}$ нм⁻¹ (диапазон, в котором перекрываются данные УМУРН и МУРР). Таким образом, использование комплементарных методов УМУРН и МУРР позволило получить полную картину рассеяния образцами аэрогелей SiO₂—TiO₂ в диапазоне переданных импульсов 4×10^{-3} нм⁻¹ < q < 3 нм⁻¹, что соответствует интервалу характеристических размеров (диаметров) от 1 нм до ~1.5 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1a-1г приведены экспериментальные зависимости интенсивности ультрамалоуглового рассеяния нейтронов и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения $I_s(q)$ образцами аэрогелей SiO₂, не содержащих титана (рис. 1а), и аэрогелей SiO₂—TiO₂ (рис. 16-1г) с различным номинальным содержанием диоксида титана (10, 20 и 50 мол. % соответственно), полученных методом сверхкритической сушки в различных сверхкритических средах. Качественный анализ полученных данных указывает на то, что основным фактором, определяющим характер рассеяния, является концентрация оксида титана в аэрогелях, при этом аэрогели с одинаковым номинальным содержанием оксида титана, синтезированные с использованием различных сверхкритических флюидов, демонстрируют близкий характер рассеяния.

Данный факт является достаточно необычным, поскольку, как было показано нами ранее, тип используемого сверхкритического флюида, определяющий температуру проведения сверхкритической сушки, оказывает ключевое влияние на фазовый состав аэрогелей SiO₂-TiO₂ [27, 28]. Сверхкритическая сушка в диоксиде углерода и гексафторизопропаноле приводит к получению рентгеноаморфных аэрогелей, тогда как сверхкритическая сушка в изопропаноле и метилтрет-бутиловом эфире - к получению аэрогелей, содержащих нанокристаллический анатаз с размером частиц 10-20 нм [28]. В то же время, в отличие от дифракционных методов анализа структуры, для которых рассеяние рентгеновского и нейтронного излучения обусловлено упорядочением атомов в структуре анализируемого вещества, рассеяние нейтронного и рентгеновского излучения в области малых углов определяется контрастом $\Delta \rho = \rho(r) - \rho_s$ (различием между средней рассеивающей плотностью неоднородностей $\rho(r)$ и рассеивающей плотностью среды ρ_s), который практически не зависит от наличия ближнего или дальнего порядка в рассеивающих неоднородностях [37].

Зависимости интенсивности малоуглового рассеяния от переданного импульса для образцов аэрогелей SiO₂, не содержащих титана и полученных сверхкритической сушкой в различных сверхкритических флюидах, представлены на рис. 1а. Все зависимости характеризуются наличием двух диапазонов по переданному импульсу q, где интенсивность рассеяния $I_{\rm S}(q)$ подчиняется степенному закону q^{-n} с различными значениями показателя n_i . Подобное рассеяние характерно для иерархических двухуровневых структур [38], что характерно для пористых оксидных материалов с развитой поверхностью границы раздела фаз (аэрогелей и ксерогелей) [39–44].

Рассеяние в диапазоне больших переданных импульсов ($q > 3 \times 10^{-2}$ нм⁻¹), соответствующем структурному уровню наименьшего масштаба, типично для пористых систем (твердая фаза—пора), состоящих из случайно ориентированных несферических (анизодиаметричных) объектов, например, для сильно вытянутых или сплюснутых частиц или пор. Для описания рассеяния в области Гинье, в которой оно определяется размером и формой рассеивающих неоднородностей, необходимо использовать обобщенное выражение [45]:

$$\frac{d\sum(q)}{d\Omega} = \frac{G}{q^s} \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3-s}\right),\tag{1}$$



Рис. 1. Зависимости интенсивности рассеяния $I_{S}(q)$, измеренной методами УМУРН и МУРР, от переданного импульса q для аэрогелей SiO₂ (a), SiO₂—TiO₂ (10 мол. % TiO₂) (b), SiO₂—TiO₂ (20 мол. % TiO₂) (b), SiO₂—TiO₂ (50 мол. % TiO₂) (c), полученных сверхкритической сушкой в изопропаноле (*I*), CO₂ (*2*), гексафторизопропаноле (*3*) и метил-*терет*-бутиловом эфире (*4*). Для наглядности значения $I_{S}(q)$ для зависимостей 2, 3 и 4 умножены на 10, 10² и 10³ соответственно. Стрелками обозначены области экспериментальных данных, отвечающие характеристическим размерам неоднородностей.

где G – коэффициент Гинье [46], R_g – радиус гирации рассеивающих неоднородностей, параметр s определяется формой рассеивающих неоднородностей (например, для сферических объектов s = 0, для одномерных частиц или пор s = 1, для двумерных неоднородностей s = 2). Параметр s может принимать дробные значения, если рассеивающие неоднородности имеют форму эллипсоида вращения или в системе присутствуют неоднородности различной формы.

Поскольку несферические объекты определяются не одним, а двумя (радиус R_c и длина L в случае вытянутых неоднородностей) или тремя (толщина T, ширина W и длина L для неоднородностей уплощенной формы) характерными размерами,

отвечающая им область Гинье может включать в себя два или три диапазона переданного импульса q, что полностью соответствует экспериментальным данным (рис. 1а).

Таким образом, для аэрогелей SiO₂, не содержащих титана, в области больших переданных импульсов ($q > 3 \times 10^{-2}$ нм⁻¹) на зависимостях интенсивности рассеяния от переданного импульса можно выделить три диапазона: диапазон, отвечающий локальной структуре рассеивающих неоднородностей и описываемый степенной зави-

симостью q^{-n_1} (режим Порода), и два диапазона рассеяния, в которых рассеяние определяется характерными размерами и формой рассеивающих неоднородностей (режим Гинье).

Значения показателя степени n_1 , определенные из наклонов прямолинейных участков экспериментальных зависимостей $I_S(q)$ в области q >> 1 нм⁻¹, находятся в диапазоне от 3.05 до 3.59. Таким образом, первый структурный уровень аэрогелей SiO₂ представлен неоднородностями с фрактальной поверхностью раздела фаз, характеризующейся фрактальными размерностями 2.41 $\le D_S = 6 - n_1 \le 2.95$ [47].

Учитывая сделанные заключения, для анализа рассеяния аэрогелями SiO₂ на первом структурном уровне (в диапазоне $q > 3 \times 10^{-2}$ нм⁻¹) мы использовали обобщенную эмпирическую модель Гинье–Порода [45]:

$$\frac{d \Sigma(q)}{d\Omega} = \begin{cases} G_2 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g_2}^2}{3}\right), & q < q_2 \\ \frac{G_1}{q^{s_1}} \exp\left(-\frac{q^2 R_{g_1}^2}{3 - s_1}\right), & q_2 < q < q_1, \\ \frac{B_1}{q^{n_1}}, & q_1 < q \end{cases}$$
(2)

где $(3 - s_1)$ – размерный фактор; R_{g_1} и R_{g_2} – характерные размеры несферических рассеивающих неоднородностей ($R_{g_1} < R_{g_2}$); G_2 и G_1 – коэффициенты Гинье [46]; B_1 – коэффициент, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей [47]. Отметим, что $R_{g_2} = (L^2/12 + R^2/2)^{1/2}$ и $R_{g_1} = (R/2)^{1/2}$ для вытянутых неоднородностей радиусом R и длиной L; $R_{g_2} = (W^2/12 + T^2/12)^{1/2}$, $R_{g_1} = (T/12)^{1/2}$ для сплюснутых неоднородностей толщиной T и шириной W.

Рассеяние в диапазоне q < 0.03 нм⁻¹, регистрируемое методом УМУРН и отвечающее второму, большему по масштабу, структурному уровню, описывается степенной зависимостью q⁻ⁿ². Значения показателя степени n₂ для аэрогелей SiO₂, полученных с использованием в качестве сверхкритического флюида гексафторизопропанола, метил-*трет*-бутилового эфира и СО₂, находятся в диапазоне от 3.33 до 3.41, что указывает на фрактальные свойства поверхности неоднородностей второго структурного уровня, и $2.59 \le D_{S_2} = 6 - n_2 \le$ ≤ 2.67. В то же время для аэрогеля, полученного с использованием изопропанола в качестве сверхкритического флюида, значение n₂ составляет 2.74, что соответствует рассеянию на объектах с массово-фрактальным характером агрегации (соответствующая фрактальная размерность $D_{M_2} = n_2 =$ = 2.74) [47]. Это наблюдение указывает на иной характер агрегации неоднородностей в структуре данного аэрогеля. По-видимому, это связано с тем, что сверхкритическая сушка в изопропаноле

проводилась при наибольшей температуре (255°С), и в указанных условиях матрица аэрогеля SiO_2 может вступать в химическое взаимодействие с растворителем, что и приводит к частичной реорганизации структуры аэрогеля.

На зависимостях интенсивности рассеяния для всех аэрогелей SiO₂ в диапазоне $q < 3 \times 10^{-2}$ нм⁻¹ отклонение от степенной зависимости и выход в область Гинье не наблюдаются. Данное обстоятельство указывает на то, что характерный размер неоднородностей R_{c_2} второго структурного уровня превышает максимальный размер, который может быть определен с помощью использованием соотношения $R_{max} \approx 3.5/q_{min}$ [48] можно провести оценку данного размера, который составил $R_{c_2} > 850$ нм.

Таким образом, для описания данных УМУРН аэрогелями SiO₂ в области малых переданных импульсов ($q < 3 \times 10^{-2}$ нм⁻¹) использовали степенное выражение:

$$I_{S}(q) = \frac{B_{2}}{q^{n_{2}}},$$
(3)

где B_2 — коэффициент, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей второго структурного уровня [47].

Совокупность результатов описания рассеяния малоуглового рентгеновского и нейтронного излучения $I_s(q)$ аэрогелями SiO₂ во всем диапазоне переданных импульсов с использованием выражений (2) и (3) приведена в табл. 1 и на рис. 1а.

Согласно полученным данным, аэрогели SiO₂ представляют собой высокопористые системы, состоящие из неоднородностей сплюснутой формы с толщиной *T* от 1.3 до 2.8 нм и шириной *W* от 7.9 до 10.8 нм, обладающих развитой фрактальной поверхностью ($2.41 \le D_{S_1} \le 2.95$), из которых, в свою очередь, формируются поверхностно-фрактальные (или массово-фрактальные) агрегаты с размерами $R_{c_2} > 850$ нм. Отметим, что провести оценку длины *L* неоднородностей первого структурного уровня из имеющихся данных не представляется возможным из-за наложения в соответствующем диапазоне *q* рассеяния от агрегатов второго структурного уровня.

При анализе структуры высокопористых материалов методами малоуглового рассеяния необходимо учитывать, что рассеяние нейтронного и рентгеновского излучения происходит на границах раздела фаз. В связи с этим рассеивающие неоднородности, размер которых определяется из данных малоуглового рассеяния, могут представлять собой как частицы твердой фазы, так и поры между ними. Согласно общепринятым моделям, при гидролизе алкоксидов кремния и конденса-

Параметр	Сверхкритический флюид					
	iPrOH	CO ₂	ГФИП	МТБЭ		
УМУРН						
$D_{S_2} = 6 - n_2$	-	2.60 ± 0.03	2.59 ± 0.03	2.67 ± 0.03		
$D_{M_2} = n_2$	2.74 ± 0.07	_	_	_		
<i>R</i> _{с2} , нм	> 850	> 850	> 850	> 850		
	I	МУРР	I	I		
<i>s</i> ₂	1.29 ± 0.02	0.57 ± 0.02	1.07 ± 0.02	0.85 ± 0.02		
<i>W</i> , нм	8.1 ± 0.8	10.8 ± 0.9	7.9 ± 0.8	9.0 ± 0.9		
<i>s</i> ₁	2.38 ± 0.03	1.99 ± 0.02	2.13 ± 0.02	2.04 ± 0.02		
<i>Т</i> , нм	1.3 ± 0.1	2.8 ± 0.2	2.2 ± 0.2	2.4 ± 0.2		
$D_{S_1} = 6 - n_1$	2.95 ± 0.03	2.52 ± 0.02	2.47 ± 0.02	2.41 ± 0.02		

Таблица 1. Параметры мезоструктуры аэрогелей SiO₂, синтезированных с использованием различных сверхкритических флюидов, полученные из анализа данных УМУРН и МУРР с использованием соотношений (2) и (3)

ции коллоидных частиц SiO₂ должно происходить формирование изотропных частиц диоксида кремния [49, 50], поэтому наиболее разумным представляется, что рассеивающие неоднородности, формирующие первый и второй структурный уровни, представляют собой поры между частицами SiO₂. Помимо этого, размер неоднородностей первого структурного уровня находится в удовлетворительном соответствии с распределением пор в идентичных аэрогелях SiO₂, определенным из данных низкотемпературной адсорбции азота [27]. Аналогичные соображения относятся и к интерпретации результатов анализа структуры смешанных аэрогелей SiO₂–TiO₂, которые также состоят из изотропных частиц [51–53].

Как видно из рис. 16, характер МУРР для аэрогелей SiO₂-TiO₂ с номинальным содержанием диоксида титана 10% в целом подобен наблюдаемому для образцов аэрогелей SiO₂, не содержащих оксида титана (рис. 1а). На основании данных МУРР можно также выделить два диапазона по переданному импульсу q, где интенсивность рассеяния $I_{\rm S}(q)$ подчиняется степенному закону q^{-n} с различными значениями показателя степени n_i. Сопоставление данных, приведенных на рис. 1а и рис. 16, указывает на то, что введение в состав аэрогелей диоксида титана в количестве 10 мол. % приводит к сдвигу участков на зависимостях интенсивностей рассеяния, отвечающих режиму Гинье для первого структурного уровня, а также степенных участков ($q < 0.01 \text{ нм}^{-1}$) второго структурного уровня в область малых q. Указанное изменение, очевидно, связано с несколько бо́льшим размером характерных размеров неоднородностей первого структурного уровня для аэрогелей SiO₂-

 ${\rm TiO}_2$ по сравнению с аэрогелями ${\rm SiO}_2$, не содержащими оксида титана.

Анализ рассеяния образцами аэрогелей SiO_2 — TiO₂ (10 мол. % TiO₂) проводили с использованием выражений (2) и (3). Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 2 и на рис. 16.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что аэрогели SiO₂-TiO₂ (10 мол. % TiO₂), так же как аэрогели SiO₂, состоят из обладающих фрактальной поверхностью первичных неоднородностей сплюснутой формы, из которых, в свою очередь, формируются поверхностно-фрактальные (или массово-фрактальные) агрегаты. Различия в структуре между аэрогелями SiO₂-TiO₂ (10 мол. % TiO₂) и аэрогелями SiO₂ носят количественный характер и заключаются, во-первых, в более высоких значениях фрактальной размерности поверхности агрегатов второго структурного уровня (для аэрогелей, синтезированных с использованием в качестве сверхкритических флюидов СО₂, ГФИП и МТБЭ) и в больших значениях толщины T и ширины W неоднородностей первого структурного уровня. Как и для аэрогелей SiO₂, оценить длину L неоднородностей первого структурного уровня аэрогелей SiO₂-TiO₂ (10 мол. % TiO₂) не представляется возможным из-за наложения в соответствующем диапазоне q рассеяния от агрегатов второго структурного уровня.

Увеличение номинального содержания диоксида титана в аэрогелях SiO_2 —TiO₂ от 10 до 20 мол. % приводит к дальнейшим изменениям наблюдаемой картины рассеяния (рис. 1в), что выражается в дополнительном сдвиге в область малых *q* участка выхода на режим Гинье рассеяния от неоднородностей первого структурного уровня. Указан-

Таблица 2. Параметры мезоструктуры аэрогелей SiO₂-TiO₂ (10 мол. % TiO₂), синтезированных с использованием различных сверхкритических флюидов, полученные из анализа данных УМУРН и МУРР с использованием соотношений (2) и (3)

Параметр	Сверхкритический флюид				
	iPrOH	CO ₂	ГФИП	МТБЭ	
УМУРН					
$D_{S_2} = 6 - n_2$	_	2.76 ± 0.05	2.76 ± 0.05	2.71 ± 0.05	
$D_{M_2} = n_2$	2.72 ± 0.07	-	-	_	
<i>R</i> _{с2} , нм	> 850	> 850	> 850	> 850	
МУРР					
<i>s</i> ₂	1.57 ± 0.03	0.89 ± 0.02	1.42 ± 0.02	1.01 ± 0.02	
<i>W</i> , нм	14.5 ± 0.9	20.2 ± 1.2	13.3 ± 0.9	18.3 ± 1.0	
<i>s</i> ₁	2.65 ± 0.03	2.30 ± 0.02	2.37 ± 0.02	2.53 ± 0.02	
<i>Т</i> , нм	1.6 ± 0.2	4.3 ± 0.4	3.4 ± 0.3	2.4 ± 0.2	
$D_{S_1} = 6 - n_1$	2.76 ± 0.03	2.47 ± 0.02	2.57 ± 0.02	2.51 ± 0.02	

ный сдвиг приводит к тому, что для аэрогелей SiO_2 —TiO₂ (20 мол. % TiO₂) рассеяние от агрегатов второго структурного уровня, описываемое зави-

симостью q^{-n_2} , выходит за диапазон q, регистрируемый используемой для анализа установкой. Определить длину L неоднородностей первого структурного уровня в данном случае также не представляется возможным, поскольку она существенно превышает максимальный размер неоднородностей, который может быть зарегистрирован с помощью используемого прибора. Это выражается в отсутствии в области малых переданных импульсов третьего диапазона рассеяния в режиме Гинье со значением размерного фактора $s_3 = 0$. Согласно сделанной нами оценке, в данном случае также L > 850 нм.

В то же время на зависимостях интенсивности рассеяния в области больших переданных импульсов (q > 0.8 нм⁻¹) наблюдается дополнительный участок, на котором $I_{S}(q)$ описывается степенной зависимостью q^{-n_0} со значениями показа-теля степени $n_0 = 3.33$, 3.30 (для аэрогелей, полученных сушкой в *i*PrOH и МТБЭ соответственно) и 2.66, 2.46 (для аэрогелей, полученных сушкой в СО₂ и ГФИП соответственно). Наличие данного дополнительного участка, по-видимому, обусловлено присутствием в аэрогелях SiO₂-TiO₂ (20 мол. %) неоднородностей с выраженной границей раздела фаз твердое тело-твердое тело. Отсутствие таких областей на зависимостях интенсивности рассеяния для аэрогелей SiO₂-TiO₂ (10 мол. %), по-видимому, связано с относительно малым содержанием оксида титана. Оценка характеристического размера таких неоднородностей в аэрогелях SiO₂-TiO₂ (20 мол. %) привела

к значениям $R_{c_0} \approx 6$ нм. Согласно полученным нами ранее данным [27], в аэрогелях SiO₂-TiO₂ (20 мол. %), синтезированных методом сверхкритической сушки в *i*PrOH или МТБЭ, присутствуют частицы нанокристаллического анатаза размером ~15 нм (определен с использованием соотношения Шеррера). Таким образом, сопоставление данных лифракции [27] и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения позволяет с уверенностью предположить, что области, наблюдаемые (по данным МУРР) в аэрогелях SiO₂-TiO₂ (20 мол. %), синтезированных методом сверхкритической сушки в *i*PrOH или МТБЭ, соответствуют нанокристаллическому анатазу. Отметим, что, по данным МУРР, частицы анатаза в указанных аэрогелях характеризуются фрактальной поверхностью с размерностью $D_{S_0} = 6 - n_0 = 2.67$ и 2.70 (для *i*PrOH или МТБЭ соответственно). С другой стороны, аэрогели SiO_2 -TiO₂ (20 мол. %), полученные методом сверхкритической сушки в СО₂ или гексафторизопропаноле, являются рентгеноаморфными и не содержат нанокристаллический анатаз [27, 28]. Таким образом, для этих аэрогелей указанные области, скорее всего, соответствуют зонам локальной химической неоднородности состава, содержащим в основном диоксид титана в аморфном состоянии. Отметим, что, по данным МУРР, в аэрогелях SiO₂-TiO₂ (20 мол. %), полученных методом сверхкритической сушки в СО2 или ГФИП, такие неоднородности характеризуются массово-фрактальным типом структуры с размерностями $D_{M_0} = n_0 = 2.66$ и 2.46 соответственно.

В связи с этим для описания рассеяния в области q > 0.8 нм⁻¹ использовали унифицированное экспоненциально-степенное выражение [48]:

Таблица 3. Параметры мезоструктуры аэрогелей SiO₂-TiO₂ (20 мол. % TiO₂), синтезированных с использованием различных сверхкритических флюидов, полученные из анализа данных УМУРН и МУРР с использованием соотношений (2) и (4)

Параметр	Сверхкритический флюид				
	iPrOH	CO ₂	ГФИП	МТБЭ	
УМУРН					
<i>s</i> ₂	1.70 ± 0.04	1.58 ± 0.03	1.73 ± 0.04	1.65 ± 0.02	
<i>W</i> , нм	158 ± 8	189 ± 10	155 ± 8	166 ± 9	
<i>s</i> ₁	2.55 ± 0.02	2.54 ± 0.02	2.51 ± 0.01	2.55 ± 0.02	
<i>Т</i> , нм	27 ± 2	26 ± 2	28 ± 2	25 ± 2	
$D_{S_1} = 6 - n_1$	2.21 ± 0.04	2.10 ± 0.04	2.15 ± 0.04	2.15 ± 0.04	
МУРР					
<i>R</i> _{c0} , нм	5.7 ± 0.9	5.8 ± 0.8	6.2 ± 0.9	5.3 ± 0.8	
$D_{S_0} = 6 - n_0$	2.67 ± 0.04	—	—	2.70 ± 0.04	
$D_{M_0} = n_0$	_	2.66 ± 0.06	2.46 ± 0.06	_	

$$I_{s}(q) = G_{0} \exp\left(-\frac{q^{2}R_{g_{0}}^{2}}{3}\right) + B_{0}\left[\frac{\left(\operatorname{erf}\left(\frac{qR_{g_{0}}}{\sqrt{6}}\right)\right)^{3}}{q}\right]^{n_{0}} + I_{inc}, \qquad (4)$$

где G_0 — коэффициент Гинье, R_{g_0} — радиус гирации рассеивающих неоднородностей, B_0 — коэффициент, зависящий от локальной структуры рассеивающих неоднородностей, константа I_{inc} описывает фоновое некогерентное рассеяние на неоднородностях порядка длины волны рентгеновского излучения. Отметим, что значение R_{g_0} для фрактальных объектов связано с верхней границей самоподобия соотношением $R_{c_0} = R_{g_0} \sqrt{(D_{S_0} + 2)/D_{S_0}}$ [54].

В выражении (4) нормировка переданного импульса q на функцию ошибок erf(x) позволяет корректно описать зависимость интенсивности рассеяния в промежуточном диапазоне между областями, описываемыми приближением Гинье ($qR_{c_0} < 1$) и степенной функцией q^{-n} ($qR_{c_0} \ge 1$), в который вносят свой вклад как неоднородности характерного масштаба R_{c_0} , так и их поверхность [48].

Таким образом, анализ рассеяния для аэрогелей SiO_2 -TiO₂ (20 мол. % TiO₂) проводили с использованием суммы выражений (2) и (4). Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 3 и на рис. 1в.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 2 и 3, показывает, что увеличение номинального содержания диоксида титана в аэрогелях SiO₂-

ТіО₂ от 10 до 20 мол. % приводит к существенному уменьшению фрактальной размерности поверхности D_{S_1} неоднородностей первого структурного уровня, т.е. к сглаживанию их поверхности. Кроме того, наблюдается значительное (почти на порядок) увеличение их характерных размеров (толщины *T* и ширины *W*).

Увеличение содержания оксида титана в аэрогелях SiO_2 —TiO₂ до 50% приводит к дальнейшим изменениям характера малоуглового рассеяния. Для аэрогелей SiO_2 —TiO₂ (50 мол. % TiO₂) на зависимостях рассеяния $I_S(q)$ присутствует лишь один линейный участок (режим Гинье), соответствующий неоднородностям первого структурного уровня. Кроме того, на зависимостях интенсивности рассеяния также регистрируется область, отвечающая рассеянию на границе раздела фаз твердое тело—твердое тело, связанная с наличием в составе образцов частиц нанокристаллического анатаза или неоднородностей химического состава.

Анализ рассеяния для аэрогелей SiO_2 —TiO₂ (50 мол. % TiO₂) проводили с использованием суммы выражений (2) и (4). Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 4 и на рис. 1г.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 3 и 4, показывает, что увеличение содержания диоксида титана в аэрогелях SiO_2 — TiO_2 от 20 до 50 мол. % приводит к увеличению характерных размеров (*T*) неоднородностей первого структурного уровня, а также размеров R_{c_0} , отвечающих нанокристаллическому анатазу или химически неоднородным областям. Отметим, что оценки значений R_{c_0} для аэрогелей SiO₂— TiO_2 (50 мол. % TiO_2), синтезированных с использованием *i*PrOH

Параметр	Сверхкритический флюид				
	iPrOH	CO ₂	ГФИП	МТБЭ	
УМУРН					
<i>s</i> ₁	2.54 ± 0.02	2.38 ± 0.02	2.46 ± 0.01	2.23 ± 0.02	
<i>Т</i> , нм	90 ± 10	108 ± 10	92 ± 10	169 ± 15	
$D_{S_1} = 6 - n_1$	2.21 ± 0.04	2.22 ± 0.04	2.19 ± 0.04	2.18 ± 0.04	
МУРР					
<i>R</i> _{с2} , нм	14.5 ± 1.8	11.6 ± 1.2	12.6 ± 1.5	13.3 ± 1.5	
$D_{S_0} = 6 - n_0$	2.51 ± 0.04	—	—	2.60 ± 0.04	
$D_{M_0} = n_0$	_	2.87 ± 0.03	2.45 ± 0.03	_	

Таблица 4. Параметры мезоструктуры аэрогелей SiO₂-TiO₂ (50 мол. % TiO₂), синтезированных с использованием различных сверхкритических флюидов, полученные из анализа данных УМУРН и МУРР с использованием соотношений (2) и (4)

и МТБЭ в качестве сверхкритических флюидов, удовлетворительно совпадают с результатами определения размеров кристаллитов TiO₂ по данным рентгеновской дифракции с использованием соотношения Шеррера (14 и 19 нм соответственно) [27]. Помимо этого, как следует из данных, представленных в табл. 1-4, увеличение содержания титана в аэрогелях SiO₂-TiO₂ приводит к закономерному увеличению размера рассеивающих неоднородностей. Полученные нами ранее данные [28] указывают на то, что увеличение содержания титана в аэрогелях SiO₂-TiO₂ приводит к увеличению среднего размера пор и тем самым к уменьшению удельной поверхности аэрогелей. Таким образом, наиболее корректным представляется интерпретация рассеивающих неоднородностей первого и, вероятно, второго структурного уровня аэрогелей как характеризующих структуру порового пространства аэрогелей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые с использованием взаимодополняющих методов малоуглового рассеяния нейтронного и рентгеновского излучения выполнен сравнительный анализ мезоструктуры аэрогелей SiO₂-TiO₂ с различным содержанием титана (от 0 до 50 мол. % TiO₂), полученных сверхкритической сушкой с использованием различных сверхкритических флюидов: СО2, изопропанола, метилтрет-бутилового эфира и гексафторизопропанола. Полученные данные позволили получить информацию о структуре аэрогелей (характеристических размерах и фрактальной размерности) в широком диапазоне масштабов (от 1 нм до ~1.5 мкм). Показано, что структура аэрогелей во всем диапазоне масштабов может быть удовлетворительно описана в рамках обобщенной двухуровневой модели, учитывающей рассеяние на индивидуальных неоднородностях и их агрегатах. Ключевым фактором, определяющим характер малоуглового рассеяния нейтронного и рентгеновского излучения для аэрогелей, является содержание оксида титана, а не тип используемого сверхкритического флюида, определяющего фазовый состав аэрогелей. Для аэрогелей SiO₂-TiO₂ с относительно высоким содержанием титана (20 и более мол. % TiO₂) показано соответствие размеров неоднородностей, определенных из анализа данных малоуглового рассеяния рентгеновского излучения в области больших переданных импульсов (*q* > > 0.8 нм⁻¹), и размеров частиц нанокристаллического диоксида титана, определенных с использованием соотношения Шеррера из данных дифракции рентгеновского излучения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-20125). Измерения методом МУРН выполнены с использованием оборудования CANAM (NPI CAS Řež), поддерживаемого в рамках проекта MŠMT №LM2015056. Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Pierre A.C., Pajonk G.M.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 11. P. 4243. https://doi.org/10.1021/cr0101306
- Corma A., Garcia H. // Adv. Synth. Catal. 2006. V. 348. № 12–13. P. 1391. https://doi.org/10.1002/adsc.200606192

- Shimizu T., Kanamori K., Maeno A. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 19. P. 6860. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01936
- Amonette J.E., Matyáš J. // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 250. P. 100. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.04.055
- Yorov K.E., Kolesnik I.V., Romanova I.P. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2020. P. 105099. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105099
- 6. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. // Aerogels Handbook. N.Y.: Springer, 2011. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8
- 7. *Malinowska B., Walendziewski J., Robert D. et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2003. V. 46. № 3. P. 441. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00273-X
- Dusi M., Müller C.A., Mallat T. et al. // Chem. Commun. 1999. № 2. P. 197. https://doi.org/10.1039/a808374f
- Beghi M., Chiurlo P., Costa L. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 145. P. 175. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80451-X
- Ingemar Odenbrand C. U., Lars S., Andersson T. et al. // J. Catal. 1990. V. 125. № 2. P. 541. https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90325-E
- Yoldas B.E. // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 38–39. P. 81. https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90398-1
- 12. Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Koryakova O.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 864. https://doi.org/10.1134/S0036023619070155
- Miller J.B., Johnston S.T., Ko E.I. // J. Catal. 1994. V. 150. P. 311. https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1349
- Dutoit D.C.M., Schneider M., Baiker A. // J. Catal. 1995. V. 153. P. 16. https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1118
- 15. Dutoit D.C.M., Schneider M., Hutter R. et al. // J. Catal. 1996. V. 161. № 2. P. 651. https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0227
- Ismail A.A., Ibrahim I.A. // Appl. Catal., A: Gen. 2008.
 V. 346. № 1–2. P. 200. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.031
- 17. *Ingale S.V., Wagh P.B., Tripathi A.K. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. V. 58. № 3. P. 682. https://doi.org/10.1007/s10971-011-2445-4
- Shao G.N., Hilonga A., Jeon S.J. et al. // Powder Technol. 2013. V. 233. P. 123. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.08.025
- Schneider M., Baiker A. // Catal. Today. 1997. V. 35. № 3. P. 339. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00164-2
- Lee J.H., Choi S.Y., Kim C.E. et al. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. № 13. P. 3577. https://doi.org/10.1023/A:1018665910396
- Livage J., Henry M., Sanchez C. // Prog. Solid State Chem. 1988. V. 18. № 4. P. 259. https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2
- 22. Zherebtsov D.A., Kulikovskikh S.A., Viktorov V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 165. https://doi.org/10.1134/S0036023619020220

- Kirkbir F., Murata H., Meyers D. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 225. P. 14. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00003-9
- 24. Yoda S., Ohshima S. // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 248. № 2–3. P. 224. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00250-1
- Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 6. P. 3319. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10461
- Lermontov S., Malkova A., Yurkova L. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2014. V. 89. P. 28. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.02.011
- Yorov K.E., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 2. P. 163. https://doi.org/10.1134/S0020168516020035
- Yorov K.E., Sipyagina N.A., Baranchikov A.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 11. P. 1339. https://doi.org/10.1134/S0036023616110048
- 29. Matson D.W., Smith R.D. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 6. P. 871. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06237.x
- 30. *Majer V., Svoboda V., Kehiaian H.V.* // Enthalpies of vaporization of organic compounds: a critical review and data compilation. Oxford, 1985.
- 31. *Daubert T.E., Hutchison G.* Vapor pressure of 18 pure industrial chemicals // AIChE Symp. Ser., 1990. P. 93.
- 32. *Tsukahara T., Harada M., Tomiyasu H. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. № 40. P. 9657. https://doi.org/10.1021/jp802508h
- 33. *Blanchet C.E., Spilotros A., Schwemmer F. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 2. P. 431. https://doi.org/10.1107/S160057671500254X
- 34. https://www.embl-hamburg.de/biosaxs/software.html
- Mikula P., Lukáš P., Eichhorn F. // J. Appl. Crystallogr. 1988. V. 21. № 1. P. 33. https://doi.org/10.1107/S0021889887008653
- 36. Strunz P., Saroun J., Mikula P. et al. // J. Appl. Crystallogr. 1997. V. 30. № 5. P. 844. https://doi.org/10.1107/S0021889897001271
- 37. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* // Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
- Beaucage G., Ulibarri T.A., Black E.P. et al. Hybrid Organic-Inorganic Composites. Washington, 1995. https://doi.org/10.1021/bk-1995-0585
- Lermontov S.A., Kopitsa G.P., Baranchikov A.Y. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 198. P. 496. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.11.022
- 40. Ivanov V.K., Kopitsa G.P., Sharikov F.Y. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2010. V. 81. № 17. P. 174201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.174201
- 41. *Kopitsa G.P., Ivanov V.K., Sharp M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 14. P. 2091. https://doi.org/10.1134/s0036023609140022
- 42. Grigor'ev S.V., Haramus V.M., Kopitsa G.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 2. P. 155. https://doi.org/10.1134/s0036023610020038
- 43. Lermontov S.A., Malkova A.N., Sipyagina N.A. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 12. P. 1270. https://doi.org/10.1134/S002016851712007X

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6 2021

- 44. *Lermontov S.A., Baranchikov A.E., Sipyagina N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 255. https://doi.org/10.1134/S0036023620020084
- 45. *Hammouda B.* // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. № 4. P. 716.
 - https://doi.org/10.1107/S0021889810015773
- Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-Rays. N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 1955.
- 47. *Teixeira J.* Experimental Methods for Studying Fractal Aggregates // Growth Form. Dordrecht, 1986. P. 145. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5165-5_9
- 48. Beaucage G. // J. Appl. Crystallogr. 1995. V. 28. № 6. P. 717. https://doi.org/10.1107/S0021889895005292
- 49. Pierre A.C., Rigacci A. // Aerogels Handbook. N.Y.: Springer, 2011. P. 21. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8 2

- 50. ten Elshof J.E., Besselink R., Stawski T.M. et al. // Sol-Gel Handbook. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015. P. 673–712. https://doi.org/10.1002/9783527670819.ch21
- Indrea E., Peter A., Silipas D.T. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2009. V. 182. P. 012066. https://doi.org/10.1088/1742-6596/182/1/012066
- 52. *Torma V., Peterlik H., Bauer U. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 12. P. 3146. https://doi.org/10.1021/cm047996n
- 53. Sari W., Fitriyani D., Putra E.G.R. et al. // AIP Conf. Proceedings. 2010. P. 185. https://doi.org/10.1063/1.3295595
- 54. Oh C., Sorensen C.M. // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 193. № 1. P. 17. https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5046