

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Сулова Екатерина Николаевна

**Процессы получения аэрогелей с люминофорами в
сверхкритических условиях и их интенсификация**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Меньшуткина Наталья Васильевна

Москва – 2022

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1 Типы аэрогелей и особенности процессов их получения.....	13
1.1.1 Неорганические гели на основе диоксида кремния	14
1.1.2 Органические гели на основе полисахаридов.....	16
1.1.3 Процесс замены растворителя в гелях.....	18
1.1.4 Сверхкритическая сушка гелей	20
1.1.5 Функциональные аэрогели.....	22
1.2 Способы нанесения эмиссионных слоев люминофоров на основе 8-гидроксихинолина.....	24
1.3 Фазовое поведение многокомпонентных систем в суб- и сверхкритических условиях	32
1.4 Математическое моделирование фазового равновесия в многокомпонентных системах.....	39
1.4.1 Уравнения состояния и правила смешения для многокомпонентных систем	40
1.4.2 Фазовое равновесие многокомпонентных систем.....	47
1.5 Постановка задачи исследования	54
Глава 2. Экспериментальное исследование процессов получения аэрогелей с люминофорами	57
2.1 Экспериментальные исследования процессов получения неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния.....	57
2.2 Экспериментальные исследования процессов получения гидрофобных неорганических аэрогелей.....	60

2.3 Экспериментальные исследования процессов получения органических аэрогелей на основе полисахаридов.....	62
2.4 Экспериментальные исследования процессов получения аэрогелей с люминофорами	65
2.4.1 Исследования процесса внедрения готовой формы люминофора в объем аэрогеля.....	65
2.4.2 Разработка способа синтеза люминофора в объеме аэрогеля на этапе сверхкритической сушки	69
2.4.3 Разработка способа синтеза люминофора в объеме аэрогеля с применением сверхкритической адсорбции	73
2.5 Используемое сверхкритическое оборудование.....	75
2.6 Аналитические исследования аэрогелей различной природы, в том числе с люминофорами	78
2.6.1 Методы аналитических исследований.....	78
2.6.2 Аналитические исследования аэрогелей.....	81
2.6.3 Аналитические исследования аэрогелей с люминофорами, полученные с помощью процесса внедрения готовой формы люминофора в объем аэрогеля	83
2.6.4 Аналитические исследования аэрогелей с люминофорами, синтезированными на этапе сверхкритической сушки.....	106
2.6.5 Аналитические исследования аэрогелей с люминофорами, синтезированными с помощью сверхкритической адсорбции	116
Выводы по главе 2.....	124
Глава 3. Экспериментальное исследование массообменных процессов в суб- и сверхкритических условиях	125
3.1 Экспериментальное исследование кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах.....	125

3.1.1 Описание способа исследования кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах.....	126
3.1.2 Обработка экспериментальных данных	127
3.1.3 Результаты экспериментальных исследований кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах	131
3.2 Теоретическое исследование кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах.....	134
3.3 Математическое моделирование физико-химических свойств и фазового равновесия многокомпонентных систем в среде диоксида углерода	143
3.3.1 Математическое моделирование физико-химических свойств и фазового равновесия системы «изопропанол – диоксид углерода»	144
3.3.2 Математическое моделирование физико-химических свойств и фазового равновесия системы «вода – диоксид углерода»	149
3.3.3 Математическое моделирование физико-химических свойств и фазового равновесия системы «изопропанол – вода – диоксид углерода».....	152
Выводы по главе 3.....	157
Глава 4. Интенсификация процессов получения аэрогелей с люминофорами... ..	158
4.1 Экспериментальное исследование процесса гелеобразования под давлением.....	158
4.2 Экспериментальное исследование процесса замены растворителя в гелях под давлением	164
4.2.1 Экспериментальное исследование замены растворителя под давлением через гетерогенную область фазовой диаграммы	166
4.2.2 Экспериментальное исследование замены растворителя под давлением через гомогенную область фазовой диаграммы	170

4.3 Экспериментальное исследование совмещенных процессов получения аэрогелей с люминофорами	174
Выводы по главе 4.....	178
Заключение	179
Список сокращений и условных обозначений.....	181
Список литературы	182
Приложение 1. Патент на изобретение	208
Приложение 2. Полученные награды.....	209

Введение

Актуальность темы исследования. Согласно постановлению правительства Российской Федерации об утверждении государственной программы «Научно-технологическое развитие Российской Федерации», разработка технологий получения новых гибридных и функциональных наноматериалов являются приоритетными направлениями развития мировой научно-технологической и инновационной сферы. К таким материалам можно отнести аэрогели с люминофорами.

Люминофоры – это соединения, способные поглощать энергию и преобразовывать ее в световое излучение. Благодаря этому данные соединения применяются при производстве энергосберегающих источников света, панелей OLED-дисплеев, биосенсоров и маркеров для диагностики различных заболеваний. Однако, одной из главных проблем использования люминофоров является их деградация в среде воздуха при длительном хранении, использовании и транспортировке. Одним из способов сохранения качества и чистоты люминофоров является их помещение в высокопористые матрицы-носители. В данной работе предлагается использовать в качестве матриц-носителей аэрогели, так как они обладают развитой внутренней поверхностью и низкой плотностью, сопоставимой с плотностью воздуха. Создание на основе аэрогелей новых люминофорных материалов с функциональными оптическими свойствами существенно расширит традиционный список гибридных материалов. В таком случае, неорганические аэрогели с люминофорами могут быть использованы в оптоэлектронике, фотонике и оптическом приборостроении как отдельный элемент конструкции. Кроме того, на основе органических аэрогелей с люминофорами могут быть произведены биосовместимые и нетоксичные для человека материалы медицинского назначения.

Процессы получения аэрогелей с люминофорами являются сложными и многостадийными, занимающие значительное время. Среди всех этапов получения указанного материала можно выделить процессы гелеобразования,

замены растворителя и сверхкритической сушки. Их фундаментальное изучение позволит углубить понимание массообменных процессов, предложить новые, более эффективные способы их проведения. Кроме того, данные исследования позволят интенсифицировать и оптимизировать процессы получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе.

В данной работе проведены экспериментальные исследования процессов получения неорганических и органических аэрогелей с люминофорами. Кроме того, была проведена интенсификация некоторых процессов получения данных материалов. Для этого проводились исследования совмещенных процессов гелеобразования, замены растворителя и сверхкритической сушки в одном аппарате под давлением. Проведены экспериментальные и теоретические исследования фазового состояния и кинетики фазовых переходов двухкомпонентных и трехкомпонентных систем, образующихся при получении аэрогелей с люминофорами.

Работа выполнялась в рамках соглашения № 075-15-2020-792 (уникальный идентификатор: RF-190220X0031) в рамках государственного задания вузу по теме «Нанобиотехнологии в диагностике и терапии социально значимых заболеваний».

Степень разработанности темы. Процессы получения аэрогелей различной природы с люминофорами являются инновационными направлениями. В научно-технической литературе практически отсутствуют данные об особенностях проведения процесса внедрения люминофора в объем высокопористого аэрогеля. Кроме того, синтез люминофоров непосредственно внутри аэрогелей в среде сверхкритического диоксида углерода является новым методом получения металлоорганических комплексов на основе 8-гидроксихинолина, который ранее не исследовался.

Методам оптимизации и интенсификации химико-технологических процессов посвящено значительное количество работ, в том числе таких авторов как В.В. Кафарова [1], В.П. Мешалкина [2], И.Н. Дорохова [3]. Но в

литературе практически отсутствуют работы, посвященные процессам получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе.

Цель работы заключалась в исследовании и интенсификации процессов получения аэрогелей с люминофорами в сверхкритических условиях.

Задачи работы:

1. Экспериментальное исследование процессов получения аэрогелей с люминофорами. Разработка процессов внедрения и синтеза люминофора в объеме аэрогелевой матрицы с применением сверхкритических технологий. Исследование влияния состава исходных компонентов и параметров процесса на структуру аэрогелей с люминофорами и их люминесцентные характеристики.

2. Экспериментальное и теоретическое исследование кинетики фазовых переходов в двухкомпонентной системе «изопропанол – диоксид углерода» при различных условиях. Определение зависимости кинетических параметров от внешних характеристик системы.

3. Математическое моделирование фазового равновесия многокомпонентных систем, образующихся при получении аэрогелей с люминофорами.

4. Экспериментальное исследование процессов получения аэрогелей с люминофорами в среде сверхкритического диоксида углерода: процессов гелеобразования и замены растворителя.

5. Интенсификация процессов гелеобразования, замены растворителя и сверхкритической сушки путем проведения их в одном аппарате под давлением.

Научная новизна. Впервые был проведен синтез люминофорного соединения в объеме аэрогелевой матрицы с применением сверхкритических технологий. При проведении комплекса экспериментальных исследований процессов получения аэрогелей с люминофорами различной природы оценены факторы, влияющие на физико-химические, структурные и люминесцентные свойства.

Экспериментально исследована кинетика фазовых переходов в двух- и трехкомпонентных системах под давлением. Изучено влияние присутствия высокопористого геля на скорость массообменных процессов.

Проведены экспериментальные исследования процесса гелеобразования и замены растворителя в гелях под давлением. Изучено влияние фазового равновесия системы на ход процесса замены растворителя под давлением при получении аэрогелей.

Исследована возможность интенсификации процессов получения аэрогелей с люминофорами за счет проведения этапов гелеобразования, замены растворителя и сверхкритической сушки в одном аппарате.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработаны процессы получения аэрогелей различной природы с люминофорами тремя способами: внедрение люминофора на этапе замены растворителя, синтез люминофора на этапе сверхкритической сушки и с применением сверхкритической адсорбции. Полученный первым способом люминофорный материал (Патент РФ №2757593) может быть использован при производстве светоизлучающих устройств.

Получены органические аэрогели с люминофорами, которые могут быть использованы в качестве медицинских изделий для диагностики и терапии социально значимых заболеваний.

Установлено влияние параметров проведения процесса на коэффициенты массопередачи. Полученные данные позволяют сократить время и ресурсы, необходимые для проведения массообменных процессов, протекающих при получении аэрогелей различной природы.

Методология и методы исследования. Для достижения целей диссертационной работы были использованы методы: азотной порометрии для определения удельной площади поверхности, диаметра и объема пор материалов; сканирующей, просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии; гелиевой пикнометрии для определения истинной плотности; спектрофлуориметрии для определения люминесцентных

характеристик материалов; масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для определения примесного состава; методы математического моделирования.

Аналитические исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009, кафедры химического и фармацевтического инжиниринга и кафедры химии и технологии кристаллов.

Положения, выносимые на защиту. Результаты экспериментального исследования процессов получения аэрогелей различной природы тремя способами: внедрение предварительно приготовленного люминофора, синтез люминофора на этапе сверхкритической сушки и с применением сверхкритической адсорбции; влияние параметров процессов получения на конечные характеристики материалов.

Экспериментальные кривые кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах, которые образуются при получении аэрогелей под давлением; результаты теоретического исследования кинетических кривых; результаты математического моделирования фазового равновесия многокомпонентных систем, которые образуются при получении аэрогелей и люминофорных материалов на их основе.

Результаты экспериментального исследования процессов гелеобразования и замены растворителя под давлением; совмещенные процессы гелеобразования, замены растворителя и сверхкритической сушки в одном аппарате.

Степень достоверности результатов подтверждается значительным объемом аналитических данных, полученных с помощью современного оборудования и признанных методик исследования свойств материалов и веществ. Расчетные данные, полученные с помощью разработанных математических моделей, были сравнены с экспериментальными данными.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы были продемонстрированы на XV, XVI и XVII Международных конгрессах

молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2019 г, 2020 г, 2021 г); X и XI Научно-практической конференции с международным участием "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации" (Ростов-на-Дону, 2019 г; Новосибирск, 2021 г); Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового времени» (Иваново, 2021 г); 2-ой Европейской конференции по кремнию и материалам на основе кремния EC-SILICONF2 (Мишколец-Лиллафюрд, Венгрия, 2021 г); Международной молодежной летней школе «Аэрогели: от лаборатории к промышленности» (Москва, 2019 г); X Национальной научно-практической конференции с международным участием "Моделирование энергоинформационных процессов" (Воронеж, 2021 г); Конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития 2019» (Москва, 2019 г); работа является победителем Всероссийского инженерного конкурса в 2021/2022 году.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке и реализации задач исследований, в планировании и проведении экспериментальных и аналитических работ, а также в обработке полученных результатов. Автор является разработчиком математических моделей и компьютерных программ для определения кинетических и равновесных характеристик многокомпонентных систем, программного комплекса для оптимизации совмещенных процессов при получении аэрогелей и люминофорных материалов на их основе. Автор проводил систематизацию, интерпретацию и оценку полученных результатов, формулировал выводы, готовил материалы для публикаций и представления результатов исследований на российских и международных научных мероприятиях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 3 в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и/или Scopus. Получен 1 патент.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 224 наименований и 2

приложений. Общий объем составляет 209 страниц печатного текста, включая 49 таблиц и 81 рисунок.

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность старшему научному сотруднику, к.т.н. А.Е. Лебеву за помощь в научном становлении и на всех этапах выполнения диссертационной работы. Отдельная благодарность за мотивацию и поддержку на протяжении всего периода работы в научной группе.

Особая благодарность выражается автором научному руководителю, профессору, д.т.н. Н.В. Меньшутиной за предоставленную возможность получить бесценный научный опыт и за оказанную помощь в выполнении диссертационного исследования.

Глубокая благодарность выражается автором сотрудникам и аспирантам кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, принимавшим участие в обсуждении научных результатов и за конструктивную критику данной работы.

Автор выражает признательность сотрудникам кафедры химии и технологии кристаллов, в особенности д.х.н., профессору И.Х. Аветисову, за предоставление реагентов для проведения экспериментальных исследований и помощь в аналитических исследованиях люминесцентных характеристик полученных материалов.

Глубокая благодарность выражается автором сотрудникам кафедры кибернетики химико-технологических процессов, принимавшим участие в обсуждении диссертационной работы.

Особая благодарность родным и друзьям за поддержку, вдохновение и мотивацию на всех этапах научных исследований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Типы аэрогелей и особенности процессов их получения

Аэрогели представляют собой твердые сверхлегкие материалы, обладающие высокой пористостью и состоящие на 95-99% из воздуха [4]. Благодаря этому аэрогели обладают уникальными свойствами, такими как высокая удельная площадь поверхности [5], низкая плотность [6] и низкий коэффициент теплопроводности [7].

Уникальные структурные свойства аэрогелей могут быть достигнуты только с помощью сверхкритической сушки, при которой происходит замена растворителя в материале на газ без возникновения поверхности раздела фаз и капиллярных сил в порах [8–10]. В результате сверхкритической сушки сохраняется высокопористая наноструктура материала, которая включает в себя как микро- (< 2 нм) [11, 12], так и мезопоры (2-50 нм) [13–15]. Напористость в сочетании с высокой удельной площадью поверхности делает аэрогели перспективными кандидатами для применения в качестве матриц-носителей различных соединений. Так, например, в работах [16–18] представлены аэрогели, выступающие в качестве средств доставки лекарств и активных веществ. В работах [19–21] аэрогели выступают в качестве матриц-носителей съедобных ингредиентов, нанотрубок, люминофоров.

Аэрогели могут быть изготовлены из исходных веществ как неорганической, так и органической природы, что значительно расширяет области их перспективного применения. Неорганические аэрогели на основе неорганических соединений (диоксида кремния, оксида алюминия) отличаются высокой термоустойчивостью [22] и низким коэффициентом теплопроводности [23–25]. Благодаря этому неорганические аэрогели активно используют при производстве теплоизоляционных материалов [26], сорбентов и ловушек космической пыли [27].

Основным преимуществом аэрогелей на основе органических соединений является их биосовместимость, биоразлагаемость и нетоксичность

[28] при сохранении особенных структурных характеристик. В связи с этим органические аэрогели нашли широкое применение в медицине и фармацевтике в качестве изделий медицинского назначения и носителей активных веществ [29, 30], а также в пищевой промышленности в качестве матриц-носителей съедобных ингредиентов [19].

Можно выделить отдельный тип аэрогелей – гибридные аэрогели [31]. К таким материалам можно отнести аэрогели, содержащие в себе как органические, так и неорганические соединения, а также модифицированные материалы: гидрофобные аэрогели, аэрогели с углеродными нанотрубками [32]. Области применения данных гибридных материалов намного разнообразнее и включают в себя оптическое приборостроение, производство и хранение энергии и данных [33–36].

1.1.1 Неорганические гели на основе диоксида кремния

Основными этапами получения неорганических аэрогелей являются получение гелей с помощью золь-гель метода и их сверхкритическая сушка. Золь-гель метод основан на реакциях гидролиза и поликонденсации прекурсоров, в результате которых образуется пространственная структура с растворителем в порах – гель [37].

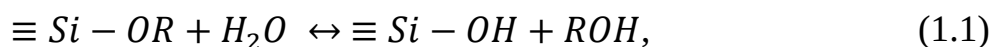
Различают два типа золь-гель метода получения гелей: одностадийный и двухстадийный. В первом случае стадии золь- и гелеобразования совмещаются, то есть формирование геля идет непосредственно вслед за образованием высокодисперсных частиц золя или, в некоторых случаях, одновременно с этим. В случае получения гелей в две стадии процесс разделяется на два этапа: первый – гидролиз и частичная конденсация прекурсора в кислой среде; второй – преимущественная конденсация и завершение гидролиза в щелочной среде.

Двухстадийный золь-гель процесс имеет важное преимущество – широкие возможности для получения геля с заданными структурными

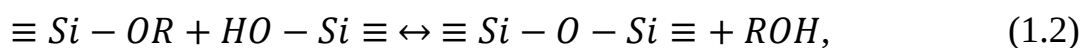
характеристиками [38]. На первой стадии при проведении гидролиза и конденсации можно эффективно задавать соотношения исходных веществ и, таким образом, контролировать размер образуемых частиц золя. На второй стадии посредством изменения внешних условий можно эффективно управлять дальнейшим формированием структуры материала и, следовательно, процессом гелеобразования. Конечная структура и, следовательно, макроскопические свойства получаемого аэрогеля в первую очередь определяются в ходе золь-гель процесса [15], то есть на этапах получения золя и его гелеобразования.

В качестве прекурсоров – основных веществ, из которых образуется каркас геля, могут быть использованы алкоксиды и соли таких элементов, как кремний, алюминий, титан, цирконий и т.д. В зависимости от типа прекурсора различают два основных метода: алкоксидный метод [39, 40], в котором получение геля основано на реакциях гидролиза и конденсации алкоксида соответствующего элемента, и эпоксидный метод [41], в котором гелеобразование прекурсора (соли металла) инициируется органическими эпоксидами. Далее, для примера, представлены реакции гидролиза (1.1) и конденсации (1.2)-(1.3) алкоксидов, выступающих в качестве прекурсоров [42, 43]:

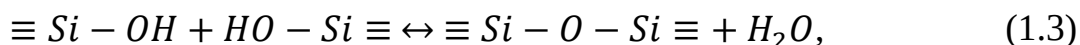
Гидролиз:



Конденсация с образованием спирта:



Конденсация с образованием воды:



При получении неорганических гелей процесс гелеобразования в основном инициируется с помощью добавления катализатора в реакционную

смесь [44, 45]. В качестве катализатора выступают соединения, изменяющие рН среды с кислой на основную, за счет чего возрастает скорость реакции конденсации [46]. При варьировании типа основного катализатора и его концентрации можно изменять и контролировать структуру, а, следовательно, и конечные свойства получаемых аэрогелей [47, 48].

При получении неорганических гелей дополнительно используются различные растворители, обеспечивающие гомогенность реакционной смеси. В качестве растворителей чаще всего используются спирты (изопропанол, этанол), так как они проявляют свойства бифункциональных соединений. Выбор исходного органического растворителя также оказывает влияние на формирование пористой структуры, и, следовательно, на конечные свойства аэрогеля [49, 50]. Так, например, повышение молекулярной массы спирта приводит к получению менее прозрачной и более плотной конечной структуры аэрогеля [51, 52].

1.1.2 Органические гели на основе полисахаридов

Получение органических гелей на основе полисахаридов является сложным и сильно зависит от типа полисахарида. Условно процесс их получения можно разделить на три основных этапа: получение органических гелей, замена воды в гелях на подходящий растворитель и их сверхкритическая сушка. При получении органических гелей в качестве прекурсоров чаще всего выступают такие полисахариды как альгинат натрия [53], пектин [54], хитозан [55].

Процесс получения гелей на основе полисахаридов состоит из приготовления исходного раствора полисахарида и его гелеобразования. Полисахариды практически не растворяются в органических растворителях, но обладают высокой растворимостью в водных растворах. Альгинат натрия и пектин хорошо растворимы при нейтральном рН среды, именно поэтому готовят их водные растворы.

Но некоторые полисахариды, например, хитозан, не растворимы при нейтральном pH. При приготовлении их растворов в смесь добавляют слабые органические кислоты (уксусную, муравьиную, пропионовую или молочную), так как растворимость данных полисахаридов увеличивается в кислых средах с pH меньше 6 [56].

Гелеобразование растворов полисахаридов может быть инициировано либо химическим способом – с применением сшивающего агента [44, 45], либо физическим – за счет изменения параметров системы (температуры, pH среды) [46]. Благодаря контролируемому гелированию появляется возможность получения гелей необходимой формы и размера. Исходя из этого существуют различные методы и подходы к процессу гелеобразования, например, масляно-эмульсионный, методы капельного ввода раствора полисахарида и распыление исходного раствора через форсунку в сшивающий агент.

Наиболее распространенным методом получения частиц аэрогеля является масляно-эмульсионный метод [57, 58]. В его основе лежит процесс гелеобразования, совмещенный с микронизацией геля в масляной среде при перемешивании. Масло выступает в качестве вязкой среды, которая позволяет получать микрочастицы заданной формы и размера. Существенным недостатком данного метода является наличие дополнительной стадии – отчистка частиц от масла. Как правило, для этого проводят многократное центрифугирование для осаждения частиц геля из масляной фазы, что увеличивает как время процесса, так и его энергозатраты [59].

При получении частиц геля капельным методом исходный раствор альгината натрия прокапывается через иглу в раствор сшивающего агента [60, 60]. При попадании капль в раствор мгновенно начинается процесс гелеобразования. При окончании процесса необходимо выдерживать частицы в растворе сшивающего агента в течении суток для полного завершения всех реакций.

Распыление исходного раствора с помощью форсунок в сшивающий агент является перспективным методом получения гелей органического

аэрогеля [61]. Распыление происходит через форсунки разного вида, с помощью которых можно контролировать диаметр получающихся частиц. Современные распылительные конструкции позволяют получать монодисперсные частицы диаметром до 10 мкм.

1.1.3 Процесс замены растворителя в гелях

Образование органических и гибридных гелей проходит либо в водной среде, либо в растворителе, который не подходит для сверхкритической сушки. Вода не смешивается со сверхкритическим диоксидом углерода, следовательно, перед процессом сверхкритической сушки необходимо заменить воду в геле на растворитель, который образует гомогенную систему со сверхкритическим диоксидом углерода. К тому же, важно, чтобы выбранный растворитель не вызывал усадку в органических гелях, был безопасен (учитывается воспламеняемость, токсичность, коррозионная активность), доступен в промышленном масштабе. Чаще всего используют органические растворители, такие как метанол, этанол, изопропанол, ацетон, гексан [62–65].

Замена растворителя в гелях может проводиться одноэтапно [66] или, чаще, ступенчато (поэтапно) [67]. При одноэтапной замене в гелях концентрация растворителя возрастает от 0 до 100 масс%. В данном случае возникает высокий градиент изменения концентраций внутри пористой структуры гелей, из-за чего возникают напряжения и, в следствии этого, высокая усадка материала. Поэтому одноэтапная замена растворителя неэффективна, так как гели сохраняют в среднем 10% от первоначального объема в зависимости от типа растворителя (рисунок 1.1). При высокой усадке гелей на этапе замены растворителя невозможно дальнейшее получение аэрогелей, так как не была сохранена высокопористая структура гелей.

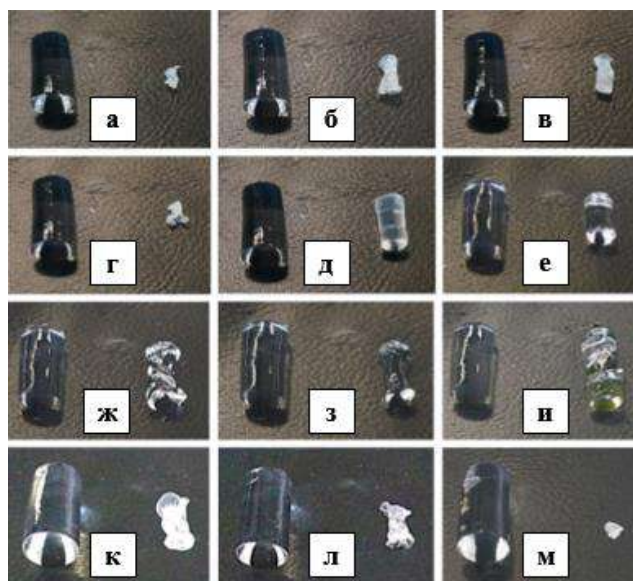


Рисунок 1.1 – Гели альгината натрия до и после одноэтапной замены растворителя.

В качестве растворителя использовались [67]: (а) бутанон, (б) изопропанол, (в) ацетон, (г) 1-бутанол, (д) метанол, (е) диметилсульфоксид, (ж) глицерин, (з) пропиленгликоль, (и) этиленгликоль, (к) этанол, (л) 1,4-диоксан, (м) пропиленкарбонат

Как ранее было сказано, поэтапная замена растворителя особенно широко используется при получении аэрогелей. Гели погружают в смесь «вода – растворитель» с постепенно увеличивающейся концентрацией органического растворителя. При введении нескольких промежуточных шагов в замене растворителя уменьшается воздействие высоких градиентов концентрации на поверхность геля, благодаря этому максимально сохраняется первоначальный объем геля [67, 68].

Для замены растворителя необходимо заранее предусматривать количество шагов повышения концентрации растворителя. С одной стороны, увеличивая количество этапов процесса, можно снизить негативное влияние градиента концентрации растворителя, и замена будет происходить в близких к равновесию условиях. Но с другой стороны, увеличиваются общая продолжительность процесса и затраты растворителя. К тому же, при замене растворителя невозможно добиться идеально равновесных условий, и незначительная усадка гелей неизбежна. Следовательно, в данном процессе

необходимо выбрать оптимальное количество шагов замены растворителя, при которых будет достигаться наименьшая результирующая усадка гелей.

Важно отметить, что при многоступенчатой замене растворителя полимерные гели могут значительно усаживаться при концентрации 50-70 масс% растворителя в водной среде [66]. Наибольшая усадка гелей заметна при концентрации растворителя 50 масс%, следовательно, необходимо уменьшение градиента концентрации только до данной концентрации. По этой причине в большинстве работ гели помещаются в растворы 10 и 30 масс% растворителя. Затем с сохранением шага происходит увеличение до 50, 70, 90 и, наконец, 100 масс% растворителя.

1.1.4 Сверхкритическая сушка гелей

Для получения аэрогелей из гелей необходимо удалить весь растворитель без повреждения пористой структуры. Использование тепловой сушки материалов приводит к возникновению значительной усадки вплоть до полного разрушения. Это происходит из-за того, что в наноразмерной пористой структуре геля возникают силы поверхностного натяжения и значительное капиллярное давление, что приводит к схлопыванию пор и объемной усадке всего материала из-за разрушения его внутренней структуры.

Сохранение первоначальной структуры гелей можно добиться с помощью сверхкритической сушки, так как при данном типе сушки не образуется граница раздела фаз в порах геля и, следовательно, не возникают капиллярные силы, разрушающие нанопористую структуру [69, 70]. Именно поэтому процесс сверхкритической сушки является наиболее важным при получении высокопористых аэрогелей.

В качестве сушильного агента используются сверхкритические флюиды – вещества, находящиеся в сверхкритическом состоянии. Критическая точка – это совокупность условий, при которых жидкая и газовая фаза сосуществуют в термодинамическом равновесии и становятся тождественными по своим

свойствам. Благодаря этому, сверхкритические флюиды обладают как свойствами газа (высокая скорость диффузии, низкая вязкость), так и свойствами жидкости (высокие плотность и растворяющая способность). Вышеописанные свойства обуславливают интенсивный массоперенос в сверхкритических условиях, в связи с чем сверхкритические флюиды находят широкое применение в таких процессах как экстракция [71], микронизация [72], адсорбция [73], хроматография [74], импрегнация [75] и т.д.

Чаще всего в качестве сверхкритического флюида используется диоксид углерода, так как он не токсичен, не горюч, не взрывоопасен, дешев и доступен, к тому же он имеет сравнительно низкие критические параметры ($T_{кр} = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 7.3\text{ МПа}$) [76].

Процесс сверхкритической сушки можно разделить на две стадии: вытеснение растворителя из свободного объема аппарата и диффузионное замещение растворителя внутри геля сверхкритическим диоксидом углерода [8]. На первой стадии решающее значение имеет конвективный перенос растворителя, который обеспечивается высоким расходом диоксида углерода.

На втором этапе процесс лимитируется диффузией внутри геля, в связи с чем важно выбрать минимально необходимый расход диоксида углерода, которого будет достаточно для поддержания минимальной концентрации растворителя вокруг геля. По окончании замещения происходит сброс давления, благодаря которому сверхкритический флюид переходит в газообразное состояние, оставляя пористую структуру гелей неизменной.

Важно учитывать процессы, которые происходят перед началом сушки. Во многих работах [77, 78] показано, что повышение давления влияет на ход всего процесса сверхкритической сушки. При повышении давления происходит резкое увеличение растворимости диоксида углерода в органическом растворителе, который содержится внутри высушиваемого пористого материала. В этом случае значительно снижается плотность жидкой фазы и, следовательно, увеличивается ее молярный объем. Таким образом, часть жидкой фазы покидает высушиваемый материал при повышении

давления. Было предложено назвать это явление утечкой растворителя [77]. Благодаря этому можно контролировать начальную концентрацию органического растворителя, изменяя загрузку аппарата и внешние параметры системы.

Для проведения процесса сверхкритической сушки требуется оборудование высокого давления. Типичная технологическая схема установки для проведения сверхкритических процессов включает в себя аппараты и насосы высокого давления, сепараторы, промежуточные емкости, запорные и регулирующие вентили (клапаны), комплект контрольно-измерительных приборов и автоматизации [70, 79–81]. Особенно важным является точное регулирование параметров процесса сверхкритической сушки, так как свойства сверхкритического флюида, скорость тепло- и массопереноса значительно зависят от температуры и давления системы.

1.1.5 Функциональные аэрогели

Функциональные материалы – это группа инженерных и усовершенствованных материалов, разработанных и синтезированных для выполнения определенной функции с заданной морфологией поверхности и индивидуальными свойствами. В связи с уникальными свойствами как неорганических, так и органических аэрогелей, в настоящее время востребованы функциональные материалы на их основе.

Существует множество способов получения функциональных аэрогелей, например, модификация поверхности на этапе получения золя или геля. Так, например, в работе [82] предложен способ получения адсорбентов тяжелых металлов на основе функциональных аэрогелей. Для этого на стадии получения золя внедрялись поверхностные азотосодержащие группы (первичные и вторичные амины, мочевины, изоцианураты), взаимодействующие с катионами металлов. Кроме того, в работе [83] предложен способ модификации поверхности гелей для получения гидрофобных аэрогелей с

улучшенными прочностными характеристиками. Для этого гели на основе диоксида кремния помещались в растворы, содержащие поверхностные триметилсилильные группы, выступающие в качестве гидрофобизирующих агентов. В процессе модификации гидрофильные силановые группы на поверхности гелей заменяются на триметилсилильные группы, в результате чего материал приобретает явные гидрофобные свойства.

В другой работе [84] авторы предложили новый функциональный аэрогель на основе графена для использования в качестве электрохимического детектора органических загрязнений. Для его получения на стадии получения золя в раствор добавлялась функциональная группа 4,4'-диаминодифенилметана, которая взаимодействует с определенным типом органических соединений.

Распространенным методом получения функциональных аэрогелей и дополнительного их армирования является введение соединений в структуру материала. Например, в работе [85] разработали метод внедрения наночастиц магнетита (Fe_3O_4) с помощью диффузии из раствора в структуру аэрогеля для придания ему магнитных свойств. В работе [86] производили внедрение углеродных нановолокон на этапе золеобразования при получении аэрогелей на основе диоксида кремния. Прочность функциональных аэрогелей с нановолокнами увеличилась в несколько раз: модуль упругости при сжатии увеличился в 3 раза по сравнению с аэрогелями без нановолокон (с 0.2 МПа до 0.6 МПа), а предел прочности при растяжении – с 0.07 МПа до 0.36 МПа без изменения плотности и пористости.

В настоящее время востребованы функциональные материалы на основе аэрогелей для применения в производстве электропроводящих и оптических устройств [87]. Во многих работах в качестве электропроводящего соединения выступают углеродные нанотрубки (УНТ), которые внедряют непосредственно во время одноэтапного золь-гель процесса [88–92]. Полученные функциональные аэрогели также отличаются высокой

механической прочностью за счет дополнительного армирования структуры аэрогелей углеродными нанотрубками.

На данный момент возрастает популярность использования аэрогелей в качестве матриц-носителей в конструкции светоизлучающих устройств. Так, например, в работе [93] в аэрогель на основе диоксида кремния был внедрен люминофор оксисульфид лантана, придающий материалу люминесцентные свойства. Функциональный аэрогель предлагается использовать в неинвазивной медицинской диагностике для визуализации имплантатов и органов.

1.2 Способы нанесения эмиссионных слоев люминофоров на основе 8-гидроксихинолина

8-гидроксихинолин (8-hq) представляет собой алкалоид, состоящий из двух донорных атомов – кислорода и азота [94] (рисунок 1.2), вследствие чего является сильным хелатирующим веществом по отношению к ионам металлов и полуметаллов [95].

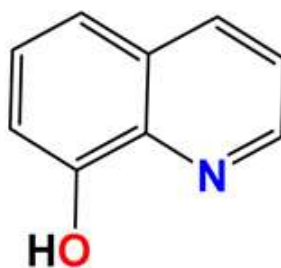


Рисунок 1.2 – Структура 8-гидроксихинолина (8-hq)

В связи с реакционными особенностями 8-hq активно применяется при производстве адсорбентов тяжелых металлов из водных растворов [94, 96]. Кроме того, гетероциклические соединения на основе 8-hq проявляют эффективные ингибирующие свойства против коррозии в кислых средах [97].

Производные 8-hq применяются в медицине и фармакологии в качестве противомикробной, антиоксидантной, противоопухолевой,

противовоспалительной, противомаларийной и противотуберкулезной терапии [95, 98–103]. На данный момент многообещающим является лечение нейродегенеративных заболеваний [104, 105], в частности, болезни Альцгеймера с помощью комплексных соединений на основе производных 8-hq [106–110].

Важным свойством соединений на основе 8-hq с металлами является их интенсивная люминесценция. Благодаря этому свойству, данные металлоорганические соединения (люминофоры) применяются при производстве высокочувствительных люминесцентных хемо- и биосенсоров [111–114] и светоизлучающих OLED-устройств.

Органический светодиод (OLED) – это светоизлучающее устройство, состоящее из люминофорной органической тонкой пленки (эмиссионный слой), которая находится между токопроводящими анодом и катодом. При подаче электрического тока на OLED-устройство носители заряда (дырки и электроны) мигрируют с электродов в органические пленки, где происходит их рекомбинация в эмиссионном слое с образованием экситонов (квазичастицы, характеризующие возбужденное состояние электронов). При релаксации до более низкого энергетического уровня экситоны испускают свет (электролюминесценцию) и/или побочную тепловую энергию [115]. На примере вышеописанного механизма основан принцип работы современных светоизлучающих OLED-устройств.

При изготовлении светоизлучающих панелей эмиссионный слой люминофора наносится на специальную подложку, которая может быть изготовлена из таких материалов как стекло [80], пластик (полиэтилентерефталат, полиэтиленнафталат, поликарбонат, полиимиды, полиарилаты) [118–120], металл (нержавеющая сталь) [121, 122]. Существует два основных подхода по нанесению металлоорганических люминофоров на подложку: осаждение люминофора на подложку из раствора и газофазное осаждение. Первый подход подразумевает нанесение раствора люминофора на поверхность подложки с последующим его высушиванием. К данному методу

относится нанесение покрытия с помощью центрифугирования (рисунок 1.3) [91].

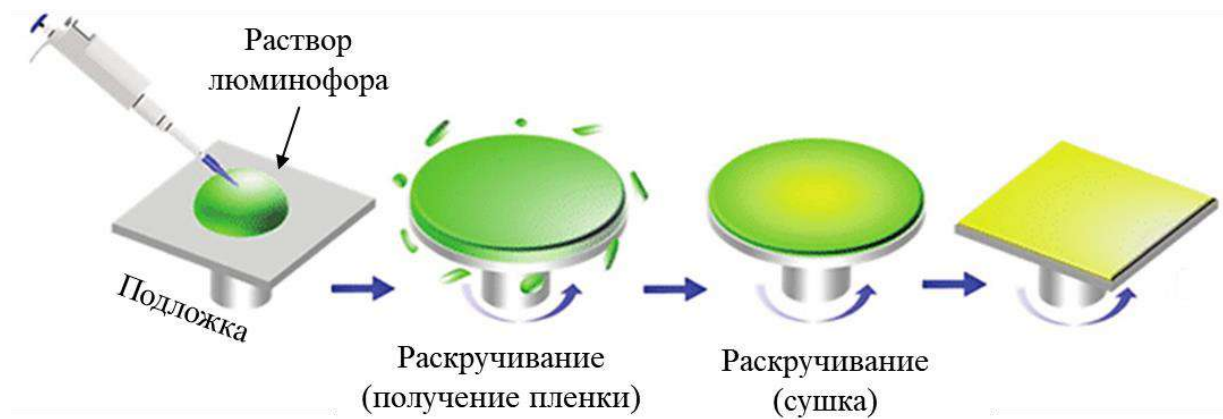


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение нанесения покрытия с помощью центрифугирования [91]

Для этого раствор люминофора наносят на подложку с помощью сопла. Предварительно раствор пропускают через фильтры для удаления не растворившихся мелкодисперсных частиц люминофора. Раствора обычно наносят больше, чем требуется для выбранного размера поверхности подложки, для равномерного образования пленки. Затем подложку с люминофором постепенно раскручивают, за счет чего раствор начинает растекаться по поверхности, образуя тонкую пленку. Вращение подложки происходит до тех пор, пока растворитель не испарится из полученного тонкого слоя люминофора. Существенным недостатком метода является потеря значительного количества раствора люминофора при раскручивании подложки [126].

Наиболее распространенными методами нанесения тонкого покрытия из раствора можно отнести методы, основанные на печатных технологиях. В качестве красящих чернил в данных методах используется раствор люминофора. Простейшим примером является струйная печать, в которой чернила непрерывно или контролируемо по капельно подаются через сопло на подложку (рисунок 1.4) [92].

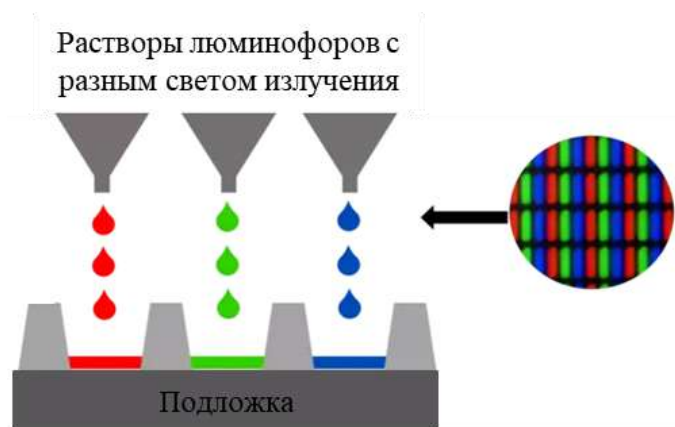


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение струйной печати RGB пикселей OLED-панелей [92]

Данный метод печати наиболее востребован при получении OLED-дисплеев, где используется RGB метод смешения цветов (R – красный, G – зеленый, B – синий).

Одним из популярных методов нанесения люминофора на подложку является трафаретная печать (рисунок 1.5) [96].

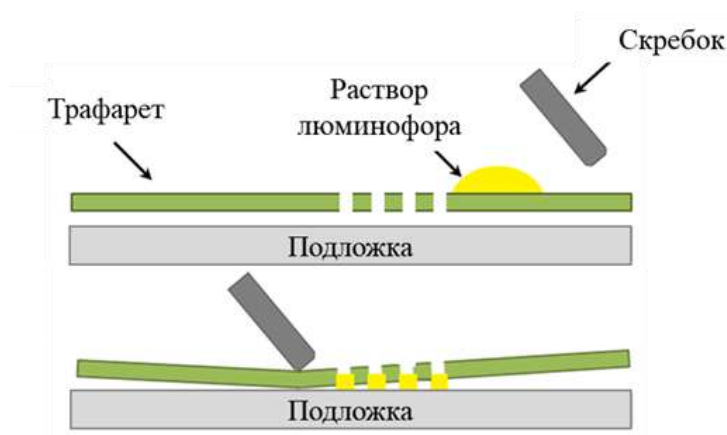


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение процесса трафаретной печати [96]

Метод основан на продавливании вязкого раствора люминофора с помощью различных экструдеров и скребков через трафарет. В результате продавливания слой узора отпечатывается на подложке в заранее определенных местах. С помощью данного метода можно получать заданные узоры с большим масштабом в сравнении со струйной печатью.

Еще одним распространенным способом нанесения люминофора на подложку из раствора является метод глубокой печати [98]. Особенностью данного метода является то, что узор или пленка наносятся со специальной матрицы с углублениями (печатающий цилиндр), которая покрыта раствором люминофора (рисунок 1.6).

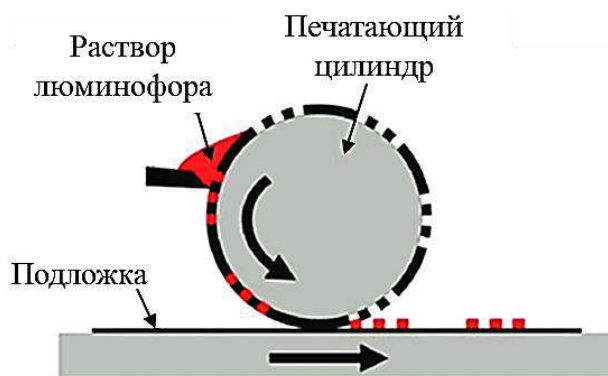


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение процесса глубокой печати

Раствор люминофора подается на цилиндр и задерживается в специальных полостях на поверхности. Во время соприкосновения печатающего цилиндра с подложкой раствор люминофора из полостей отпечатывается на поверхности подложки. К преимуществам метода можно отнести высокую производительность и большой выход продукта. Но метод имеет множество недостатков, наиболее значительным из них является большая потеря люминофора за счет адгезии соединения на поверхности печатающего цилиндра.

Востребованным методом нанесения люминофора на подложку из раствора является покрытие с использованием щелевой экструзионной головки [101]. Раствор люминофора наносят на поверхность подложки через точную щелевую головку с регулируемой шириной, с помощью которой контролируется скорость осаждения раствора и толщина наносимой пленки.

Схема процесса нанесения слоя люминофора на подложку с помощью щелевой экструзионной головки представлена на рисунке 1.7.

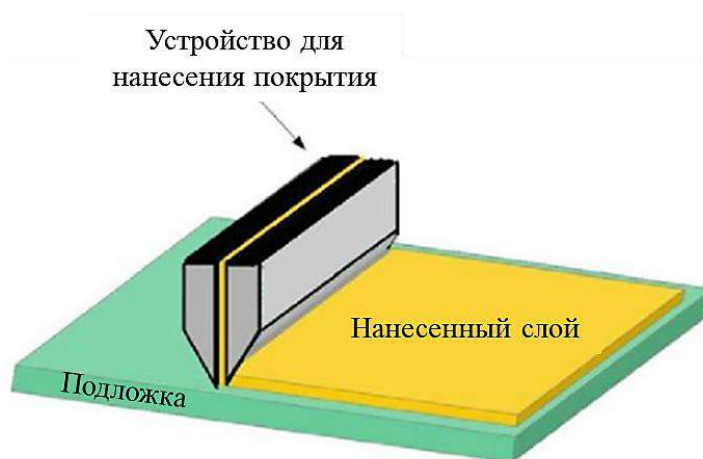


Рисунок 1.7 – Схема нанесения слоя на подложку с использованием щелевой экструзионной головки

Существенным преимуществом способа является нанесение большой площади эмиссионного слоя в течении небольшого времени, по сравнению с другими способами нанесения слоев. Недостатком метода является потеря значительного количества люминофора в следствии адгезии соединения на внутренней поверхности экструзионной головки.

В настоящее время подавляющее большинство коммерческих светоизлучающих OLED панелей производятся с использованием газофазных методов вакуумного термического напыления или осаждения, позволяющие получать долговечные материалы с интенсивной люминесценцией [102]. Методы представляют собой физическое осаждение люминофора из газовой фазы, при котором испаренная форма соединения образуется при нагревании. Затем происходит конденсация люминофора на поверхности охлаждаемой подложки для осаждения тонкой пленки материала. Чаще всего перенос люминофора к подложке осуществляется в условиях вакуума.

Альтернативным газофазным методом нанесения пленок люминофора является органическое осаждение из газовой фазы [106]. Метод отличается тем, что перенос люминофора к подложке осуществляется с помощью инертного газа-носителя (азот, аргон) при менее глубоком вакууме (рисунок 1.8).

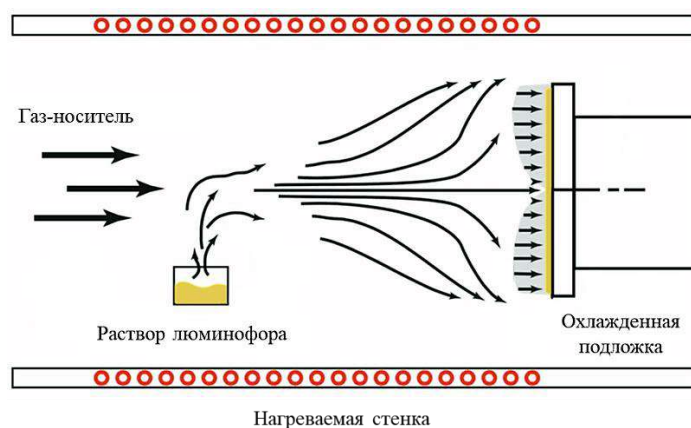


Рисунок 1.8 – Схема нанесения слоя на подложку с использованием органического осаждения из газовой фазы

Нагрев люминофора происходит равномерно во всем объеме, так как происходит контроль и регулировка температуры непосредственно газа-носителя. Подложка в свою очередь активно охлаждается для обеспечения интенсивной и контролируемой конденсации пара, а также во избежание тепловой перегрузки материала. Стенки камеры, в которой происходит осаждение, нагреваются до температуры газа-носителя, чтобы избежать конденсации пара на стенках и, следовательно, снижения потери производительности.

В ранних экспериментальных исследованиях метода органического осаждения из газовой фазы металлоорганические люминофорные соединения подвергались нагреванию в течении длительного времени, что приводило к разрушению и деградации соединения. В связи с этим была предложена новая концепция по снижению термического воздействия при осаждении люминофора данным методом [142, 143]. В данном способе люминофор не полностью подается в камеру, а порционно в виде аэрозоля с инертным газом-носителем. По мере необходимости люминофоры подаются на подложку через испаритель, что сокращает время нагревания соединения. Данный метод позволяет использовать органические термолабильные соединения для получения тонких светоизлучающих пленок.

Одним из газофазных методов нанесения металлоорганических люминофоров является метод органической пароструйной печати [109], с помощью которого возможно точечное нанесение соединения на подложку. В данном методе испаренный люминофор вместе с газом-носителем подается из ячеек на сопла форсунки (рисунок 1.9).

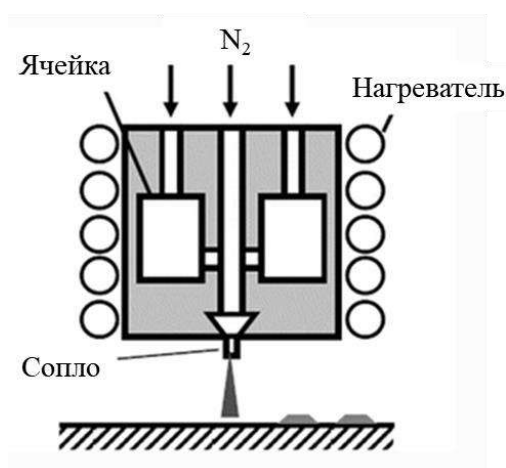


Рисунок 1.9 – Схема органического пароструйного принтера

При подаче пар формирует микроструи и конденсируется на охлажденной подложке в виде точечного узора. Одновременно с этим газ-носитель выходит через каналы вокруг приподнятых сопел и откачивается из камеры с помощью вакуума. Для формирования желаемых узоров подложка может перемещаться относительно сопла. При масштабировании данного метода увеличивается количество форсунок для нанесения люминофора. Кроме того, одновременно могут быть нанесены люминофоры различного цвета путем добавления в конструкцию форсунки нескольких ячеек и сопел.

Другим методом осаждения люминофоров из газовой фазы является впрыск пара на подложку [146]. Метод основан на мгновенном испарении соединения вблизи подложки. Для этого сухой люминофор дозированно подается с помощью винтового шнека к нагревательному элементу. Затем пар перемещается в нагреваемый коллектор с выходными отверстиями. Коллектор

находится непосредственно над подложкой, на которую наносится слой люминофора.

1.3 Фазовое поведение многокомпонентных систем в суб- и сверхкритических условиях

Для интенсификации процессов получения аэрогелей могут быть совмещены некоторые этапы, а именно этапы замены растворителя и сверхкритической сушки. Данная задача может быть осуществлена в аппарате высокого давления для сверхкритической сушки [147]. Предполагается замещение воды в структуре геля на органический растворитель под давлением. Повышение давления осуществляется путем подачи в аппарат диоксида углерода с помощью соответствующего насоса до субкритических условий. Далее в аппарат подается смесь «вода – органический растворитель» со ступенчатым повышением концентрации органического растворителя до 100 масс%. Одновременно с этим из аппарата удаляется часть жидкой фазы для освобождения пространства для смеси с повышенной концентрацией органического растворителя. В условиях повышенного давления массоперенос растворителя из пор геля проходит интенсивнее, чем при атмосферных условиях [148, 149], что приводит к значительному сокращению времени этапа замены растворителя. Следовательно, в процессе замены растворителя под давлением требуется изучение фазового равновесия системы «изопропанол – вода – диоксид углерода» при различных внешних параметрах.

Трехкомпонентные системы могут образовывать до пяти фаз согласно правилу фаз Гиббса при фиксированных внешних параметрах (температура, давление) и составах фаз. В таком случае система является неинвариантной и не имеет степеней свободы, т.е. изменение параметров вызывает преобразование фазового равновесия и снижения числа фаз. При проведении процесса замены растворителя под давлением образуется трехкомпонентная

система «изопропанол – вода – диоксид углерода», в которой пошагово происходит изменение состава (увеличение концентрации изопропанола и снижение концентрации воды). Следовательно, при фиксированных температуре и давлении система должна иметь две степени свободы по составу, при которых одновременно сосуществуют три фазы.

Согласно классификации Трейбала [150], существует пять типов трехкомпонентных систем, которые отличаются между собой видом и составом гетерогенной области на фазовой диаграмме (рисунок 1.10):

- наиболее распространенными типами трехкомпонентных систем являются 1 и 2 тип. Данные системы образуются при смешении органических соединений, в том числе растворителей, между собой, с газами и водой [151–153]. Системы типа 1 и 2 используются во многих отраслях промышленности – в химической, медицинской, пищевой [151, 154–156];
- системы 3 типа образуются в системах с водой, маслом и неионогенных поверхностно-активных веществ, представляющие собой микроэмульсии в определенном диапазоне температур. Данные системы представляют интерес для промышленного производства косметики, гербицидов, красок, смазочных материалов [157]. Особенно важны системы 3 типа для нефтяной промышленности при извлечении остаточных масел из смесей [158, 159];
- системы 4 типа описывают неравномерное распределение растворенного вещества (неорганических солей) между двумя жидкими фазами [160, 161]. В данных системах происходит обогащение органической фазы растворенными веществами для повышения эффективности экстракции;
- системы 0 типа обладают тройной областью, в которой двойные подсистемы полностью смешиваются. Данные системы возникают в результате смешения углеводорода, слабой кислоты и основания, в результате чего образуется ограниченно растворимая соль [162]. Кроме того, системы 0 типа образуются при смешении двух полимеров с низкомолекулярным растворителем [163].

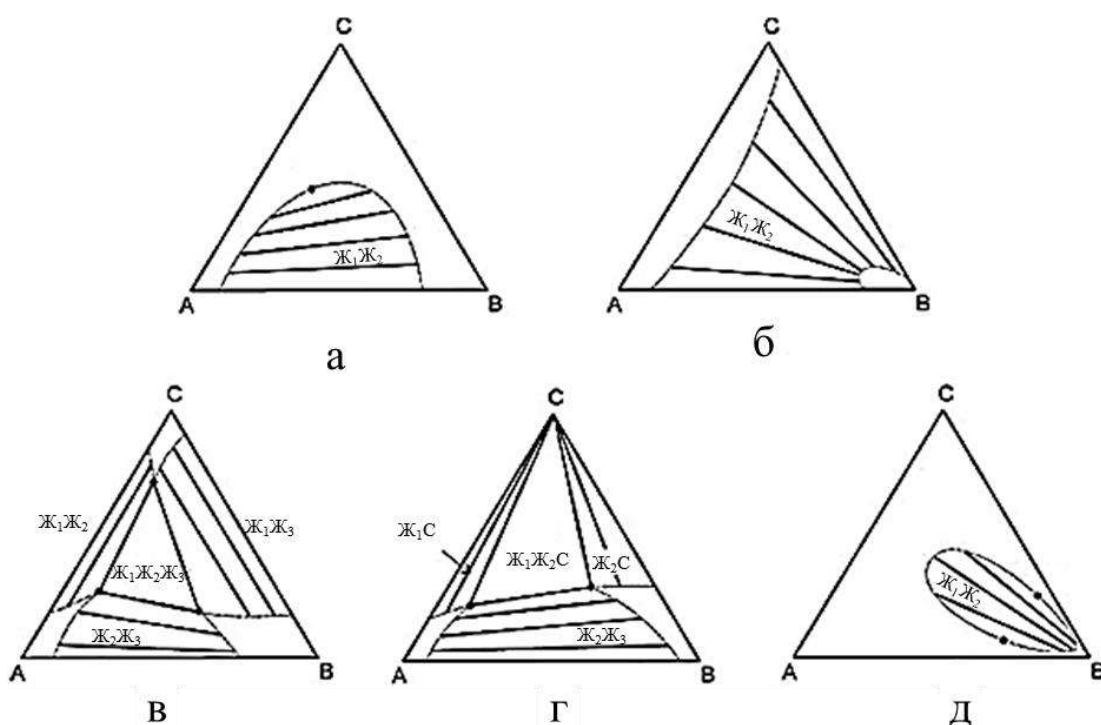


Рисунок 1.10 – Типы трехкомпонентных систем по классификации Трейбала [150]:

а – тип 1; б – тип 2; в – тип 3; г – тип 4; д – тип 0

Трехкомпонентная система «полярный растворитель – вода – газ» относится к 1 типу по классификации Трейбала. На рисунке 1.11 приведено схематическое изображение фазовой диаграммы трехкомпонентных систем данной системы под высоким давлением.

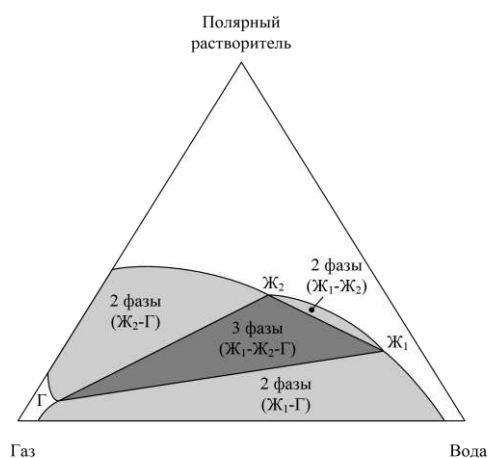


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение фазовой диаграммы трехкомпонентной системы «полярный растворитель – вода – газ» под высоким давлением [164–166]

На диаграмме помечены области состава системы, при которых возникает различное фазовое равновесие. Вода и полярный растворитель полностью смешиваются и на стороне треугольника «вода – растворитель» находится гомогенная область. На сторонах треугольника «газ – полярный растворитель» и «газ – вода» существуют двухфазные области (газожидкостные) $Ж_1$ и $Ж_2$, их состав может быть определен по конодам – линиям, соединяющим составы двух равновесных фаз. В данном случае $Ж_1$ является фазой, богатой водой, а $Ж_2$ – изопропанолом. В некоторых случаях в данной системе может образовываться $Ж_3$ фаза, обогащенная диоксидом углерода.

На рисунках 1.12-1.13 представлены призмы с фазовыми диаграммами при температурах 303, 313 и 333 К при различных интервалах давления [164]. Призмы представляют собой комбинацию фазовых диаграмм трехкомпонентной системы при фиксированной температуре и различном давлении. Штрихпунктирной линией обозначены критические точки, при которых образуются и исчезают фазы. Более темные области обозначают сосуществование трех фаз различного состава при данных условиях, серые области – двух фаз.

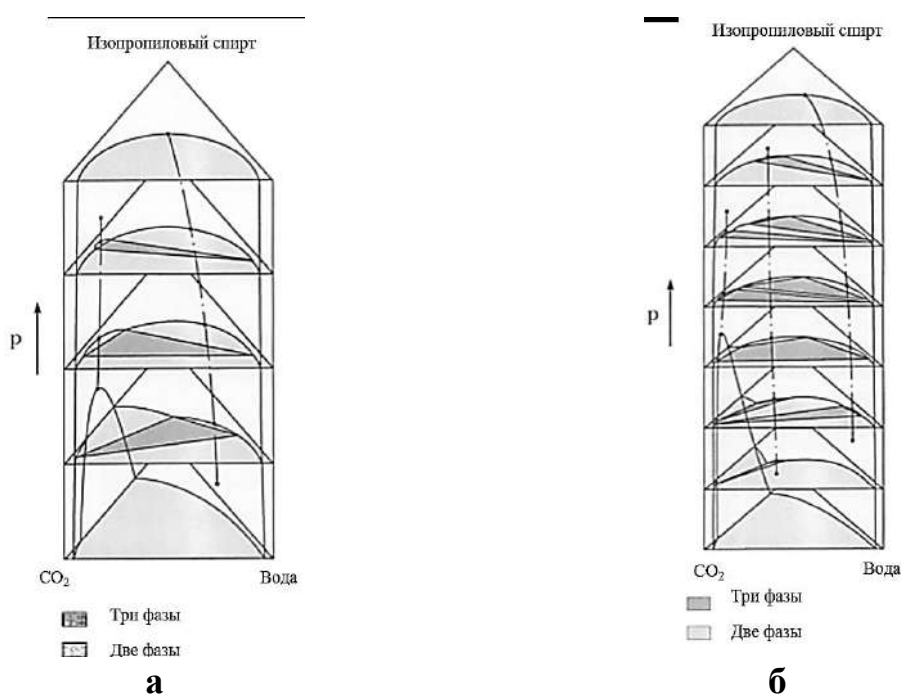


Рисунок 1.12 – Фазовое поведение системы «изопропанол – вода – диоксид углерода» [164, 165] при: а) 333 К и давлении 10-13 МПа, б) 313 К и давлении 7-10 МПа

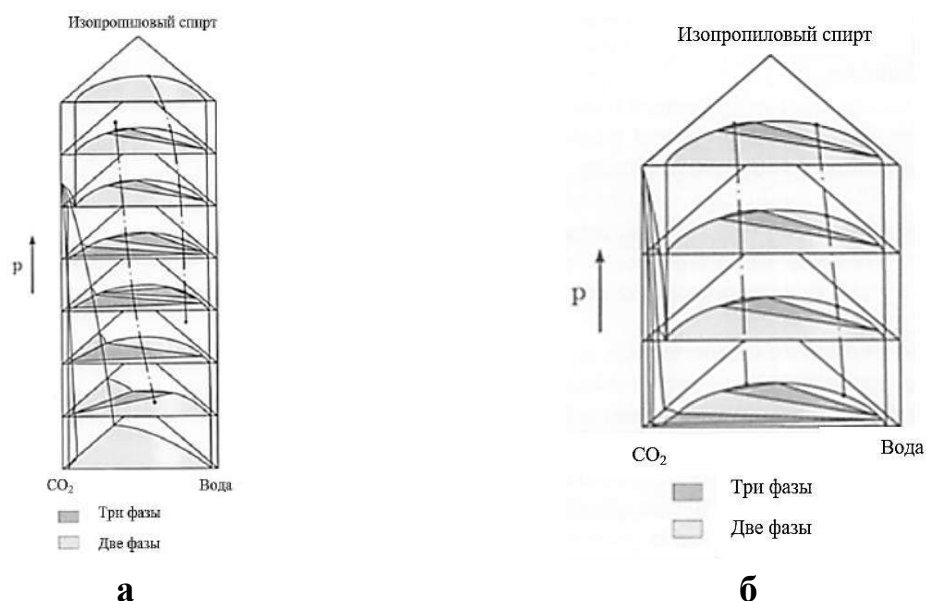


Рисунок 1.13 – Фазовое поведение системы «изопропанол – вода – диоксид углерода» [164, 165] при: а) 303 К и давлении 6-10 МПа, б) 303 К и давлении 7-7.2 МПа

При любых температурах и достаточно низких давлениях существует двухфазная область, состоящая из жидкости и газа. При повышении давления возникает трехфазная область $Ж_1Ж_2Г$ в критической точке ($Ж_1 = Ж_2$).

При превышении критического давления двухкомпонентной системы «диоксид углерода – изопропанол» область газожидкостного равновесия $Ж_2Г$ отсоединяется от стороны «диоксид углерода – изопропанол» фазовой диаграммы (рисунок 1.12а). Выше этого давления существуют критические точки $Ж_2 = Г$, где различия между фазой $Ж_2$ и фазой $Г$ исчезают (показано как вторая пунктирная линия на рисунке 1.12а). При дальнейшем увеличении давления критические точки приближаются к области равновесия $Ж_1Ж_2Г$ так, что область равновесия $Ж_2Г$ становится меньше и сторона $Ж_2Г$ трехфазной области равновесия $Ж_1Ж_2Г$ уменьшается. Наконец, при достижении точки $Ж_1(Ж_2 = Г)$, где фазы $Ж_2$ и $Г$ являются критическими и сосуществуют с жидкой фазой $Ж_1$. Это конечная точка критической линии $Ж_2 = Г$. При более высоких давлениях сосуществуют только две жидкие фазы $Ж_1Ж_2$.

Указанное фазовое поведение системы может во многом объясняться изменением растворимости диоксида углерода в органическом растворителе.

Процесс растворимости может быть объяснен теорией сходства и смешиваемости. Вещества, схожие по своей структуре, легко взаимно растворимы, поэтому кетоны, схожие с диоксидом углерода карбонильной группой, обладают большей способностью его растворять. На основе исследования [167] известно, что ОН- группа может образовывать внутримолекулярную водородную связь, которая приводит к более сильному взаимодействию между растворяемым веществом и молекулами растворителя.

Физический механизм растворения состоит в захватывании и удержании молекул газа, кинетическая энергия которых минимальна, жидкостью (либо ее функциональной группой). Образовавшийся при этом комплекс обладает подвижностью и диффундирует в раствор.

Растворимость диоксида углерода в органических растворителях зависит от параметров системы. Так, например, с повышением температуры растворимость газа снижается, так как увеличивается скорость движения частиц, из-за чего связь молекул диоксида углерода с сорбентом менее устойчива [168]. При повышении давления растворимость, наоборот, повышается [169], так как с увеличением парциального давления возрастает равновесная концентрация диоксида углерода в растворителе. Также, увеличение давления способствует переходу диоксида углерода в сверхкритическое состояние, что увеличивает его растворимость в жидкости.

В процессе растворения происходит не только увеличение массы сорбента, но и существенное увеличение его объема, а также изменение его физических характеристик – вплоть до агрегатного состояния. Степень увеличения объема сорбирующего вещества зависит от растворимости диоксида углерода, следовательно, при высокой растворимости газа объем растворителя заметно возрастает. Кроме того, при суб- и сверхкритических условиях изменяется агрегатное состояние диоксида углерода, благодаря чему растворимость также значительно возрастает.

Для исследования процесса замены растворителя под давлением необходимо рассмотреть фазовое поведение трехкомпонентной системы

«изопропанол – вода – диоксид углерода» при суб- и сверхкритических параметрах: температуре 313 К и давлениях 8.1 МПа и 10.1 МПа. На рисунке 1.14 представлены фазовые диаграммы системы при вышеуказанных параметрах.

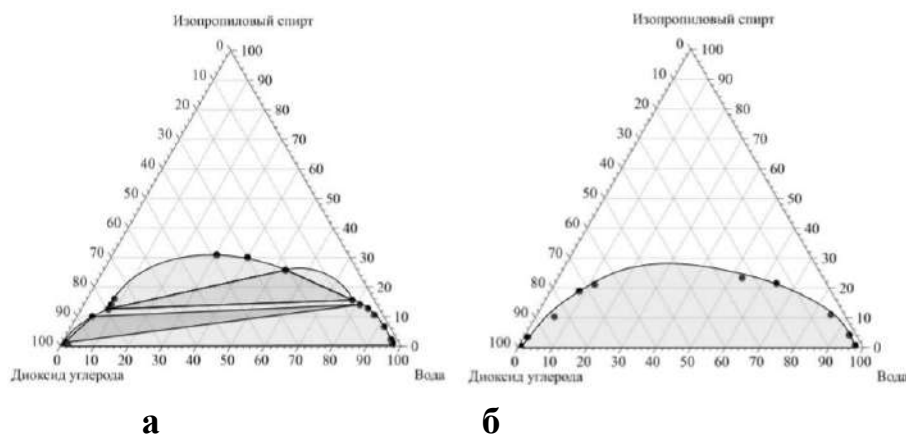


Рисунок 1.14 – Фазовые диаграммы системы «изопропанол – вода – диоксид углерода» [164, 170, 171] при температуре 313 К и давлении: а) 8.1 МПа, б) 10.1 МПа

Процесс замены растворителя под давлением может быть проведен как через гетерогенную, так и через гомогенную области фазовой диаграммы. Предполагается, что проведение замены растворителя через гетерогенную область позволит интенсифицировать процесс за счет образования границы раздела фаз. В следствии изменения концентрации изопропанола в смеси ожидается увеличение движущей силы массообмена между фазами. Следовательно, может быть сокращено время процесса за счет увеличения скорости установления равновесия в системе. Существенным недостатком данного способа является необходимость точного установления местоположения границы раздела фаз так, чтобы исключить ее возникновение в порах геля, так как это вызовет усадку материала.

При проведении процесса через гомогенную область фазовой диаграммы потребуется большее количество растворителя, так как трехкомпонентная система остается гомогенной вплоть до 30 мол% изопропанола (рисунок 1.14). Но, в то же время, будет исключен факт образования границы раздела фаз в порах геля. Следовательно, чтобы выбрать наиболее эффективные параметры

проведения процесса замены растворителя под давлением необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

1.4 Математическое моделирование фазового равновесия в многокомпонентных системах

Математическое моделирование фазового равновесия системы является основополагающим при моделировании химических процессов, в том числе в суб- и сверхкритических условиях.

Теоретическое исследование фазового равновесия многокомпонентной системы с заданным составом подразумевает определение переменных параметров процесса и системы: температуры, давления, доли газовой и жидкой фаз, энтальпии, энтропии или объема смеси [172]. Основные трудности, связанные с решением уравнений равновесия, в основном связаны с выбором определяемых переменных системы, перечисленных выше.

При расчете фазового равновесия предполагается, что свойства жидкой и газовой фаз определяются с использованием термодинамической согласованной модели. Свойства обеих фаз могут определяться с помощью одной термодинамической модели, например, уравнения состояния. Но также используются гибридные подходы, т.е. различные модели для жидкой и газовой фаз, например, определение коэффициента активности и фугитивности жидкой фазы и уравнение состояния газовой фазы [173–175].

Значительным фактором при реализации расчета фазового равновесия является наличие единственного решения выбранных моделей. Особенно это важно для смесей вблизи критической области, в которой существуют равновесные фазы практически идентичного состава. Наиболее распространенные уравнения состояния многокомпонентных систем имеют плохую сходимость при суб- и сверхкритических условиях. Важен подбор уравнений, которые достаточно точно описывают многокомпонентные системы при высоких давлениях.

1.4.1 Уравнения состояния и правила смешения для многокомпонентных систем

При изучении многокомпонентных систем под давлением необходим расчет следующих основных физико-химических величин и фазового равновесия системы. При расчете свойств могут быть использованы эмпирические уравнения [176–178], которые отличаются различной сложностью и каждое из них может выбираться в зависимости от необходимой точности расчета.

Другой метод расчета – использование уравнений состояния совместно с правилами смешения, необходимые для моделирования фазового состояния многокомпонентных систем. В таблице 1.1 приведен перечень различных уравнений состояния, а в таблице 1.2 перечень правил смешения. Некоторые уравнения были выведены для отдельных систем, например, содержащие в себе углеводороды или диоксид углерода. Кроме того, отдельные уравнения применяются исключительно при пониженных или повышенных давлениях.

Обозначения параметров уравнений в таблицах 1.1-1.2:

P – давление, Па; V – молярный объем, м³/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная равная 8,314 Дж/(моль·К), $T_{кр}$ – критическая температура вещества, К; $P_{кр}$ – критическое давление вещества, Па; $V_{кр}$ – критический молярный объем, м³/моль; ω – ацентрический фактор – мера нецентричности сил притяжения между молекулами компонента; $T_{пр} = \frac{T}{T_{кр}}$ – приведенная температура (безразмерное); $P_{пр} = \frac{P}{P_{кр}}$ – приведенное давление (безразмерное); a/a_i – поправочный коэффициент, учитывающий силы притяжения между молекулами. Используется как для чистого компонента, так и в многокомпонентной системе; b/b_i – суммарный объем молекул компонента; m – эмпирическое уравнение, объединяющее уравнение состояния с ацентрическим фактором вещества; k_{ij} – эмпирический параметр бинарного взаимодействия молекул; y_i – концентрация компонента в газовой фазе, мол%; x_i – концентрация компонента в жидкой фазе, мол%.

Таблица 1.1 – Перечень уравнений состояния подходящих для расчета термодинамических характеристик веществ в суб- и сверхкритическом состоянии

№	Название	Вид уравнения	Описание	Источник
1	Уравнение Ван-дер-Ваальса	$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1.4)$	Достаточно хорошо описывает двухкомпонентные системы при температуре 311 К и давлении выше критических значений	[179]
2	Модифицированное уравнение Редлиха-Квонга	$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\beta a}{V(V + b)},$ $a = 0.42748 \frac{(RT_{кр})^2}{P_{кр}}, b = 0.0866 \frac{RT_{кр}}{P_{кр}},$ $\beta = \frac{\beta_1 + \beta_2 \ln(T_{пр}) + \beta_3 \ln(P_{пр})}{1 + \beta_4 \ln(T_{пр}) + \beta_5 \ln(P_{пр}) + \beta_6 [\ln(P_{пр})]^2} \quad (1.5)$ $\beta_1 = 10.0257031, \beta_2 = -0.360123418,$ $\beta_3 = -0.0819348589, \beta_4 = 0.445472775,$ $\beta_5 = -0.192850236, \beta_6 = 0.0240911796$ β – функция пониженных температуры и давления; $\beta_1 - \beta_6$ – безразмерные константы.	Параметры системы: температура от 305 до 1100 К и давление от 7.7 до 800 МПа. Отклонение расчетных данных от экспериментальных в среднем 13%	[180]

Продолжение таблицы 1.1

№	Название	Вид уравнения	Описание	Источник
3	Уравнение Соаве-Редлиха-Квонга	$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)},$ $a = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_{\text{пр}}} \right) \right]^2,$ $m = 0.480\omega + 1.574\omega - 0.176\omega^2$ (1.6)	Параметры системы: давление от 3 до 12 МПа. Среднее отклонение расчетных данных от экспериментальных – 4.4%. Уравнение подходит для расчета систем с неполярными веществами	[181]
4	Уравнение Пенга-Робинсона	$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)},$ $a = 0.4572 \frac{(RT_{\text{кр}})^2}{P_{\text{кр}}} \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_{\text{пр}}} \right) \right]^2,$ $b = 0.0778 \frac{RT_{\text{кр}}}{P_{\text{кр}}},$ $m = 0.3746 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2$ (1.7)	В субкритической области отклонение расчетных данных от экспериментальных составило 4.4%. Уравнение в основном используется для систем с диоксидом углерода	[182]

Продолжение таблицы 1.1

№	Название	Вид уравнения	Описание	Источник
5	Уравнение Пателя-Тея	$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + c(V - b)},$ $a = \Omega_a \frac{(RT_{кр})^2}{P_{кр}} a(T_{пр}), b = \Omega_b \frac{RT_{кр}}{P_{кр}}, c = \Omega_c \frac{RT_{кр}}{P_{кр}},$ $a(T_{пр}) = [1 + \omega(1 - T_{пр}^{1/2})]^2,$ $\Omega_a = 3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c, \Omega_c = 1 - 3\zeta_c,$ $\zeta_c = \frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}} \quad (1.8)$ $\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0$ Ω_b – наименьший положительный корень уравнения; Ω_{a-c} – эмпирические константы; ζ_c – экспериментальное значение критического коэффициента сжимаемости.	В субкритической области среднее отклонение расчетных данных от экспериментальных составило 4.5%	[183]

Продолжение таблицы 1.1

№	Название	Вид уравнения	Описание	Источник
6	Уравнение состояния для оококритической и критической области	$\frac{P}{RT} = \frac{1}{V} + \sum_{n=2}^6 \frac{a_n}{V^n} + \sum_{m=1}^2 \frac{a_{m+6}}{1 + e_m(V - V_{кр})^2} +$ $+ \sum_{k=1}^2 a_{k+8} \exp(-\alpha_k V),$ $a_i = \sum_{j=0}^{J_i} a_{ij} \theta^j, (i = 2 - 10), \theta = T_{пр}^{-1} - 1$ $e_1 = a_7 RT, e_2 = a_8 RT$ $e_m, a_{ij}, \alpha_k - \text{эмпирические константы [184].}$	Параметры системы: температура от 304 до 647 К и давление до 80 МПа. Отклонение расчетных данных от экспериментальных составило менее 1%	[184]
7	Модифицированное уравнение Ли-Кеслера	$Z = 1 + \frac{B}{V_{пр}} + \frac{C}{V_{пр}^2} + \frac{D}{V_{пр}^4} + \frac{E}{V_{пр}^5} + \frac{F}{V_{пр}^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_{пр}^2} \right) \cdot$ $\cdot \exp \left(-\frac{\gamma}{V_{пр}^2} \right),$ $B = a_1 + \frac{a_2}{T_{пр}^2} + \frac{a_3}{T_{пр}^3}, C = a_4 + \frac{a_5}{T_{пр}^2} + \frac{a_6}{T_{пр}^3},$ $D = a_7 + \frac{a_8}{T_{пр}^2} + \frac{a_9}{T_{пр}^3}, E = a_{10} + \frac{a_{11}}{T_{пр}^2} + \frac{a_{12}}{T_{пр}^3},$ $F = \frac{\alpha}{T_{пр}^3}, V_{пр} = \frac{V}{V_{кр}}$ $a_1 - a_{12}, \beta, \gamma - \text{эмпирические константы [185].}$	Параметры системы: температура от 273 до 1273 К и давление до 350 МПа. Отклонение расчетных данных от экспериментальных до 0.5%	[185]

Таблица 1.2 – Перечень правил смешения для многокомпонентных смесей [186]

№	Название	Вид уравнения	Описание
1	Правило смешения Ван-дер-Ваальса	$a_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij}$ $b_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n y_i b_i$ $a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{0.5}$ (1.11)	Используется для широко спектра веществ
2	Правила смешения	$a_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} + f_{NC}$ $f_{NC} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} (k_{ij} x_i + k_{ji} x_j)$ $a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5}$ $b_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n y_i b_i$ (1.12)	Данный тип уравнений используется для расчета при смешении неполярных веществ с полярными или ассоциированных компонентов

Продолжение таблицы 1.2

№	Название	Вид уравнения	Описание
3	Правило смешения Хьюрона-Видаля	$a_{\text{см}} = b_{\text{см}} \left[\sum_{i=1}^n \frac{x_i a_i}{b_i} + \frac{G^E}{C(V)} \right]$ G^E – избыточная свободная энергия Гиббса. Обычно для ее расчета используется модель NRTL. Параметр $C(V)$ зависит от выбранного уравнения состояния (например, для уравнения состояния Пенга-Робинсона составляет – 0.6232) $b_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n y_i b_i$ (1.13)	Правила смешения, основанные на расчете термодинамических потенциалов системы

Совместное решение указанных уравнений позволяют определять свойства исследуемой смеси (плотность, молярный объем) и построить математические модели фазового равновесия многокомпонентных систем [187, 188].

В данной работе теоретическое исследование фазового равновесия трехкомпонентной системы проводилось с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона (1.7) (№4 в таблице 1) и правил смешения Ван-дер-Ваальса (1.11) (№1 в таблице 2). Уравнение состояния Пенга-Робинсона может быть преобразовано в виде полинома для удобства при расчетах:

$$\begin{aligned}
 Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) &= 0 \\
 Z &= \frac{PV}{RT} \\
 A &= a\alpha \frac{P}{R^2 T^2} = a_0 \alpha \frac{P_{\text{пр}}}{T_{\text{пр}}^2} \\
 B &= b \frac{P}{RT} = b \frac{P_{\text{пр}}}{T_{\text{пр}}}
 \end{aligned} \tag{1.14}$$

где Z – коэффициент сжимаемости.

При решении кубического полинома (1.14) находится коэффициент сжимаемости, описывающий отклонение поведения реального газа от идеального [189]. С помощью коэффициента сжимаемости можно определить молярный объем фазы (жидкой либо газообразной). Кроме того, на основе уравнения состояния определяются коэффициенты фугитивности фаз и, следовательно, рассчитывается фазовое равновесие многокомпонентных систем.

1.4.2 Фазовое равновесие многокомпонентных систем

Для определения условий, при которых фазы находятся в равновесии друг с другом, часто используют уравнения, основанные на фугитивности веществ. Фугитивность (летучесть) – это параметр вещества, характеризующий его

способность переходить из жидкого состояния в газообразное и является мерой молярной энергии Гиббса реального газа. Математическая форма фугитивности чистого компонента:

$$f = P \cdot \exp \left[\int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP \right], \quad (1.15)$$

где Z – коэффициент сжимаемости газа.

Коэффициентом фугитивности является отношение фугитивности к давлению:

$$\frac{f}{P} = \phi = \exp \left[\int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP \right], \quad (1.16)$$

Для жидкой фазы, которая находится в равновесии с газовой фазой, справедливо равенство химических потенциалов и, следовательно, равенство фугитивностей компонента в каждой фазе:

$$f_i^1 = \dots = f_i^k = x_i^1 \phi_i^1 P = \dots = x_i^k \phi_i^k P, \quad (1.17)$$

где f_i^1, f_i^k – фугитивность i -го компонента в 1-ой и k -ой фазах; x_i^k – мольная доля i -го компонента в k -ой фазе; ϕ_i^k – коэффициент фугитивности i -го компонента в k -ой фазе.

Для определения коэффициента фугитивности используются различные уравнения состояния (таблица 1.1), от выбора которых зависит конечный вид термодинамического соотношения. Ниже, для примера, представлены уравнения для расчета коэффициента фугитивности жидкой и газовой фазы на основе уравнения состояния Пенга-Робинсона [190, 191]:

$$\ln \left(\frac{f^L}{x_i^L P} \right) = \ln \phi_i^L = \frac{b_i}{b_{\text{CM}}^L} (Z^L - 1) - \ln(Z^L - B^L) - \frac{A^L}{2\sqrt{2}B^L} \left(\frac{2\Psi_i^L}{a_{\text{CM}}^L} \right) \ln \left[\frac{Z^L + (1+\sqrt{2})B^L}{Z^L - (1-\sqrt{2})B^L} \right], \quad (1.18)$$

$$\ln \left(\frac{f^V}{y_i^V P} \right) = \ln \phi_i^V = \frac{b_i}{b_{\text{CM}}^V} (Z^V - 1) - \ln(Z^V - B^V) - \frac{A^V}{2\sqrt{2}B^V} \left(\frac{2\Psi_i^V}{a_{\text{CM}}^V} \right) \ln \left[\frac{Z^V + (1+\sqrt{2})B^V}{Z^V - (1-\sqrt{2})B^V} \right], \quad (1.19)$$

$$\Psi_i^L = \sum_j [x_j \sqrt{a_i a_j \alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij})].$$

где:

$$A^L = \frac{a^L P}{R^2 T^2}, A^V = \frac{a^V P}{R^2 T^2},$$

$$B^L = \frac{b^L P}{R^2 T^2}, B^V = \frac{b^V P}{R^2 T^2}. \quad (1.20)$$

Для определения фугитивностей и концентраций компонентов в жидкой (x_i) и газовой фазах (y_i) многокомпонентных систем необходима информация о константе фазового равновесия (доля распределения компонента между фазами – K_i):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}, \quad (1.21)$$

Для данного уравнения действуют следующие допущения:

- газовая фаза представляет собой идеальный газ, для которого справедлив закон Дальтона;
- жидкая фаза подчиняется закону Рауля.

Так как уравнение (1.21) подходит только для описания идеальных сред, то для определения свойств реальных многокомпонентных систем требуются иные методы расчета констант фазового равновесия. Они могут быть определены с помощью методов оптимизации по известным экспериментальным данным. В литературе описаны эмпирические корреляции, которые были выведены для систем при различных условиях (пониженное или повышенное давление). Данные корреляция достаточно точно предсказывают значение константы фазового равновесия. В таблице 1.3 представлен перечень наиболее используемых корреляций для расчета констант фазового равновесия многокомпонентных систем.

Таблица 1.3 – Перечень методов определения константы фазового равновесия при моделировании фазового состояния многокомпонентной системы

№	Название	Вид уравнения	Описание	Источник
1	Корреляция Вильсона	$K_i = \frac{P_{\text{кри}}}{P} \exp \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{\text{кри}}}{T} \right) \right] \quad (1.22)$	Упрощенное термодинамическое выражение, применяемое при низких давлениях	[192]
2	Корреляция Стендинга	$K_i = \frac{1}{P} 10^{(a+cF_i)}$ $F_i = b_i \left[\frac{1}{T_{\text{кипи}}} - 1/T \right]$ $b_i = \frac{\log \left(\frac{P_{\text{кри}}}{14.7} \right)}{\left[\frac{1}{T_{\text{кипи}}} - \frac{1}{T_{\text{кри}}} \right]} \quad (1.23)$ $a = 1.2 + 0.00045P + 15(10^{-8})P^2$ $c = 0.89 - 0.00017P - 3.5(10^{-8})P^2$ $T_{\text{кипи}}$ – температура кипения компонента i, К	Параметры системы: температура до 367 К и давление до 7 МПа	[193, 194]

Продолжение таблицы 1.3

№	Название	Вид уравнения	Описание	Источник
3	Корреляция Уитсона и Торпа	$K_i = \left(\frac{P_{kpi}}{P_k}\right)^{A-1} \left(\frac{P_{kpi}}{P}\right) \exp \left[5.37A(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{kpi}}{T}\right) \right]$ $A = 1 - \left(\frac{P}{P_k}\right)^{0.7}$ $P_k = -2381.8542 + 46.341487[M\gamma]_i + \sum_{j=1}^3 a_j \left[\frac{(M\gamma)_i}{T - 460} \right]^j \quad (1.24)$ M_i – молярная масса компонента, г/моль γ_i – удельный вес компонента, Н/м³ a_i – коэффициенты корреляции: $a_1 = 6124.3049$ $a_2 = -2753.2538$ $a_3 = 415.42049$	Модифицированная корреляция Вильсона. Используется при высоких давлениях в системе	[192, 195, 196]

При расчете константы фазового равновесия необходима информация о концентрациях компонентов в каждой из фаз. Для их определения должны быть известны молярные доли компонентов во всей смеси (z_i), общее количество моль компонентов в жидкой (n_L) и газовой фазах (n_V). С использованием вышеуказанных данных составляется материальный баланс для i -го компонента:

$$n = n_L + n_V, \quad (1.25)$$

$$z_i n = x_i n_L + y_i n_V, \quad (1.26)$$

где:

$z_i n$ — общее количество моль компонента i в системе,

$x_i n_L$ — общее количество моль компонента i в жидкой фазе,

$y_i n_V$ — общее количество моль компонента i в газовой фазе.

Для удобства расчетов общее количество моль приравнивается к единице:

$$n = n_L + n_V = 1, \quad (1.27)$$

$$z_i = x_i n_L + y_i n_V, \quad (1.28)$$

Для определения n_L , n_V , y_i и x_i многокомпонентной смеси с известным общим составом z_i и характеризующаяся набором констант фазового равновесия K_i распространен следующий алгоритм расчета [197–199]:

1. определение доли газовой фазы системы n_V по следующему уравнению:

$$f(n_V) = \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{n_V(K_i - 1) + 1} = 0; \quad (1.29)$$

2. определение доли жидкой фазы в системе n_L из уравнения (1.27);

3. определение концентрации компонента в жидкой фазе x_i по уравнению:

$$x_i = \frac{z_i}{n_L + n_V K_i}; \quad (1.30)$$

4. расчет концентрации компонента в газовой фазе y_i :

$$y_i = \frac{z_i K_i}{n_L + n_V K_i} = x_i K_i, \quad (1.31)$$

Для расчета фазового равновесия многокомпонентной системы должны быть известны температура и давление в системе, а также общий состав смеси. Далее описан алгоритм расчета [197, 200], который может быть реализован с помощью языков программирования (блок-схема представлена на рисунке 1.15):

1. проводится расчет приближенных значений констант фазового равновесия K_i для каждого компонента с помощью одного из уравнений в таблице 1.3;
2. проводится расчет состава фаз x_i , y_i , n_V и n_L с помощью уравнений (1.29)-(1.31);
3. проводится расчет коэффициентов Z для газовой и жидкой фаз по формуле (1.14). Для расчета кубического уравнения (1.14) может быть использован метод Виета-Кардано;
4. определение коэффициентов фугитивности ϕ для каждого компонента в жидкой и газовой фазах, используя рассчитанные составы фаз по уравнениям (1.18)-(1.19);
5. расчет новых значений констант фазового равновесия по формуле (1.21);
6. проводится проверка сходимости расчетных данных по следующей формуле:

$$\sum_{i=1}^n \left[\frac{K_i}{K_i^A} - 1 \right]^2 \leq \varepsilon, \quad (1.32)$$

где n — количество компонентов в системе; ε — заданная погрешность, например, 10^{-5} .

Если условия сходимости выполняются, то требуемые значения констант фазового равновесия найдены. Иначе необходим повтор шагов 1-6 с использованием рассчитанных констант в качестве начальных значений.

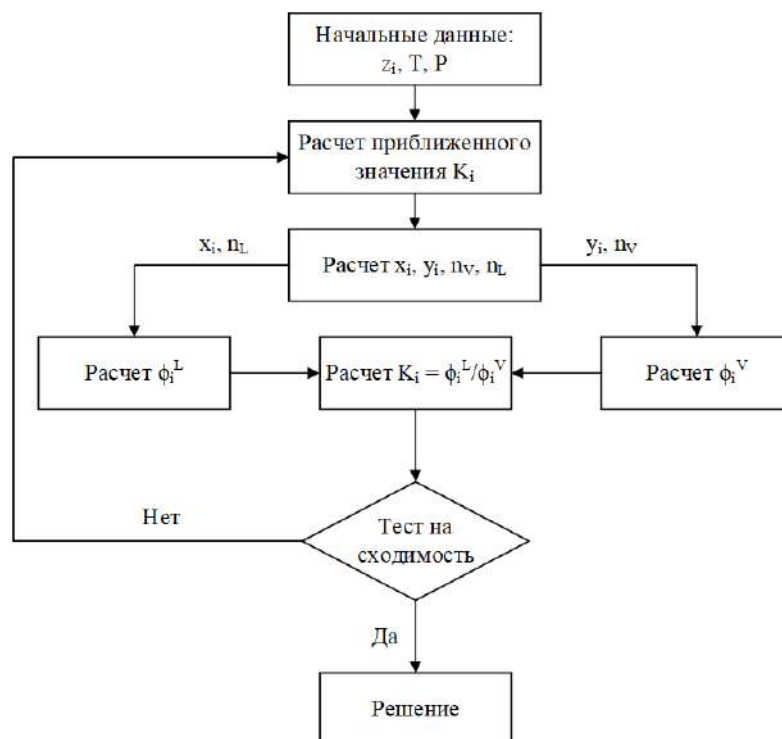


Рисунок 1.15 – Блок-схема расчета константы фазового равновесия многокомпонентной системы [197]

В работах [197, 200] показано, что применение вышеуказанного алгоритма позволяет рассчитать состав исследуемой системы в том числе и внутри высушиваемого материала в ходе этапа набора давления в каждый момент времени. Расчет фазового равновесия трехкомпонентной системы осуществляется аналогично, но при этом добавляется дополнительное условие равенства фугитивности в различных фазах по третьему компоненту и, при наличии третьей фазы, добавляется уравнение для расчета фактора сжимаемости этой фазы.

1.5 Постановка задачи исследования

Целью работы является исследование и интенсификация процессов получения аэрогелей с люминофорами в сверхкритических условиях. Для достижения указанной цели поставлены следующие научно-технические задачи, стратегия решения которых представлена на рисунке 1.16:



Рисунок 1.16 – Стратегия решения поставленных задач

1. Экспериментальное исследование процессов получения аэрогелей с люминофорами:

- исследование процессов получения неорганических и органических аэрогелей;
- исследование процессов получения неорганических и органических аэрогелей с люминофорами тремя способами: внедрение готовой формы люминофора на этапе замены растворителя; синтез люминофора в объеме аэрогеля на этапе сверхкритической сушки; синтез люминофора в объеме аэрогеля с применением сверхкритической адсорбции;
- исследование процессов получения гидрофобных неорганических аэрогелей с люминофорами;
- аналитические исследования полученных аэрогелей с люминофорами.

2. Экспериментальное и теоретическое исследование массообменных процессов в суб- и сверхкритических условиях:

- экспериментальное исследование кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах под давлением;
- теоретическое исследование кинетических параметров многокомпонентных систем под давлением;
- математическое моделирование фазового равновесия в многокомпонентных системах под давлением.

3. Интенсификация процессов получения аэрогелей с люминофорами:

- исследование процесса гелеобразования в среде диоксида углерода;
- исследование процесса замены растворителя в гелях под давлением;
- экспериментальное исследование совмещенных процессов получения аэрогелей с люминофорами.

Глава 2. Экспериментальное исследование процессов получения аэрогелей с люминофорами

В данной главе представлены экспериментальные исследования процессов получения аэрогелей с люминофорами тремя способами. Первый способ основан на внедрении готовой формы люминофора из раствора в структуру гелей перед этапом сверхкритической сушки. Второй и третий способы – новые способы синтеза люминофора непосредственно в объеме пористой структуры аэрогелей на этапе сверхкритической сушки и с помощью сверхкритической адсорбции.

Предварительно были исследованы процессы получения аэрогелей для определения зависимостей «структура-свойство» и подбора наиболее подходящих параметров проведения золь-гель процесса. Были получены неорганические аэрогели на основе диоксида кремния и органические аэрогели на основе полисахаридов (альгината натрия, хитозана, пектина). Кроме того, дополнительно была проведена модификация неорганических аэрогелей для улучшения механических и гидрофобных свойств материалов. На основе всех образцов были получены люминесцентные материалы с люминофорами.

Для всех образцов проведены масштабные аналитические исследования определения физико-химических, структурных и люминесцентных характеристик материалов. По результатам аналитических исследований были выбраны подходящие параметры процессов получения аэрогелей с люминофорами, устойчивых к деградации и обладающих интенсивной люминесценцией.

2.1 Экспериментальные исследования процессов получения неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния

Получение неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния можно разделить на следующие основные этапы: золь-гель технология получения

гелей, замена растворителя в гелях («старение» гелей) и их сверхкритическая сушка. Общая схема получения неорганических аэрогелей представлена на рисунке 2.1.

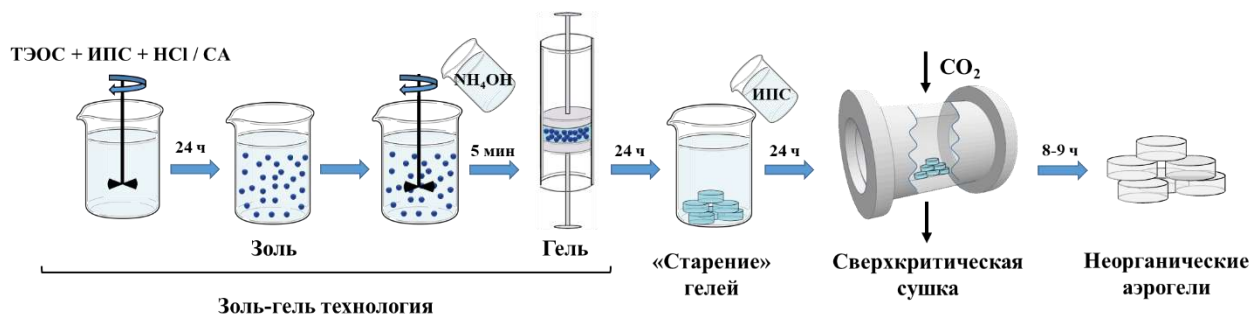


Рисунок 2.1 – Общая схема процессов получения неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния

Получение гелей

Для получения гелей использовали следующие реактивы: тетраэтоксисилан (ТЭОС, $\geq 99.99\%$, «ЭКОС-1»); изопропанол ($\geq 99.8\%$, «РусХим»); соляная кислота (HCl, 35-38%, «ЛенРеактив»); лимонная кислота 1-водная (CA, $\geq 99.99\%$, «Компонент-Реактив»); аммиак водный (NH₄OH, 25%, «ЭКОС-1»).

В данной работе неорганические гели получали с помощью двухстадийного золь-гель метода. Для получения золя прекурсор – тетраэтоксисилан (ТЭОС), органический растворитель – изопропанол (ИПС) и кислотный катализатор смешивали в соотношении 1:х:3.6 моль соответственно (х = 3, 5, 7, 9, 11 моль). Полученный золь оставляли при перемешивании на 24 часа. За это время формируется коллоидный раствор с наноразмерными глобулами в результате реакции гидролиза. Затем, для инициирования процесса гелеобразования за счет реакции конденсации, в полученный золь вводился основной катализатор – водный раствор аммиака (NH₄OH, 0.5 М) в количестве 2.7 моль к 1 моль прекурсора. Полученный раствор перемешивали в течении 5 минут и перемещали в специальные формы

для получения цилиндрических монолитов гелей. Формирование гелей протекало в течении 24 часов.

Замена растворителя в гелях

По завершению золь-гель процесса в гелях может содержаться остаточная вода и непрореагировавшие соединения. Так как вода не смешивается со сверхкритическим диоксидом углерода, то перед этапом сверхкритической сушки необходимо минимизировать количество воды в структуре гелей. Для этого гели помещали в четырехкратно превышающий объем ИПС на 24 часа для проведения одностадийной замены растворителя. Замена растворителя проводилась трижды для достижения высокой чистоты конечных материалов. Данный этап также называется стадией «старения» гелей, так как во время процесса упрочняется структура материала и происходит отмывка от непрореагировавших и побочных соединений.

Сверхкритическая сушка гелей

Для получения высокопористых аэрогелей проводилась сверхкритическая сушка гелей в аппарате высокого давления объемом 2 литра в течении 8-9 часов при температуре 40°C, давлении 12 МПа и расходе диоксида углерода 500 г/ч. Более подробное описание процесса сверхкритической сушки и изображения использованного оборудования представлены в пункте 2.5.

Конечная структура и, следовательно, макроскопические свойства получаемого аэрогеля в первую очередь задаются в ходе золь-гель процесса. Поэтому для исследования зависимостей «структура-свойство» аэрогелей в данной работе исследовалось три параметра: тип и концентрация кислотного катализатора, мольное соотношение между прекурсором и органическим растворителем (количество изопропанола). В качестве кислотного катализатора был выбран водный раствор сильной (соляной – HCl) или слабой (лимонной – CA) кислот. Параметры проведения золь-гель процесса и наименования образцов неорганических аэрогелей, полученные в данной работе, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Наименования образцов неорганического аэрогеля на основе диоксида кремния в зависимости от параметров золь-гель процесса

Наименование образца	Кислотный катализатор	Концентрация кислотного катализатора, М	Соотношение ТЭОС : ИПС, моль
Si-HCl-0.1-5	HCl	0.1	1 : 5
Si-HCl-0.1-7			1 : 7
Si-HCl-0.1-9			1 : 9
Si-HCl-0.01-3		0.01	1 : 3
Si-HCl-0.01-5			1 : 5
Si-HCl-0.01-7			1 : 7
Si-HCl-0.01-9			1 : 9
Si-HCl-0.01-11			1 : 11
Si-CA-0.1-5	CA	0.1	1 : 5
Si-CA-0.1-7			1 : 7
Si-CA-0.1-9			1 : 9
Si-CA-0.01-5		0.01	1 : 5
Si-CA-0.01-7			1 : 7
Si-CA-0.01-9			1 : 9

Подробное описание характеристик и свойств полученных неорганических аэрогелей представлены далее в разделе 2.6.2 аналитических исследований образцов.

2.2 Экспериментальные исследования процессов получения гидрофобных неорганических аэрогелей

Процессы получения гидрофобных неорганических аэрогелей можно разделить на три основных этапа: получение гелей с помощью золь-гель процесса, гидрофобизация поверхности гелей и их сверхкритическая сушка.

Общая схема получения гидрофобных неорганических аэрогелей представлена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Общая схема процессов получения гидрофобных неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния

Подробная методика получения гелей на основе диоксида кремния с помощью золь-гель технологии была описана ранее в разделе 2.1.

Предварительно, перед гидрофобизацией поверхности гелей, в них необходимо провести замену растворителя на гексан, так как триметилхлорсилан (ТМХС), выбранный в данной работе в качестве гидрофобизирующего агента, плохо растворим в ИПС. Для исследования влияния метода замены растворителя в гелях на конечные свойства аэрогелей проводили пошаговую или одностадийную замену растворителя. При пошаговой замене растворителя концентрацию гексана в гелях повышали постепенно. Для этого гели поочередно помещали в растворы «ИПС – гексан» с массовой концентрацией 30, 50, 70, 90, 100, 100 масс% гексана. При каждой концентрации гексана гели выдерживались не менее 8 часов. Объемное соотношение геля к объему каждого раствора составляло 1:4. Образцы, полученные с помощью пошаговой (ступенчатой) замены растворителя – ГБ-Si.

Для проведения замены растворителя в одну стадию гели, поры которых заполнены ИПС, помещали не менее 3 раз в четырехкратный объем чистого гексана на 6-12 часов. Полученные таким образом образцы имеют обозначение «ГБ100».

Далее, для гидрофобизации поверхности, гели с гексаном помещали в 1, 3 или 5 масс% четырехкратный объем раствора ТМХС в гексане и оставляли в сушильном шкафу при температуре 60°C на 48-66 часов. Затем гели помещали в четырехкратный объем гексана на 24 часа для отмывки поверхности от непрореагировавшего избытка гидрофобизирующего агента. По завершении проводили сверхкритическую сушку гелей в аппарате высокого давления объемом 2 литра (см. пункт 2.1).

В таблице 2.2 представлены наименования гидрофобных неорганических аэрогелей и параметры их получения.

Таблица 2.2 – Наименования образцов гидрофобных неорганических аэрогелей в зависимости от параметров гидрофобизации

Наименование образца	Способ замены растворителя	Концентрация ТМХС, масс%
ГБ100-Si-1	Одностадийная	1
ГБ-Si-1	Пошаговая	1
ГБ-Si-3		3
ГБ-Si-5		5

Подробное описание свойства полученных гидрофобных образцов и методы аналитических исследований представлены далее в пункте 2.6.2.

2.3 Экспериментальные исследования процессов получения органических аэрогелей на основе полисахаридов

В данной диссертационной работе были получены органические аэрогели на основе полисахаридов, а именно альгината натрия (AlgNa), хитозана и пектина в форме частиц или микрочастиц. Процесс получения органических аэрогелей можно разделить на четыре этапа: получение раствора полисахарида, гелеобразование, замена растворителя в гелях и их

сверхкритическая сушка. Общая схема получения аэрогелей на основе полисахаридов представлена на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Общая схема процессов получения органических аэрогелей на основе полисахаридов

Полисахариды растворяются в водной среде с различным значением pH. Так, например, для получения растворов альгината натрия (1 масс%) или пектина (2 масс%) исходные вещества растворяли в нейтральных значениях pH 6.5-7. Хитозан является слабым основанием и нерастворим в воде, однако он растворим в растворах слабых кислот с $\text{pH} < 6.0$ [201, 202] и в некоторых органических растворителях [203]. Поэтому, в данной диссертационной работе, для приготовления 1 масс% хитозана в водный раствор дополнительно вводили слабую уксусную кислоту с концентрацией 0.4 М.

Для инициирования процесса гелеобразования растворы полисахарида помещали в сшивающие агенты. В качестве сшивающего агента для растворов альгината натрия и пектина выступал хлорид кальция (CaCl_2) с концентрациями 1 и 2 масс% соответственно, для хитозана – гидроксид натрия (NaOH) с концентрацией 1 М.

Для получения гелей в форме частиц (Р) растворы полисахаридов капельно через шприц вводили в раствор сшивающего агента при перемешивании, для получения микрочастиц (МР) – распыляли с помощью форсунки.

Перед сверхкритической сушкой в гелях проводили пошаговую замену растворителя на изопропанол, так как вода не смешивается со сверхкритическим диоксидом углерода. Для этого гели поочередно помещали в четырехкратные объемы растворов «изопропанол – вода» с возрастающей концентрацией изопропанола: 10-30-50-60-70-90-100-100-100 масс%. В каждом растворе гели выдерживались не менее пяти часов при перемешивании.

После замены растворителя проводили сверхкритическую сушку гелей в аппарате высокого давления объемом 2 литра (см. пункт 2.5, рисунок 2.8). Сушку проводили в течении 8-9 часов при температуре 313 К, давлении 12 МПа и расходе диоксида углерода 500 г/ч.

В таблице 2.3 представлены наименования полученных органических аэрогелей и параметры их получения.

Таблица 2.3 – Наименования образцов органических аэрогелей на основе полисахаридов и параметры их получения

Наименование образца	Полисахарид	Концентрация раствора полисахарида, масс%	Сшивающий агент	Концентрация сшивающего агента
AlgNa-1-P	Альгинат натрия	1	CaCl ₂	1 масс%
AlgNa-2-P		2		
AlgNa-1-MP		1		
AlgNa-2-MP		2		
P-2-MP	Пектин	2	NaOH	2 масс%
Ch-1-MP	Хитозан	1		1 М

В результате были получены частицы и микрочастицы аэрогелей на альгината натрия, на основе пектина и хитозана – микрочастицы. Физико-химические и структурные свойства полученных органических аэрогелей на

основе вышеописанных полисахаридов и методы их аналитического исследования представлены ниже в пункте 2.6.2.

2.4 Экспериментальные исследования процессов получения аэрогелей с люминофорами

2.4.1 Исследования процесса внедрения готовой формы люминофора в объем аэрогеля

При получении аэрогелей с люминофорами с помощью процесса внедрения в качестве люминофорного соединения был выбран три(8-гидроксихинолят) алюминия (III) (Alq_3). В данной работе происходило внедрение Alq_3 в структуру гидрофильных и гидрофобных гелей для исследования влияния природы поверхности аэрогелей на конечные свойства люминофорных материалов на их основе. К тому же, при получении гидрофильных неорганических люминофорных материалов варьировались параметры проведения золь-гель процесса, аналогично процессу получения неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния (см. пункт 2.1).

Внедрение Alq_3 в гели происходило за счет диффузии из раствора в пористую структуру гелей перед этапом сверхкритической сушки. Следовательно, растворитель Alq_3 должен соответствовать следующим требованиям: образовывать гомогенную систему со сверхкритическим диоксидом углерода при параметрах сверхкритической сушки и обладать высокой растворяющей способностью. Так как в гидрофильных гелях растворителем выступает ИПС, в котором Alq_3 имеет ограниченную растворимость, то необходимо провести замену растворителя в гелях. В данной работе замену растворителя проводили на ацетон, так как растворимость Alq_3 в нем значительно выше [204].

Внедрение Alq_3 в гидрофильные неорганические гели

Для гидрофильных гелей замену растворителя проводили вместо этапа «старения» гелей (см. раздел 2.1). Для этого гели после этапа гелеобразования

помещали в четырехкратный объем 100 масс% ацетона на 10-12 часов. Процедуру повторяли не менее 3 раз. Далее гели выдерживались в 0.48 масс% растворе Alq_3 в ацетоне не менее 24 часов при перемешивании. Данная концентрация Alq_3 соответствует его максимальной растворимости в ацетоне. Объемное соотношение гелей к раствору Alq_3 составляло 1:4.

После этапа внедрения люминофора проводилась сверхкритическая сушка гелей при тех же параметрах процесса, как при получении неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния (см. пункт 2.1). Общая схема получения аэрогелей с люминофорами с помощью внедрения готовой формы люминофора в объем гелей представлена на рисунке 2.4.

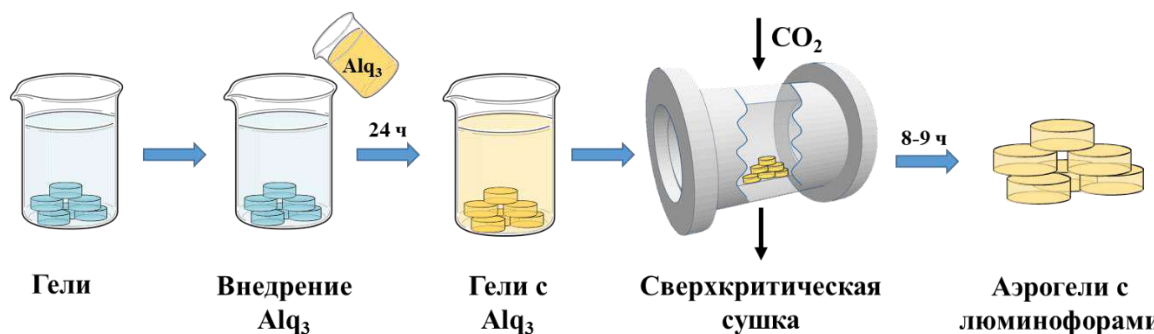


Рисунок 2.4 – Общая схема получения аэрогелей с люминофорами с помощью процесса внедрения готовой формы люминофора в объем гелей

Наименования полученных образцов аэрогелей с люминофорами и параметры проведения золь-гель процесса представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Наименования образцов аэрогелей с люминофорами в зависимости от параметров золь-гель процесса

Наименование образца	Кислотный катализатор	Концентрация кислотного катализатора, М	Соотношение ТЭОС : ИПС, моль
Si-HCl-0.1-5- Alq_3	HCl	0.1	1 : 5
Si-HCl-0.1-7- Alq_3			1 : 7
Si-HCl-0.1-9- Alq_3			1 : 9
Si-HCl-0.01-3- Alq_3		0.01	1 : 3

Продолжение таблицы 2.4

Наименование образца	Кислотный катализатор	Концентрация кислотного катализатора, М	Соотношение ТЭОС : ИПС, моль
Si-HCl-0.01-5-Alq ₃	HCl	0.01	1 : 5
Si-HCl-0.01-7-Alq ₃			1 : 7
Si-HCl-0.01-9-Alq ₃			1 : 9
Si-HCl-0.01-11-Alq ₃			1 : 11
Si-CA-0.1-5-Alq ₃	CA	0.1	1 : 5
Si-CA-0.1-7-Alq ₃			1 : 7
Si-CA-0.1-9-Alq ₃			1 : 9
Si-CA-0.01-5-Alq ₃		0.01	1 : 5
Si-CA-0.01-7-Alq ₃			1 : 7
Si-CA-0.01-9-Alq ₃			1 : 9

Свойства полученных образцов представлены в разделе аналитических исследований образцов 2.6.3.

Внедрение Alq₃ в гидрофобные неорганические гели

Гидрофобные аэрогели с люминофорами были получены на основе гидрофобных гелей (см. пункт 2.2) со следующим постоянным молярным соотношением исходных реагентов: ТЭОС : ИПС : водный раствор HCl (0.01 М) : водный раствор NH₄OH (0.5 М) = 1 : 7 : 3.6 : 2.7 моль.

Так как в гидрофобных гелях в качестве растворителя выступает гексан (после этапе гидрофобизации поверхности), в котором Alq₃ имеет ограниченную растворимость, то необходимо провести замену растворителя в гелях на ацетон, аналогично гидрофильным гелям. После замены растворителя проводили внедрение люминофора в структуру гидрофобных гелей за счет его диффузии из раствора с последующей сверхкритической сушкой материалов.

Наименования полученных гидрофобных аэрогелей с люминофорами и параметры проведения процесса гидрофобизации поверхности (таблица 2.5) аналогичны гидрофобным аэрогелям без люминофора (см. пункт 2.2).

Таблица 2.5 – Наименования образцов гидрофобных аэрогелей с люминофорами в зависимости от параметров процесса гидрофобизации поверхности

Наименование образца	Способ замены растворителя	Концентрация ТМХС, масс%
ГБ100-Si-1-Alq ₃	Одностадийный	1
ГБ-Si-1-Alq ₃	Пошаговая	1
ГБ-Si-3-Alq ₃		3
ГБ-Si-5-Alq ₃		5

Свойства полученных образцов представлены в разделе аналитических исследований образцов в пункте 2.6.3.

Внедрение Alq₃ в органические гели на основе полисахаридов

После процесса гелеобразования в органических гелях проводили ступенчатую замену растворителя с воды на подходящий органический растворитель. В качестве растворителя был выбран изопропанол, так как при замене на ацетон происходила значительная усадка гелей, возможно, из-за разрушения или растворения цепочек полисахаридов. При этом изопропанол подходит для проведения последующей сверхкритической сушки, так как образует гомогенную систему с диоксидом углерода в сверхкритических условиях.

При замене растворителя гели помещали в растворы «вода – изопропанол» с постепенным повышением концентрации изопропанола: 0-10-30-50-60-70-90-100-100-100 масс%. Объем раствора «вода – изопропанол» превышал объем гелей в 4 раза. При каждой концентрации гели выдерживались при перемешивании не менее 4 часов.

После замены растворителя проводятся процессы внедрения люминофора Alq₃ и сверхкритическая сушка образцов при тех же параметрах, как для неорганических аэрогелей, описание процесса получения которых представлено ранее в данном разделе.

В таблице 2.6 представлены наименования полученных органических аэрогелей с люминофорами Alq_3 и параметры их получения.

Таблица 2.6 – Наименования образцов органических аэрогелей на основе полисахаридов и параметры их получения

Наименование образца	Полисахарид	Концентрация раствора полисахарида, масс%	Сшивающий агент	Концентрация сшивающего агента
AlgNa-1-P- Alq_3	Альгинат натрия	1	CaCl_2	1 масс%
AlgNa-2-P- Alq_3		2		
AlgNa-1-MP- Alq_3		1		
AlgNa-2-MP- Alq_3		2		
P-2-MP- Alq_3	Пектин	2		2 масс%
Ch-1-MP- Alq_3	Хитозан	1	NaOH	1 М

Аналитические исследования образцов органических аэрогелей представлены далее в пункте 2.6.3.

2.4.2 Разработка способа синтеза люминофора в объеме аэрогеля на этапе сверхкритической сушки

Люминофоры на основе 8-гидроксихинолина (8-hq) и ионов металлов/полуметаллов отличаются высокой стоимостью и требуют особых условия для их успешного использования: высокая чистота реактивов, отсутствие следовых количеств воды. Для исключения указанных трудностей было решено разработать способ синтеза люминофорного соединения непосредственно внутри пористой структуры аэрогеля. К тому же, при синтезе люминофора аэрогель может выступать в качестве подложки для использования в конструкции светоизлучающих устройств. В таком случае может быть пропущен этап нанесения эмиссионного слоя на подложку, на который затрачивается значительное время и ресурсы.

Так как 8-hq хорошо растворим в сверхкритическом диоксиде углерода [205], то возможен синтез люминофоров в объеме аэрогельной матрицы с помощью сверхкритических технологий.

В данной работе исследовался процесс комплексообразования 8-hq с двухвалентными ионами кальция (Ca^{2+}) и бария (Ba^{2+}), и трехвалентными ионами бора (B^{3+}). Реакции комплексообразования люминофоров из вышеуказанных ионов металлов/полуметаллов представлены на рисунке 2.5.

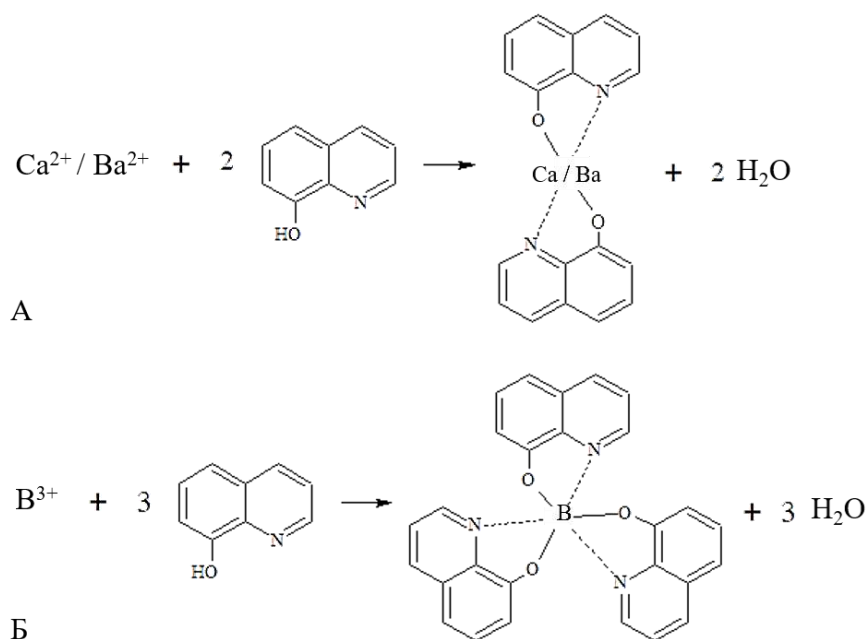


Рисунок 2.5 – Схема реакции комплексообразования люминофоров из 8-hq с ионами $\text{Ca}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ (А) и B^{3+} (Б)

В результате вышеуказанных реакций происходил синтез люминофорных соединений два(8-гидроксихинолята)кальция (Caq_2), два(8-гидроксихинолята)бария (Baq_2) и три(8-оксихинолята)бора (Bq_3).

Было разработано два способа синтеза люминофора в сверхкритических условиях, которые впервые разработаны в рамках данной диссертационной работы: (1) синтез на этапе сверхкритической сушки и (2) синтез в пористой структуре аэрогеля с применением сверхкритической адсорбции.

В данном разделе представлено описание процесса комплексообразования люминофора, совмещенный с процессом

сверхкритической сушки. Синтез проводился как в гидрофильных гелях на основе диоксида кремния, так и в гидрофобных.

Для реализации данного метода в гели, полученные золь-гель методом (см. пункт 2.1) или гели после гидрофобизации внутренней поверхности (см. пункт 2.2), внедряли ионы металла/полуметалла перед процессом комплексообразования. Для этого гели помещали в четырехкратный объем раствора соли/гидроксида металла/полуметалла различной концентрации (0.01, 0.025, 0.05 или 0.1 масс%) в ИПС на 8 часов при перемешивании. Процедуру внедрения повторяли не менее 3 раз. Далее, для синтеза люминофора, гели помещали в аппарат высокого давления объемом 22 мл (см. пункт 2.5, рисунок 2.9) вместе с навеской 8-hq. Количество 8-hq, необходимое для реакции комплексообразования, зависело от стехиометрического соотношения $M^{n+} : 8\text{-hq}$ ($M = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{V}$) (рисунок 2.5). Затем аппарат герметизировали, нагревали до 313 К и повышали давление до 12 МПа. Образцы выдерживали при данных параметрах не менее часа для полного завершения синтеза люминофора. В течение указанного времени в аппарате происходила реакция синтеза люминофора. Затем начинали процесс сверхкритической сушки в том же аппарате при температуре 313 К, давлении 12 МПа и расходе диоксида углерода 500 г/ч. Схематичное описание процессов получения образцов с помощью синтеза люминофора на этапе сверхкритической сушки представлено на рисунке 2.6.

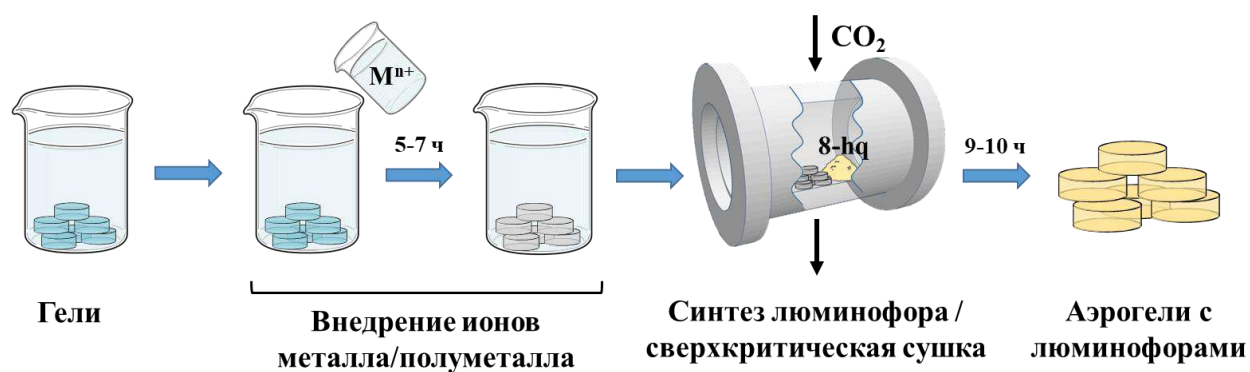


Рисунок 2.6 – Общая схема синтеза люминофоров в объеме аэрогелей на этапе сверхкритической сушки

По вышеуказанной методике были получены гидрофильные и гидрофобные неорганические аэрогели с люминофорами, параметры получения которых представлены в таблицах 2.7-2.8.

Таблица 2.7 – Наименования образцов гидрофильных аэрогелей с люминофорами в зависимости от параметров синтеза люминофора на этапе сверхкритической сушки

Наименование образца	Тип иона	Экспериментальная концентрация внедренных ионов, масс%
Si-0.025-Caq ₂	Кальций (Ca ²⁺)	0.025
Si-0.01-Caq ₂	Кальций (Ca ²⁺)	0.01
Si-0.01-Baq ₂	Барий (Ba ²⁺)	0.01
Si-0.05-Baq ₂	Барий (Ba ²⁺)	0.05
Si-0.1-Baq ₂	Барий (Ba ²⁺)	0.1
Si-0.01-Bq ₃	Бор (B ³⁺)	0.01
Si-0.05-Bq ₃	Бор (B ³⁺)	0.05
Si-0.1-Bq ₃	Бор (B ³⁺)	0.1

Таблица 2.8 – Наименования образцов гидрофобных аэрогелей с люминофорами, синтезированные на этапе сверхкритической сушки, в зависимости от параметров процесса гидрофобизации поверхности

Наименование образца	Тип иона	Экспериментальная концентрация внедренных ионов, масс%	Концентрация ТМХС, масс%
ГБ-Si-3-Bq ₃	Бор (B ³⁺)	0.05	3
ГБ-Si-5-Bq ₃			5

Свойства полученных гидрофильных и гидрофобных образцов представлены в разделе аналитических исследований образцов в пункте 2.6.4.

2.4.3 Разработка способа синтеза люминофора в объеме аэрогеля с применением сверхкритической адсорбции

Второй предложенный способ синтеза люминофоров в объеме аэрогелей с применением сверхкритических технологий – синтез с помощью сверхкритической адсорбции. Суть способа заключается в том, что из гелей с внедренными ионами (описание процесса внедрения ионов металлов/полуметаллов подробно представлено в пункте 2.4.2) удаляли растворитель с помощью сверхкритической сушки. Затем, полученные аэрогели с внедренными ионами помещали в специальный аппарат для проведения процесса сверхкритической адсорбции объемом 60 мл (см. пункт 2.5, рисунок 2.10) вместе с навеской 8-hq. Количество 8-hq зависело от стехиометрического соотношения, представленного на рисунке 2.5. Аппарат выдерживали при давлении 12 МПа в течении 24 часов. За это время происходит растворение 8-hq в сверхкритическом диоксиде углерода, затем он диффундирует во внутреннюю структуру аэрогеля, где происходит химическая реакция синтеза люминофора. В системе поддерживали температуру 313 (40°C), 318 (45°C), 323 (50°C) или 333 (60°C) К, что необходимо для изучения влияния температуры на люминесцентные характеристики получаемого материала.

Общая схема получения аэрогелей с люминофорами, синтез которых происходил при помощи процесса сверхкритической адсорбции, представлена на рисунке 2.7.

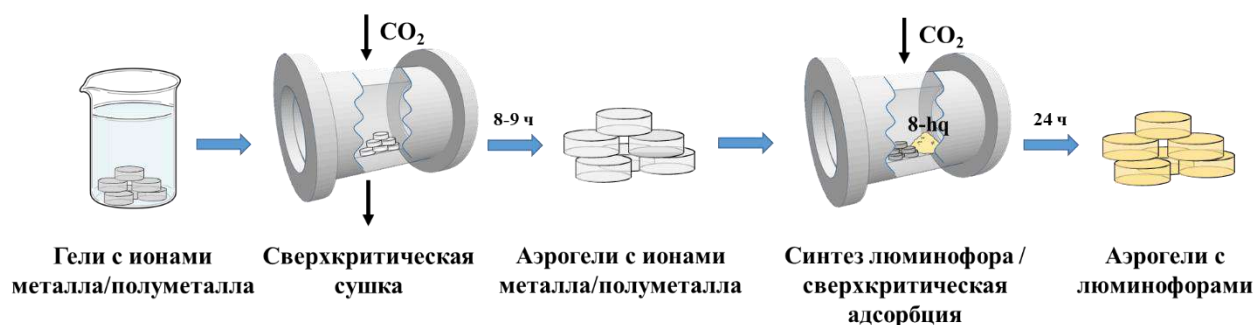


Рисунок 2.7 – Общая схема синтеза люминофоров в объеме аэрогелей при помощи процесса сверхкритической адсорбции

В качестве ионов металла/полуметалла в данном способе были выбраны ионы бора (B^{3+}). Для проведения процесса 8-hq загружали в аппарат для адсорбции в двойном избытке по стехиометрическому соотношению: $B^{3+} : 8-hq = 1 : 6$ моль. При расчете точной навески 8-hq использовались также объем аппарата и растворимость 8-hq в сверхкритическом диоксиде углерода.

В результате синтеза образовывался побочный продукт реакции – вода (рисунок 2.5), которая оказывала негативное воздействие на внутреннюю структуру материала и образующиеся люминофоры. Поэтому была проведена серия экспериментов сверхкритической адсорбции с добавлением осушителя – оксида фосфора (V) (P_2O_5), для быстрого удаления образующейся в ходе реакции воды. Масса осушителя превышала массу аэрогелей с ионами в 4 раза. Синтез Bq_3 во всех гидрофобных образцах происходил в присутствии P_2O_5 .

Наименования гидрофильных и гидрофобных образцов и параметры их получения представлены в таблицах 2.9-2.10.

Таблица 2.9 – Наименования образцов аэрогелей с люминофорами в зависимости от параметров синтеза при помощи процесса сверхкритической адсорбции

Наименование образца	Экспериментальная концентрация внедренных ионов В ³⁺ , масс%	Наличие осушителя в системе	Температура процесса, К
Si-0.01-40-Bq ₃	0.01	без осушителя Р ₂ О ₅	313
Si-0.05-40-Bq ₃	0.05		313
Si-0.1-40-Bq ₃	0.1		313
Si-0.01-40-Bq ₃ -Р ₂ О ₅	0.01	с добавлением осушителя Р ₂ О ₅	313
Si-0.05-40-Bq ₃ -Р ₂ О ₅	0.05		313
Si-0.05-45-Bq ₃ -Р ₂ О ₅			318
Si-0.05-50-Bq ₃ -Р ₂ О ₅			323
Si-0.05-60-Bq ₃ -Р ₂ О ₅			333
Si-0.1-40-Bq ₃ -Р ₂ О ₅			313
	0.1		

Таблица 2.10 – Наименования гидрофобных образцов аэрогелей с люминофорами в зависимости от параметров синтеза при помощи процесса сверхкритической адсорбции

Наименование образца	Экспериментальная концентрация внедренных ионов B^{3+} , масс%	Наличие осушителя в системе	Температура процесса, К
ГБ-Si-40-Bq ₃	0.05	с добавлением осушителя P ₂ O ₅	313
ГБ-Si-45-Bq ₃			318
ГБ-Si-50-Bq ₃			323
ГБ-Si-60-Bq ₃			333

В результате были получены гидрофильные и гидрофобные образцы с люминофором Bq₃ при различных температурах синтеза. Свойства и характеристики полученных образцов, а также методы аналитических исследований, представлены в разделе аналитических исследований образцов (пункт 2.6.5).

2.5 Используемое сверхкритическое оборудование

Этап сверхкритической сушки образцов проводился в аппаратах высокого давления различного объема (22 мл, 60 мл, 250 мл или 2 л), в зависимости от партии образцов и способа синтеза люминофора в объеме аэрогелей.

Для проведения сверхкритической сушки больших партий образцов использовалась установка для проведения сверхкритических процессов с аппаратом высокого давления объемом 2 литра. Экспериментальные исследования процессов получения гидрофильных (пункт 2.1, 2.3), гидрофобных (пункт 2.2) и органических (пункт 2.3) аэрогелей, а так же аэрогелей с люминофорами (пункт 2.4.1) были проведены на оборудования высокого давления объемом 2 л. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.8.

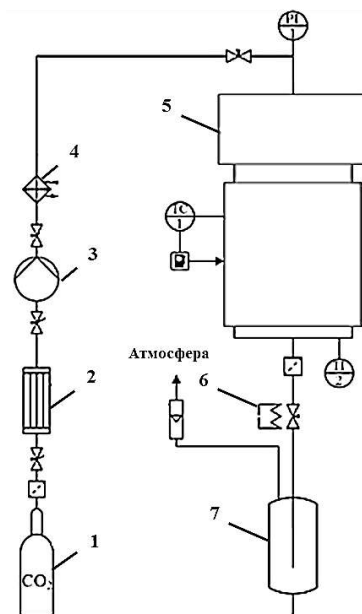
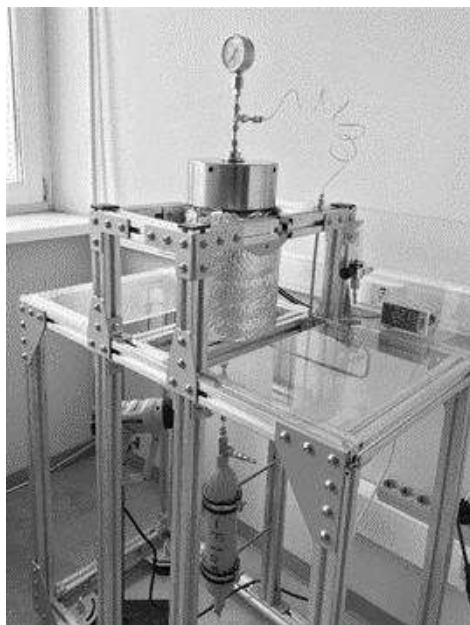


Рисунок 2.8 – Принципиальная схема установки объемом 2 л для проведения сверхкритических процессов: 1 – баллон с жидким CO_2 , 2 – конденсатор, 3 – поршневой насос высокого давления, 4 – фильтр, 5 – аппарат высокого давления, 6 – нагревательный элемент, 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой, PI – манометр, TC – датчик температуры, TI – датчик температуры

Сверхкритические процессы для небольших партий образцов проводили в аппарате высокого давления объемом 22 мл [206]. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.9.

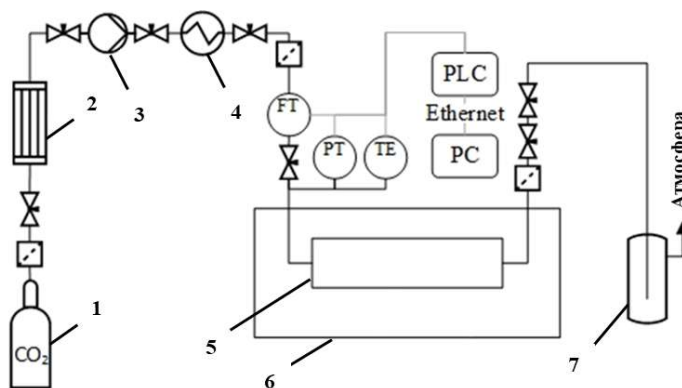


Рисунок 2.9 – Внешний вид и принципиальная схема установки объемом 250 мл для проведения сверхкритических процессов: 1 – баллон с жидким CO_2 , 2 – конденсатор, 3 – поршневой насос, 4 – терморегулятор, 5 – аппарат высокого давления, 6 – нагревательная баня, 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой, FT – датчик расхода газа, PT – датчик давления, TE – датчик температуры

В аппарате объемом 22 мл проводились экспериментальные исследования синтеза люминофора на этапе сверхкритической сушки (пункт 2.4.2). Нагревательная баня 6 оснащена не только нагревательным элементом и датчиком температуры, но и ультразвуковыми излучателями, позволяющие интенсифицировать сверхкритические процессы за счет создания колебаний в системе.

Экспериментальные исследования синтеза люминофоров в объеме аэрогелей с помощью сверхкритической адсорбции (пункт 2.4.3) проводились на установке для проведения сверхкритических процессов объемом 60 мл [207]. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.10.

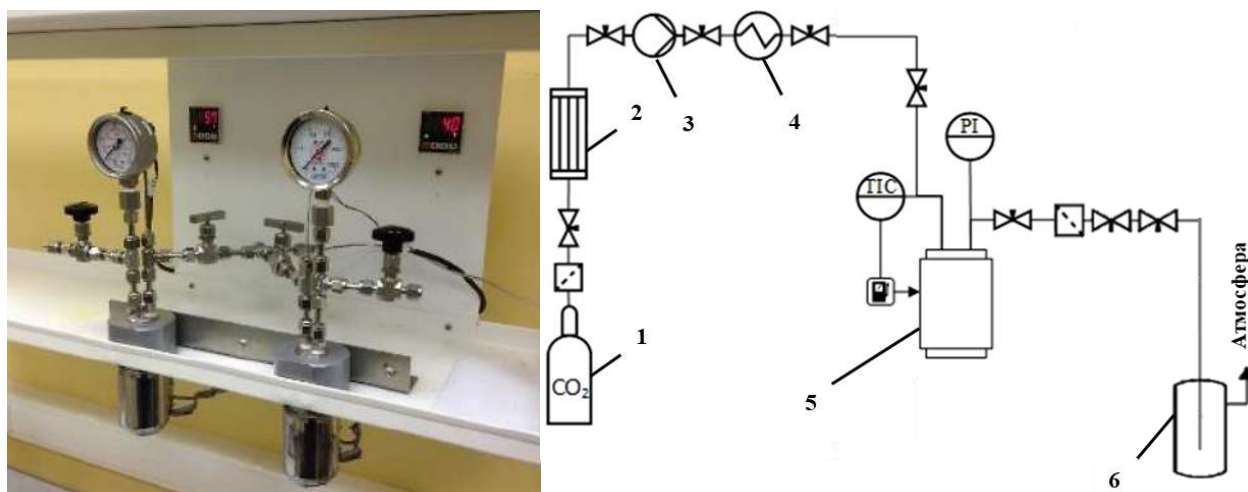


Рисунок 2.10 – Принципиальная схема установки объемом 60 мл для проведения сверхкритических процессов: 1 – баллон с жидким CO_2 , 2 – конденсатор, 3 – поршневой насос, 4 – нагревательный элемент, 5 – аппарат высокого давления, 6 – сепаратор с охлаждающей рубашкой, PI – манометр, TIC – датчик и регулятор температуры

Сверхкритическая сушка гелей, экспериментальные исследования кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах (пункт 3.1) и замены растворителя под давлением (пункт 4.2) проводились с использованием установки для проведения сверхкритических процессов объемом 250 мл [208]. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 2.11.

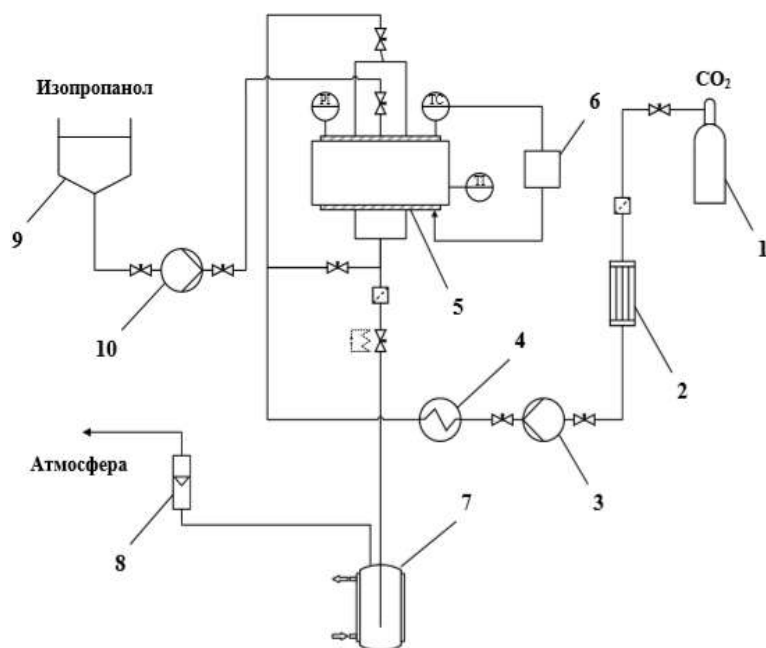


Рисунок 2.11 – Внешний вид и принципиальная схема установки объемом 250 мл для проведения сверхкритических процессов: 1 – баллон с жидким CO₂, 2 – конденсатор, 3 – поршневой насос, 4 – нагревательный элемент, 5 – аппарат высокого давления, 6 – система терморегулирования, 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой, 8 – ротаметр, 9 – емкость с растворителем, 10 – мембранный насос, PI – манометр, TC – датчик температуры, TI – датчик температуры

Установка дополнительно была модернизирована: добавлена линия подачи растворителя (изопропанола), которая состоит из емкости 9 и мембранного жидкостного насоса 10. С помощью данной линии возможна подача растворителя непосредственно в аппарат высокого давления 5 во время сверхкритических процессов.

2.6 Аналитические исследования аэрогелей различной природы, в том числе с люминофорами

2.6.1 Методы аналитических исследований

Для удобства исследования свойств и характеристик, экспериментальные образцы были получены в форме цилиндрических монолитов. Для определения кажущейся плотности ($\rho_{ка.ж}$) измеряли линейные размеры

(высоту и диаметр) с использованием штангенциркуля с точностью до 0.1 мм. Для всех образцов каждое измерение повторяли не менее трех раз. Линейные размеры брались как среднее значение всех измерений. Далее определяли массу с использованием аналитических весов PA214C (OHAUS Corp., USA) с точностью до 0.0001 мм. Используя полученные данные, рассчитывалась кажущаяся плотность образцов:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\sum_{i=1}^N V_i}, \quad (2.1)$$

где m_i – масса i -го образца, г; V_i – объем i -го образца, см³.

Линейная усадка образцов определялась по данным о линейных размерах образцов до сверхкритического процесса (сверхкритическая сушка, сверхкритическая адсорбция) и после по следующему уравнению:

$$L = \frac{d_{\Gamma}}{d_a} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где d_{Γ} – диаметр образца до сверхкритического процесса, м; d_a – средний диаметр аэрогеля после сверхкритического процесса, м.

При определении пористости образцов использовались данные об истинной и кажущейся плотности материалов:

$$\phi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}}\right) \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

где $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность образцов, г/см³.

Для определения истинной плотности образцов применялся метод гелиевой пикнометрии с помощью прибора AccuPyc 1340, Micromeritics Instrument Corp., USA. Аналитические исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Для определения структурных характеристик материалов использовалась низкотемпературная азотная порометрия на анализаторе удельной поверхности и пористости NOVA 2200E (Quantachrome Instrument Corp.,

США). Перед анализом проводилась пробоподготовка образцов при давлении 0.5 мм рт. ст. и температуре 353 К для неорганических аэрогелей или 323 К для органических аэрогелей и аэрогелей с люминофорами. Пробоподготовка проводилась в течении 12 ч для удаления всей адсорбированной влаги с поверхности образцов. Далее определялась удельная площадь поверхности ($S_{уд}$) по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), распределение пор по размерам, средний диаметр пор (D) и объем пор ($V_{БДХ}$) по методу Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ). Исследования были проведены с помощью оборудования кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Общий объем пор в образцах определялся по следующей формуле:

$$V_{\text{пор}} = \frac{\phi}{\rho_{\text{каж}}}, \quad (2.4)$$

Используя общий объем пор и объем пор, определенный по методу БДХ, определяли долю пор до 30 нм:

$$\omega = \frac{V_{ВЖН}}{V_{\text{пор}}} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

Морфологию полученных образцов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) JEOL 6510LV (JEOL, Япония), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) JEM 2100F (JEOL Co. Ltd., Япония).

Исследования люминесцентных характеристик образцов проводились при комнатной температуре спектрофлуориметром Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon S.A.S., Франция). Использовались монохроматоры возбуждения и излучения с двойной решеткой в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм с шагом 0.1 нм. Кинетику затухания люминесценции изучали путем возбуждения импульсным диодным лазером ($\lambda = 377$ нм, $\Delta\tau = 1,5$ нс) или с использованием ксеноновой лампы Ushio UXL-450S/O мощностью 450 Вт (355 нм). Обработка

кривых затухания люминесценции проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4 с использованием экспоненциальной процедуры Fit. Окончательные данные были усреднены по 5 измерениям.

Примесный состав образцов измеряется с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, NexION 300D, PerkinElmer Inc). Исследования люминесцентных характеристик образцов и их примесного состава были выполнены на оборудовании кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ имени Д.И. Менделеева.

2.6.2 Аналитические исследования аэрогелей

В таблицах 2.11-2.12 представлены физико-химические и структурные свойства экспериментальных образцов гидрофильных (пункт 2.1) и гидрофобных (пункт 2.2) неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния. Методы аналитических исследований образцов подробно описаны в пункте 2.6.1.

Таблица 2.11 – Физико-химические и структурные свойства неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$L, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{БДХ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	φ
Si-HCl-0.1-5	0.166	6.3	1139	22.0	4.6	5.5	83.6	1.91	0.91
Si-HCl-0.1-7	0.153	8.3	1050	20.5	4.2	6.0	69.5	2.03	0.92
Si-HCl-0.1-9	0.14	13.4	1035	21.9	3.9	6.7	58.0	2.39	0.94
Si-HCl-0.01-3	0.162	3.9	1017	14.0	3.7	5.6	65.5	1.9	0.91
Si-HCl-0.01-5	0.157	7.2	938	12.9	3.3	5.8	56.5	1.89	0.92
Si-HCl-0.01-7	0.114	6.2	1087	15.2	4.4	8.3	53.1	2.07	0.94
Si-HCl-0.01-9	0.095	10.1	839	17.9	4.1	10.1	40.7	2.24	0.96
Si-HCl-0.01-11	0.078	4.1	969	22.2	4.2	12.4	33.9	2.31	0.97
Si-CA-0.1-5	0.181	7.2	1107	17.1	4.0	5.1	78.3	2.39	0.92
Si-CA-0.1-7	0.148	9.8	1057	22.0	4.2	6.3	67.0	2.06	0.93
Si-CA-0.1-9	0.142	15.2	892	24.5	4.1	6.6	62.2	2.21	0.94

Продолжение таблицы 2.11

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$L, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{БДХ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	φ
Si-CA-0.01-5	0.103	1.7	886	17.1	4.7	9.3	50.4	2.63	0.96
Si-CA-0.01-7	0.071	7.8	889	22.0	4.1	13.7	29.9	2.56	0.97
Si-CA-0.01-9	0.051	17.4	651	16.0	2.1	19.1	11.0	2.01	0.97

Таблица 2.12 – Физико-химические и структурные характеристики гидрофобных неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$L, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{БДХ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	φ
ГБ100-Si-1	0.045	8.1	1011	12.3	5.5	21.5	25.6	1.36	0.97
ГБ-Si-1	0.032	6.2	1047	10.1	6.3	30.5	20.7	1.25	0.97
ГБ-Si-3	0.025	4.5	1058	9.6	6.7	39.1	17.1	1.14	0.98
ГБ-Si-5	0.024	4.2	1137	8.1	5.6	40.8	13.7	1.12	0.98

Стоит отметить, что все полученные неорганические образцы обладают высокой удельной площадью поверхности, которая находится в диапазоне от 651 до 1139 м²/г. Полученные аэрогели обладают малым объемом пор (0.9-23 см³/г) и высокой пористостью (0.88-0.98).

Гидрофобные образцы отличаются меньшей усадкой за счет упрочнения структуры после модификации поверхности. В следствии, образцы облают большей площадью поверхности, высокой пористостью и большим объемом пор. Данные характеристики делают гидрофобные аэрогели перспективными матрицами-носителями для функциональных соединений, в том числе люминофоров. Полученный широкий спектр характеристик аэрогелей на основе диоксида кремния в будущем позволит производить материалы, обладающие заданными свойствами для применения в различных отраслях.

Кроме того аналитически были исследованы свойства органических аэрогелей на основе полисахаридов, представленные в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Физико-химические и структурные характеристики органических аэрогелей на основе полисахаридов

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$L, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{БДХ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	φ
AlgNa-1-P	0.051	9.3	493	24.4	4.5	19.1	23.6	1.94	0.97
AlgNa-2-P	0.073	7.6	572	28.6	5.2	13.2	39.3	2.18	0.97
AlgNa-1-MP	0.055	8.2	421	25.1	4.1	17.6	23.2	1.87	0.97
AlgNa-2-MP	0.067	6.5	469	29.4	4.9	14.4	33.9	2.04	0.97
P-2-MP	0.124	9.3	624	17.2	5.6	7.6	73.5	2.27	0.95
Ch-1-MP	0.036	6.4	253	21.4	1.5	27.3	5.5	2.24	0.98

Органические образцы, независимо от формы (частицы, микрочастицы), обладают высокой удельной площадью поверхности, высокой пористостью и низкой плотностью. Благодаря своим физико-химическим и структурным свойствам, а также биосовместимым и нетоксичным качествам, органические аэрогели могут быть использованы в медицине и фармацевтике при тераностике социально-значимых заболеваний.

2.6.3 Аналитические исследования аэрогелей с люминофорами, полученные с помощью процесса внедрения готовой формы люминофора в объем аэрогеля

В данном разделе представлены аналитические исследования образцов неорганических (гидрофильных и гидрофобных) и органических аэрогелей с люминофорами Alq_3 , готовая форма которого была внедрена в структуру материала перед этапом сверхкритической сушки.

Неорганические аэрогели с люминофорами Alq_3

На рисунке 2.12 представлены фотографические изображения неорганических образцов с люминофором Alq_3 , готовая форма которого была внедрена в структуру гелей перед этапом сверхкритической сушки.

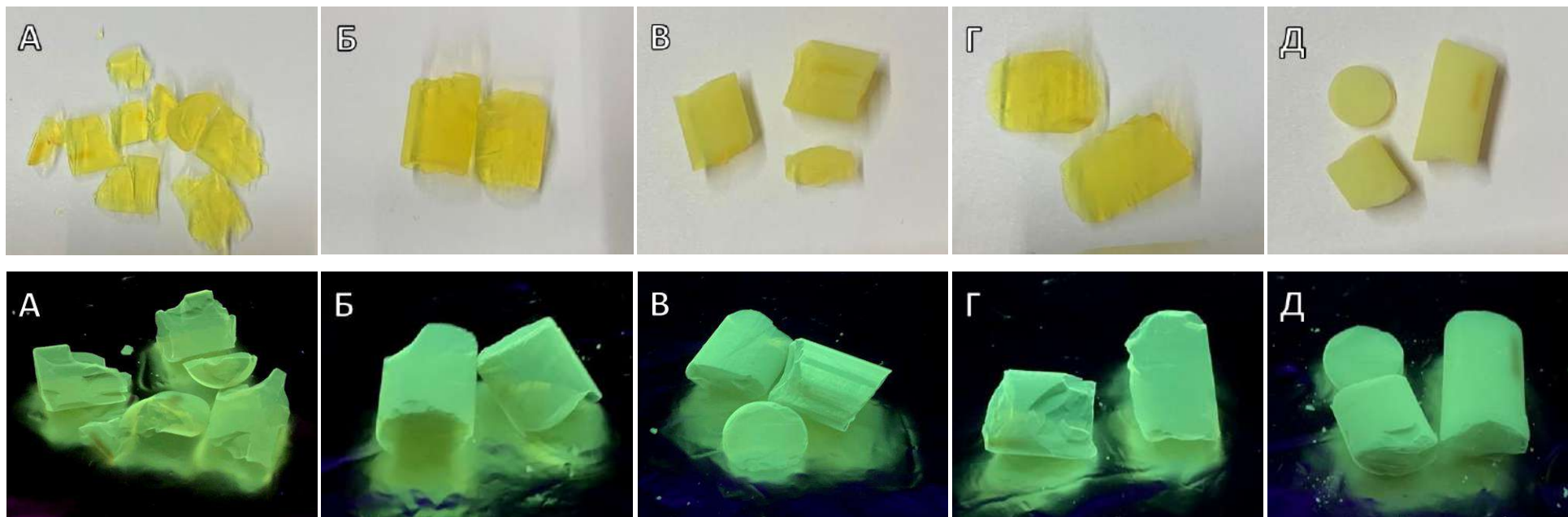


Рисунок 2.12 – Образцы неорганических образцов Si-HCl-0.01-Alq_3 при дневном освещении (сверху) и при длине волны возбуждения 365 нм (сверху). Количество изопропанола: А – 3, Б – 5, В – 7, Г – 9, Д – 11

На изображениях видно, что прозрачность образцов (при дневном освещении) снижается с увеличением количества изопропанола. Но данный факт визуально не влияет на эффект люминесценции, так как все образцы обладают явным излучением при ультрафиолетовом освещении.

В таблицах 2.14-2.16 представлены физико-химические и структурные свойства гидрофильных аэрогелей с люминофорами Alq_3 .

Таблица 2.14 – Физико-химические и структурные свойства неорганических аэрогелей с люминофорами, полученные с помощью процесса внедрения готовой формы люминофора в структуру материала

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$L, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{БДХ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	φ
Si-HCl-0.1-5- Alq_3	0.153	8.0	972	17.3	3.7	6.0	61.4	1.96	0.92
Si-HCl-0.1-7- Alq_3	0.155	13.5	950	13.8	3.6	6.1	59.2	2.69	0.94
Si-HCl-0.1-9- Alq_3	0.156	19.6	946	18.1	3.3	6.1	54.5	2.83	0.94
Si-HCl-0.01-3- Alq_3	0.142	7.5	1096	16.8	4.6	6.5	70.3	1.99	0.93
Si-HCl-0.01-5- Alq_3	0.149	10.8	988	13.8	3.8	6.2	61.3	1.96	0.92
Si-HCl-0.01-7- Alq_3	0.112	10.0	1121	15.2	4.6	8.4	54.6	1.98	0.94
Si-HCl-0.01-9- Alq_3	0.111	13.3	907	18.8	4.5	8.5	53.1	1.89	0.94
Si-HCl-0.01-11- Alq_3	0.082	9.2	1028	21.5	5.9	11.7	50.3	2.16	0.96
Si-CA-0.1-5- Alq_3	0.197	24.3	765	13.0	2.7	4.5	60.5	1.63	0.88
Si-CA-0.1-7- Alq_3	0.174	29.5	535	17.3	2.6	5.1	50.8	1.58	0.89
Si-CA-0.1-9- Alq_3	0.120	33.0	662	16.2	2.8	7.7	36.5	1.51	0.92
Si-CA-0.01-5- Alq_3	0.107	4.3	524	17.2	4.2	8.8	47.5	1.96	0.95
Si-CA-0.01-7- Alq_3	0.040	10.3	532	20.0	4.6	24.5	18.8	1.88	0.98
Si-CA-0.01-9- Alq_3	0.042	38.0	520	20.9	3.1	23.5	13.2	3.15	0.99

Для проведения сравнительного исследования характеристик неорганических аэрогелей без и в присутствии люминофора были построены различные зависимости свойств от количества изопропанола, используемого в золь-гель процессе (рисунки 2.13-2.15).

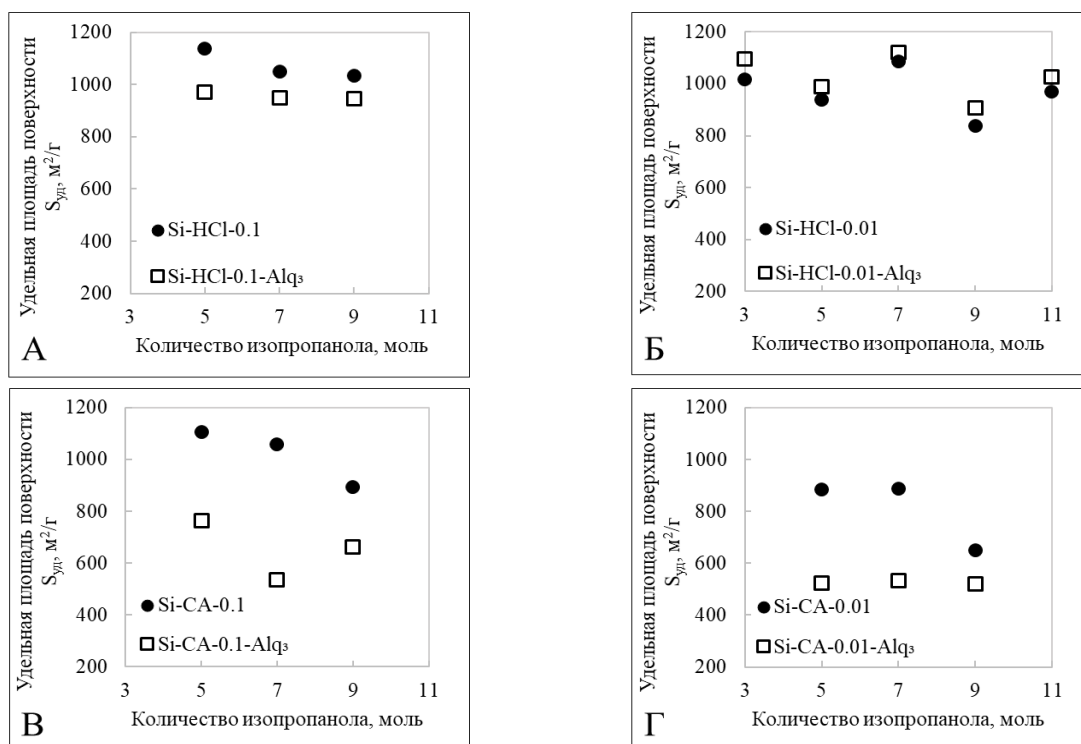


Рисунок 2.13 – Зависимость удельной площади поверхности неорганических аэрогелей без и в присутствии люминофора от количества изопропанола. Кислотный катализатор:

А – 0.1 М HCl; Б – 0.01 М HCl; В – 0.1 М СА, Г – 0.01 М СА

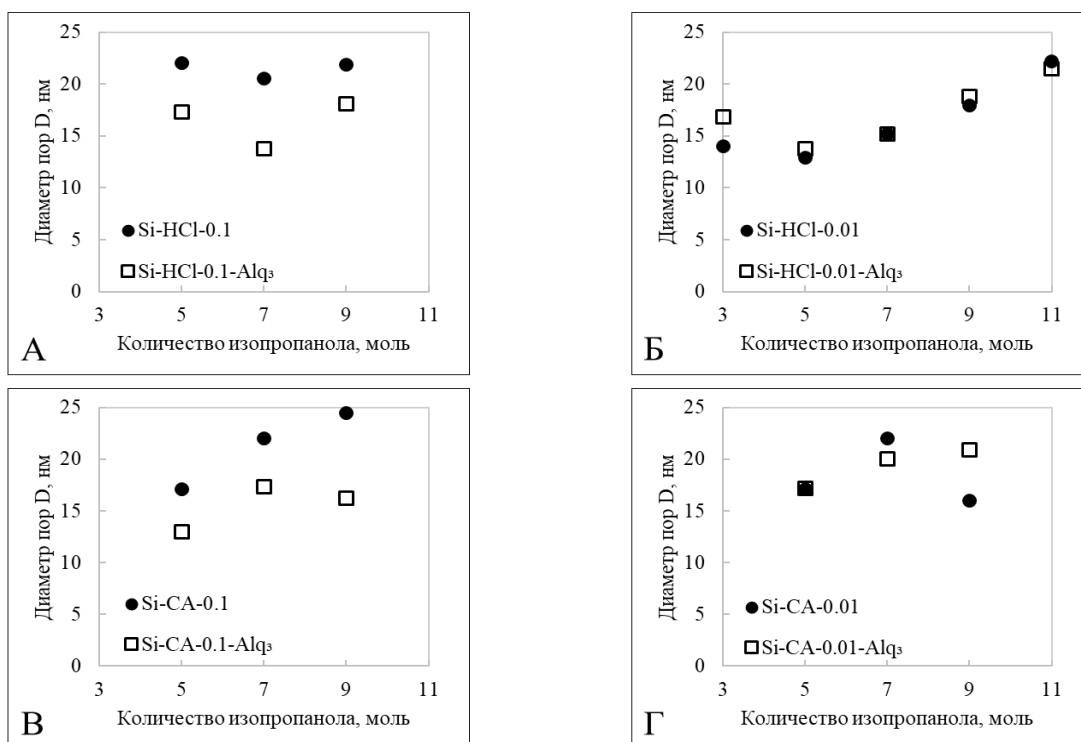


Рисунок 2.14 – Зависимость среднего диаметра пор неорганических аэрогелей без и в присутствии люминофора от количества изопропанола. Кислотный катализатор:

А – 0.1 М HCl; Б – 0.01 М HCl; В – 0.1 М СА, Г – 0.01 М СА

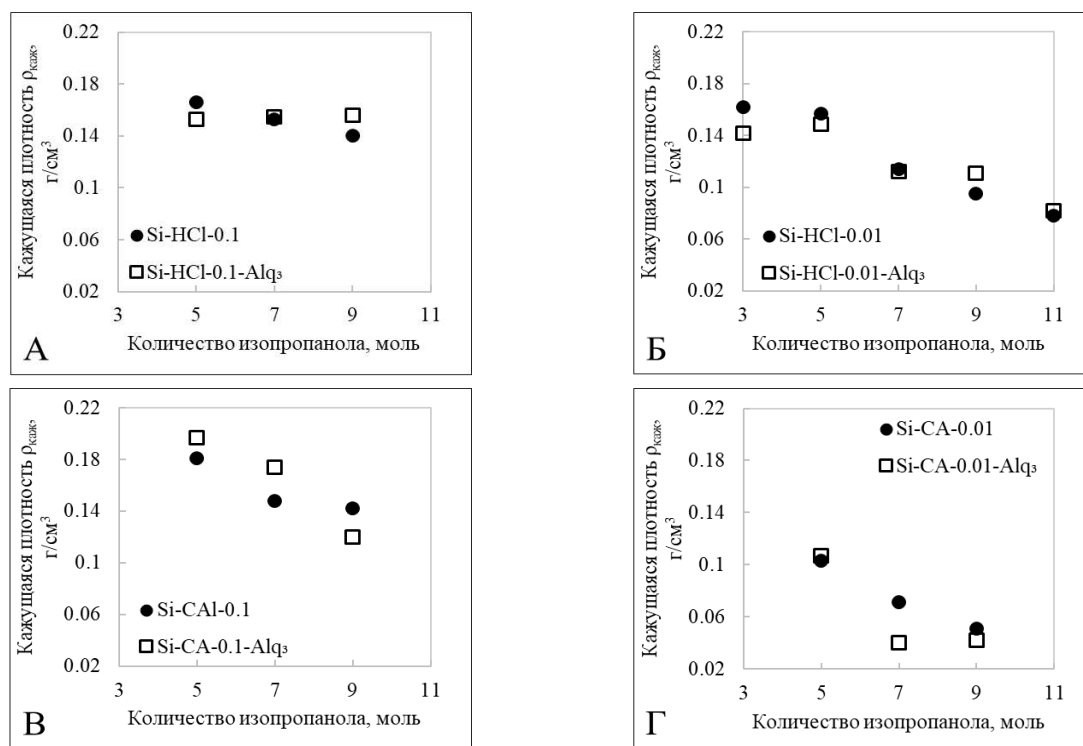


Рисунок 2.15 – Зависимость кажущейся плотности неорганических аэрогелей без и в присутствии люминофора от количества изопропанола. Кислотный катализатор:

А – 0.1 М HCl; Б – 0.01 М HCl; В – 0.1 М СА, Г – 0.01 М СА

По результатам проведенных исследований видно, что кажущаяся плотность неорганических аэрогелей с люминофорами убывает с увеличением количества изопропанола. Истинная плотность образцов растет с увеличением разбавления, в следствие чего пористость аэрогеля увеличивается. Однако, в следствии этого увеличивается усадка материала. Данный факт может быть связан с изменением внутренней структуры полученного материала в результате уменьшения концентрации диоксида кремния.

При дальнейших экспериментальных исследованиях синтеза люминофоров в качестве матриц-носителей были выбраны образцы Si-HCl-0.01-7, так как они обладают наилучшими структурными характеристиками. Кроме того, внедрение Alq₃ не влияет на его физико-химические свойства.

Морфологический анализ образцов по результатам сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии указывает на то, что образцы имеют развитую глобулярную пористую структуру, характерную для высокопористых аэрогелей (рисунки 2.16-2.17).

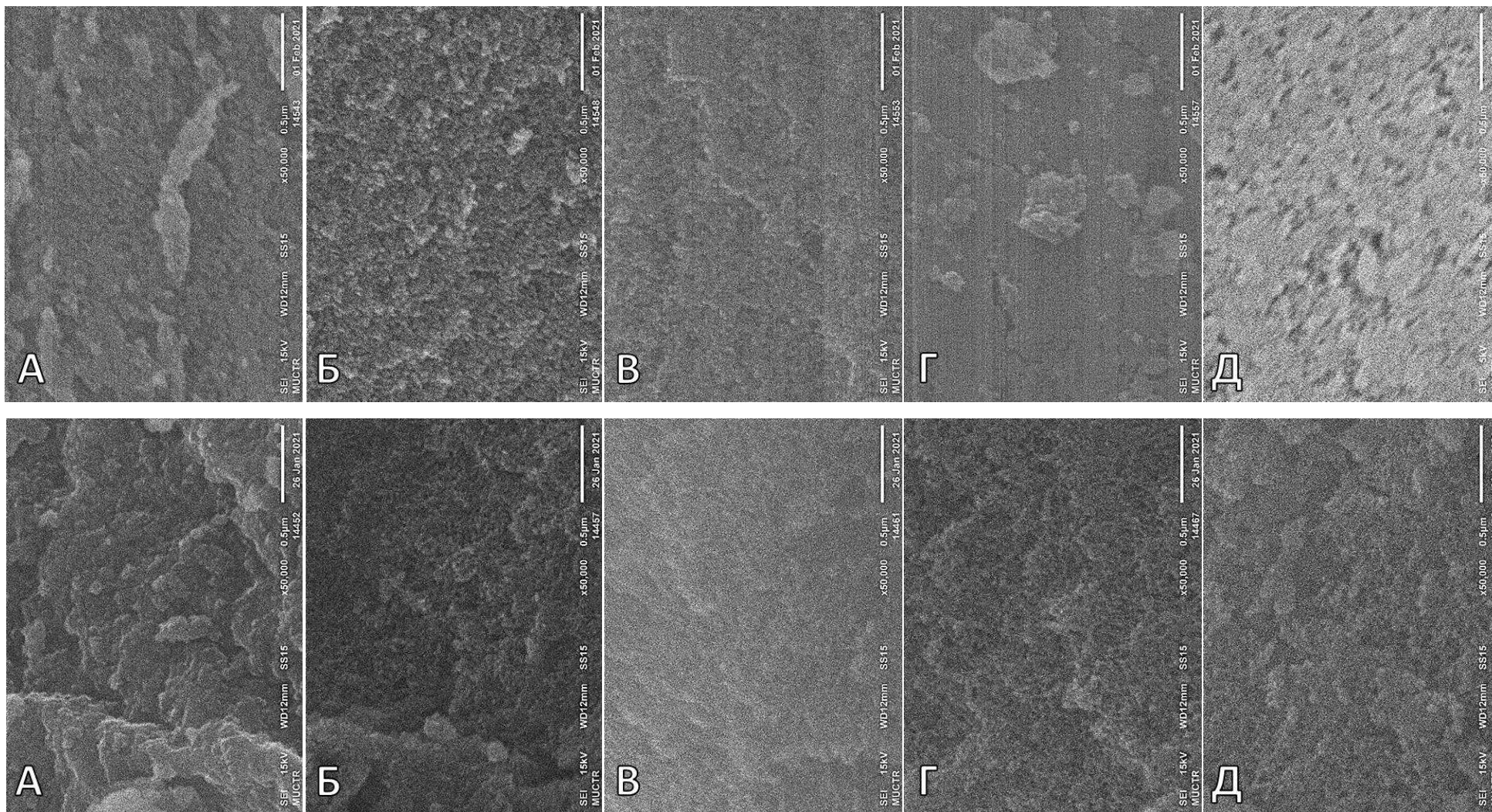


Рисунок 2.16 – Снимки СЭМ образцов при увеличении $\times 50000$. Образцы Si-HCl-0.01 – А1-Д1, Si-HCl-0.01-Alq₃ – А2-Д2.

Количество ИПС: А1, А2 – 3; Б1,Б2 – 5; В1, В2 – 7; Г1, Г2 – 9; Д1, Д2 – 11

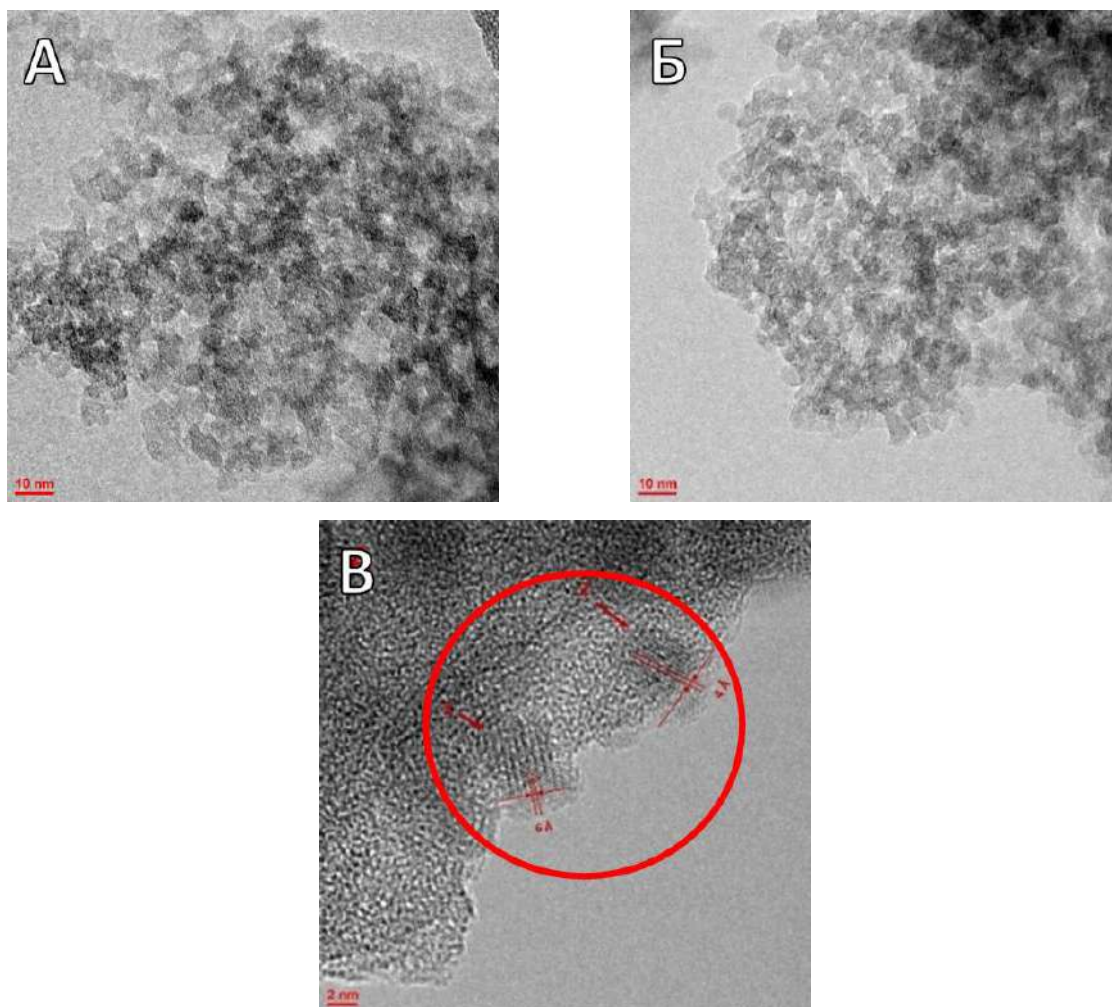


Рисунок 2.17 – ПЭМ изображения образцов Si-HCl-0.01-7 (А) и Si-HCl-0.01-7-Alq₃ (Б, В)

Молекулы люминофора Alq₃ могут существовать в виде двух изомеров: меридиальной и фронтальной форме. Меридиальный изомер включает в себя α , β и ϵ модификации с максимальной люминесценцией в области длин волн 510-520 нм. Фронтальный изомер образует γ и δ модификации, которые излучают в области длин волн 467-470 нм [209]. При изучении структуры люминофорных материалов на изображениях ПЭМ (рисунок 2.17) были обнаружены локальные области с определенной кристаллической структурой с параметрами около 6 Å и 65°, что специфично для полиморфных модификаций α -Alq₃ и δ -Alq₃ [210]. Но, принимая во внимание максимум фотолюминесценции люминофорных материалов $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}} \approx 521$ нм (таблица 2.15), предполагается, что кристаллическая решетка относится к модификации α -Alq₃.

JEOL 2100F оснащен системой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX, Gatan, United States), благодаря которой были получены изображения распределения алюминия (Al) на поверхности аэрогелей с люминофорами (рисунок 2.18).

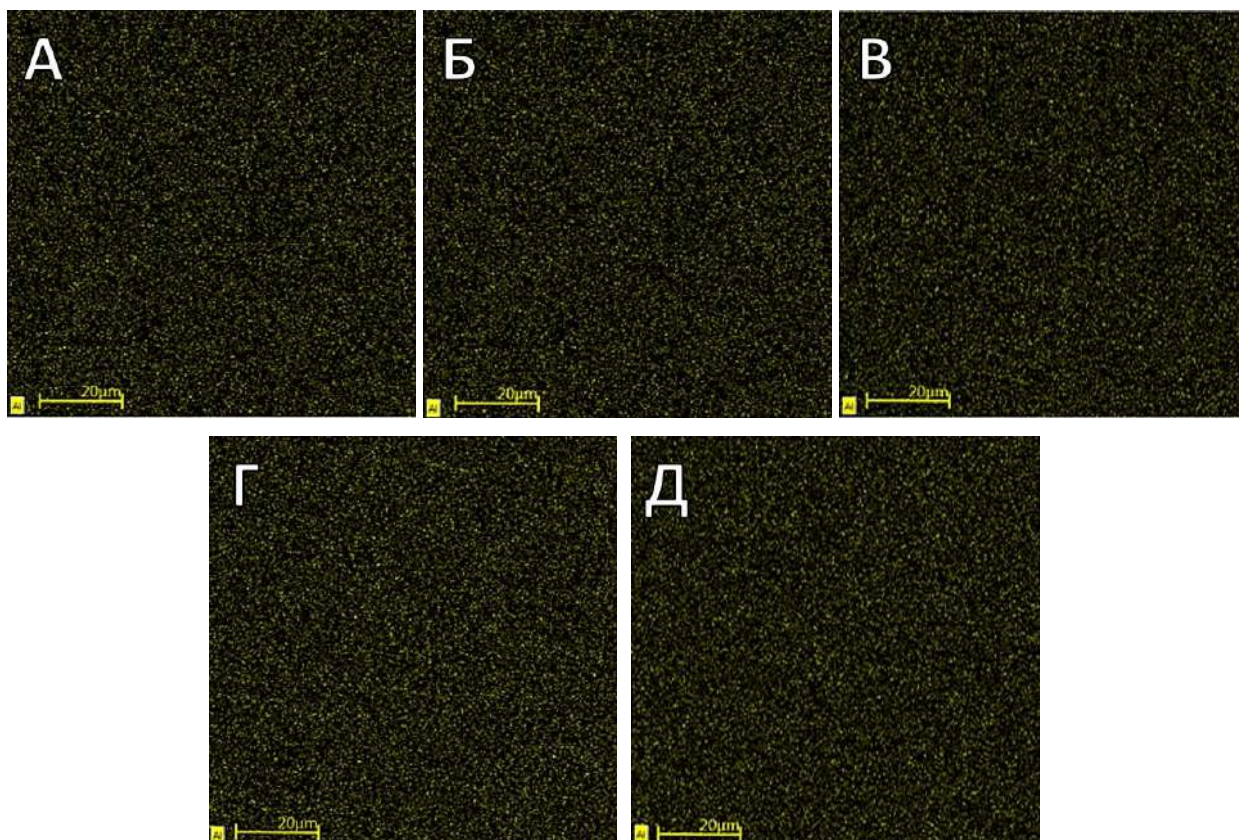


Рисунок 2.18 – Изображения распределения алюминия на поверхности образцов Si-HCl-0.01-Alq₃. Количество ИПС: А – 3, Б – 5, В – 7, Г – 9, Д – 11

На основании изображений, полученных с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, можно заметить, что Alq₃ равномерно распределен на всей поверхности образцов и не произошла агломерация молекул. Следовательно, на этапе сверхкритической сушки материалов люминофор химически не реагировал со сверхкритическим флюидом. Кроме того, так как не произошло вымывания люминофора из образцов, можно предположить, что сверхкритический диоксид углерода выступал в качестве антирастворителя Alq₃ при сверхкритической сушке.

Обобщая результаты морфологического анализа, можно сделать вывод, что неорганические аэрогели без и в присутствии люминофора продемонстрировали низкую плотность от 0.04 до 0.197 г/см³ и высокую пористость вплоть до 99%. Образцы имеют развитую удельную поверхность, состоят из мезо- и макропор. Доля мезопор в среднем превышает 40%. В зависимости от коэффициента разбавления золя органическим растворителем и типа кислотного катализатора варьируется общий объем пор в аэрогелях от 4.4 до 24.47 см³/г.

Далее были проведены аналитические исследования люминесцентных свойств полученных образцов неорганических аэрогелей с люминофорами. Зависимость интенсивности фотолюминесценции аэрогелей с люминофорами от длины волны представлена на рисунке 2.19 (длина волны возбуждения $\lambda^{\text{возб}} = 380$ нм).

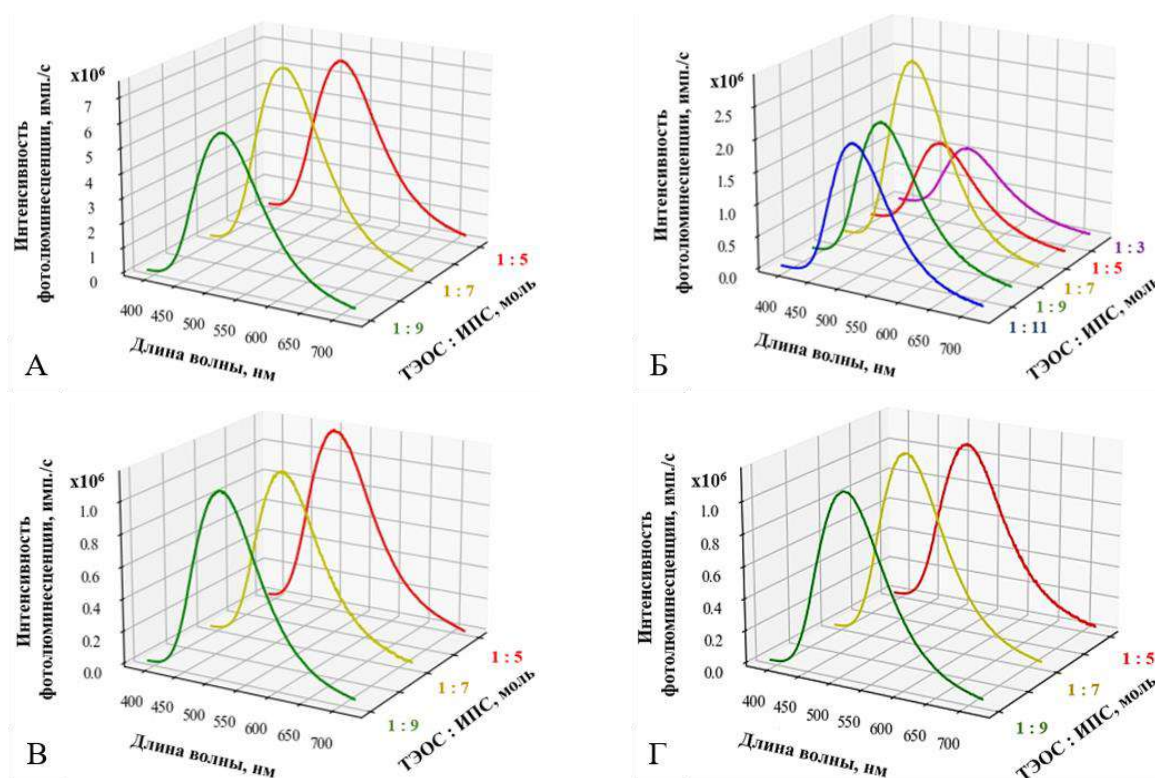
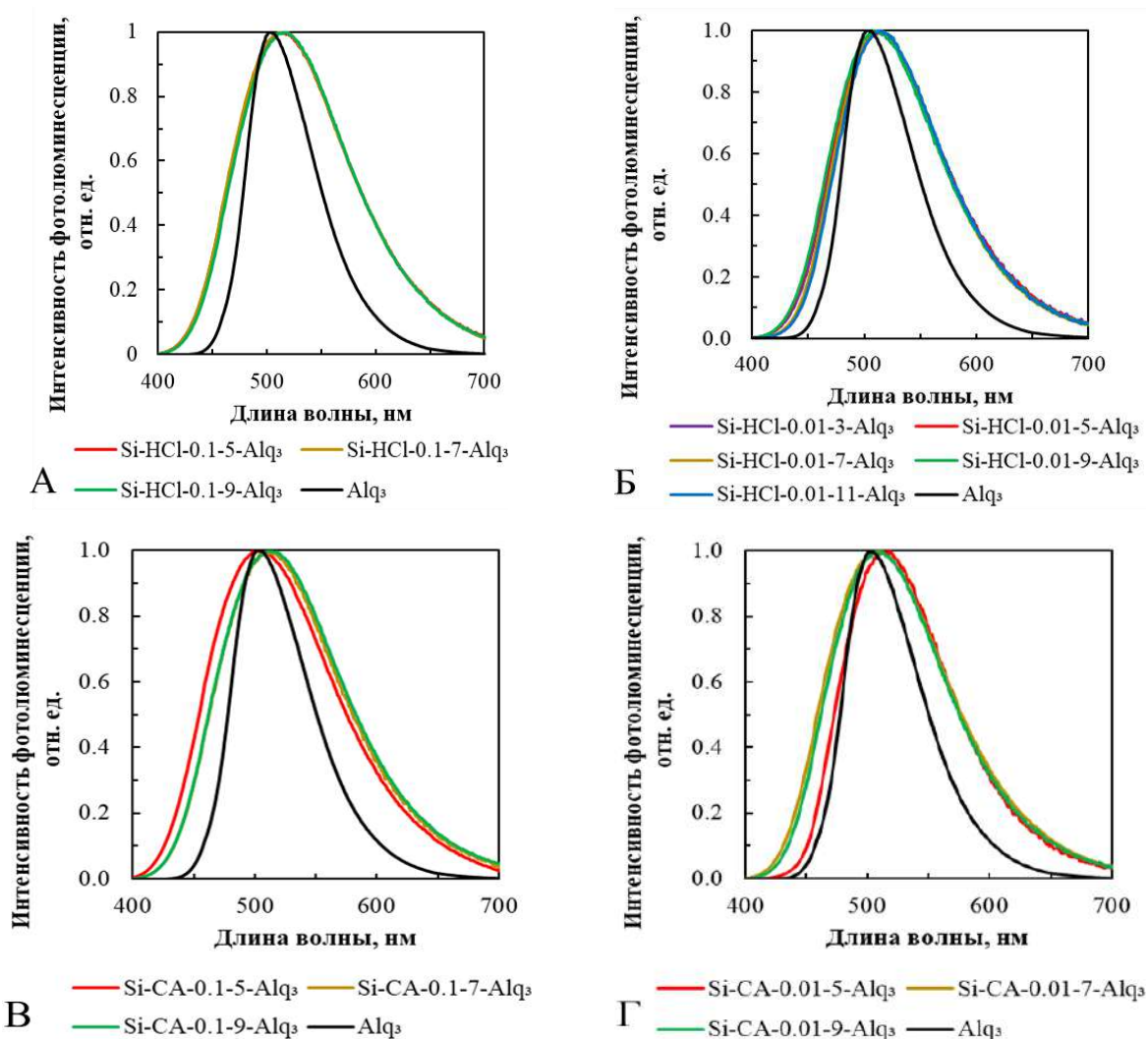


Рисунок 2.19 – Спектры фотолюминесценции неорганических аэрогелей с люминофорами: А – Si-HCl-0.1-Alq₃, Б – Si-HCl-0.01-Alq₃, В – Si-CA-0.1-Alq₃, Г – Si-CA-0.01-Alq₃

Все полученные спектры фотолюминесценции образцов являются гладкими и широкими. Спектры излучения образцов имеют пик фотолюминесценции в области длины волны 450-600 нм с максимумами в районе 510 нм. Можно отметить, что практически во всех случаях максимумом интенсивности фотолюминесценции обладают образцы с мольным соотношением ТЭОС : ИПС = 1 : 7.

Для более наглядного сравнения спектров была проведена нормировка полученных кривых (рисунок 2.20). Также для сравнения на рисунках приведена нормированная кривая для чистого кристаллического люминофора Alq_3 .



Пики максимума фотолюминесценции аэрогелей с люминофорами близки друг к другу и имеют некоторое смещение по сравнению с пиком чистого Alq_3 . Вместе с этим наблюдается увеличение ширины пиков аэрогелей с люминофорами, которое свидетельствуют о том, что структура материала вызывает дисперсию фотолюминесцентного излучения. Подробные характеристики спектров фотолюминесценции Alq_3 и люминофорных материалов на основе аэрогелей представлены в таблице 2.15.

Таблица 2.15 – Характеристики спектров фотолюминесценции Alq_3 и неорганических аэрогелей с люминофорами

Наименование образца	Пик фотолюминесценции, нм	Максимальная интенсивность фотолюминесценции, имп./с $\times 10^{-6}$
Alq_3	512	—
Si-HCl-0.1-5- Alq_3	516	6.69
Si-HCl-0.1-7- Alq_3	513	7.48
Si-HCl-0.1-9- Alq_3	517	6.08
Si-HCl-0.01-3- Alq_3	521	1.06
Si-HCl-0.01-5- Alq_3	521	1.39
Si-HCl-0.01-7- Alq_3	522	2.92
Si-HCl-0.01-9- Alq_3	519	2.20
Si-HCl-0.01-11- Alq_3	524	2.12
Si-CA-0.1-5- Alq_3	502	1.16
Si-CA-0.1-7- Alq_3	512	10.7
Si-CA-0.1-9- Alq_3	512	11.3
Si-CA-0.01-5- Alq_3	519	1.09
Si-CA-0.01-7- Alq_3	507	11.8
Si-CA-0.01-9- Alq_3	507	2.79

В дополнении были исследованы спектры фотолюминесценции некоторых образцов аэрогелей с люминофорами в зависимости от длины волны возбуждения (рисунок 2.21).

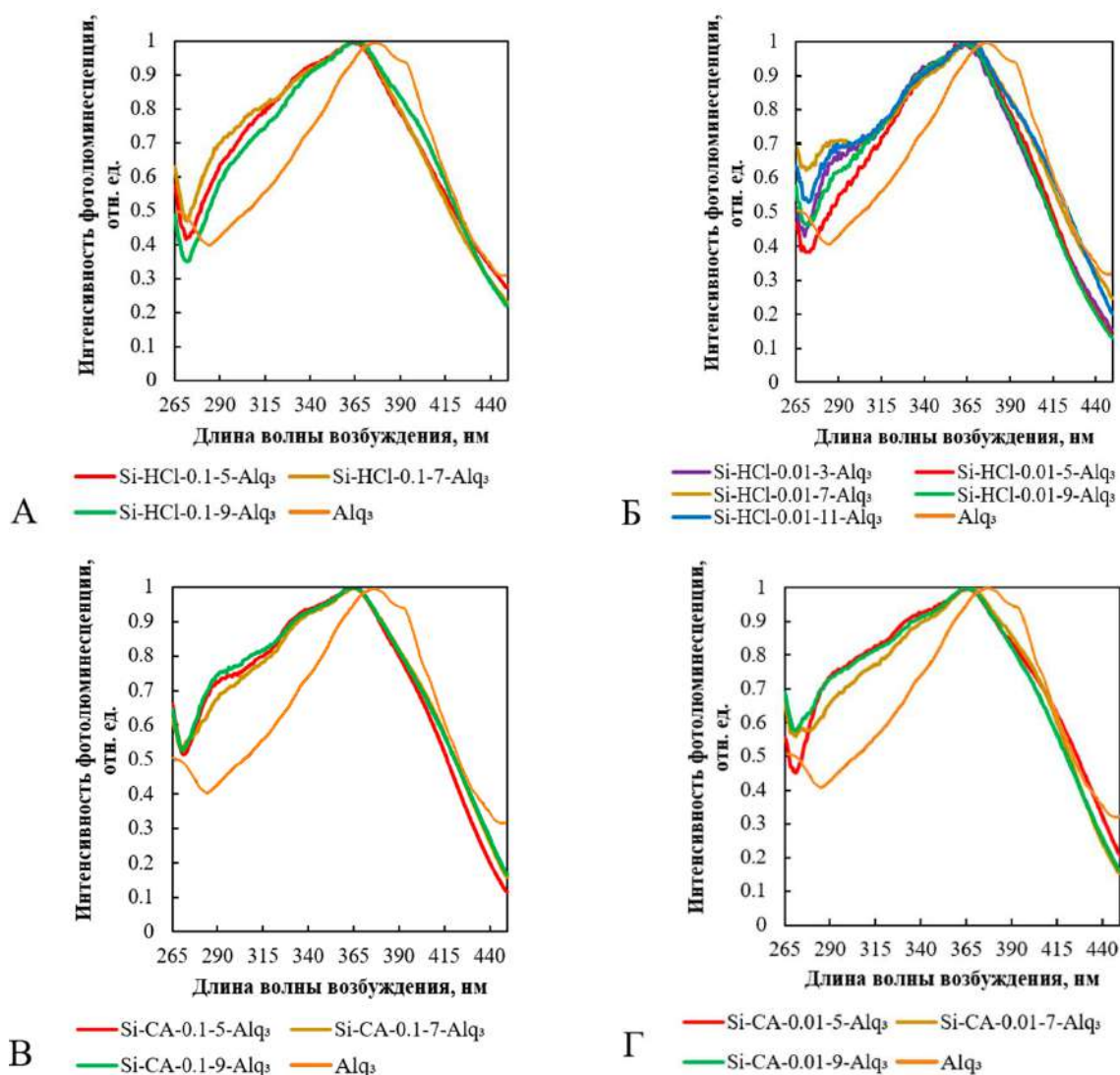


Рисунок 2.21 – Спектры фотолюминесценции от длины волны возбуждения неорганических аэрогелей с люминофорами: А – Si-HCl-0.1-Alq₃, Б – Si-HCl-0.01-Alq₃, В – Si-CA-0.1-Alq₃, Г – Si-CA-0.01-Alq₃

Спектр возбуждения чистого Alq₃ является гладким с максимум в районе длины волны 380 нм. Спектры возбуждения аэрогелей с люминофорами имеют более вытянутую форму с максимум 365 нм, смещенным в синюю область, по сравнению с Alq₃. Возможно, данное смещение может быть связано с наличием примесей металлов, которые способны замещать ионы алюминия в комплексе Alq₃. Чтобы объяснить смещение максимумов интенсивности фотолюминесценции, было измерено содержание примесей в некоторых образцах с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (рисунок 2.22).

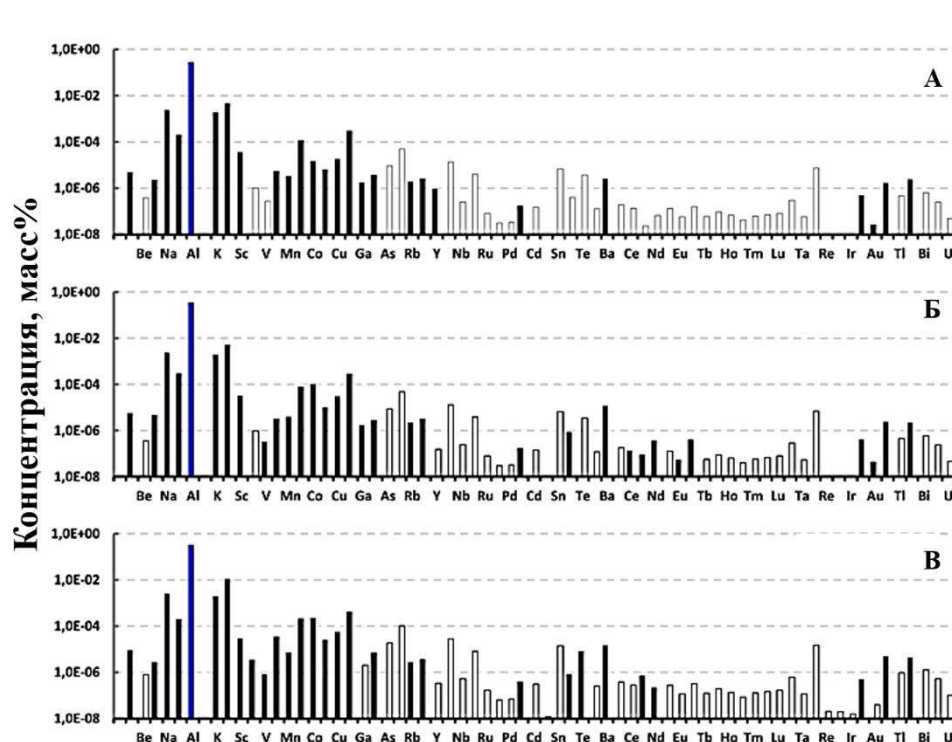


Рисунок 2.22 – Содержание примесей в образцах Si-HCl-0.01-Alq₃. Количество изопропанола: А – 5, Б – 7, В – 9

При анализе особое внимание обращали на такие металлы как натрий (Na), калий (K) и кальций (Ca), так как комплексы 8-гидроксихинолина с данными металлами обладают пиком фотолюминесценции в синей области спектра, из-за чего возможно смещения спектра. Концентрации данных примесных металлов не превышают 0.01 масс%, в отличие от концентрации алюминия (столбец синего цвета). Поэтому смещение пиков фотолюминесценции люминофорных материалов нельзя объяснить только наличием в них примесных металлов, так как их концентрация на два порядка меньше концентрации алюминия.

Далее проводилось изучение кинетики затухания люминесценции путем возбуждения импульсного диодного лазера ($\lambda = 377$ нм, $\Delta\tau = 1.5$ нс) или с использованием ксеноновой лампы Ushio UXL-450S/O мощностью 450 Вт (355 нм). Обработка кривых затухания люминесценции проводилась с помощью программного обеспечения OriginPro 8 SR4 с использованием

экспоненциальной процедуры Fit. Окончательные данные были усреднены по 5 измерениям. Полученные кривые кинетики затухания люминесценции представлены далее.

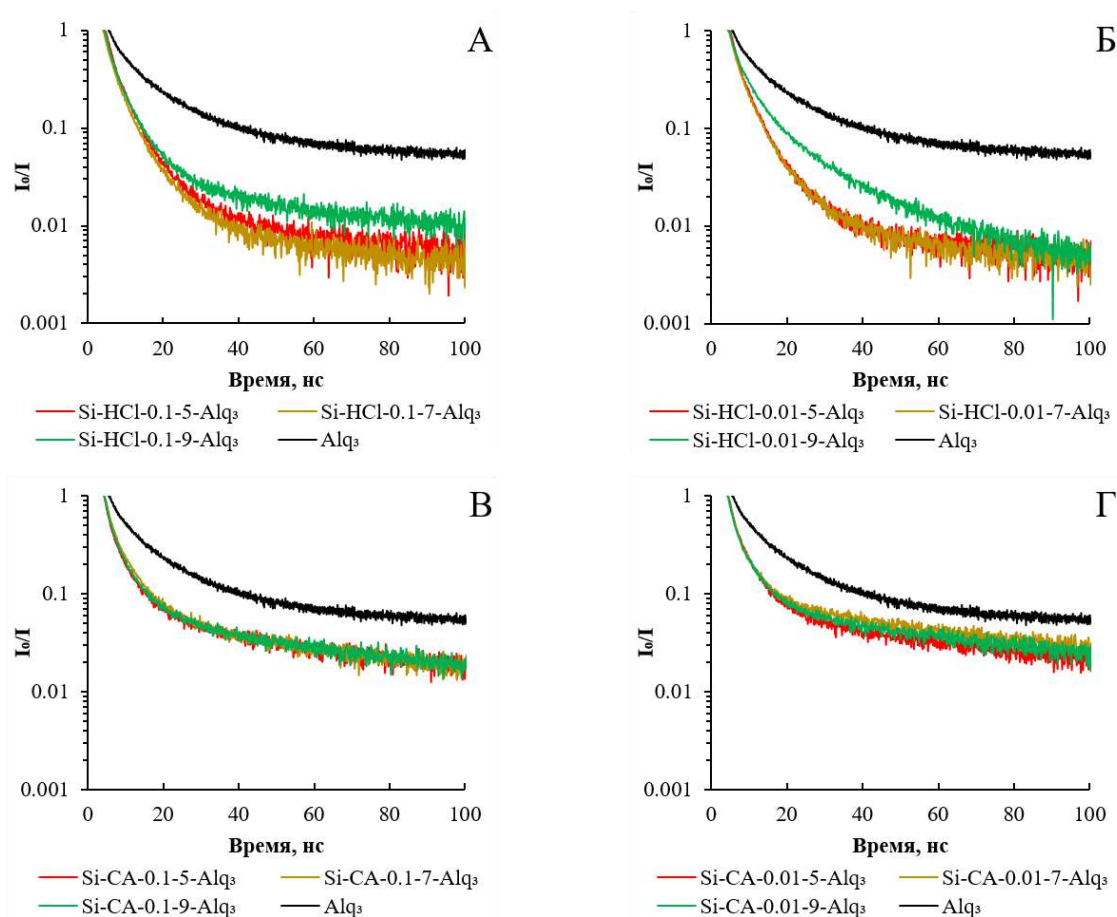


Рисунок 2.23 – Кинетика затухания аэрогелей с люминофорами, измеренная при $\lambda_{PL} = 512$ нм (Alq_3) и 521 нм для: А – Si-HCl-0.1, Б – Si-HCl-0.01, В – Si-CA-0.1, Г – Si-CA-0.01

Номинально чистый порошок Alq_3 имел почти моноэкспоненциальную кинетику фотолюминесценции, тогда как аэрогели с люминофорами продемонстрировал двухэкспоненциальную кинетику. Это коррелирует со свойствами объемного гибридного материала на основе стеклянной матрицы B_2O_3 и органических люминофоров Mq_3 ($M = Al, Ga, In$) [211], для которых также наблюдается двухэкспоненциальная кинетика фотолюминесценции. Таким образом, природа аэрогелей с люминофорами и гибридных материалов на основе матрицы из неорганического стекла различного химического

состава и различных органических люминофоров [212] схожа, несмотря на сильную разницу в плотности твердого вещества.

В дополнение были проведены предварительные эксперименты для выявления стабильности аэрогелей с люминофорами. Первые образцы разлагались в течение нескольких дней в воздушной атмосфере. Они непрерывно меняли цвет с желтого на коричневый и темно-коричневый. Образцы коричневого цвета не демонстрировали люминесценции. Тщательная промывка установки для сверхкритической сушки чистыми растворителями и многократная перегонка всех исходных растворителей повысила стабильность образцов получаемых материалов. Разложение люминофоров в первую очередь обусловлено наличием влаги и кислорода в воздухе. Поэтому изучение стабильности проводилось при хранении образцов в специальной атмосфере. Одна часть образцов хранилась в герметичных сосудах, предварительно продутых и заполненных CO_2 . Другая часть образцов хранилась в вакуумированных кварцевых ампулах. Экспозиция образцов при естественном ультрафиолетовом освещении в дневное время и под ультрафиолетовой лампой ночью в течение трех месяцев снизила интенсивность фотолюминесценции практически на 100% для образцов в атмосфере воздуха и на 15% для образцов в сосудах с CO_2 . В случае образцов, хранящихся в кварцевых ампулах, наблюдалось падение интенсивности фотолюминесценции всего на 5%.

Гидрофобные неорганические аэрогели с люминофорами Alq_3

Как было показано ранее (раздел 2.6.2), модификация поверхности позволяет улучшить структурные характеристики аэрогелей и придать ей гидрофобные свойства. Для повышения стабильности аэрогелей с люминофорами при их хранении в атмосферных условиях была проведена серия экспериментальных исследований по получению гидрофобных материалов. На рисунке 2.24 представлены фотографии гидрофобных образцов с Alq_3 при ультрафиолетовом освещении.

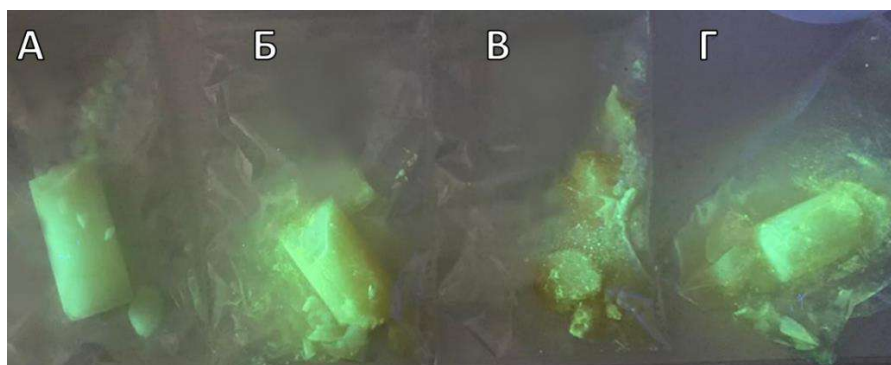


Рисунок 2.24 – Фотографические изображения гидрофобных образцов с Alq_3 при длине волны возбуждения 395 нм: А – ГБ100-Si-1, Б – ГБ-Si-1, В – ГБ-Si-3, Г – ГБ-Si-5

Как видно из изображений, образцы обладают явной люминесценцией. Важно отметить, что все полученные гидрофобные неорганические образцы отличаются более высокой прочностью и меньшей прозрачностью, по сравнению с гидрофильными образцами.

В таблице 2.16 представлены физико-химические и структурные характеристики гидрофобных неорганических аэрогелей с люминофором Alq_3 .

Таблица 2.16 – Физико-химические и структурные свойства гидрофобных неорганических аэрогелей с люминофорами, полученные с помощью процесса внедрения готовой формы люминофора в структуру материала

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$L, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{БДХ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	φ
ГБ100-Si-1- Alq_3	0.102	12.3	946	8.3	3.5	9.1	38.3	1.51	0.93
ГБ-Si-1- Alq_3	0.115	10.4	994	6.1	2.9	8.0	36.2	1.48	0.92
ГБ-Si-3- Alq_3	0.093	9.2	1012	5.6	2.9	10.0	28.9	1.38	0.93
ГБ-Si-5- Alq_3	0.097	8.2	1016	5.1	2.9	9.6	30.2	1.43	0.93

Из таблицы видно, что образец ГБ100-Si-1- Alq_3 обладает большей усадкой, в сравнении с остальными гидрофобными образцами. Это, вероятно, связано с тем, что при одностадийной замене растворителя с изопропанола на гексан внутри пористого тела возникают градиенты концентраций, которые

оказывают негативное влияние на целостность структуры материала. Можно заметить, что с увеличением концентрации гидрофобизирующего агента усадка материала также снижается. Это обусловлено тем, что происходит образование большего количества гидрофобных групп на внутренней поверхности материала и, следовательно, происходит упрочнение структуры и снижение усадки образцов.

Плотность полученных материалов коррелирует с их усадкой. А все структурные характеристики имеют близкие значения, сопоставимые с гидрофильными образцами. Отдельно можно отметить долю мезопор, которая по сравнению с гидрофобными материалами имеет несколько меньшее значение.

Для исследования люминесцентных характеристик гидрофобных образцов были получены спектры фотолюминесценции, а также проведено их нормирование (рисунок 2.25).

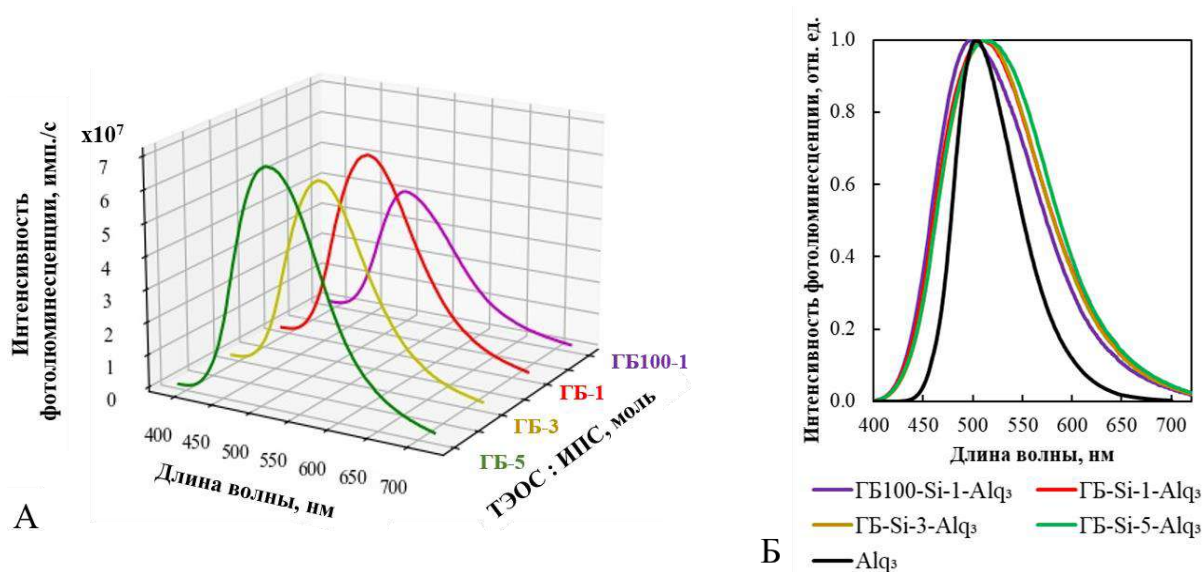


Рисунок 2.25 – Спектры фотолюминесценции (А) и нормированные спектры фотолюминесценции (Б) гидрофобных неорганических аэрогелей с люминофорами ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ nm)

Спектры фотолюминесценции гидрофобных образцов являются гладкими и широкими и обладают интенсивной фотолюминесценцией. Пик

фотолюминесценции образцов лежит в пределах длины волны от 500 до 515 нм. Для детального изучения люминесцентных свойств представлены характеристики спектров фотолюминесценции гидрофобных аэрогелей с люминофорами (таблица 2.17).

Таблица 2.17 – Характеристики спектров фотолюминесценции Alq_3 и гидрофобных неорганических аэрогелей с люминофорами

Наименование образца	Пик фотолюминесценции, нм	Максимальная интенсивность фотолюминесценции, имп./с $\times 10^{-6}$
Alq_3	512	—
ГБ100-Si-1- Alq_3	499	40.6
ГБ-Si-1- Alq_3	509	59.9
ГБ-Si-3- Alq_3	510	59.4
ГБ-Si-5- Alq_3	511	70.9

Пик фотолюминесценции образца ГБ100-Si-1- Alq_3 смещается в синюю область спектра по сравнению с чистым Alq_3 . Пики фотолюминесценции гидрофобных образцов ГБ-Si- Alq_3 , наоборот, смещаются в противоположном направлении, следовательно, модифицированная структура материалов имеет некоторое влияние. Обоснование требует проведения дополнительных экспериментальных исследований.

Максимальная интенсивность фотолюминесценции зависит от множества факторов. Один из факторов – это количество активного Alq_3 . Можно предположить, что с увеличением гидрофобности снижается количество влаги, которое может проникнуть в объем аэрогеля. Снижение количества влаги снижает также вероятность разрушения молекул Alq_3 . Следовательно, в более гидрофобном образце ГБ-Si-5- Alq_3 может содержаться больше активных молекул Alq_3 . К тому же, гидрофобность образцов обеспечивает им прочность и устойчивость к механическим воздействиям.

Также были исследованы спектры фотолюминесценции некоторых гидрофобных образцов аэрогелей с люминофорами в зависимости от длины волны возбуждения (рисунок 2.26).

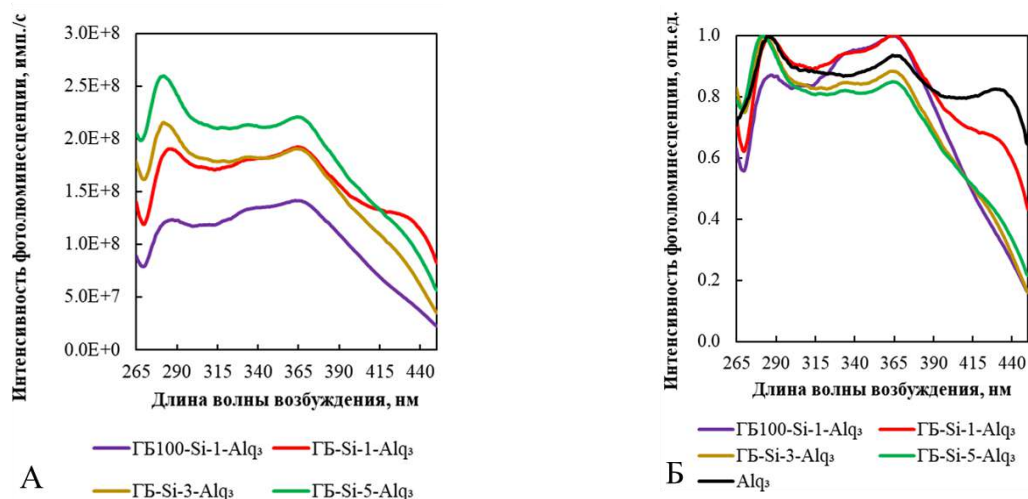


Рисунок 2.26 – Спектры фотолюминесценции от длины волны возбуждения неорганических аэрогелей с люминофорами: А – Si-HCl-0.1-Alq₃, Б – Si-HCl-0.01-Alq₃, В – Si-CA-0.1-Alq₃, Г – Si-CA-0.01-Alq₃

Образцы с люминофором обладают двумя явными пиками люминесценции при длинах волн 290 и 365 нм аналогично люминофору Alq₃. Неявный третий пик наблюдается только в образце ГБ-Si-1-Alq₃. Возможно это связано с тем, что меньшая концентрация ТМХС и, следовательно, алкильных группы на поверхности материала, в меньшей мере влияет на люминесцентную природу Alq₃.

В заключение были аналитически определены концентрации ионов Al³⁺ с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (таблица 2.18).

Таблица 2.18 – Значения масс-спектроскопии гидрофобных аэрогелей с люминофорами

Наименование образца	Введено Alq ₃ на этапе получения образцов, масс%	Определено Al ³⁺ в аэрогелях с люминофорами, масс%
ГБ100-Si-1-Alq ₃	0.48	0.092

Продолжение таблицы 2.18

Наименование образца	Введено Alq_3 на этапе получения образцов, масс%	Определено Al^{3+} в аэрогелях с люминофорами, масс%
ГБ-Si-1- Alq_3	0.48	0.080
ГБ-Si-3- Alq_3		0.091
ГБ-Si-5- Alq_3		0.064

Из полученных данных видно, что содержание ионов алюминия во всех образцах является сопоставимым. Это говорит о том, что загрузка люминофора во всех случаях прошла успешно.

Дополнительно был построен график зависимости интенсивности фотолюминесценции от концентрации Al^{3+} в образцах (рисунок 2.27).

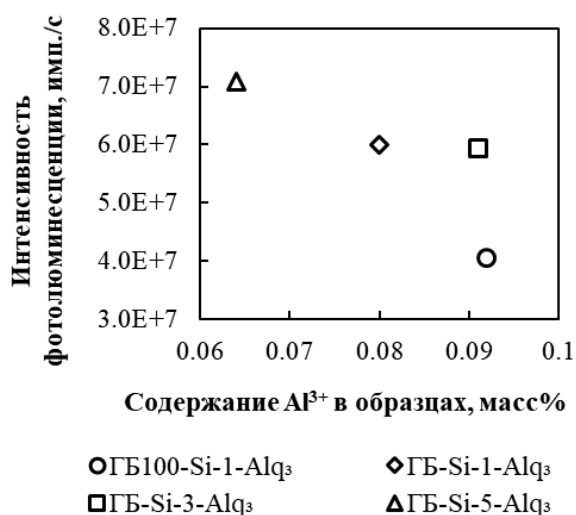


Рисунок 2.27 – Зависимость максимума пика фотолюминесценции от концентрации Al^{3+} в образцах

Как видно из полученного графика, интенсивность фотолюминесценции обратно пропорциональна содержанию алюминия в образцах. Самой низкой интенсивностью фотолюминесценции, но в то же время самой высокой концентрацией Al^{3+} , обладает образец ГБ100-Si-1- Alq_3 . Возможно данная зависимость обусловлена тем, что при более высокой концентрации Alq_3 ,

источником которого является Al^{3+} , происходит концентрационное тушение излучения, т.е. люминофор поглощает часть своего же излучения.

Самой высокой интенсивностью и наименьшей концентрацией Al^{3+} обладает образец ГБ-Si-5-Alq₃. В связи с этим дальнейшие исследования синтеза люминофоров проводились в гидрофобных аэрогелях с концентрацией гидрофобизирующего агента 5 масс%.

Органические аэрогели с люминофорами Alq₃

На рисунках 2.28-2.29 представлены изображения органических образцов при дневном и ультрафиолетовом освещении, полученные с помощью фотокамеры и оптического микроскопа.

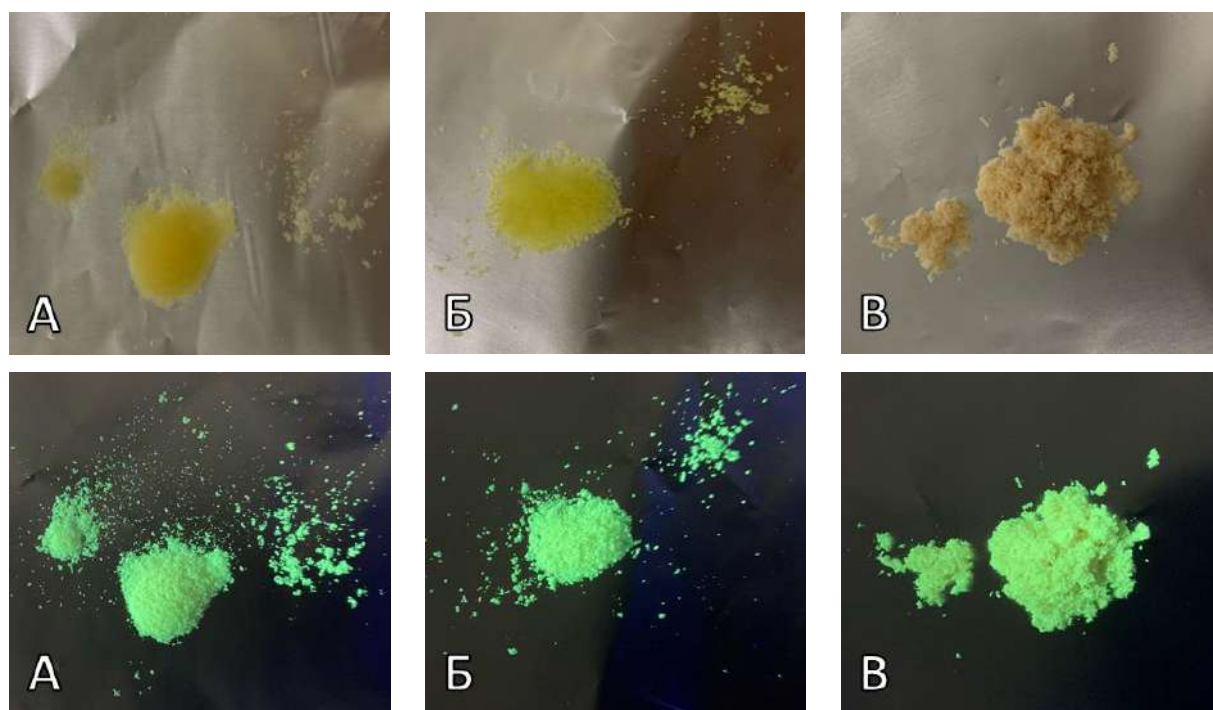


Рисунок 2.28 – Образцы органических аэрогелей с люминофором Alq₃ при дневном освещении (сверху) и при длине волны возбуждения 380 нм (снизу):

А – AlgNa-1-MP-Alq₃, Б – P-2-MP-Alq₃, В – Ch-1-MP-Alq₃

Из фотографий на рисунке 2.28 видно, что все органические образцы обладают интенсивной люминесценцией при ультрафиолетовом излучении. Цвет образцов при дневном освещении отличается в зависимости от исходного типа полисахарида. Так, например, микрочастицы на основе

хитозана с Alq_3 (Ch-1-MP- Alq_3) имеют более коричневый оттенок из-за исходного вещества более темного цвета, в сравнении с альгином натрия и пектином.

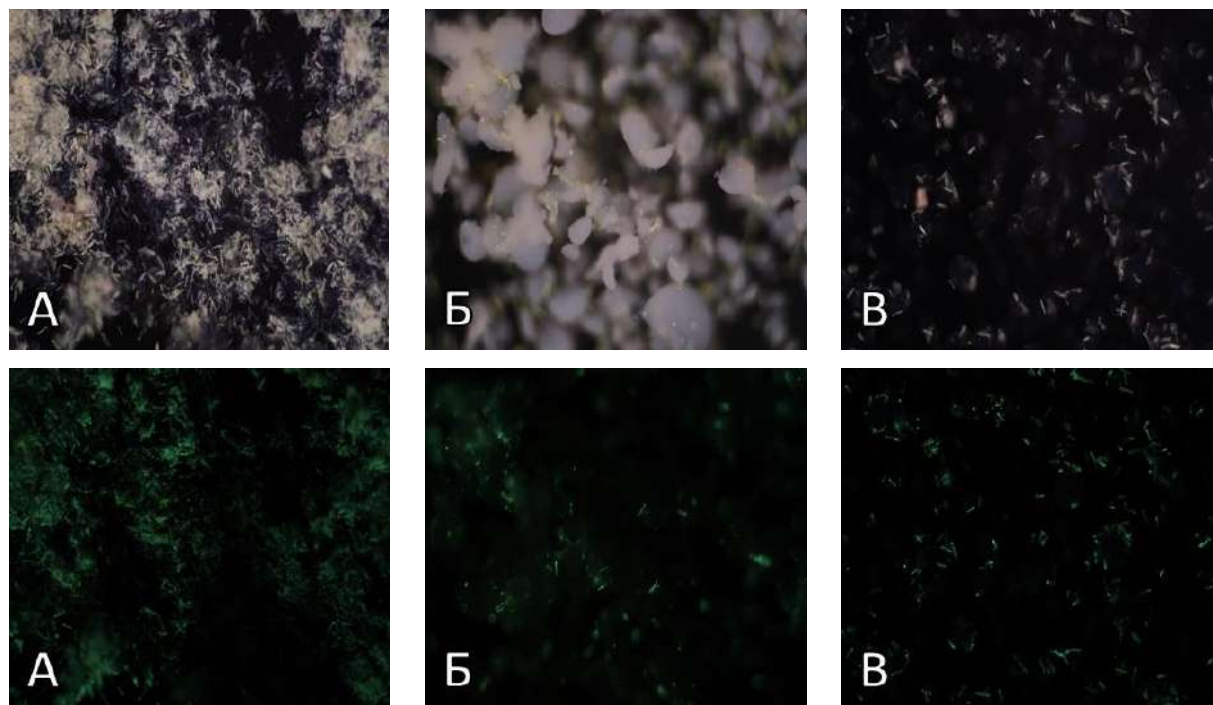


Рисунок 2.29 – Изображения образца AlgNa-1-MP- Alq_3 , полученные с помощью оптического микроскопа, при дневном освещении (сверху) и при длине волны возбуждения 380 нм (снизу) при увеличении: А – $\times 100$, Б – $\times 400$, В – $\times 1000$

С помощью изображений, которые были получены оптическим микроскопом (рисунок 2.29), можно сделать вывод о том, что люминофор находится на поверхности образцов. Это свидетельствует о том, что молекулы люминофора не полностью внедрились в структуру аэрогелей и агломерировались на его поверхности. Для более детального анализа необходимы исследования образцов при более высоком разрешении и увеличении, либо на оборудовании другого типа (просвечивающая электронная микроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой).

В таблице 2.19 представлены физико-химические и структурные свойства органических аэрогелей на основе полисахаридов с люминофором Alq_3 .

Таблица 2.19 – Физико-химические и структурные свойства органических аэрогелей с люминофорами, полученные с помощью процесса внедрения люминофора в структуру материала

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$L, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{БДХ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	φ
AlgNa-1-P-Alq ₃	0.083	11.2	421	20.2	3.7	11.6	32.0	2.13	0.96
AlgNa-2-P-Alq ₃	0.102	7.7	502	23.4	4.6	9.4	49.1	2.34	0.96
AlgNa-1-MP-Alq ₃	0.076	8.1	389	20.3	4	12.7	31.6	1.98	0.96
AlgNa-2-MP-Alq ₃	0.092	7.2	432	22.5	4.2	10.4	40.4	2.17	0.96
P-2-MP-Alq ₃	0.153	8.7	547	13.1	4.9	6.1	80.2	2.36	0.94
Ch-1-MP-Alq ₃	0.059	7.1	238	18.2	1.2	16.6	7.2	2.68	0.98

Образцы облают высокой пористостью (0.94-0.98), низкой кажущейся плотностью (0.059-0.153 г/см³) и высокой удельной площадью поверхности вплоть до 547 м²/г. В сравнении с образцами без люминофора Alq₃ (таблица 2.13) структурные и физико-химические показатели в среднем снизились из-за внедренного Alq₃. Данные изменения не существенны, образцы обладают необходимыми характеристиками для их использования в медицине и фармацевтике при тераностике различных заболеваний.

В рамках экспериментальных работ получены новые люминесцентные материалы на основе аэрогелей с люминофорами Alq₃. Было проведено широкое варьирование параметров получения аэрогелей и получены образцы с наилучшими характеристиками фотолюминесценции. Было показано, что внедрение Alq₃ в структуру аэрогеля не оказывало значительное влияние на его морфологические характеристики. Это указывает на то, что внедрение люминофора происходило на молекулярном уровне.

В ходе исследований был получен также гибридный материал на основе гидрофобного аэрогеля с люминофорами. Гидрофобизация поверхности проводилась для снижения вероятности попадания во внутреннюю структуру материала побочного продукта – воды, которая вызывает деградацию

люминофора. Такая модификация позволит в перспективе получать аэрогели с люминофорами, устойчивыми к влиянию внешних условий окружающей среды.

2.6.4 Аналитические исследования аэрогелей с люминофорами, синтезированными на этапе сверхкритической сушки

Синтез люминофоров на основе ионов бора (Bq_3), бария (Baq_2) и кальция (Caq_2) проводился непосредственно в объеме неорганических аэрогелей на этапе сверхкритической сушки. Образцы с люминофорами Baq_2 и Caq_2 обладали незначительной фотолюминесценцией. Вероятно, это связано с тем, что прозрачность образцов значительно снизилась из-за избытка или недостатка ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} . Также можно предположить, что химическая реакция образования люминофорного комплекса с ионами не произошла. Далее приведены результаты аналитических исследований образцов с люминофором Bq_3 , так как они обладали явной визуальной люминесценцией при ультрафиолетовом излучении.

Неорганические аэрогели с люминофором Bq_3 , синтезированным на этапе сверхкритической сушки

Фотографические изображения образцов с синтезированным люминофором Bq_3 представлены на рисунке 2.30.

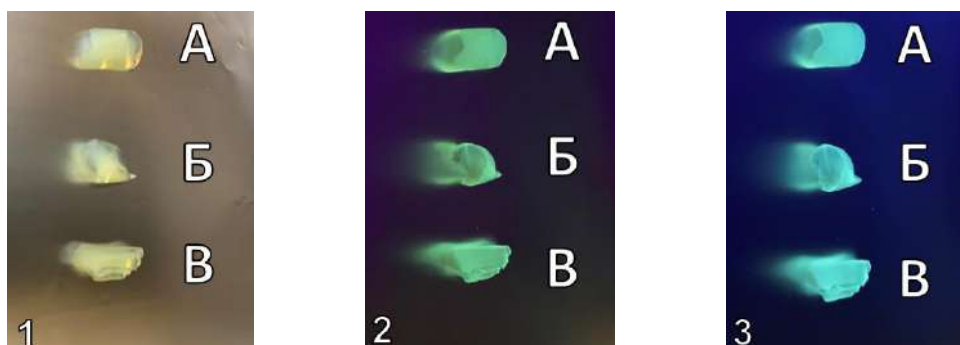


Рисунок 2.30 – Образцы неорганических аэрогелей с синтезированным на этапе сверхкритической сушки люминофором Bq_3 при дневном освещении (1), при длине волны возбуждения 312 нм (2) и 365 нм (3). Концентрация внедренных ионов бора B^{3+} :

А – 0.01 масс%; Б – 0.05 масс%; В – 0.1 масс%

Из полученных фотографических изображений видно, что образцы с синтезированным люминофором Bq_3 являются прозрачными и обладают явной фотолюминесценцией при ультрафиолетовом освещении.

Для исследования морфологии поверхности аэрогелей после синтеза люминофоров были получены изображения образца Si-0.05-Bq_3 методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 2.31).

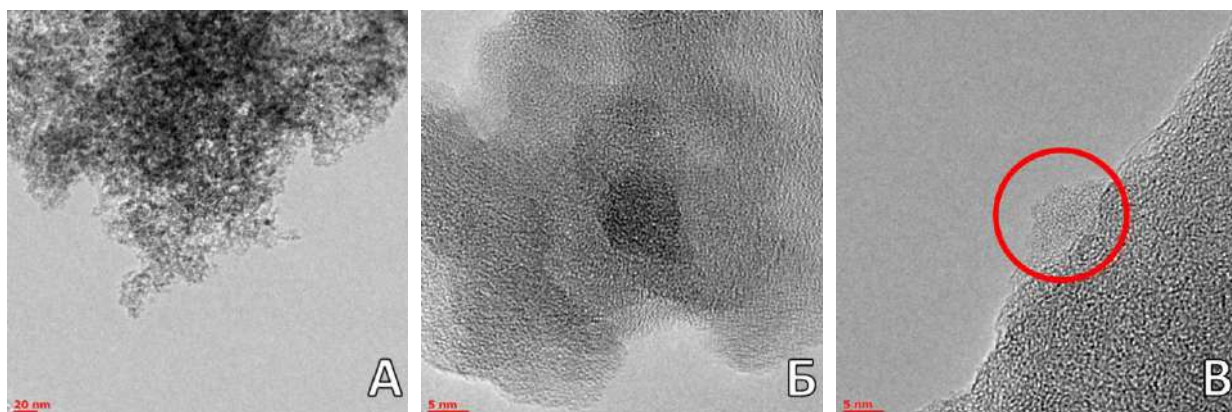


Рисунок 2.31 – ПЭМ изображения образца Si-0.05-Bq_3

На изображениях ПЭМ видно, что образец обладает развитой морфологией. При максимальном увеличении обозначен объект размером 5-8 нм с явной кластерной формой. Кристаллических структур на снимках ПЭМ не обнаружено.

Далее были исследованы физические и структурные свойства аэрогелей с люминофорами, синтез Bq_3 происходил на этапе сверхкритической сушки (таблица 2.20).

Таблица 2.20 – Физико-химические и структурные свойства неорганических аэрогелей с люминофорами, синтезированными на этапе сверхкритической сушки гелей

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}},$ г/см^3	$L, \%$	$S_{\text{уд}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{БДХ}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}},$ г/см^3	ϕ
Si-0.01- Bq_3	0.212	19.5	1021	15.7	3.2	4.1	77.4	1.70	0.88
Si-0.05- Bq_3	0.226	21.2	1010	13.4	3.1	3.8	80.8	1.72	0.87

Продолжение таблицы 2.20

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}},$ г/см^3	$L, \%$	$S_{\text{уд}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{БДХ}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}},$ г/см^3	φ
Si-0.1-Bq ₃	0.203	18.4	1015	14.2	3.7	4.3	85.1	1.70	0.88

Образцы обладают низкой кажущейся плотностью и высокой площадью поверхности аналогичными неорганическим аэрогелям без люминофоров. Пористость образцов не зависит от концентрации внедряемых ионов и в целом несколько ниже пористости аэрогелей без люминофора. Возможно, это связано с тем, что синтез Bq₃ происходил в порах материала, за счет чего некоторая часть малых микро- и мезопор была заполнена образующимися молекулами.

С увеличением концентрации ионов В³⁺ увеличивается доля мезопор в образцах. При синтезе люминофоров есть вероятность, что образующийся комплекс частично разрушает внутреннюю структуру материала, в следствии чего доля мезопор возрастает. Помимо этого, образующийся комплекс и его олигомеры вероятно размещаются в первую очередь в объеме макропор, что увеличивает долю мезопор в материале.

Для исследования люминесцентных свойств полученных материалов были изучены спектры фотолюминесценции образцов с Bq₃ (рисунок 2.32).

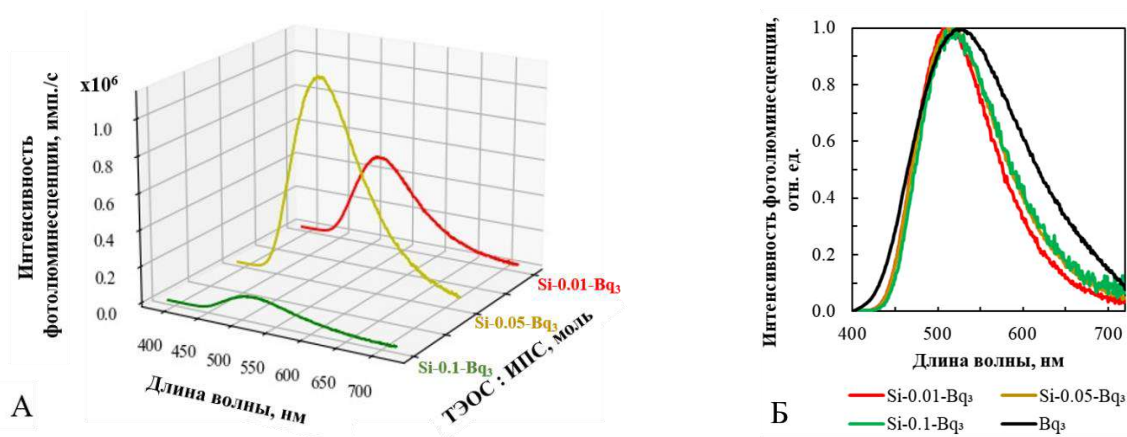


Рисунок 2.32 – Спектры фотолюминесценции (А) и нормированные спектры фотолюминесценции (Б) неорганических аэрогелей с синтезированным на этапе сверхкритической сушки люминофорами Bq₃ ($\lambda_{\text{возб}} = 380 \text{ нм}$)

Анализируя полученные данные, можно отметить, что спектры фотолюминесценции образцов являются гладкими и широкими. Наибольшей интенсивностью обладает образец Si-0.05-Bq₃. Вероятно, это связано с тем, что при меньшей концентрации ионов бора недостаточно, чтобы образовывать необходимое количество люминофора, а большая концентрация вызывает концентрационное тушение фотолюминесценции.

Спектр люминесценции аэрогелей с люминофорами шире, чем пик чистого Bq₃. Следовательно, излучение такого материала будет более полихроматическим.

Для более подробного исследования люминесценции полученных образцов в таблице 2.21 представлены характеристики спектров фотолюминесценции люминофорных материалов, полученных на этапе сверхкритической сушки.

Таблица 2.21 – Характеристики спектров фотолюминесценции Bq₃ и неорганических аэрогелей с люминофорами, синтезированными на этапе сверхкритической сушки гелей

Наименование образца	Пик фотолюминесценции, нм	Максимальная интенсивность фотолюминесценции, имп./с $\times 10^{-6}$
Bq ₃	524	—
Si-0.01-Bq ₃	509	0.5
Si-0.05-Bq ₃	513	0.8
Si-0.1-Bq ₃	518	0.1

Пик интенсивности фотолюминесценции образцов лежит в области длины волны 509-518 нм и сдвигается в синюю область спектра относительно пика чистого люминофора Bq₃ (524 нм). Возможно, пористая структура аэрогелей влияет на результирующее излучение, что подтверждается исследованиями кинетических кривых затухания люминесценции материалов (рисунок 2.33).

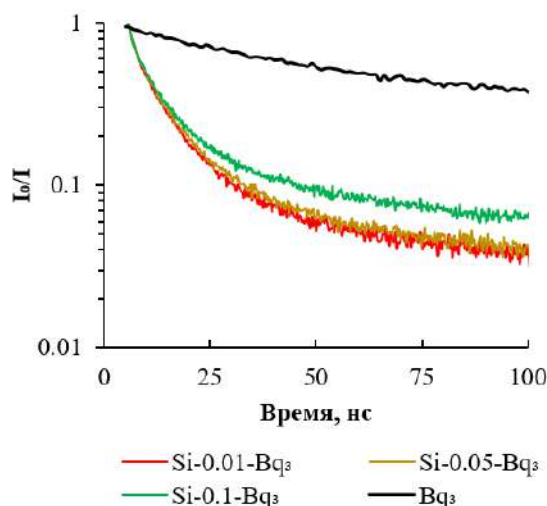


Рисунок 2.33 – Кинетика затухания люминесценции Bq₃ и аэрогелей с люминофорами, синтезированными на этапе сверхкритической сушки гелей

Люминофор Bq₃ имеет практически моноэкспоненциальную кинетику затухания фотолюминесценции, в то время как аэрогели с люминофорами продемонстрировали двухэкспоненциальную кинетику. Таким образом, можно предположить, что структура аэрогелевой матрицы оказывает некоторое влияние на природу фотолюминесценции люминофора Bq₃.

Для проведения количественной оценки, с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, были аналитически определены концентрации ионов B³⁺ в полученных образцах (рисунок 2.34).

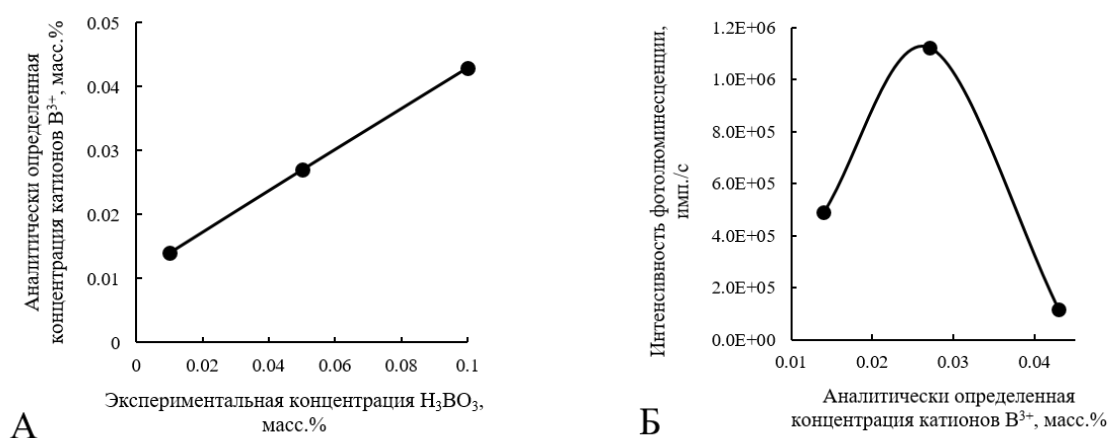


Рисунок 2.34 – Зависимости определенной концентрации B³⁺ в образцах от введенной концентрации H₃BO₃ на этапе получения образцов (А) и интенсивности фотолюминесценции от концентрации ионов B³⁺ в образцах (Б)

Видно, что фактическое содержание ионов B^{3+} прямо пропорционально экспериментально введенной концентрации. Кроме того, была построена зависимость интенсивности фотолюминесценции материалов от аналитически определенной концентрации ионов B^{3+} . Максимальной фотолюминесценцией обладает образец Si-0.05-Bq₃. Вероятнее всего, это обусловлено отмеченными ранее причинами.

Гидрофобные неорганические аэрогели с синтезированным на этапе сверхкритической сушки люминофором Bq₃

Также были получены гидрофобные образцы с синтезированным Bq₃ на этапе сверхкритической сушки гелей. Концентрация внедряемых ионов бора была выбрана равной 0.05 масс%, так как именно при данном значении удалось достичь максимальной фотолюминесценции в гидрофильных образцах (рисунок 2.32). Фотографии гидрофобных образцов представлены на рисунке 2.35.

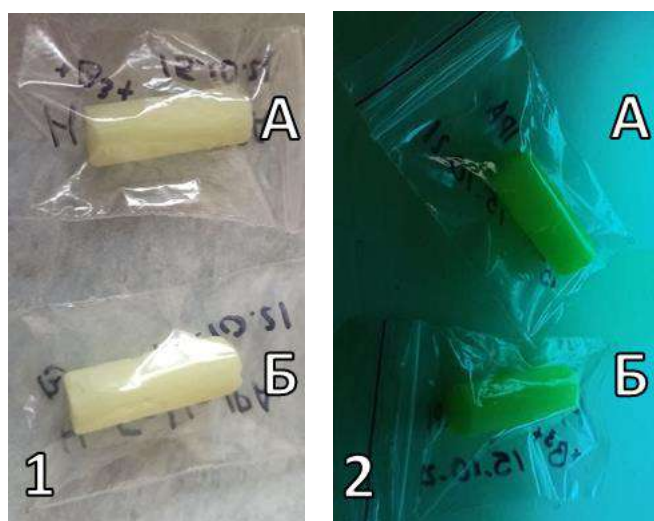


Рисунок 2.35 – Гидрофобные образцы, полученные на этапе сверхкритической сушки при дневном освещении (1) и при длине волны возбуждения 410 нм (2).

А – ГБ-Si-3-Bq₃; Б – ГБ-Si-3-Bq₃

На изображениях видно, что гидрофобные образцы являются непрозрачными, но обладают явной люминесценцией при ультрафиолетовом излучении. Для детального исследования влияния гидрофобизации

поверхности, в таблице 2.22 представлены свойства гидрофобных образцов с синтезированным Vq_3 .

Таблица 2.22 – Физико-химические и структурные свойства гидрофобных неорганических аэрогелей с люминофорами, синтезированными на этапе сверхкритической сушки гелей

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$L, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{БДХ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	φ
ГБ-Si-3- Vq_3	0.089	5.3	879	14.5	3.7	10.7	34.7	1.751	0.95
ГБ-Si-5- Vq_3	0.071	1.2	1034	17.2	4.1	13.5	30.4	1.634	0.96

Из данных таблицы видно, что с увеличением гидрофобизирующего агента ТМХС снижаются кажущаяся и истинная плотности, а также увеличивается удельная площадь поверхности, диаметр пор и пористость образцов. С увеличением ТМХС возрастает прочность образцов, за счет чего снижается усадка и сохраняются структурные свойства материалов.

В сравнении с гидрофобными аэрогелями без люминофоров (таблица 2.12), значительно возросла доля макропор в гидрофобных образцах с люминофорами. Возможно это связано с тем, что в ходе синтеза Vq_3 образуется побочная вода, из-за которой в ходе сверхкритической сушки могут разрушаться нано- и микропоры, образуя при этом поры большего диаметра. При этом пористость образцов не изменяется.

Для исследования зависимости интенсивности люминесценции от параметров получения гидрофобных аэрогелей с Vq_3 были построены спектры и нормированные спектры фотолюминесценции образцов. Спектры были сняты при длине волны возбуждения 380 нм (рисунок 2.36). Характеристики спектров, их пики и максимальная интенсивность фотолюминесценции представлены в таблице 2.23.

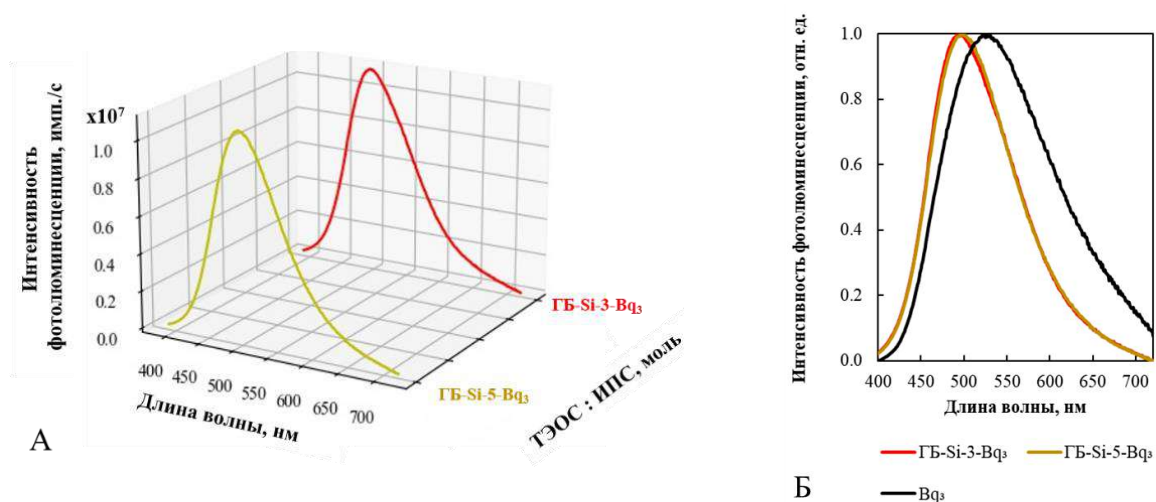


Рисунок 2.36 – Спектры фотолюминесценции (А) и нормированные спектры фотолюминесценции (Б) гидрофобных неорганических аэрогелей с синтезированным на этапе сверхкритической сушки люминофорами Bq₃ ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм)

Таблица 2.23 – Характеристики спектров фотолюминесценции Bq₃ и гидрофобных неорганических аэрогелей с люминофорами, синтезированными на этапе сверхкритической сушки гелей

Наименование образца	Пик фотолюминесценции, нм	Максимальная интенсивность фотолюминесценции, имп./с $\times 10^{-6}$
Bq ₃	524	—
ГБ-Si-3-Bq ₃	495	11.1
ГБ-Si-5-Bq ₃	496	11.0

Из полученных данных видно, что концентрация гидрофобизирующего агента ТМХС не влияет на интенсивность фотолюминесценции гидрофобных образцов. В сравнении с гидрофильными образцами (таблица 2.21), интенсивность фотолюминесценции гидрофобных образцов выше в среднем в 8 раз. Это связано с модифицированной гидрофобной поверхностью материалов, которая предотвращает разрушение синтезируемого люминофора.

Анализируя таблицу 2.23 можно заметить, что пик фотолюминесценции материалов имеет значительный сдвиг в синюю область спектра, по сравнению с чистым Bq_3 и с гидрофобными образцами (таблица 2.21). Возможно, смещение пика происходит не только из-за пористой структуры материала, аналогично синтезированным люминофорам в гидрофильных аэрогельных матрицах, но также из-за химических групп на поверхности материалов.

Кроме того исследовались спектры возбуждения гидрофобных образцов, полученные на этапе сверхкритической сушки, и чистого люминофора Bq_3 (рисунок 2.37).

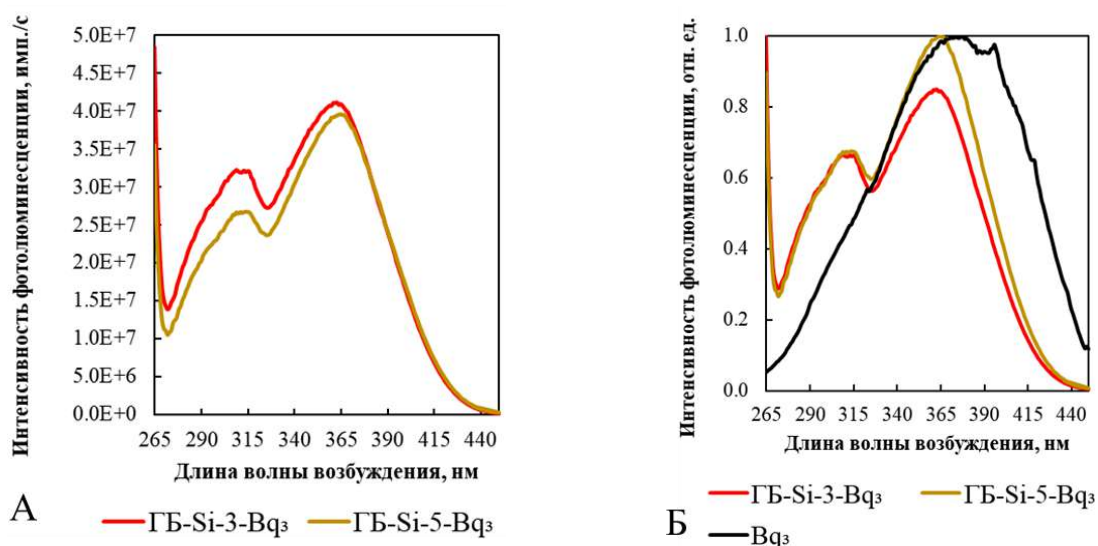


Рисунок 2.37 – Спектры возбуждения фотолюминесценции (А) и нормированные спектры (Б) гидрофобных неорганических аэрогелей с синтезированным на этапе сверхкритической сушки люминофорами Bq_3 ($\lambda_{\text{ФЛ}} = 521$ nm)

Из полученных данных видно, что спектры возбуждения гидрофобных образцов обладают двумя явными пиками: первый – при длине волны возбуждения 265 нм, второй – в области длины волны 300 нм, третий – в области длины волны 365 нм. Чистый Bq_3 обладает одним пиком в области длины волны 370 нм. Такие различия спектров возбуждения могут быть обусловлены влиянием пористой структуры на явление люминесценции.

Для проведения количественно оценки, с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, были аналитически определены концентрации ионов B^{3+} в полученных образцах (таблица 2.24).

Таблица 2.24 – Значения масс-спектроскопии гидрофобных аэрогелей с люминофорами, синтезированными на этапе сверхкритической сушки гелей

Наименование образца	Введено H_3BO_3 на этапе получения образцов, масс%	Определено B^{3+} в аэрогелях с люминофорами, масс%
ГБ-Si-3-Bq ₃	0.05	0.002
ГБ-Si-5-Bq ₃		0.001

В дополнении были проведены исследования деградации люминесценции при хранении образцов. Для этого гидрофильные и гидрофобные образцы оставляли в атмосфере воздуха на 6 месяцев и измеряли интенсивность люминесценции по истечению данного времени. На рисунке 2.38 представлены спектры фотолюминесценции неорганических образцов после их получения и через 6 месяцев хранения на открытом воздухе.

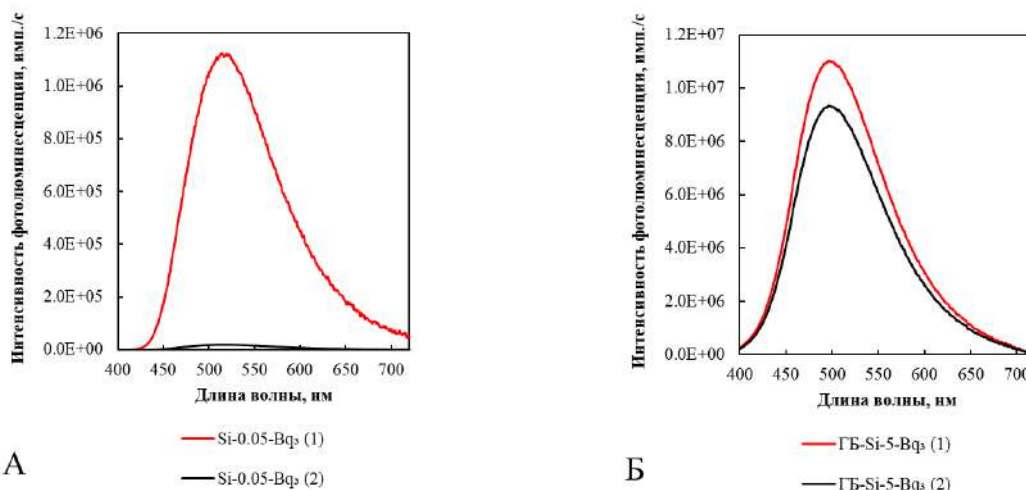


Рисунок 2.38 – Спектры фотолюминесценции образцов гидрофильных (А) и гидрофобных (Б) неорганических аэрогелей с Bq₃: 1 – после получения, 2 – через 6 месяцев хранения на открытом воздухе

Выявлено, что гидрофобизация аэрогелей позволила существенно увеличить стойкость люминесцентных характеристик. Так, например, если

гидрофильный аэрогель с люминофором в течение 6 месяцев почти полностью терял интенсивность люминесценции, то для гидрофобного образца снижение интенсивности люминесценции за те же 6 месяцев составило всего ~15%.

Таким образом, была экспериментально доказана возможность синтеза люминофоров Bq_3 в процессе сверхкритической сушки в объеме как гидрофильных, так и гидрофобных неорганических аэрогелей. Получена новая методика синтеза и получены новые стабильные гидрофобные аэрогели с люминофорами.

2.6.5 Аналитические исследования аэрогелей с люминофорами, синтезированными с помощью сверхкритической адсорбции

Экспериментальные исследования способа синтеза люминофоров с применением сверхкритической адсорбции проводились на неорганических гидрофильных и гидрофобных аэрогелях. В качестве ионов были выбраны ионы бора B^{3+} с различной концентрацией (0.01, 0.05 и 0.1 масс%).

Неорганические аэрогели с синтезированным с помощью сверхкритической адсорбции люминофором Bq_3

Экспериментальные исследования синтеза люминофора Bq_3 с помощью сверхкритической адсорбции проводились без осушителя (рисунок 2.39) и с добавлением осушителя P_2O_5 (рисунок 2.40).

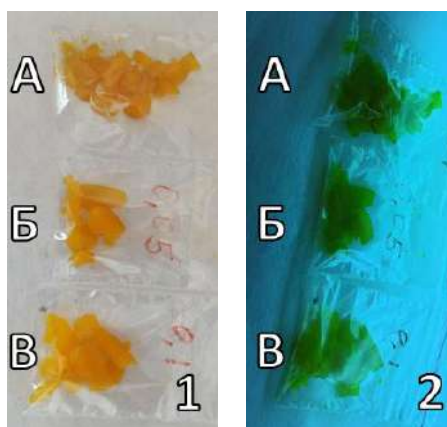


Рисунок 2.39 – Образцы с люминофором Bq_3 , синтезированные с применением сверхкритической адсорбции без P_2O_5 , при дневном освещении (1) и при длине волны возбуждения 410 нм (2). А – Si-0.01- Bq_3 ; Б – Si-0.05- Bq_3 ; В – Si-0.1- Bq_3

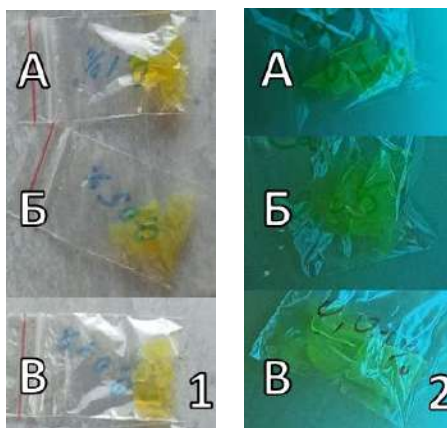


Рисунок 2.40 – Образцы с люминофором Bq_3 , синтезированные с применением сверхкритической адсорбции в присутствии P_2O_5 , при дневном освещении (1) и при длине волны возбуждения 410 нм (2). А – Si-0.1- Bq_3 ; Б – Si-0.05- Bq_3 ; В – Si-0.01- Bq_3

Из фотографических изображений видно, что образцы с люминофорами, синтезированными с применением сверхкритической адсорбции без добавления осушителя, являются непрозрачными и практически не люминесцируют. Это связано с образованной в ходе реакции водой, которая разрушает не только структуру аэрогеля, но и образующийся люминофор Bq_3 . Образцы, полученные с добавлением осушителя, являются прозрачными, имеют светло желтый цвет и обладают явной люминесценцией.

Массовая загрузка получаемых материалов определялась гравиметрическим путем – измерения массы образцов до процесса сверхкритической адсорбции ($m_{aэр}$) и после (m_{Bq_3}). Важно отметить, что полученное значение загрузки может не коррелировать с количеством образованного в ходе реакции люминофорного соединения. Загрузка отражает сумму масс в том числе образованной воды и непрореагировавшего 8-hq (таблица 2.25).

Таблица 2.25 – Значения масс образцов до и после процесса сверхкритической адсорбции

Наименование образца	$m_{aэр} : m_{Bq_3}$, Г	$m_{aэр} : m_{P_2O_5}$, Г	Увеличение массы ω , %
Si-0.01- Bq_3	1 : 1.12	—	52.8

Продолжение таблицы 2.25

Наименование образца	$m_{\text{аэр}} : m_{\text{Вq}_3}$, г	$m_{\text{аэр}} : m_{\text{P}_2\text{O}_5}$, г	Увеличение массы ω , %
Si-0.05-Bq ₃	1 : 0.15	—	13.1
Si-0.1-Bq ₃	1 : 3.22		76.3
Si-0.01-Bq ₃ -P ₂ O ₅	1 : 0.07	1 : 4	6.2
Si-0.05-Bq ₃ -P ₂ O ₅	1 : 0.07		6.9
Si-0.1-Bq ₃ -P ₂ O ₅	1 : 0.09		7.8

Видно, что загрузка аэрогелей с люминофорами, полученных с помощью сверхкритической адсорбции с добавлением P₂O₅, ниже, чем образцов, полученных без добавления осушителя. Это может быть связано со снижением побочных продуктов синтеза, влияющие на массу материалов.

Аналитически были исследованы физико-химические и структурные свойства образцов, которые были получены без добавления P₂O₅ и в его присутствии (таблица 2.26).

Таблица 2.26 – Физико-химические и структурные свойства неорганических аэрогелей с люминофорами, синтезированными с применением сверхкритической адсорбции

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	L , %	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	D , нм	$V_{\text{БДХ}}$, см ³ /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	ω , %	$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	φ
Si-0.01-40-Bq ₃	0.465	45.2	124	29.1	1.3	1.6	79.9	1.91	0.76
Si-0.05-40-Bq ₃	0.537	53.7	165	27.6	1.2	1.4	83.2	2.38	0.77
Si-0.1-40-Bq ₃	0.542	56.3	136	23.8	1.2	1.5	81.9	2.64	0.79
Si-0.01-40-Bq ₃ -P ₂ O ₅	0.243	9.3	397	16.2	2.3	3.6	64.4	1.84	0.87
Si-0.05-40-Bq ₃ -P ₂ O ₅	0.248	10.2	435	15.9	2.2	3.5	63.7	1.72	0.86
Si-0.05-45-Bq ₃ -P ₂ O ₅	0.198	11.4	470	16.9	2	4.5	44.8	1.72	0.88
Si-0.05-50-Bq ₃ -P ₂ O ₅	0.221	10.9	601	16.9	2.4	4.0	59.9	1.94	0.89
Si-0.05-60-Bq ₃ -P ₂ O ₅	0.202	11.2	562	17.2	2.1	4.4	47.7	1.83	0.89
Si-0.1-40-Bq ₃ -P ₂ O ₅	0.185	9.5	648	15.7	2.3	4.8	47.6	1.74	0.89

Из полученных данных видно, что при проведении синтеза в присутствии осушителя, образцы обладают высокой удельной площадью поверхности, низкой кажущейся плотностью и меньшей долей макропор, в отличие от образцов, которые были получены без добавления P_2O_5 . Это связано с тем, что из-за образовавшейся в результате синтеза воды разрушались нано- и микропоры, в следствии чего снижается общая пористость образцов, удельная площадь поверхности и возрастает доля макропор.

Важно отметить, что характеристики образцов не зависят от концентрации вводимого источника катионов (H_3BO_3) и от температуры, при которой проводился синтез Bq_3 .

Для исследования интенсивности люминесценции образцов и ее зависимости от наличия осушителя на этапе сверхкритической адсорбции, были получены спектры фотолюминесценции материалов, синтез которых проводился при температуре 313 K ($40^\circ C$) (рисунки 2.41-2.42, таблица 2.27).

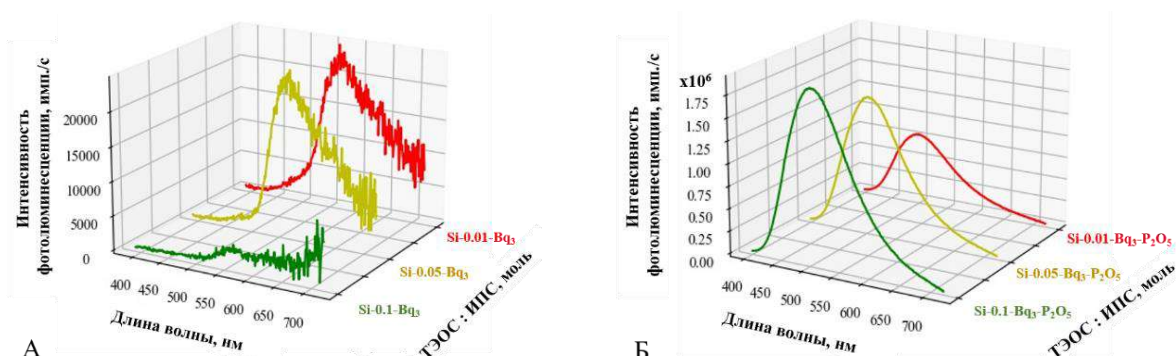


Рисунок 2.41 – Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{возб} = 380$ нм) образцов, полученные без добавления P_2O_5 (А) и с добавлением P_2O_5 (Б) на этапе сверхкритической адсорбции

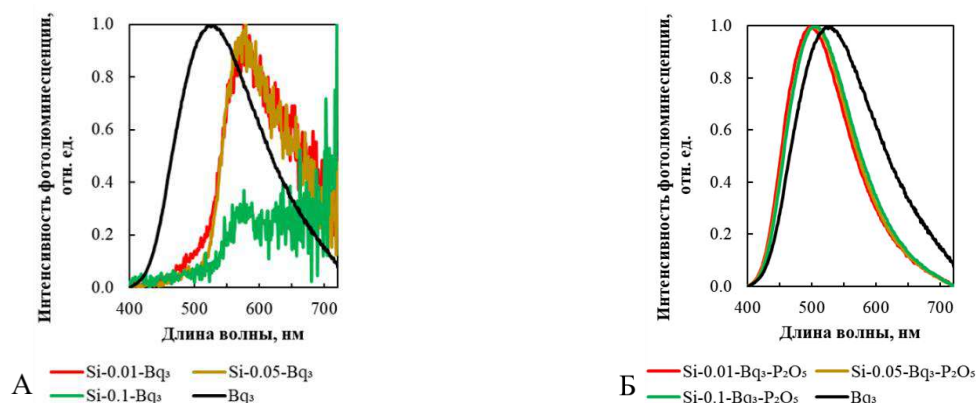


Рисунок 2.42 – Нормированные спектры фотолюминесценции ($\lambda_{возб} = 380$ нм) образцов, полученные без добавления P_2O_5 (А) и с добавлением P_2O_5 (Б) на этапе сверхкритической адсорбции

Таблица 2.27 – Характеристики спектров фотолюминесценции Bq_3 и неорганических аэрогелей с люминофорами, синтезированными с помощью процесса сверхкритической адсорбции

Наименование образца	Пик фотолюминесценции, нм	Максимальная интенсивность фотолюминесценции, имп./с $\times 10^{-6}$
Bq_3	524	–
Si-0.01- Bq_3	566	0.03
Si-0.05- Bq_3	569	0.02
Si-0.1- Bq_3	–	–
Si-0.01- Bq_3 - P_2O_5	498	0.78
Si-0.05- Bq_3 - P_2O_5	504	1.25
Si-0.1- Bq_3 - P_2O_5	503	1.63

Образцы с люминофорами, синтезированными с применением сверхкритической адсорбции без добавления P_2O_5 , имеют низкую интенсивность фотолюминесценции. На графиках виден повышенный уровень шума, это говорит о том, что интенсивность люминесценции находится на уровне близком к чувствительности прибора. Вероятно, образующаяся в ходе реакции вода вызывает разрушение люминофорного соединения Bq_3 .

Образцы Si- Bq_3 - P_2O_5 , которые получены с использованием осушителя, обладают гладким спектром фотолюминесценции с пиком в области длины волны 500 нм. Центр фотолюминесценции имеет сдвиг в синюю область спектра, в сравнении с чистым Bq_3 . Имеется явная люминесценция, аналогичная образцам, которые были получены при проведении синтеза на стадии сверхкритической сушки (см. пункт 2.6.4).

В дополнении были проведены исследования зависимости характеристик спектров люминесценции образцов от температуры, при которой проводился синтез Bq_3 (рисунок 2.43). Концентрация H_3BO_3 во всех образцах составляла

0.05 масс%. Все экспериментальные исследования проводились в присутствии осушителя P_2O_5 .

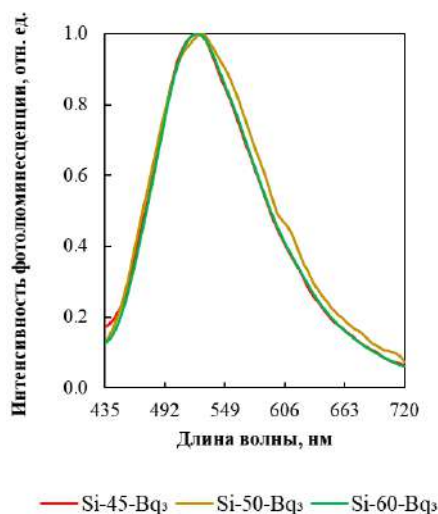


Рисунок 2.43 – Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) образцов, полученных на этапе сверхкритической адсорбции при различной температуре

В отличие от образцов, которые были получены при 313 К (таблица 2.27), материалы обладают пиком фотолюминесценции в области длины волны 525 нм, что соответствует пику чистого люминофора Bq_3 . Видимо, при более высоких температурах увеличивается растворимость 8-hq, вследствие чего образуется достаточное количество люминофора Bq_3 .

Выше представленные результаты подтверждают, что синтез люминофора Bq_3 может быть успешно проведен с применением процесса сверхкритической адсорбции. Обязательным условием процесса является наличие в реакционной системе осушителя для предотвращения разрушения образующегося люминофора.

Гидрофобные неорганические аэрогели с синтезированным с помощью сверхкритической адсорбции люминофором Bq_3

Гидрофобные образцы были получены с концентрацией ТМХС 5 масс%, так как при данных параметрах получения материалы отличаются высокой прочностью. Синтез люминофора Bq_3 во всех гидрофобных неорганических образцах проводили в присутствии осушителя P_2O_5 , так как, было показано

ранее, данный режим синтеза позволяет получать материалы с улучшенными характеристиками. Концентрация H_3BO_3 составляла 0.05 масс%. Экспериментальные исследования проводились при различных температурах для определения зависимости характеристик люминесценции от внешних параметров процесса синтеза.

В таблице 2.28 представлены свойства гидрофобных образцов с Bq_3 , который был синтезирован с помощью процесса сверхкритической адсорбции при различных температурах.

Таблица 2.28 – Физико-химические и структурные свойства гидрофобных неорганических аэрогелей с люминофорами, синтезированными с применением сверхкритической адсорбции

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$L, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{БДХ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	φ
ГБ-Si-45-Bq ₃	0.087	3.2	968	8.3	4.0	10.8	37.0	1.46	0.94
ГБ-Si-50-Bq ₃	0.075	2.8	895	7.5	3.9	12.7	30.8	1.47	0.95
ГБ-Si-60-Bq ₃	0.084	2.4	948	7.8	4.1	11.2	36.6	1.44	0.94

В сравнении с гидрофильными образцами (таблица 2.26), гидрофобные материалы обладают более низкими кажущейся плотностью и усадкой. Это связано с тем, что структура материала упрочнилась благодаря процессу гидрофобизации. За счет этого возросли такие показатели как пористость, удельная площадь поверхности и объем пор.

Для исследования зависимости характеристик люминесценции от типа аэрогеля и температуры, при которой проводился синтез Bq_3 , были построены спектры фотолюминесценции (рисунок 2.44) при $\lambda_{\text{возб}} = 380 \text{ нм}$. Также в таблице 2.29 представлены подробные характеристики построенных спектров фотолюминесценции.

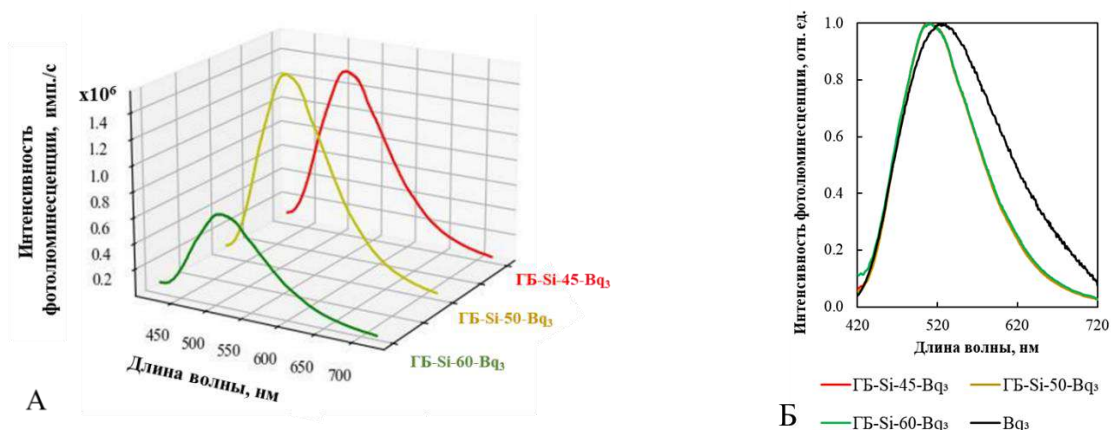


Рисунок 2.44 – Спектры фотолюминесценции (А) и нормированные спектры фотолюминесценции (Б) гидрофобных неорганических аэрогелей с люминофорами, которые были синтезированы с помощью сверхкритической адсорбции

Таблица 2.29 – Характеристики спектров фотолюминесценции Bq₃ и гидрофобных неорганических аэрогелей с люминофорами, синтезированными на этапе сверхкритической сушки гелей

Наименование образца	Пик фотолюминесценции, нм	Максимальная интенсивность фотолюминесценции, $\text{имп./с} \times 10^{-6}$
Bq ₃	524	—
ГБ-Si-45-Bq ₃	509	1.34
ГБ-Si-50-Bq ₃	509	1.53
ГБ-Si-60-Bq ₃	512	0.71

Гидрофобные образцы обладают высокой интенсивностью фотолюминесценции. Важно отметить, что максимальная люминесценция гидрофобных образцов совпадает с максимумом гидрофильных образцов (таблица 2.27). Из полученных данных видно, что интенсивность люминесценции не зависит от температуры, при которой проводился синтез люминофора.

От температуры синтеза не зависит пик фотолюминесценции образцов, который находится в пределах длины волн 509-512 нм для всех материалов. В

отличие от чистого люминофора Bq_3 , пик фотолюминесценции образцов сдвигается в синюю область спектра из-за структуры аэрогелей, которая влияет на эффект люминесценции.

Выводы по главе 2

Проведен обширный комплекс экспериментальных исследований по получению аэрогелей с люминофорами. При внедрении люминофора Alq_3 в объем пористой структуры аэрогелей удалось получить материалы с интенсивной люминесценцией и равномерно распределёнными комплексами. Были получены люминесцентные материалы на основе неорганических аэрогелей для использования в конструкции светоизлучающих устройств (OLED-дисплеев, светодиодов), и на основе органических аэрогелей для медицинского использования – при диагностике и лечении различных заболеваний. По итогам работ был зарегистрирован патент на изобретение RU 2757593 от 19.10.2021 г.

Были получены устойчивые к механическим воздействиям и условиям окружающей среды материалы за счет введения дополнительного этапа гидрофобизации поверхности. Гидрофобные образцы продемонстрировали интенсивную люминесценцию даже после 6 месяцев хранения при атмосферных условиях, в отличие от гидрофильных образцов.

Впервые в ходе исследований был успешно проведен синтез люминофоров непосредственно внутри пористой структуры аэрогелей с применением сверхкритических технологий. Были апробированы два способа синтеза: (1) синтез, совмещенный с процессом сверхкритической сушки и (2) синтез с применением процесса сверхкритической адсорбции. Было экспериментально доказано, что синтез люминофоров Bq_3 может быть осуществлен с применением новых способов, к тому же при различных температурах. Планируется патентование способа синтеза люминофоров на основе 8-hq в сверхкритических условиях.

Глава 3. Экспериментальное исследование массообменных процессов в суб- и сверхкритических условиях

Для дальнейшей интенсификации процессов замены растворителя и сверхкритической сушки под давлением, которые обязательны при получении аэрогелей с люминофорами, необходима информация о фазовом равновесии многокомпонентных систем с диоксидом углерода. В данном разделе были экспериментально и теоретически исследованы кинетические параметры фазовых переходов, фазовые состояния и физико-химические свойства многокомпонентных систем, которые образуются при получении аэрогелей с люминофорами.

3.1 Экспериментальное исследование кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах

Для интенсификации процессов под давлением необходима информация о времени установления равновесия в многокомпонентных системах с диоксидом углерода. На этапе замены растворителя под давлением и на первых шагах сверхкритической сушки образуется двухкомпонентная система «изопропанол – диоксид углерода», кинетика фазовых переходов в которой была экспериментально исследована в данном разделе.

При варьировании параметров проведения исследований, такие как температура и давление системы, изменяется растворимость диоксида углерода в жидкой фазе – изопропанол. Например, при повышении давления возрастает растворимость диоксида углерода, вследствие чего он быстро диффундирует в жидкую фазу. С возрастанием давления и соответствующим увеличением концентрации диоксида углерода в жидкой фазе происходит заметное увеличение ее объема. Благодаря этому есть возможность экспериментально измерить изменение объема жидкой фазы и, следовательно, кинетику фазовых переходов.

В данной работе исследовалась кинетика фазовых переходов многокомпонентных систем в присутствии пористого тела – органического геля на основе альгината натрия. Гель обладает порами малого диаметра, диффузия в которых затруднена, так как диаметр пор соизмерим с длиной свободного пробега молекулы. Вследствие замедления диффузии усиливается диффузионное торможение, препятствующее массопередаче между фазами. Данный фактор значительно влияет на время установления равновесия в системе.

3.1.1 Описание способа исследования кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах

Исследование кинетики фазовых переходов проводилось с использованием установки для проведения сверхкритических процессов объемом 250 мл (см. пункт 2.5, рисунок 2.11). При проведении эксперимента аппарат высокого давления герметизировали и нагревали до необходимой температуры в соответствии с выбранными параметрами проведения процесса. При проведении исследования системы без геля в аппарат предварительно было загружено 50 мл изопропанола, в присутствии пористого тела – 40 мл геля и 80 мл изопропанола. Средний диаметр частиц геля, загружаемого в устройство, составлял 2.7 мм при стандартном отклонении, равном 0.14. Затем в аппарат подавалось заданное количество изопропанола из емкости с растворителем с помощью насоса. Далее аппарат термостатировался в течение 20 минут до установления необходимой температуры в аппарате.

Перед подачей диоксида углерода фиксировали положение границы раздела фаз системы с помощью системы видеофиксации аппарата. Затем в аппарат подавался диоксид углерода до необходимого давления. После достижения равновесия в системе (30-90 мин), останавливалась

видеофиксация системы, и изопропанол удалялся из аппарата через пробоотборник.

Вышеуказанная процедура повторялась с изменением параметров процесса (температуры и давления) близко к следующим значениям: 313 К и 6.30 МПа; 313 К и 7.8 МПа; 333 К и 6.3 МПа; 333 К и 7.80 МПа. Экспериментальные исследования включали в себя три повтора при каждом заданных параметрах процесса. Указанные параметры выбраны так, чтобы система оставалась в гетерогенной области.

3.1.2 Обработка экспериментальных данных

Для получения экспериментальных кривых кинетики фазовых переходов проводилась обработка видеоролика, содержащего в себе изменение объема жидкой фазы многокомпонентной системы. Полученный видеоролик конвертировали в фотографические изображения системы с шагом в 2 секунды, по которым определялся объем жидкой фазы в определенный момент времени. Для этого на каждом изображении определялась высота жидкой фазы h и диаметр аппарата d (рисунок 3.1).

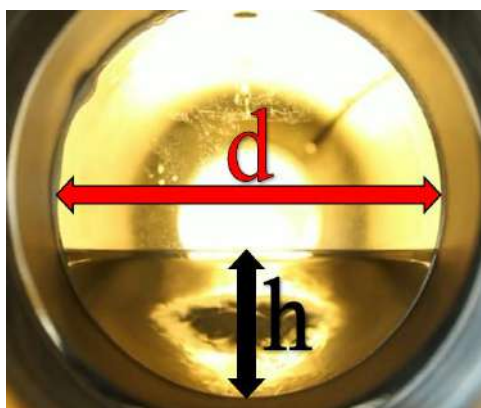


Рисунок 3.1 – Изображение системы, обрабатываемое при определении объема жидкой фазы в аппарате

Для точного определения высоты жидкой фазы и расчета ошибки ее измерений, была построена сетка из пяти произвольных вертикальных линий

(красные линии на рисунке 3.2), параллельных диаметру аппарата d . Пример построения сетки представлен на рисунке 3.2.

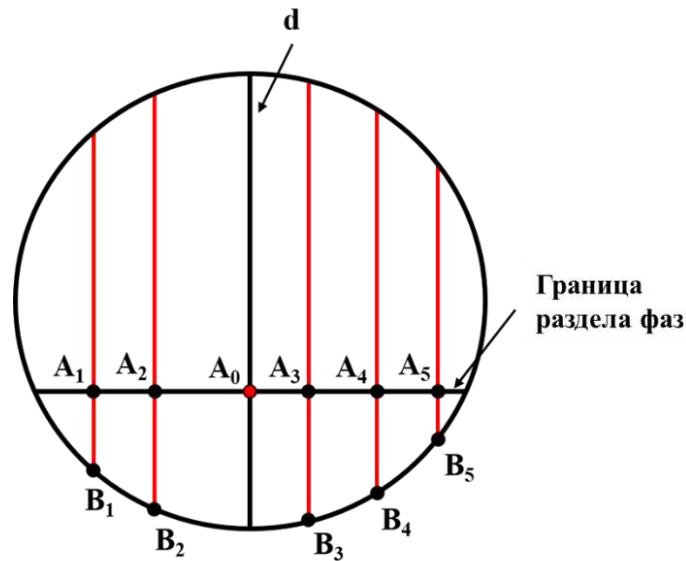


Рисунок 3.2 – Вспомогательная сетка для определения высоты жидкой фазы h

Данная сетка накладывалась на фотографические изображения системы в аппарате таким образом, чтобы граница раздела фаз совпадала с линией на соответствующей фотографии (рисунок 3.2). Для определения высоты h измерялись перпендикуляры каждой линии, пересекающиеся с окружностью, которая представляет собой диаметр аппарата (A_iB_i) и расстояния от центра поверхности раздела фаз A_0 до вертикальной линии A_i (A_0A_i). С помощью полученных данных происходил пересчет высоты жидкой фазы h по уравнению:

$$h_i = \frac{d}{2} - \sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - A_0A_i^2} + A_0B_i \quad (3.1)$$

В таблице 3.1, для примера, представлены полученные данные с одного фотографического изображения в момент времени $\tau = 20$ мин системы «изопропанол – диоксид углерода» без геля.

Таблица 3.1 – Данные вспомогательных линий, используемых при определении высоты жидкой фазы

№ вертикальной линии, i	Длина A_0A_i	Длина A_iB_i	Высота жидкой фазы h_i
1	4.15	3.31	4.66
2	2.28	4.23	4.61
3	1.59	4.37	4.55
4	3.49	3.60	4.52
5	5.19	2.12	4.40

Далее определялась реальная высота жидкой фазы H , при расчете которой учитывались соотношения масштаба аппарата на изображении и на реальной установке (диаметр аппарата на изображении d и реальный диаметр аппарата D):

$$H = \frac{D \cdot h}{d} \quad (3.2)$$

Затем определялось среднее абсолютное отклонение значений высоты по пяти точкам ($n = 5$):

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n |H_i - \bar{H}|}{n} \quad (3.3)$$

где $\bar{H}$ – среднее значение высоты жидкой фазы по пяти точка, см.

После определения высоты и ошибки расчетов для каждого эксперимента строилась кривая изменения высоты жидкой фазы с доверительными интервалами. Пример построения кривой представлен на рисунке 3.3.

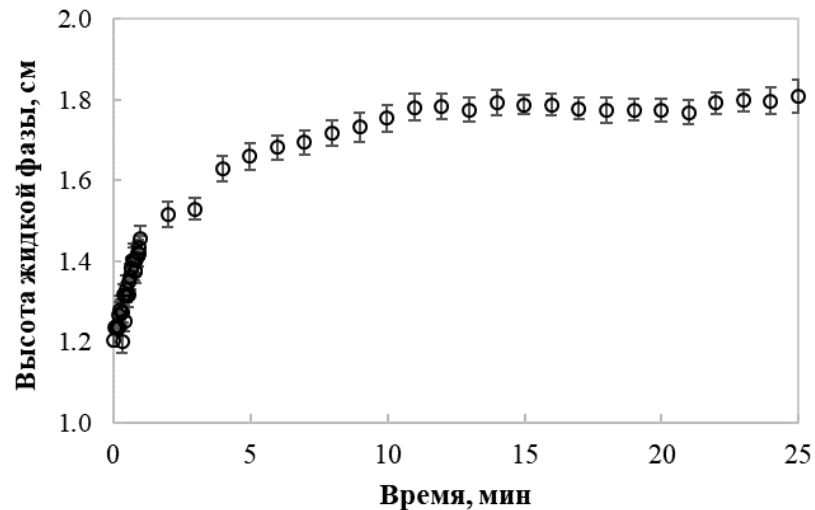


Рисунок 3.3 – Кинетика изменения высоты жидкой фазы системы «изопропанол – диоксид углерода» без геля

При дальнейшем исследовании изменения объема жидкой фазы доверительные интервалы не обозначены на кривых (рисунок 3.4), так как они аналогичны представленным пределам на рисунке 3.3 и среднее отклонение высоты жидкой фазы не превышает 3%.

Полученная высота жидкой фазы используется для дальнейшего определения объема жидкой фазы в каждый момент времени по уравнению:

$$V = \left[\left(H - \frac{D}{2} \right) \cdot \sqrt{H \cdot D - H^2} + \frac{D^2}{4} \cdot \left(\frac{\pi}{2} + \arctg \left(\frac{H - \frac{D}{2}}{\sqrt{H \cdot D - H^2}} \right) \right) \right] \cdot L \quad (3.4)$$

Далее рассчитывается изменение объема жидкой фазы по отношению к начальному объему жидкой фазы $\Delta V/V_0$:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V}{V_0} \cdot 100\% - 100\% \quad (3.5)$$

По полученным данным были построены экспериментальные кривые изменения объема жидкой фазы во времени – кривые кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах.

3.1.3 Результаты экспериментальных исследований кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах

Были проведены экспериментальные исследования кинетики фазовых переходов в системе «изопропанол – диоксид углерода» в присутствии и без органического геля при различных параметрах процесса. Проведены серии из трех экспериментов при температурах 313/333 К и давлениях 6.30/7.80 МПа, при которых исследовалось влияние изобарного повышения температуры и изотермического повышения давления на систему. В таблице 3.2 представлены параметры, при которых были получены кривые кинетики фазовых переходов двухкомпонентной системы «изопропанол – диоксид углерода» без геля, в таблице 3.3 – в присутствии геля альгината натрия.

Таблица 3.2 – Параметры, при которых были получены кривые кинетики фазовых переходов двухкомпонентной системы «изопропанол – диоксид углерода»

№ эксперимента	Целевые внешние параметры		Измеренные внешние параметры	
	Температура, К	Давление, МПа	Температура, К	Давление, МПа
1 – 1	313	6.30	313.83	6.13
1 – 2			312.99	6.34
1 – 3			314.35	6.48
2 – 1	313	7.80	312.66	7.76
2 – 2			312.68	7.98
2 – 3			314.98	7.98
3 – 1	333	6.30	332.95	6.51
3 – 2			333.38	6.34
3 – 3			325.28	6.67
4 – 1	333	7.80	333.05	7.66
4 – 2			333.83	7.96
4 – 3			333.25	7.65

Таблица 3.3 – Параметры, при которых были получены кривые кинетики фазовых переходов двухкомпонентной системы «изопропанол – диоксид углерода» в присутствии геля альгината натрия

Номер эксперимента	Целевые внешние параметры		Измеренные внешние параметры	
	Температура, К	Давление, МПа	Температура, К	Давление, МПа
1 – 1	313	6.30	313.93	6.36
1 – 2			314.03	6.29
1 – 3			312.80	6.29
2 – 1	313	7.80	314.48	7.75
2 – 2			313.19	7.86
2 – 3			314.01	7.78
3 – 1	333	6.30	333.34	6.32
3 – 2			333.79	6.28
3 – 3			333.52	6.28
4 – 1	333	7.80	333.72	7.80
4 – 3			332.26	7.79

Важно отметить, что конструкция экспериментальной установки не позволяет установить заранее заданные значения этих параметров, но позволяет измерять их с высокой точностью. Такие параметры обозначены в таблице как «измеренные внешние параметры».

Для получения кривых кинетики фазовых переходов обрабатывается не менее 40 фотографических изображений жидкой фазы системы «изопропанол – диоксид углерода» в аппарате в различные моменты времени. В результате обработки фотографических изображений определено изменение объема жидкой фазы и получены кривые кинетики фазовых переходов системы (рисунок 3.4).

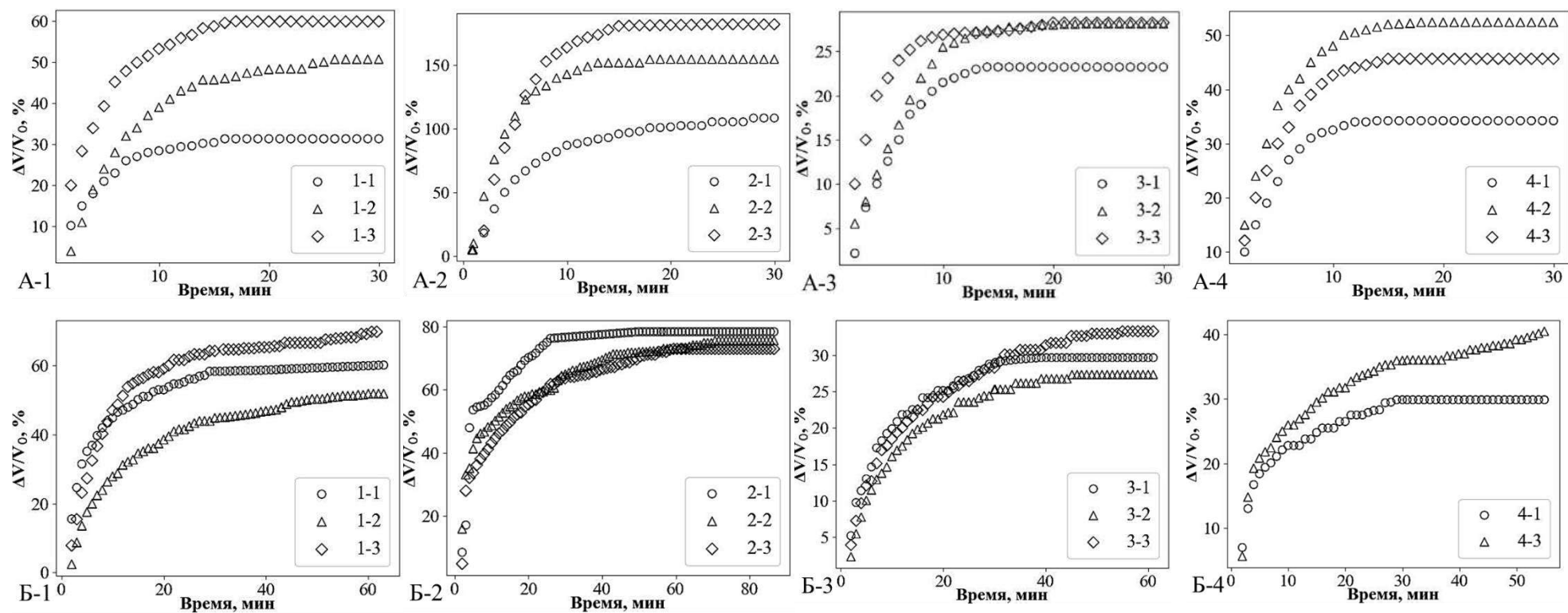


Рисунок 3.4 – Экспериментальные кинетики фазовых переходов системы «изопропанол – диоксид углерода» при целевых параметрах:

(1) – 313 К, 6.30 МПа; (2) – 313 К, 7.80 МПа; (3) – 333 К, 6.30 МПа, (4) – 333 К 7.80 МПа.

А – система без добавления геля альгината натрия; Б – система в присутствии геля альгината натрия

По экспериментальным кривым кинетики фазовых переходов видно, что изменение параметров процесса (температуры и давления) значительно влияет на изменение объема жидкой фазы. При изобарном увеличении температуры объем жидкой фазы снижается, что, возможно, связано со снижением растворимости диоксида углерода в изопропанол. При изотермическом увеличении давления, наоборот, объем жидкой фазы возрастает, что может быть связано с переходом газа в суб- и сверхкритическое состояние, в связи с чем увеличивается растворимость диоксида углерода.

Важно заметить, что значения максимального изменения объема жидкой фазы (в равновесном состоянии) не одинаковы в различных экспериментах. Это связано с тем, что внешние параметры экспериментов отличны друг от друга из-за сложности их контролирования на постоянном уровне. Максимальное увеличение объема наблюдается примерно при давлении 7.80 МПа и температуре 313 К (рисунок 3.4, А-2), так как данные параметры близки к критическим температуре и давлению двухкомпонентной смеси.

Система «изопропанол – диоксид углерода» без геля выходит в равновесное состояние менее чем за 30 мин после начала процесса, в отличие от системы в присутствии геля альгината натрия. Это связано с тем, что гель является высокопористым материалом, следовательно, массоперенос замедляется из-за развитой внутренней структуры материала.

3.2 Теоретическое исследование кинетики фазовых переходов в многокомпонентных системах

В основе теоретического исследования кинетики фазовых переходов лежит процесс массопередачи, который рассматривается как многостадийный процесс:

- перенос компонента из одной фазы к поверхности раздела фаз;
- перенос компонента через границу раздела фаз;
- перенос компонента от границы раздела фаз в объем второй фазы.

Для описания кинетики такого многостадийного процесса переноса массы используется основное уравнение массопередачи:

$$dM = K(x_p - x)dF d\tau \quad (3.6)$$

где dM – количество вещества, переходящее из одной фазы в другую, кг/сек·м²; K – коэффициент массопередачи, кг·м²; dF – поверхность фазового контакта, м²; $d\tau$ – шаг по времени, равный 1 сек; $(x_p - x)$ – движущая сила процесса массопередачи; x_p – равновесная концентрация вещества в жидкой фазе; x – концентрация вещества в жидкой фазе на данном шаге расчета.

Данное уравнение показывает, что количество вещества, перенесённое из фазы в фазу за единицу времени, пропорционально поверхности раздела фаз и движущей силе процесса. Коэффициент массопередачи характеризует количество вещества, переходящее из фазы в фазу через единицу поверхности раздела фаз в единицу времени при движущей силе, равной единице.

В качестве начальных условий были взяты объем жидкой фазы на нулевом шаге, равный 100 мл; мольная доля диоксида углерода в начальный момент времени, равная нулю; геометрические параметры аппарата, в котором ведется процесс; температура и давление процесса.

Для нахождения объема жидкой фазы рассчитывали плотность с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона (1.7) с правилами смещения для многокомпонентных систем Ван-дер-Ваальса (1.11). Затем определяли площадь контакта фаз:

$$F = AB \cdot L \quad (3.7)$$

где AB – хорда объема жидкой фазы, м; L – длина аппарата, м.

На рисунке 3.5 показано схематическое изображение длины поверхности раздела фаз L , равная длине аппарата, ширина границы раздела фаз AB и поверхность контакта фаз F .

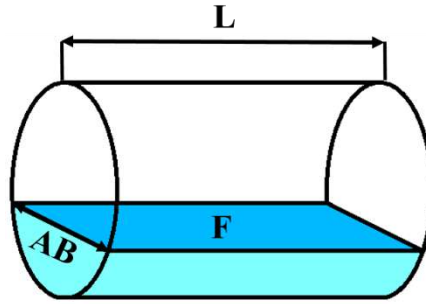


Рисунок 3.5 – Схематичное изображение системы в аппарате

Ширина границы раздела фаз AB является хордой диаметра аппарата, которая определяется с помощью геометрических расчетов через радиус аппарата R и высоту уровня жидкости в аппарате h :

$$AB = \sqrt{4 \cdot (R^2 - (R - h)^2)} \quad (3.8)$$

где R – радиус аппарата, м; h – высота уровня жидкой фазы в аппарате, м.

Высота границы раздела фаз рассчитывается на основании пересчета объемов жидкой и газообразной фаз. Процесс идет до установления в жидкой и газовой фазах равновесной концентрации. Зная объем жидкой фазы в определенный момент времени, происходит определение теоретического изменения объема жидкой фазы по уравнению (3.5).

Коэффициент массопередачи и равновесная концентрация диоксида углерода в жидкой фазе (изопропанол) определяются путем достижения минимальной относительной ошибки между теоретическими и экспериментальными кривыми кинетики фазовых переходов. Относительная ошибка определяется по уравнениям:

$$Error(i) = \frac{\left| \frac{\Delta V}{V_0_{calc}} - \frac{\Delta V}{V_0_{exp}} \right|}{\frac{\Delta V}{V_0_{exp}}} \cdot 100\% \quad (3.9)$$

$$Error = \frac{\sum Error(i)}{N} \quad (3.10)$$

где $Error(i)$ – относительная ошибка расчетных данных в определенный момент времени, $Error$ – средняя относительная ошибка расчетных данных по

всем экспериментальным точкам, N – количество экспериментальных точек изменения объема жидкой фазы.

Минимизация относительной ошибки между экспериментальными и рассчитанными данными проводилась с помощью квазиньютоновского метода многомерной оптимизации Бroyдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS). Для реализации алгоритма расчета коэффициента массопередачи и равновесной концентрации диоксида углерода в жидкой фазе была построена блок-схема (рисунок 3.6).

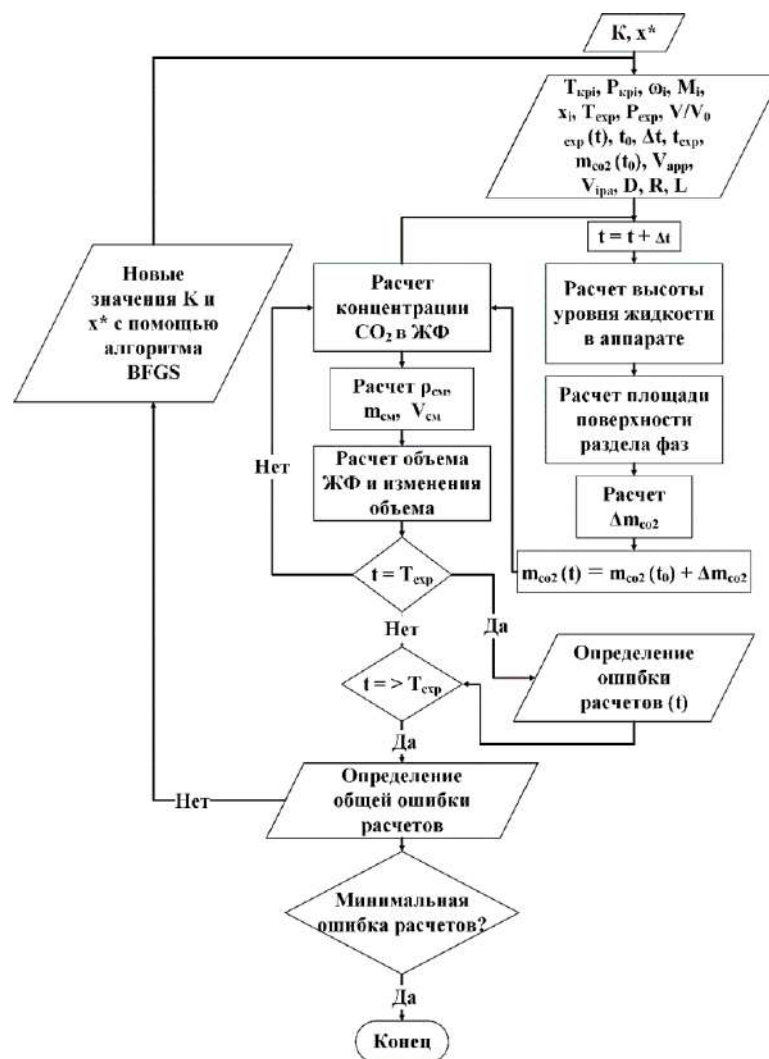


Рисунок 3.6 – Блок-схема алгоритма расчета коэффициента массопередачи и равновесной концентрации диоксида углерода в жидкой фазе

Полученные рассчитанные данные для всех экспериментов представлены в таблице 3.4 и на рисунках 3.7-3.10.

Таблица 3.4 – Сравнение экспериментальных и рассчитанных кривых кинетики фазового перехода

	Номер эксперимента	Эксперименталь ная температура $T_{\text{экс}}$, К	Эксперименталь ное давление $P_{\text{экс}}$, МПа	Коэффициент массопереноса из ГФ в ЖФ К, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$	Рассчитанная равновесная концентрация CO_2 в ЖФ x_p , мол. доли	Равновесная концентрация CO_2 в ЖФ из литературных источников, мол. доли [213–215]	Средняя относительная ошибка расчетных данных, %
Без геля	1 – 1	313.83	6.13	0.0577	0.44	0.47	1.00
	1 – 2	312.99	6.34	0.0446	0.56	0.52	1.92
	1 – 3	314.35	6.48	0.0864	0.59	0.52	1.02
	2 – 1	312.66	7.76	0.1032	0.73	0.88	0.92
	2 – 2	312.68	7.98	0.2814	0.79	0.95	3.46
	2 – 3	314.98	7.98	0.3237	0.81	0.86	2.77
	3 – 1	332.95	6.51	0.0390	0.36	0.38	3.19
	3 – 2	333.38	6.34	0.0386	0.40	0.37	3.72
	3 – 3	325.28	6.67	0.0676	0.40	0.41	0.79
	4 – 1	333.05	7.66	0.0742	0.45	0.48	1.56
	4 – 2	333.83	7.96	0.0861	0.55	0.52	1.18
	4 – 3	333.25	7.65	0.0716	0.52	0.48	1.76
С гелем	1 – 1	313.93	6.36	0.0500	0.59	0.51	1.20
	1 – 2	314.03	6.29	0.0227	0.56	0.50	1.40
	1 – 3	312.80	6.29	0.0460	0.62	0.52	1.65
	2 – 1	314.48	7.75	0.0673	0.65	0.83	1.27
	2 – 2	313.19	7.86	0.0395	0.64	0.91	3.23
	2 – 3	314.01	7.78	0.0338	0.64	0.85	1.94
	3 – 1	333.34	6.32	0.0224	0.41	0.37	1.47
	3 – 2	333.79	6.28	0.0164	0.39	0.37	0.92
	3 – 3	333.52	6.28	0.0157	0.44	0.37	2.03
	4 – 1	333.72	7.80	0.0318	0.42	0.51	2.38
	4 – 3	332.26	7.79	0.0257	0.48	0.50	2.70

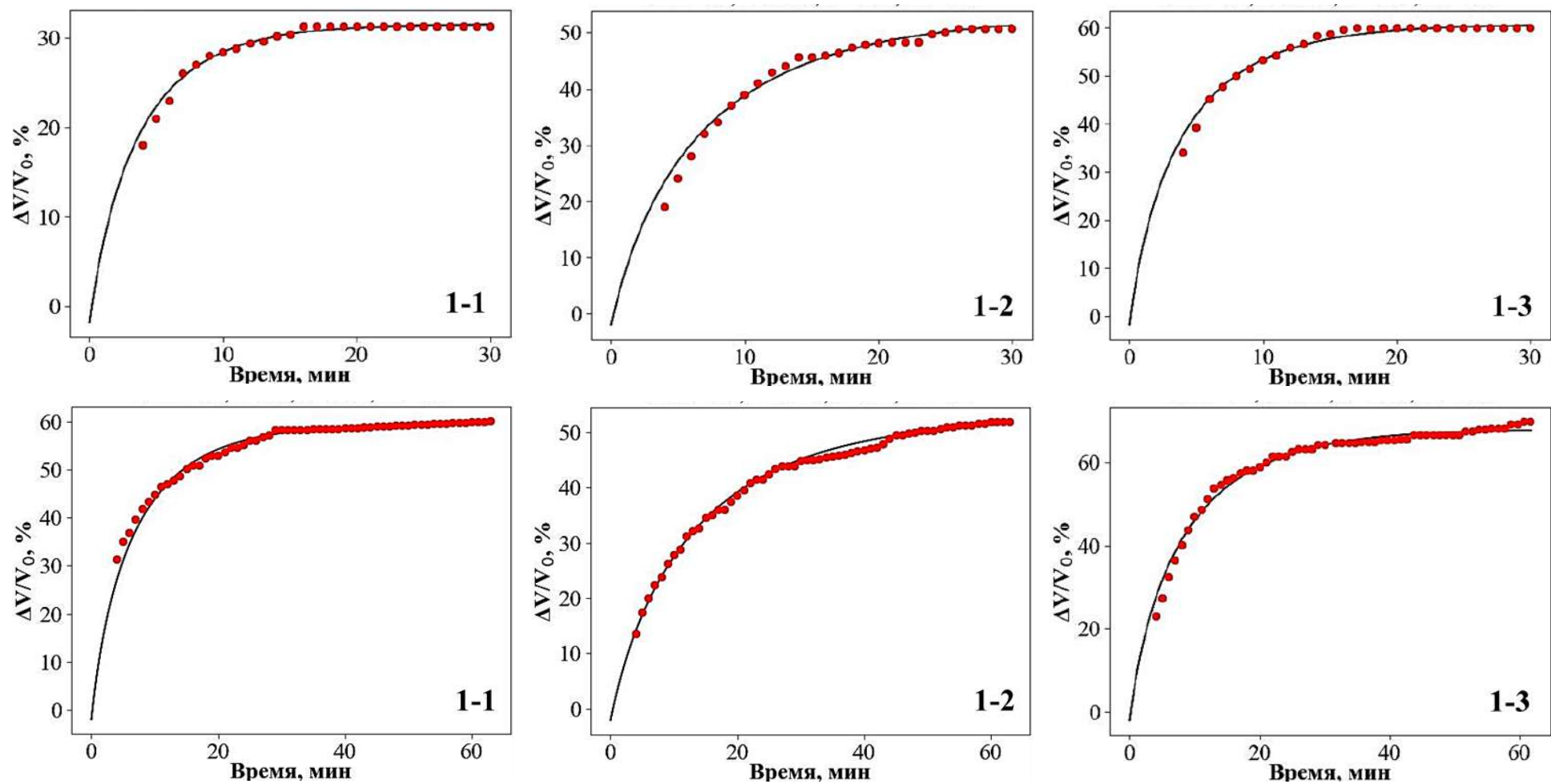


Рисунок 3.7 – Экспериментальные и расчетные кривые кинетики фазовых переходов трех экспериментов без геля (сверху) и с добавлением геля альгината натрия (снизу) при давлении 6.3 МПа и температуре 313 К

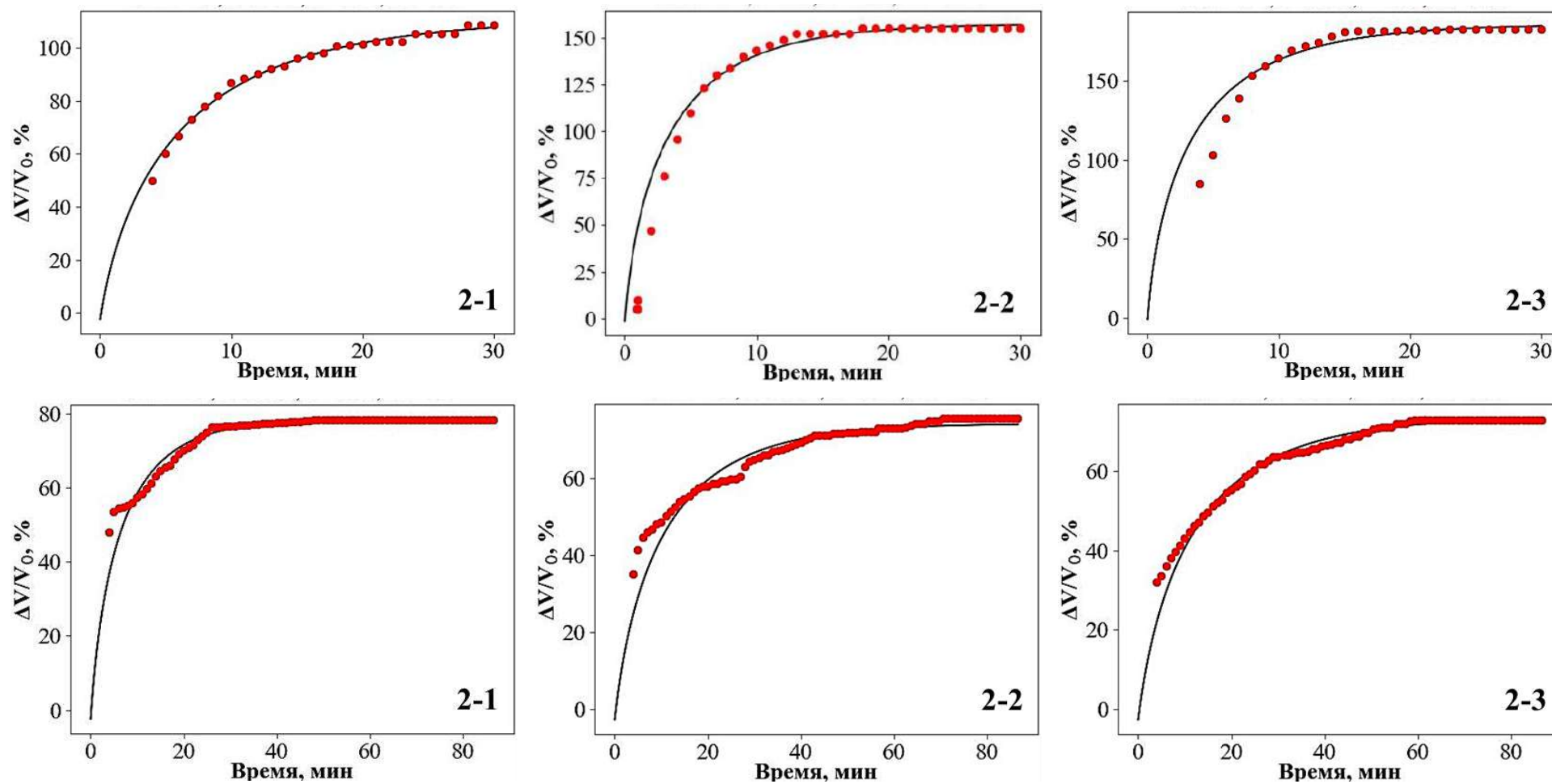


Рисунок 3.8 – Экспериментальные и расчетные кривые кинетики фазовых переходов трех экспериментов без геля (сверху) и с добавлением геля альгината натрия (снизу) при давлении 7.8 МПа и температуре 313 К

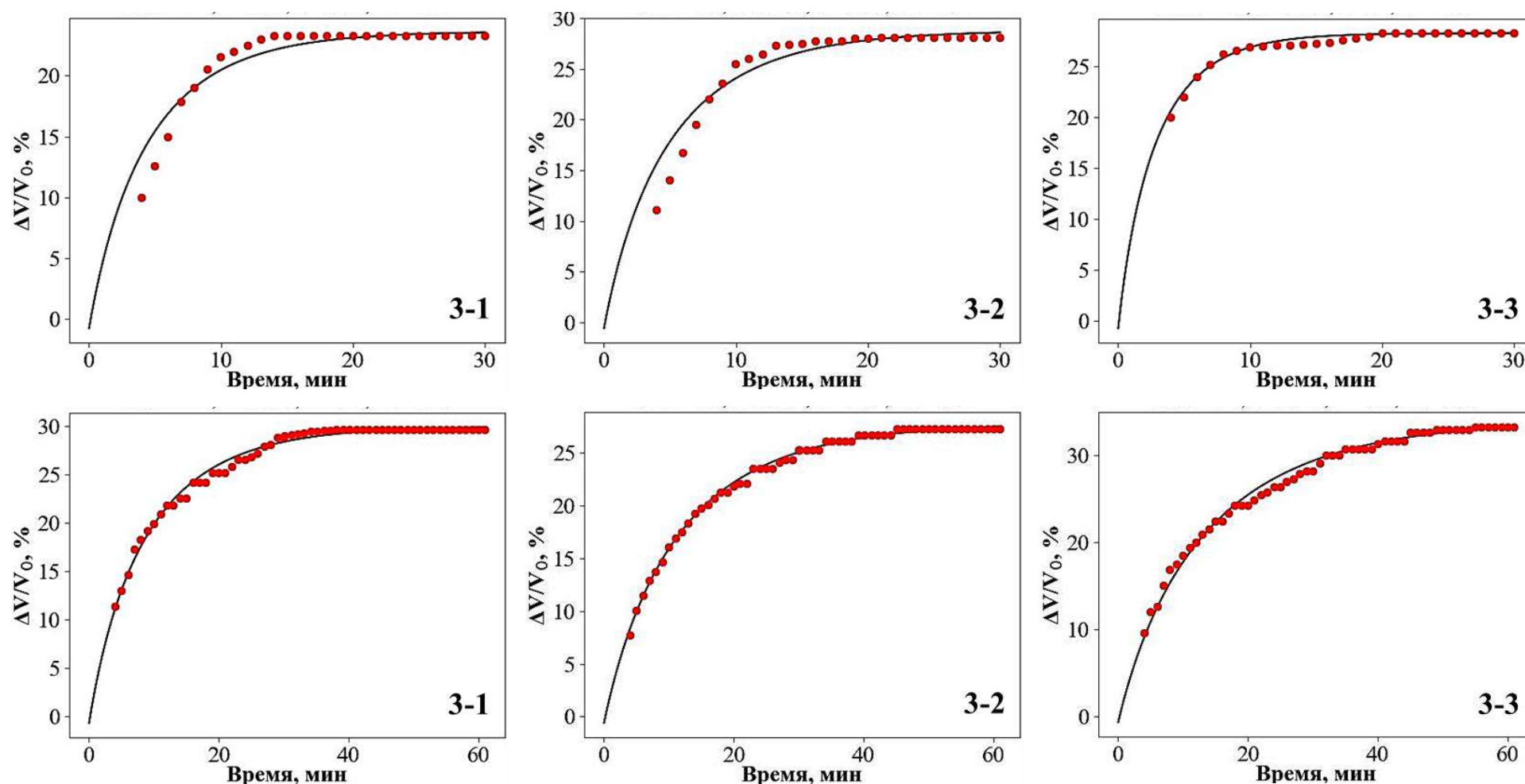


Рисунок 3.9 – Экспериментальные и расчетные кривые кинетики фазовых переходов трех экспериментов без геля (сверху) и с добавлением геля альгината натрия (снизу) при давлении 6.3 МПа и температуре 333 К

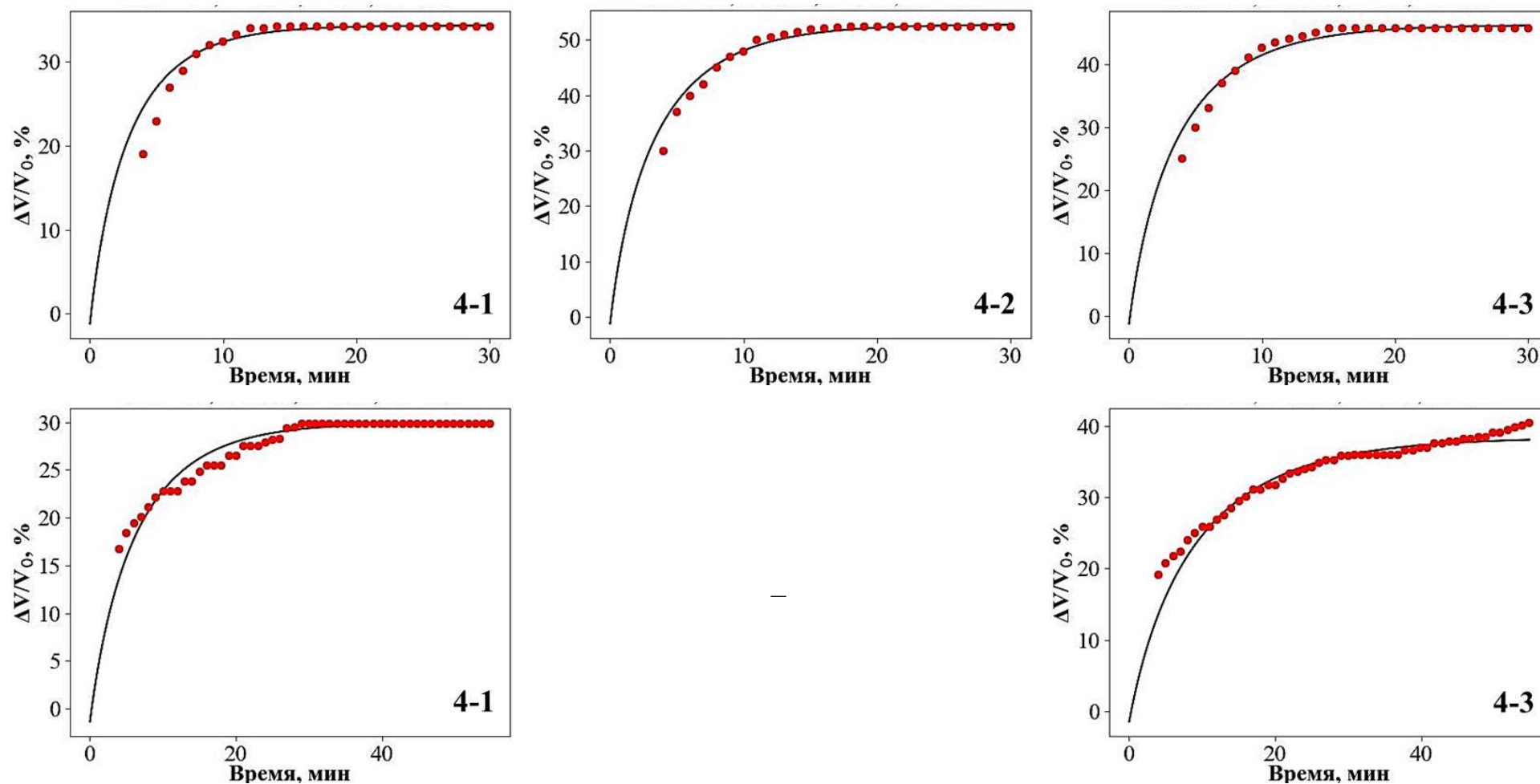


Рисунок 3.10 – Экспериментальные и расчетные кривые кинетики фазовых переходов трех экспериментов без геля (сверху) и с добавлением геля альгината натрия (снизу) при давлении 7.8 МПа и температуре 333 К

Из полученных графиков видно, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными. Средняя относительная ошибка расчетов составила не более 2% для систем без геля альгината натрия и с добавлением геля.

В результате расчетов были определены коэффициенты массопередачи из газовой фазы в жидкую. При изотермическом увеличении давления коэффициент в среднем возрастает, а при изобарном увеличении температуры, наоборот, уменьшается, что подтверждают экспериментальные данные. В присутствии геля коэффициент массопередачи уменьшается в среднем для всех данных в 3 раза, что доказывает замедление процесса массопередачи в присутствии материала с высокопористой структурой.

Кроме того, были определены равновесные концентрации диоксида углерода в жидкой фазе при различных параметрах системы. Значения концентраций согласуются с данными, полученными из литературных источников.

Полученные расчетные данные наглядно демонстрируют, что изучаемая система чутко реагирует на изменение внешних параметров. Причем, можно отметить, что чем ближе внешние параметры системы к ее критическим параметрам, тем более интенсивно она реагирует на незначительные изменения. Например, при фиксированной температуре снижение давления в субкритической области на 0.2 МПа значительно влияет на объем равновесной жидкой фазы (эксперименты 2-1, 2-2). Происходит снижение объема вплоть до 30% объема жидкой фазы.

3.3 Математическое моделирование физико-химических свойств и фазового равновесия многокомпонентных систем в среде диоксида углерода

При проведении процессов под давлением, таких как замена растворителя, сверхкритическая сушка, сверхкритическая адсорбция,

необходима информация о фазовом равновесии многокомпонентных систем, которые образуются в данных процессах.

Основными характеристиками многокомпонентных систем, которые могут образовывать несколько фаз, являются объем и плотность фаз. Для теоретического описания свойств и равновесия многокомпонентных систем было выбрано уравнение состояния Пенга-Робинсона (1.7) с правилами смешения Ван-дер-Ваальса (1.11). Данный выбор обусловлен хорошей сходимостью между экспериментальными и рассчитанными данными.

3.3.1 Математическое моделирование физико-химических свойств и фазового равновесия системы «изопропанол – диоксид углерода»

При проведении процессов замены растворителя под давлением и сверхкритической сушки образуется двухкомпонентная система «изопропанол – диоксид углерода». В данных процессах важно знать физико-химические свойства и фазовое состояние двухкомпонентной системы при различных внешних параметрах.

Для определения физико-химических свойств, в частности плотности жидкой фазы двухкомпонентной системы, в данной работе использовался полином уравнения состояния Пенга-Робинсона (1.14). При решении полинома, определяется коэффициент сжимаемости Z , с помощью которого находится молярный объем фазы V_m (жидкой либо газообразной). Далее рассчитывается плотность соответствующей фазы:

$$\rho = \frac{M}{V_m}, \quad (3.11)$$

где ρ – плотность фазы, кг/м³; M – молярная масса компонентов в фазе, кг/моль.

Решение уравнений было реализовано с помощью языка программирования Python в среде разработки PyCharm. Рассчитанные и экспериментальные (литературные) данные представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Экспериментальные и рассчитанные плотности двухкомпонентной смеси «изопропанол – диоксид углерода» при различных условиях

№	Давление, МПа	Температура, К	Мольная доля диоксида углерода	Экспериментальная плотность смеси, кг/м³	Литературный источник	Рассчитанная плотность смеси, кг/м³	Относительная ошибка расчета, %
1	0.99	302.80	0.062	783.80	[216]	763.77	2.56
2	2.00	302.80	0.133	791.00		782.06	1.13
3	2.98	302.80	0.212	798.50		803.99	0.69
4	3.97	302.80	0.304	807.30		831.89	3.05
5	0.98	323.10	0.047	762.70		741.93	2.72
6	1.96	323.10	0.102	767.20		755.29	1.55
7	2.95	323.10	0.164	771.50		771.16	0.04
8	3.93	323.10	0.23	776.10		789.09	1.67
9	4.93	323.10	0.305	780.30		810.83	3.91
10	5.94	323.10	0.391	783.70		837.61	6.88
11	4.06	302.90	0.000	780.80		751.21	3.79
12	4.07	323.00	0.000	763.70		734.25	3.86
Средняя относительная ошибка расчетов, %							2.65

Средняя относительная ошибка расчетов для системы «изопропанол – диоксид углерода» составила не более 3%, что говорит о возможности дальнейшего использования уравнения Пенга-Робинсона при математическом моделировании фазового равновесия двухкомпонентных систем.

При определении физико-химических свойств двухкомпонентных систем использовались правила смешения Ван-дер-Ваальса. При математическом моделировании фазового равновесия данные, полученные с помощью правил смешения Ван-дер-Ваальса показывали плохую сходимость с экспериментальными данными. Поэтому, дальнейшее математическое моделирование многокомпонентных систем происходило с использованием модифицированных правил смешения Ван-дер-Ваальса, учитывающие бинарные взаимодействия между компонентами:

$$\begin{aligned} a_{ij} &= \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}), \\ b_{ij} &= \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}), \end{aligned} \quad (3.12)$$

где k_{ij} , l_{ij} – коэффициенты бинарного взаимодействия компонентов системы.

Расчет концентраций компонентов в фазах происходил совместно с условием равенства фугитивностей. Алгоритм расчета представлен в пункте 1.4.2 (блок-схема представлена на рисунке 1.15). Начальное приближение константы фазового равновесия определяли с помощью корреляции Вильсона (1.22).

В данной работе коэффициенты бинарного взаимодействия k_{ij} , l_{ij} определялись с помощью итерационного метода численной многомерной оптимизации BFGS. Критерием оптимизации являлась средняя относительная ошибка между рассчитанными и экспериментальными данными концентрации диоксида углерода в жидкой и газовой фазах:

$$AAPD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_i^{exp} - x_i^{calc}}{x_i^{exp}} \right| \cdot 100\% + \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left| \frac{y_i^{exp} - y_i^{calc}}{y_i^{exp}} \right| \cdot 100\%, \quad (3.13)$$

где N , M – общее количество экспериментальных концентраций диоксида углерода в жидкой/газовой фазе при различном давлении и фиксированной температуре.

В результате оптимизации были получены фазовые диаграммы двухкомпонентной системы «изопропанол – диоксид углерода» при различных условиях (рисунок 3.11) и определены коэффициенты бинарного взаимодействия k_{ij} , l_{ij} между компонентами (таблица 3.6). Черные линии на фазовых диаграммах – рассчитанные мольные концентрации диоксида углерода в жидкой и газовой фазах, красные точки – литературные значения концентраций диоксида углерода в жидкой фазе, зеленые точки – в газовой фазе.

Таблица 3.6 – Параметры математического моделирования фазового равновесия двухкомпонентной системы «изопропанол – диоксид углерода»

№	T, К	P, МПа	Экспериментальные концентрации (литературные источники)	k_{ij}	l_{ij}	Относительная ошибка расчета, %
1	293.25	0.68 – 5.56	[171]	0.1493	-0.1242	1.90
2	308.15	1.59 – 7.25				4.31
3	313.00	0.72 – 7.58				1.51
4	323.15	1.52 – 8.60				4.28
5	333.20	2.10 – 8.10	[217]			0.52
Средняя относительная ошибка расчетов, %						2.50

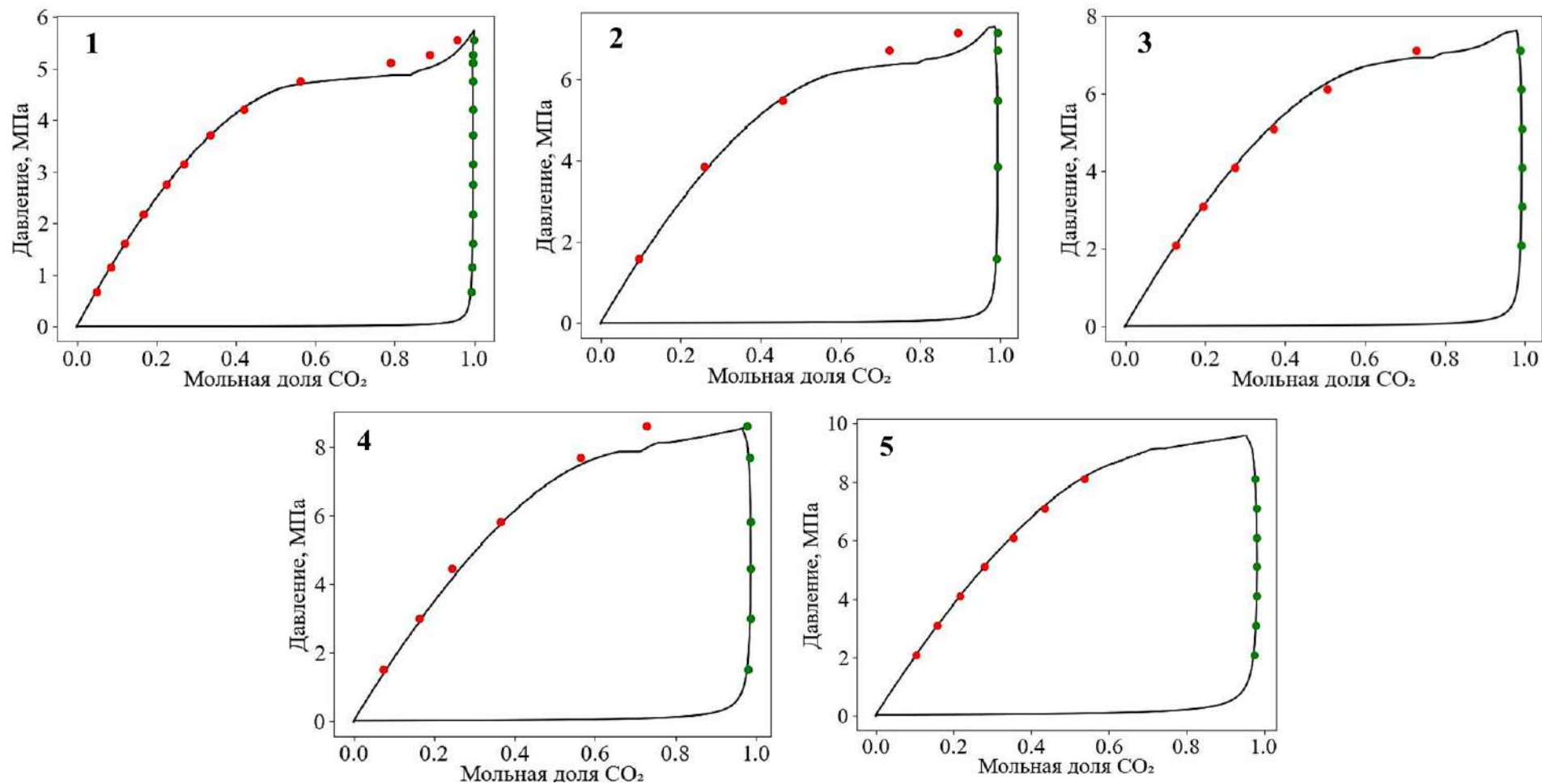


Рисунок 3.11 – Экспериментальные и расчетные фазовые диаграммы системы «изопропанол – диоксид углерода» при различных условиях (таблица 3.6)

Из полученных данных видно, что представленный выше алгоритм определения фазового состояния системы достаточно точно описывает экспериментальные данные системы «изопропанол – диоксид углерода». Средняя относительная ошибка расчетов составила 2.5%, следовательно, уравнение состояния Пенга-Робинсона с модифицированными правилами смешения Ван-дер-Ваальса могут быть применены для определения фазового равновесия двухкомпонентных и трехкомпонентных систем.

3.3.2 Математическое моделирование физико-химических свойств и фазового равновесия системы «вода – диоксид углерода»

В следствии ограниченной растворимости при обычных условиях, диоксид углерода не влияет на плотность жидкой фазы – воды. Чем ближе параметры системы «вода – диоксид углерода» к сверхкритическим, тем заметнее изменение плотности жидкой фазы. Поэтому в данном разделе были определены теоретические плотности системы «вода – диоксид углерода» при субкритических параметрах с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона (подробное описание определения плотности жидкой фазы двухкомпонентных систем представлено ранее в пункте 3.3.1) Рассчитанные плотности жидкой фазы системы «вода – диоксид углерода» при различных условиях представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Экспериментальные и рассчитанные плотности двухкомпонентной системы «вода – диоксид углерода» при различных условиях

№	Давление, МПа	Температура, К	Мольная доля диоксида углерода	Экспериментальная плотность смеси, кг/м³	Литературный источник	Рассчитанная плотность смеси, кг/м³	Относительная ошибка расчета, %
1	5.88	415.36	0.94	80.50	[218]	82.09	1.97
2	7.08	455.23	0.86	83.50		85.81	2.77
3	7.83	469.55	0.79	86.71		89.86	3.63
4	9.12	497.21	0.71	90.95		95.15	4.61
5	10.50	518.59	0.63	96.51		101.77	5.45
6	12.17	544.21	0.57	102.44		108.68	6.10
7	26.79	634.73	0.21	197.72		212.52	7.49
8	10.83	697.66	0.94	79.28		79.41	0.16
9	11.76	697.94	0.86	82.39		82.95	0.68
10	12.71	698.08	0.79	85.62		86.64	1.19
11	31.35	699.19	0.25	173.20		181.59	4.84
12	34.58	699.30	0.21	196.97		204.86	4.01
Средняя относительная ошибка расчетов, %							3.58

Средняя относительная ошибка расчетов составила 3.58%, следовательно, уравнение состояния Пенга-Робинсона с достаточной точностью описывает систему «вода – диоксид углерода» и может быть использовано в дальнейшем теоретическом определении фазового состояния трехкомпонентных систем, состоящих из данных компонентов.

Фазовое равновесие системы «вода – диоксид углерода» и соответствие равенству фугитивностей компонентов определялось с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона совместно с модифицированными правилами смешения Ван-дер-Ваальса, аналогично системе «изопропанол – диоксид углерода» (см. раздел 3.3.1). Полученные рассчитанные данные представлены в таблице 3.8 и на рисунке 3.12.

Таблица 3.8 – Параметры математического моделирования фазового равновесия двухкомпонентной системы «вода – диоксид углерода»

№	T, К	P, МПа	Экспериментальные концентрации (литературные источники)	k_{ij}	l_{ij}	Относительная ошибка расчета, %
1	318.23	0.47 – 6.92	[219]	-0.1145	0.6775	2.24
2	323.20	4.05 – 9.09	[220]			2.44
3	333.20	4.05 – 9.09				2.86
4	353.10	4.05 – 9.09				2.79
Средняя относительная ошибка расчетов, %						2.58

Фазовое состояние системы определялось при температурах от 318 до 353 К и при давлении от 0.47 до 10 МПа, так как экспериментальные исследования в диссертационной работе не превышали данные параметры.

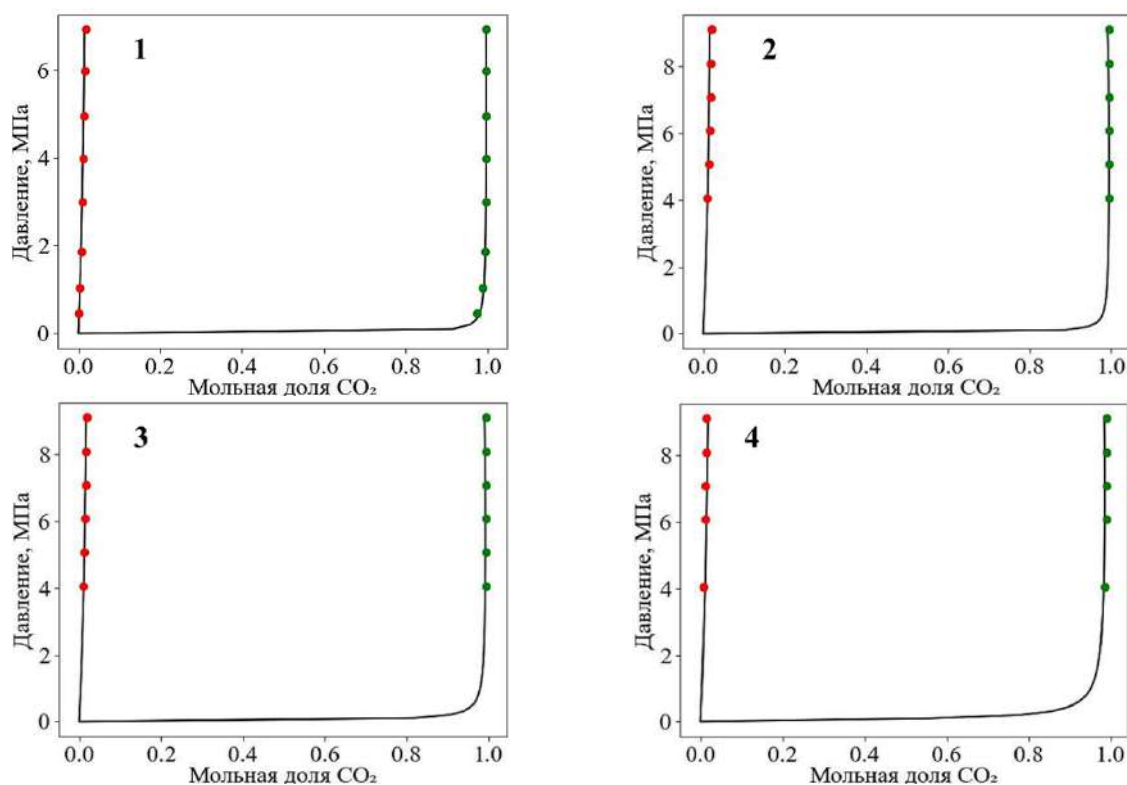


Рисунок 3.12 – Экспериментальные и расчетные фазовые диаграммы системы «вода – диоксид углерода» при различных условиях (таблица 3.8)

Средняя относительная ошибка расчетов по сравнению с экспериментальными данными составила 2.58%. Расчет фазового равновесия с применением уравнения состояния Пенга-Робинсона показал достаточно точное описание системы «вода – диоксид углерода» и может быть применен в дальнейшем математическом моделировании фазового равновесия в многокомпонентных системах с данными компонентами.

3.3.3 Математическое моделирование физико-химических свойств и фазового равновесия системы «изопропанол – вода – диоксид углерода»

Аналогично двухкомпонентным системам (пункт 3.3.1-3.3.2) были рассчитаны плотности фаз, которые образуются в трехкомпонентной системе «изопропанол – вода – диоксид углерода» при различных субкритических условиях. Полученные данные, варьируемые параметры и ошибки расчета представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Экспериментальные и рассчитанные плотности трехкомпонентной системы «изопропанол – вода – диоксид углерода» при различных условиях

№	Давление, МПа	Температура, К	Мольная доля диоксида углерода	Мольная доля воды	Экспериментальная плотность смеси, кг/м³	Литературный источник	Рассчитанная плотность смеси, кг/м³	Относительная ошибка расчета, %
1	10.95	333.15	0.176	0.702	903.00	[164]	838.16	7.18
2	7.83	313.15	0.259	0.230	834.00		959.71	15.07
3	9.65	313.15	0.270	0.280	857.00		943.90	10.14
4	12.43	333.15	0.097	0.855	943.00		824.42	12.57
5	10.95	333.15	0.211	0.622	888.00		847.71	4.54
6	6.81	305.55	0.209	0.668	910.00		850.18	6.57
7	7.18	308.15	0.172	0.742	926.00		839.66	9.32
8	8.98	320.4	0.154	0.768	929.00		831.57	10.49
9	6.81	305.55	0.227	0.623	900.00		858.09	4.66
10	8.79	319.15	0.263	0.511	878.00		867.87	1.15
11	11.01	333.15	0.151	0.755	915.00		832.00	9.07
12	12.17	333.15	0.253	0.282	831.00		930.13	11.93
Средняя относительная ошибка расчетов, %								8.56

В сравнении с двухкомпонентными системами «изопропанол – диоксид углерода» и «вода – диоксид углерода», для которых средняя относительная ошибка между экспериментальными и расчетными данными составила 2.65 и 3.58% соответственно, средняя относительная ошибка для трехкомпонентной системы составила 8.56%.

Возрастание ошибки может быть связано с дополнительными взаимодействиями между компонентами трехкомпонентной системы, которые не учитываются в используемых для расчета моделях. Поэтому при математическом моделировании фазового равновесия дополнительно происходило определение коэффициентов бинарного взаимодействия между компонентами: k_{12} , l_{12} – «изопропанол – диоксид углерода»; k_{23} , l_{23} – «вода – диоксид углерода»; k_{13} , l_{13} – «изопропанол – диоксид углерода». Так как коэффициенты бинарного взаимодействия зависят от температуры в системе, их поиск проводился отдельно для каждого эксперимента. В результате оптимизации были полученные следующие данные (таблица 3.10, рисунок 3.13).

Таблица 3.10 – Параметры математического моделирования фазового равновесия трехкомпонентной системы
«изопропанол – вода – диоксид углерода»

№	Температура, К	Давление, МПа	Экспериментальные коноды (литературный источник)	k_{12}	l_{12}	k_{23}	l_{23}	k_{13}	l_{13}	Относительная ошибка расчета, %
1	308.15	8.27	[221]	0.1082	0.2071	0.0075	-0.7171	0.4735	0.2441	6.69
2	313.15	8.00	[164]	0.0736	0.1639	0.0101	-0.6060	0.2052	0.4161	4.95
3	318.15	12.41	[221]	-0.1649	-0.0310	-0.2835	-0.1077	0.0813	0.7094	5.83
4	338.15	13.79		0.0548	0.0620	-0.1964	0.1019	-0.0249	-0.1480	6.35
5	343.15	13.79		-0.0012	-0.2506	-0.2276	-0.0963	0.0305	0.6625	7.01
6	343.15	17.23		0.0604	-0.1372	-0.2182	0.0178	0.0932	0.9518	5.12
Средняя относительная ошибка расчетов, %										5.99

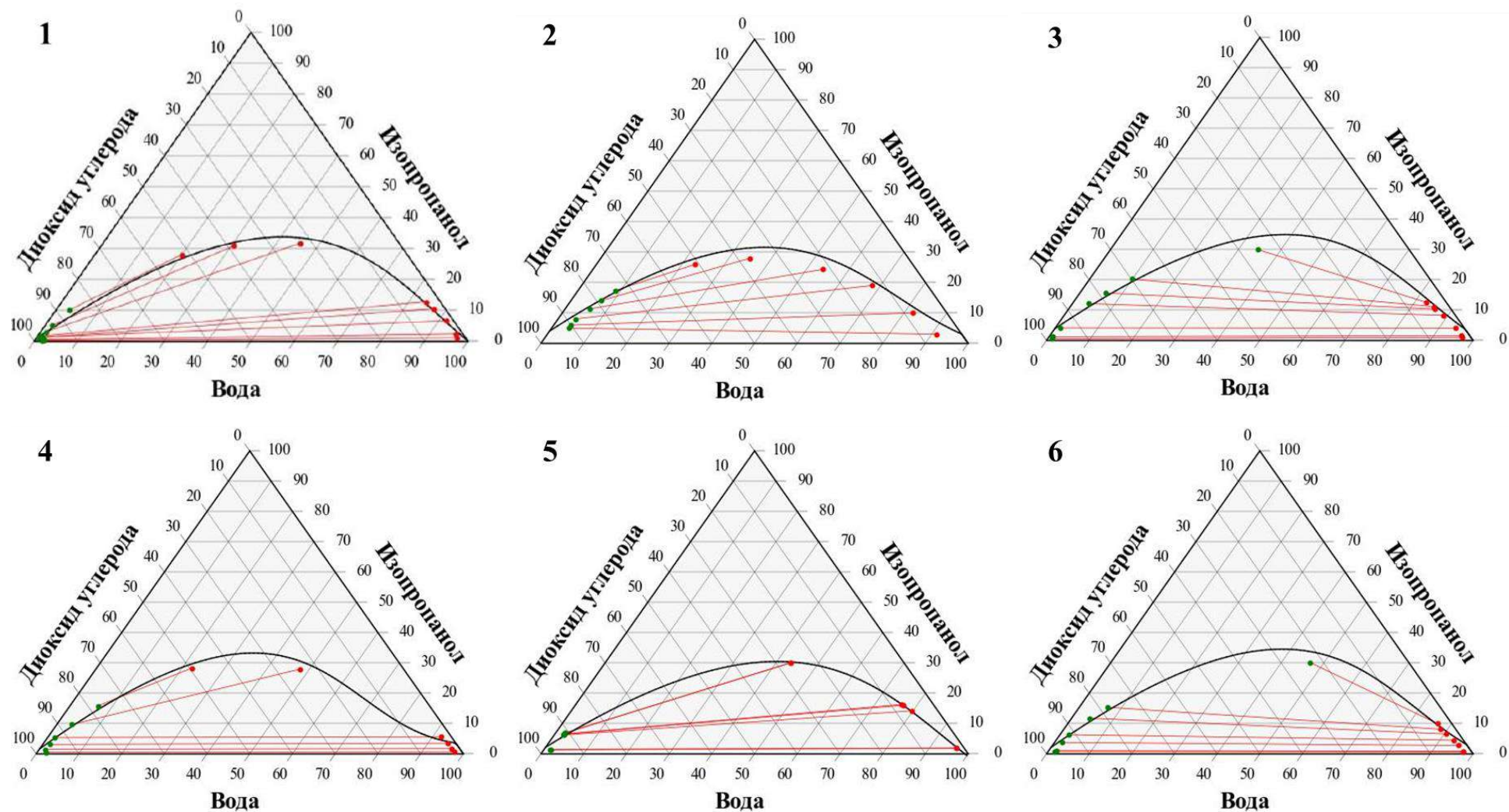


Рисунок 3.13 – Экспериментальные и расчетные фазовые диаграммы системы «изопропанол – вода – диоксид углерода» при различных условиях (таблица 3.10)

Средняя относительная ошибка между расчетными и экспериментальными данными трехкомпонентной системы составила 6%. На рисунке 3.13 видно, что теоретическая кривая, разделяющая гомогенную и гетерогенную области (черная линия), достаточно точно описывает экспериментальные коноды, полученные из литературных источников (красные линии на рисунке 3.13).

Теоретическая фазовая диаграмма системы «изопропанол – вода – диоксид углерода» при температуре 313.15 К и давлении 8 МПа (рисунок 3.13, 2) использовались при дальнейших исследованиях процессов замены растворителя под давлением и совмещенных процессов получения аэрогелей с люминофорами.

Выводы по главе 3

Были проведены экспериментальные и теоретические исследования массообменных процессов, которые протекают в сверхкритических условиях при получении аэрогелей с люминофорами. Были получены экспериментальные кривые кинетики фазовых переходов системы «изопропанол – диоксид углерода», в том числе в присутствии пористого геля. Было определено, что система без геля выходит в равновесное состояние менее чем за 30 мин после начала процесса, в отличие от системы в присутствии геля, для которой требуется не менее 60 мин.

В результате теоретического исследования кинетики фазовых переходов были определены коэффициенты массопередачи из газовой фазы в жидкую. В присутствии геля коэффициент массопередачи уменьшается в среднем в 3 раза.

Проведено математическое моделирование фазового равновесия систем «изопропанол – диоксид углерода», «вода – диоксид углерода» и «изопропанол – вода – диоксид углерода». Средняя относительная ошибка между экспериментальными и расчетными данными многокомпонентных систем составила не более 5%.

Глава 4. Интенсификация процессов получения аэрогелей с люминофорами

При производстве светоизлучающих устройств (OLED-дисплеев, светодиодов, биосенсоров) требуются люминесцентные соединения на основе 8-гидроксихинолина высокой чистоты. Внедрение люминофоров в аэрогельные матрицы повышает стабильность и чистоту соединений при хранении и транспортировке. При получении аэрогелей с люминофорами предлагается проведения совмещенных процессов под давлением в одном аппарате для снижения взаимодействий люминофоров с окружающей средой и сохранения их первоначальной высокой чистоты.

Для реализации совмещения различных процессов получения аэрогелей с люминофорами в одном аппарате необходимо рассмотреть возможность из проведения в среде диоксида углерода. В данной главе представлены экспериментальные исследования процессов гелеобразования и замены растворителя под давлением. В завершении были исследованы совмещенные процессы получения в одном аппарате.

4.1 Экспериментальное исследование процесса гелеобразования под давлением

В качестве модельного вещества, используемого при экспериментальных исследованиях процесса гелеобразования под давлением, выступал полисахарид альгинат натрия (AlgNa). Альгинат натрия представляет собой природный анионный сополимер β -D-маннуроновой кислоты и α -L-гулууроновой кислоты, который может быть получен как из бурых водорослей, так быть бактериального происхождения. Одной из особенностей альгинатных цепей является их способность образовывать гели в реакциях с ионами поливалентных металлов (сшивающий агент). В связи с этим можно получать гели на основе альгината натрия с последующей их сверхкритической сушкой.

В отличие от часто используемых методов получения гелей на основе альгината натрия, которые основаны на гелеобразовании в среде сшивающего агента (CaCl_2), в данной работе предлагается проводить процесс гелеобразования в среде диоксида углерода. В этом случае источником поливалентных катионов выступал карбонат кальция (CaCO_3).

При нормальных условиях и нейтральном pH CaCO_3 не растворим в воде. То есть при его добавлении в виде тонкодисперсной суспензии в раствор альгината натрия реакция ионного обмена с последующим гелеобразованием не происходит. Растворимость указанной соли значительно повышается при pH 2-4 [222]. Как известно, диоксид углерода может образовывать слабую угольную кислоту в водной среде с соответствующим снижением pH среды. При этом, с повышением давления в аппарате растворимость диоксида углерода увеличивается, что вызывает дополнительное снижение pH [223]. Например, при давлении 1 МПа pH водной среды составляет 3.5, при 5 МПа – pH равен 3.2. Следовательно, при повышении давления в аппарате и снижения pH среды совместно с диссоциацией CaCO_3 инициируется процесс гелеобразования раствора альгината натрия. На рисунке 4.1 представлена схема процесса гелеобразования под давлением.

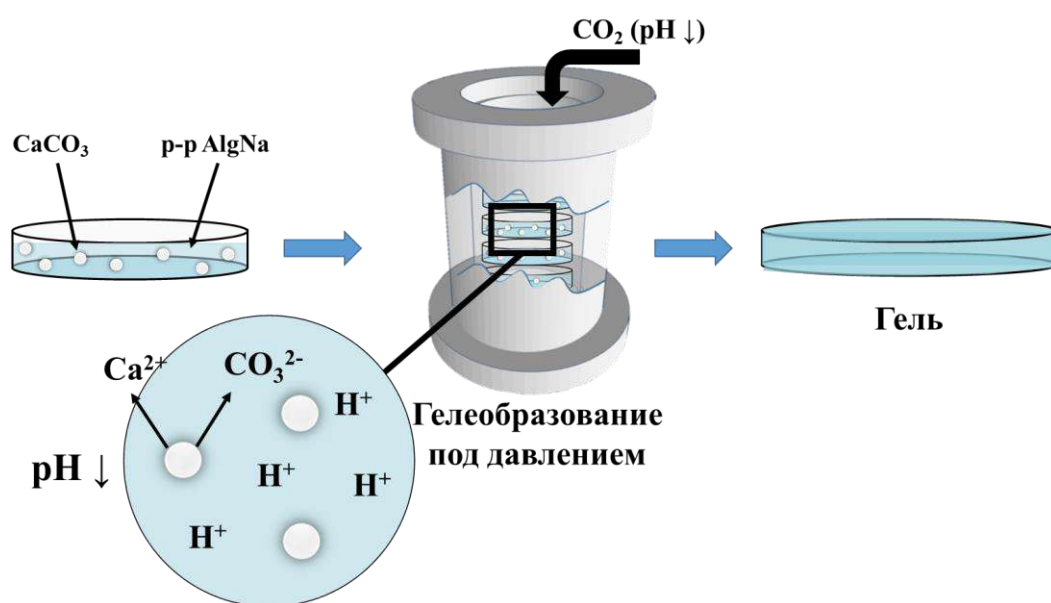


Рисунок 4.1 – Схема процесса гелеобразования раствора альгината натрия под давлением

Для экспериментального исследования процесса гелеобразования под давлением были приготовлены водные растворы альгината натрия с различной массовой концентрацией исходного вещества – 1 или 2 масс%. Растворы оставляли при перемешивании на магнитной мешалке в течение 24 часов для полного растворения альгината натрия. Затем растворы смешивали в нужных пропорциях с мелкодисперсным карбонатом кальция размером 50 мкм на гомогенизаторе в течение 10 минут со скоростью 1800-1900 об/мин. Для получения мелкодисперсной фракции порошок предварительно просеивали через сита с известными размерами ячеек. Концентрации карбоната кальция и альгината натрия варьировались в соответствие с таблицей 4.1.

Таблица 4.1 – Варьируемые параметры исходных веществ при проведении процесса гелеобразования под давлением

Наименование образца	Концентрация раствора AlgNa, масс%	Концентрация CaCO ₃ , масс%
1-0.5	1	9.15
1-1		18.30
1-2		36.60
2-0.5	2	18.30
2-1		36.60
2-2		73.20

Для инициирования процесса гелеобразования полученные суспензии помещали в чашках Петри в аппарат высокого давления объемом 2 литра (см. пункт 2.5, рисунок 2.8) при давлении 5 МПа и температуре 25°C. Параметры процесса были выбраны в соответствии с кислотностью создаваемой среды в аппарате, при которой происходит растворение карбоната кальция [222]. Давление и температуру поддерживали в течение 12 часов, а затем медленно сбрасывали давление – 2.5 МПа/час. При более быстром сбросе давления резко снижается растворимость углекислого газа, в следствии чего он улетучивается

из воды внутри геля. В результате этого образуются пузырьки газа, которые формируют макропоры в структуре гелей.

Гели, полученные с помощью процесса гелеобразования под давлением, перемещали в дистиллированную воду на сутки для отмывки от непрореагировавших соединений. Затем проводили пошаговую замену растворителя в гелях с постепенным повышением концентрации изопропанола: 10-30-50-70-90-100-100 масс%. После была проведена сверхкритическая сушка гелей при температуре 40 °С, давлении 12 МПа и массовом расходе диоксида углерода 500 г/ч. Полученные гели после процесса гелеобразования и аэрогели после сверхкритической сушки представлены на рисунке 4.2.

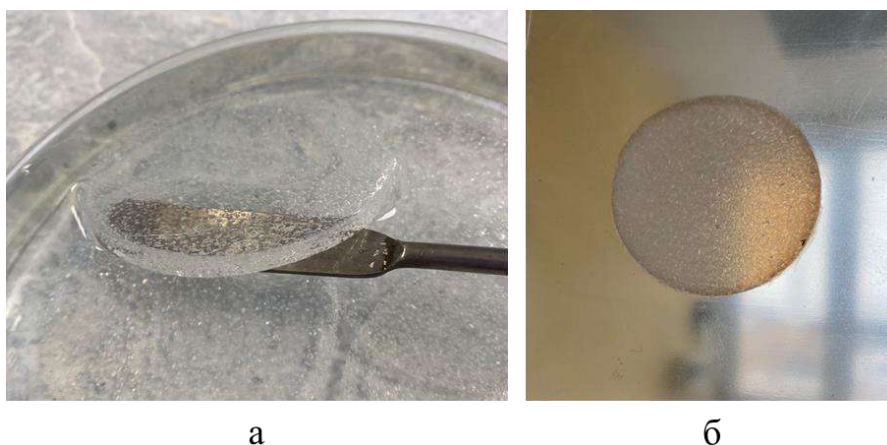


Рисунок 4.2 – Гель на основе альгината натрия, полученный с помощью процесса гелеобразования под давлением (а) и аэрогель на его основе (б)

С помощью аналитического оборудования кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева была проведена азотная порометрия образцов, с помощью которой были определены удельная площадь поверхности по методу БЭТ, распределения пор по размерам, средний диаметр и объём пор по методу БДХ. Усадку и плотность определяли по методикам, представленных в разделе 2.6.5. Измерения истинной плотности и изображений СЭМ образцов были выполнены на аналитическом

оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева (таблица 4.2, рисунок 4.3).

Таблица 4.2 – Физико-химические и структурные свойства аэрогелей, этап гелеобразования которых проводился под давлением

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$L, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	$V_{\text{БДХ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	ϕ
1-0.5	0.081	9.2	460	22.1	3.2	11.9	26.9	2.32	0.97
1-1	0.076	8.4	427	21.9	3.1	12.7	24.4	2.23	0.97
1-2	0.072	8.2	432	21.3	3.7	13.4	27.5	2.21	0.97
2-0.5	0.087	7.3	423	16.2	3.5	10.9	32.1	1.72	0.95
2-1	0.068	6.8	461	16.9	3.9	14.1	27.6	1.74	0.96
2-2	0.063	7.2	464	17.2	3.8	15.3	24.8	1.76	0.96

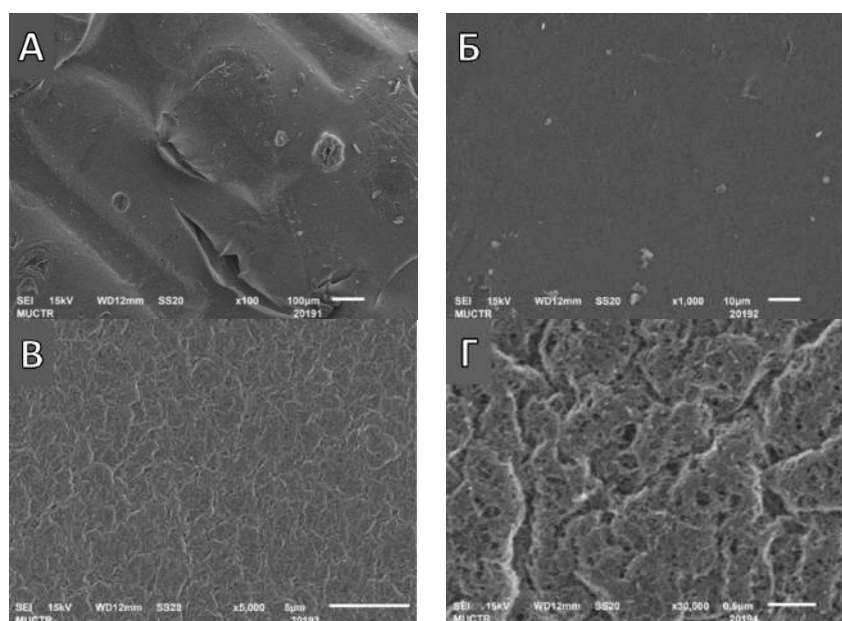


Рисунок 4.3 – Изображение СЭМ образца 1-1 при увеличении:
А – в 100 раз; Б – в 1000 раз; В – в 5000 раз; Г – в 30000 раз

По полученным снимкам видно, что образцы имеют развитую пористую структуру. При увеличении изображений в 30000 раз видно, что аэрогели на основе альгината натрия имеют сплошную поверхность с макропорами в виде каналов и полостей размером от 0.1 до 0.5 мкм.

Анализируя результаты, представленные в таблице 4.2, можно сделать вывод, что концентрации исходного вещества и сшивающего агента не влияют на пористость, удельную площадь поверхности, диаметр и объем пор полученных материалов. Истинная плотность образцов снижается с увеличением концентрации исходного раствора альгината натрия. Это может быть связано с механизмом образования альгинатных цепей и фибрилл, которые формируют внутреннюю структуру материала. При большей концентрации альгината натрия, ввиду стерического фактора, может происходить формирование менее плотных фибрилл.

Было замечено, что образцы с высокой концентрацией CaCO_3 (1-2, 2-2) обладали заметной усадкой после процесса гелеобразования по сравнению с образцами, которые содержали меньшее количество сшивающего агента. Но после замены растворителя образцы 1-2, 2-2 усаживались, наоборот, меньше, чем остальные гели. Возможно, это связано с тем, что в процессе гелеобразования образовалось большее количество альгинатных цепей из-за избытка CaCO_3 . При недостатке CaCO_3 в объеме гелей оставался непрореагировавший раствор AlqNa , увеличивающий объем образцов. При замене растворителя происходило вымывание непрореагировавших соединений, из-за чего увеличивалась усадка материала.

В результате исследований были получены аэрогели на основе альгината натрия с помощью процесса гелеобразования под давлением. По свойствам полученных аэрогелей можно сделать вывод о том, что с помощью предложенного метода гелеобразования возможно произвести материалы с пористостью 95-97%. К тому же, данный метод имеет преимущество, а именно возможность производства аэрогелей различной формы. Кроме того, процесс гелеобразования под давлением можно объединить со стадиями замены растворителя и сверхкритической сушки в одном аппарате для интенсификации процессов получения аэрогелей на основе альгината натрия.

4.2 Экспериментальное исследование процесса замены растворителя в гелях под давлением

Для повышения эффективности процессов получения аэрогелей с люминофорами этап замены растворителя может быть проведен под давлением и в дальнейшем совмещен с процессами гелеобразования и сверхкритической сушки в одном аппарате. В таком случае замена растворителя проводится в аппарате высокого давления для сверхкритической сушки под давлением. В таких условиях массоперенос растворителя из пор геля проходит интенсивнее чем при атмосферном давлении, что приводит к значительному сокращению времени этапа замены растворителя. После окончания замены растворителя в том же аппарате может быть проведена сверхкритическая сушка гелей. Данный способ позволяет значительно сократить количество операций загрузки и разгрузки оборудования и сохранить высокую чистоту материалов.

Экспериментальные исследования замены растворителя под давлением проводились на примере органических гелей на основе альгината натрия, которые были получены с помощью процесса гелеобразования под давлением (подробная методика получения гелей представлена в разделе 4.1). Так как органические гели получают в водной среде, процесс замены растворителя в них является важным этапом получения аэрогелей. Поэтому исследование замены растворителя под давлением проводились именно на примере органических гелей. Использование диоксида углерода на этапе замены растворителя под давлением в органических гелях приводит к рассмотрению трехкомпонентной системы «изопропанол – вода – диоксид углерода» (см. пункт 3.3.3).

При проведении экспериментальных исследований придерживались двух основных подходов. В первом подходе стадии (шаги) замены растворителя выбираются таким образом, чтобы трехкомпонентная система находилась в гетерогенной области фазовой диаграммы, а во втором подходе – в гомогенной

области. В данной работе экспериментальные исследования проводились при температуре 313 К и давлении 8 МПа.

На рисунке 4.4 показана фазовая диаграмма системы «изопропанол – вода – диоксид углерода» при данных условиях, которая демонстрирует ход рабочих линий процесса при использовании вышеуказанных подходов.

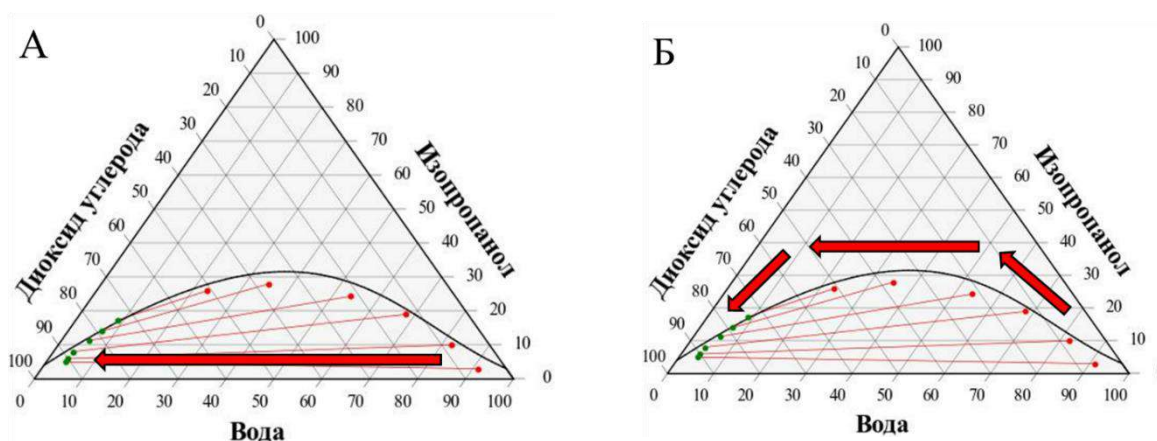


Рисунок 4.4 – Рабочие линии процесса замены растворителя под давлением через гетерогенную (А) и гомогенную (Б) области фазовой диаграммы «изопропанол – вода – диоксид углерода»

Для проведения экспериментальных исследований гель объемом 100 мл помещали в аппарат высокого давления объемом 250 мл (см. пункт 2.5, рисунок 2.11). Дополнительно с гелем в аппарат добавляли 30 г воды. Таким образом, предполагается, с учетом пористости геля 98%, что общая масса воды внутри аппарата составляет 129 г. Средний диаметр геля составлял 4.5 см при стандартном отклонении 0.14.

После герметизации аппарата, в зависимости от запланированной рабочей линии процесса, в систему подается определенное количество растворителя – изопропанола, и диоксид углерода до требуемого давления. Далее система выдерживается в течении 15-30 минут для установления равновесия. По прошествии данного времени открывается нижний патрубок и из аппарата удаляется часть смеси «изопропанол – вода» для освобождения места в аппарате перед новой подачей спирта. Процедура подачи спирта и слива смеси повторяется несколько раз с пошаговым повышением

концентрации изопропанола до достижения концентрации спирта в частицах 100%. В случае успешной замены растворителя под давлением проводилась сверхкритическая сушка гелей. Эксперимент считался успешным, если по завершению не было видимой усадки частиц геля, наблюдение за которыми происходило через смотровые стекла аппарата высокого давления.

4.2.1 Экспериментальное исследование замены растворителя под давлением через гетерогенную область фазовой диаграммы

При проведении экспериментального исследования процесса замены растворителя под давлением через гетерогенную область фазовой диаграммы изменялись следующие параметры:

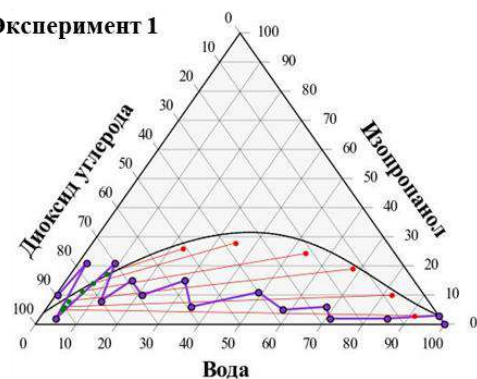
- эксперименты 1 и 2 – происходило постепенное изменение состава системы за счет увеличения концентрации изопропанола в последовательности 10-30-50-70-90-100-100 масс.%. Подача диоксида углерода начиналась на этапе, когда массовая концентрация изопропанола составляла 10%;
- эксперименты 3 и 4 – происходило постепенное изменение состава системы за счет увеличения концентрации изопропанола в последовательности 10-30-50-60-70-80-90-100 масс.%. Подача диоксида углерода начиналась на этапе, когда массовая концентрация изопропанола составляла 10%;
- эксперименты 5 и 6 – происходило постепенное изменение состава системы за счет увеличения концентрации изопропанола в последовательности 10-30-50-60-70-80-90-100-100 масс.%. Подача диоксида углерода начиналась на этапе, когда массовая концентрация изопропанола составляла 10%;
- эксперимент 7 – происходило постепенное изменение состава системы за счет увеличения концентрации изопропанола в последовательности 10-30-50-70-80-90-100-100-100 масс.%. Подача диоксида углерода начиналась на этапе, когда массовая концентрация изопропанола составляла 50%;

– эксперимент 8 – происходило постепенное изменение состава системы за счет увеличения концентрации изопропанола в последовательности 10-30-50-60-70-90-100-100 масс.%. Подача диоксида углерода начиналась на этапе, когда массовая концентрация изопропанола составляла 10%.

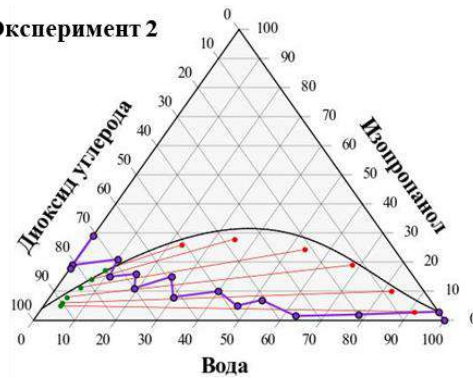
Для построения рабочих линий процесса на фазовой диаграмме необходима информация о мольных концентрациях веществ на каждом шаге замены растворителя под давлением. При определении концентрации изопропилового спирта допускается, что его концентрация в смеси «изопропанол – вода», удаляемая из аппарата на каждом шаге замены растворителя, равна концентрации спирта в частицах на данном шаге процесса. Для установления концентрации спирта определялась плотность удаляемой смеси из аппарата с помощью вибрационного измерителя плотности жидкостей ВИП-2МР.

Полученные рабочие линии процессов замены растворителя под давлением представлены на фазовых диаграммах трёхкомпонентной системы на рисунке 4.5.

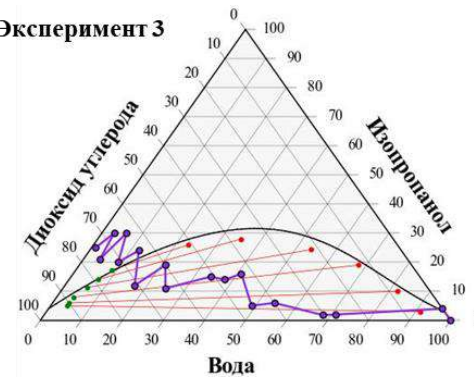
Эксперимент 1



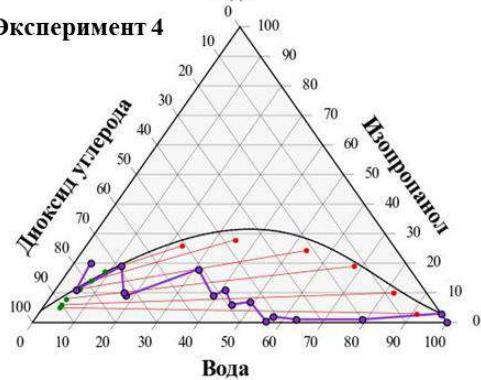
Эксперимент 2



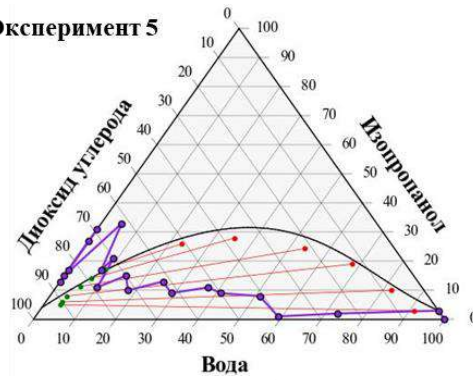
Эксперимент 3



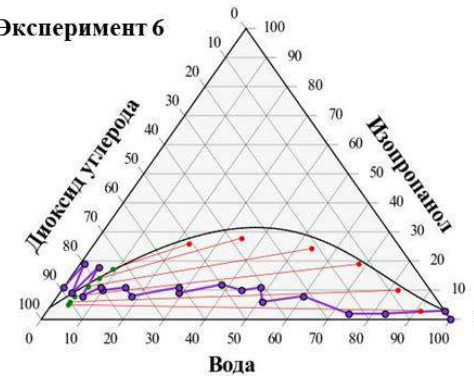
Эксперимент 4



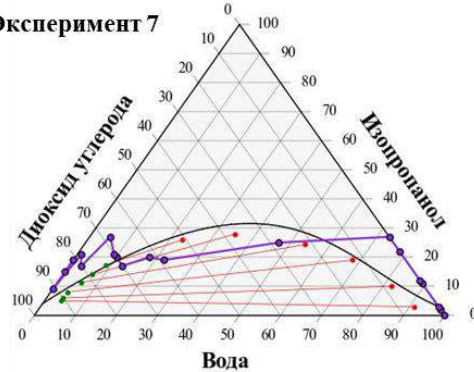
Эксперимент 5



Эксперимент 6



Эксперимент 7



Эксперимент 8

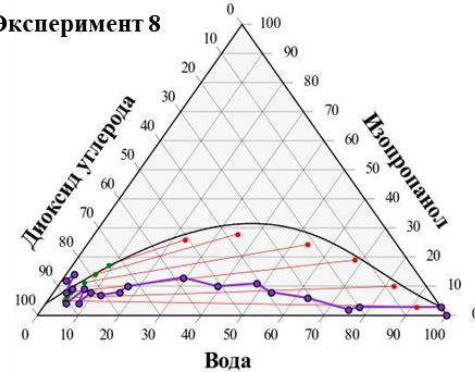


Рисунок 4.5 – Рабочие линии экспериментальных исследований замены растворителя под давлением через гетерогенную область фазовой диаграммы

В таблице 4.3 представлены расходы изопропанола и диоксида углерода. Помимо расходов реагентов указана усадка полученных гелей после каждого экспериментального исследования процесса замены растворителя под давлением.

Таблица 4.3 – Расходы реагентов и значения усадки гелей после замены растворителя под давлением через гетерогенную область фазовой диаграммы

Номер эксперимента	Расход изопропанола, г	Расход диоксида углерода, г	Усадка геля, %
1	261	764	55.4
2	237	581	57.3
3	387	659	53.8
4	250	647	74.9
5	398	767	56.5
6	336	947	58.2
7	288	794	60.2
8	287	964	65.0

В ходе экспериментальных исследований замены растворителя под давлением через гетерогенную область фазовой диаграммы произошла значительная усадка гелей (>50%). Высокое значение усадки связано с появлением границы раздела фаз внутри геля, что вызывает разрушение пор из-за возникновения капиллярных сил.

Значительная усадка материала свидетельствует о его неудовлетворительном качестве. Несмотря на это, можно предположить, что проведение замены растворителя через гетерогенную область является весьма перспективным подходом, так как с его помощью можно существенно сократить затраты растворителя на процесс. Но для реализации данного подхода необходимо поддерживать такие условия внутри аппарата, чтобы граница раздела фаз не образовывалась внутри пористого тела (геля). Это

требует решения проблемы высокоуровневой автоматизации и контроля параметров процесса.

4.2.2 Экспериментальное исследование замены растворителя под давлением через гомогенную область фазовой диаграммы

Далее была проведена серия экспериментов по замене растворителя под давлением через гомогенную область трехкомпонентной фазовой диаграммы без геля, чтобы проверить поведение системы при различных условиях. Такие исследования требуются для того, чтобы определить необходимое количество шагов и последовательность повышения давления.

В каждом эксперименте в аппарат загружали 129 г воды, что соответствует массе воды в предыдущих экспериментах. Параметры проведения экспериментов представлены ниже:

- эксперимент 9 – происходило постепенное изменение состава системы за счет увеличения концентрации изопропанола в последовательности 10-30-50-60-70-80-90-100-100 масс.%. Подача диоксида углерода начиналась на этапе, когда массовая концентрация изопропанола составляла 50%. Происходило постепенное повышение давления в системе: 1-2-3-4-5 МПа;
- эксперимент 10 – происходило постепенное изменение состава системы за счет увеличения концентрации изопропанола в последовательности 10-30-50-60-70-80-90-100-100 масс.%. Подача диоксида углерода начиналась на этапе, когда массовая концентрация изопропанола составляла 50%. Происходило постепенное повышение давления в системе: 1-2-3-8-8 МПа;
- эксперимент 11 – происходило постепенное изменение состава системы за счет увеличения концентрации изопропанола в последовательности 10-30-50-60-70-80-90-100-100 масс.%. Подача диоксида углерода начиналась на этапе, когда массовая концентрация изопропанола составляла 50%. Происходило постепенное повышение давления в системе: 1-2-5-6-9 МПа.

Рабочие линии экспериментальных исследований представлены на рисунке 4.6, а значения расхода реагентов и усадки гелей представлены в таблице 4.4.

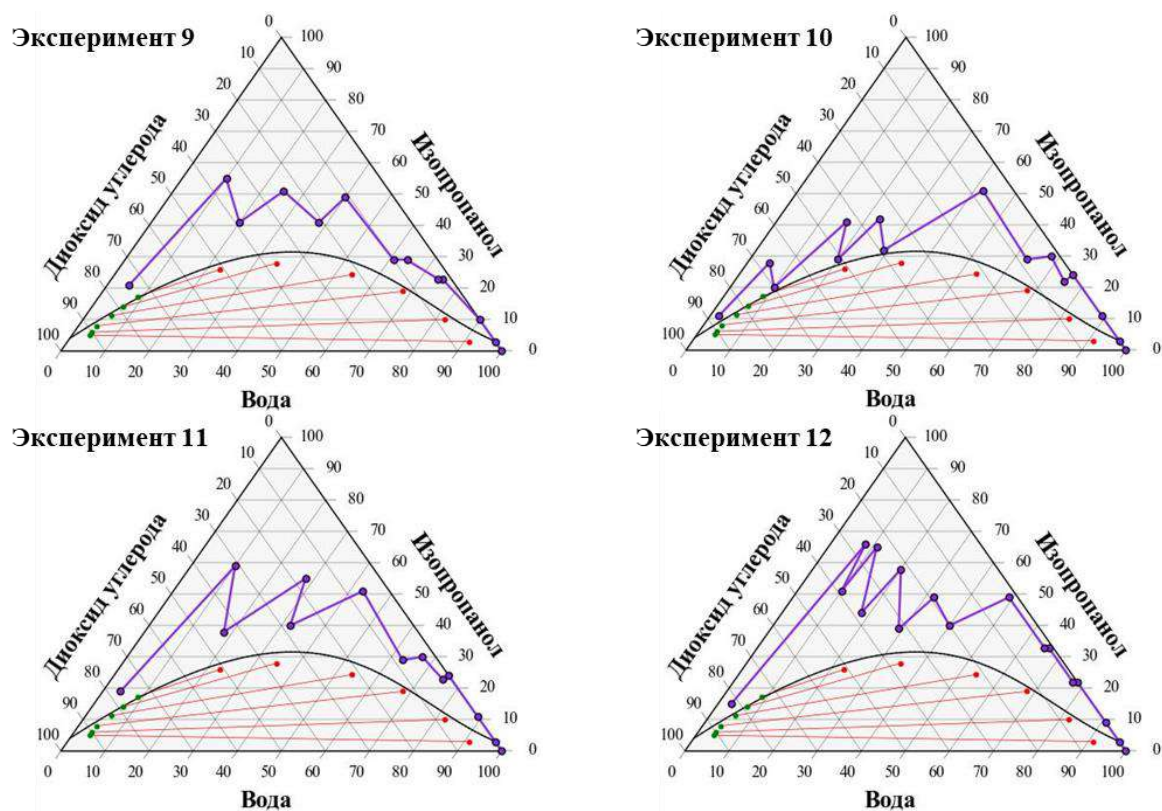


Таблица 4.4 – Расходы реагентов и значения усадки гелей после замены растворителя под давлением через гомогенную область фазовой диаграммы

Номер эксперимента	Расход изопропанола, г	Расход диоксида углерода, г	Усадка геля, %
9	275	62	—
10	268	241	—
11	642	341	—
12	414	441	5.9

Из полученных данных видно, что наименьший расход изопропанола наблюдается при проведении замены растворителя в соответствии с режимом

эксперимента 10. Важно отметить, что во всех случаях система находилась в гомогенном состоянии, что было подтверждено визуально в ходе экспериментов.

Экспериментальное исследование замены растворителя под давлением через гомогенную область в присутствии геля проводилось в соответствии с режимом эксперимента 10:

– эксперимент 12 – происходило постепенное изменение состава системы за счет увеличения концентрации изопропанола в последовательности 10-30-50-60-80-90-95-100-100 масс.%. Подача диоксида углерода начиналась на этапе, когда массовая концентрация изопропанола составляла 50%. Происходило постепенное повышение давления в системе: 1-2-3-8-8-8 МПа.

Следует отметить, что в эксперименте 12 была добавлена дополнительная стадия замены растворителя для достижения наименьшего количества воды в объеме геля. Полученные данные также представлены на рисунке 4.6 и в таблице 4.4. По завершению замены растворителя частицы геля подвергали сверхкритической сушке в том же аппарате при давлении 12 МПа, температуре 40°C и расходе диоксида углерода 500 г/ч.

В таблице 4.5 приведены свойства полученных органических аэрогелей и свойства аналогичных материалов, представленные в литературных источниках.

Таблица 4.5 – Свойства аэрогелей на основе альгината натрия, полученные в данной работе и из литературных источников

$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{нм}$	Источник
0.053	494	24	Данная работа
–	512	27	[79]
–	499-598	–	[224]
–	381-425	7.2-8.1	[45]
0.05-0.08	236-449	12-19	[53]

Как видно из полученных данных, качество органического аэрогеля аналогично результатам, представленным в других работах. Это подтверждает возможность использования подхода замены растворителя под давлением через гомогенную область фазовой диаграммы системы при получении аэрогелей.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что проведение замены растворителя через гетерогенную область фазовой диаграммы позволяет значительно снизить потребление спирта и диоксида углерода. Но такой подход не позволяет производить материал надлежащего качества. Основываясь на результатах экспериментальных исследований, предлагается проводить замену растворителя под давлением через гомогенную область фазовой диаграммы системы. Это связано с тем, что данный подход позволяет получать материал с требуемыми свойствами.

Процесс замены растворителя под давлением был экспериментально исследован с использованием двух подходов: проведение процесса через гетерогенную и гомогенную области фазовой диаграммы системы «изопропанол – вода – диоксид углерода». Было показано, что при замене растворителя через гетерогенную область требуется меньший расход реагентов, но невозможно получить органический аэрогель необходимого качества. В то же время на замену растворителя через гомогенную область требуется большее количество реагентов, но материал получается требуемого качества.

Предложена новая высокоэффективная технология производства аэрогелей. Она реализуется путем объединения двух основных стадий процесса: замены растворителя в гелях и их сверхкритическая сушка в одном аппарате. Внедрение данной технологии позволит получить высокочистые материалы в одном аппарате, значительно снизить капитальные затраты на организацию промышленного производства аэрогелей за счет проведения нескольких стадий процесса в одном аппарате. Кроме того, эксплуатационные

расходы также могут быть снижены за счет уменьшения потребления органических растворителей.

4.3 Экспериментальное исследование совмещенных процессов получения аэрогелей с люминофорами

В завершении были проведены совмещенные процессы получения аэрогелей с люминофорами в одном аппарате под давлением. Схема проведения совмещенных процессов представлена на рисунке 4.7.

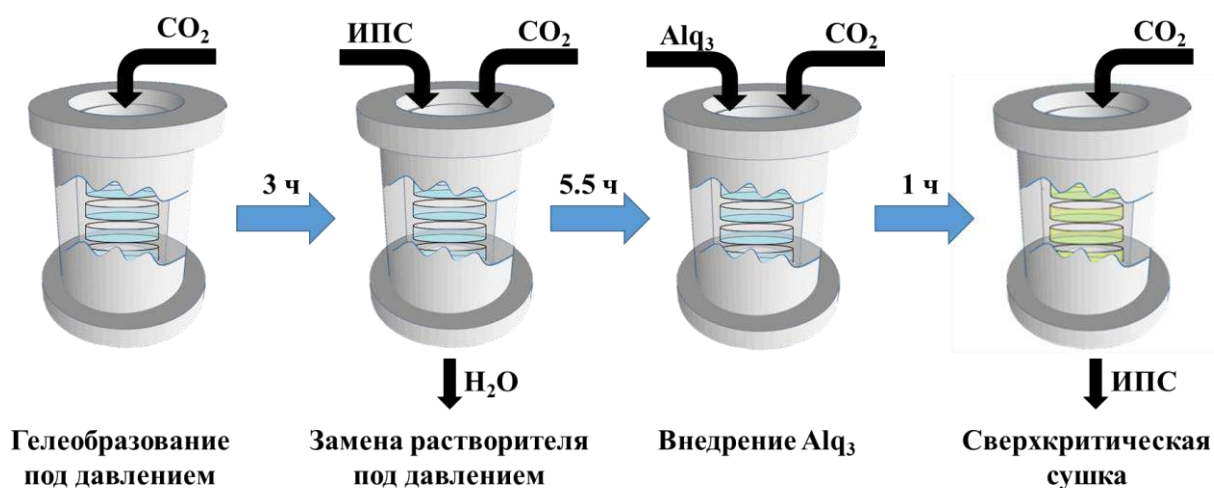


Рисунок 4.7 – Схема проведения совмещенных процессов гелеобразования, замены растворителя, внедрения люминофора и сверхкритической сушки в одном аппарате

Предложенная схема проведения совмещенных процессов под давлением в одном аппарате позволяет получать высокочистые материалы, так как минимизируется взаимодействие люминофоров с внешней средой. Кроме того, совмещенные процессы позволяют уменьшить количество стадий получения эмиссионных слоев на основе люминофоров для светоизлучающих устройств.

Для проведения процесса гелеобразования в качестве модельного вещества был выбран альгинат натрия концентрацией 1 масс%. Масса сшивающего агента CaCO_3 составила 0.1830 г, что соответствует образцу 1-1

в таблице 4.1. Процесс гелеобразования под давлением и параметры его проведения подробно описаны в разделе 4.1. Все совмещенные процессы проводились в аппарате высокого давления объемом 250 мл (см. пункт 2.5, рисунок 2.11).

Замена растворителя проводилась в соответствии с экспериментом 12 пункта 4.2, т.е. через гомогенную область фазовой диаграммы системы «изопропанол – вода – диоксид углерода». Так как после процесса гелеобразования в системе поддерживалось давление 5 МПа, то первая точка соответствовала данным параметрам. Рабочая линия проведения совмещенных процессов под давлением представлена на рисунке 4.8.

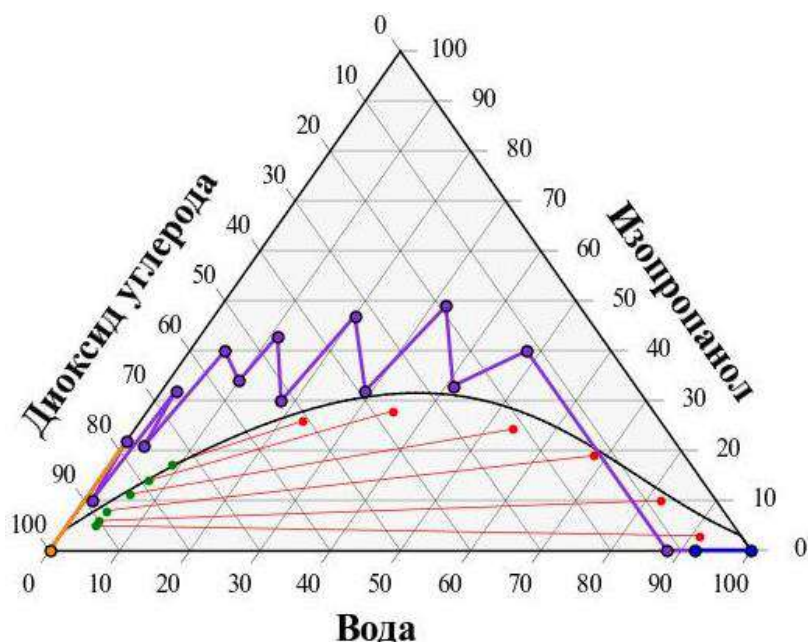


Рисунок 4.8 – Схема проведения совмещенных процессов гелеобразования, замены растворителя, внедрения люминофора и сверхкритической сушки в одном аппарате

Рабочая линия описывает процессы гелеобразования (синяя линия), замены растворителя (фиолетовая линия) и сверхкритической сушки (оранжевая линия). На последнем шаге замены растворителя под давлением, совместно с изопропанолом, в аппарат подавался люминофор Alq_3 с концентрацией 0.48 масс% для его равномерного внедрения в объем гелей (процесс внедрения люминофора подробно представлен в разделе 2.4.1). На

данном шаге аппарат выдерживали в течении часа для диффундирования люминофора в пористую структуру гелей.

Для получения аэрогелей с люминофорами сверхкритическую сушку гелей проводили при давлении 12 МПа и температуре 313 К в течении 8-9 часов при расходе диоксида углерода 500 г/ч.

В таблице 4.6 представлены физико-химические и структурные свойства образцов, полученных с помощью совмещенных процессов под давлением. Экспериментальные исследования включали в себя три повтора при заданных параметрах процессов.

Таблица 4.6 – Физико-химические и структурные свойства аэрогелей с люминофорами, полученные с помощью совмещенных процессов получения

Наименование образца	$\rho_{\text{каж}},$ г/см ³	L, %	$S_{\text{уд}},$ м ² /г	D, нм	$V_{\text{БДХ}},$ см ³ /г	$V_{\text{пор}},$ см ³ /г	$\omega, \%$	$\rho_{\text{ист}},$ г/см ³	φ
Alg-Alq ₃ -1	0.085	8.2	443	19.2	3.7	11.3	32.8	2.12	0.96
Alg-Alq ₃ -2	0.081	6.3	426	18.4	4.2	11.9	35.3	2.23	0.96
Alg-Alq ₃ -3	0.079	6.7	528	18.8	4.3	12.2	35.3	2.14	0.96

Аналитические исследования подтверждают, что были получены материалы необходимого качества с низкой кажущейся плотностью, высокими удельной площадью поверхности и пористостью. Свойства материалов, которые были получены с помощью совмещенных процессов под давлением, не отличаются от материалов, которые были получены при нормальных условиях (таблица 2.19). Важно отметить, что повторы экспериментов не отличаются друг от друга, что подтверждает воспроизводимость представленного способа получения аэрогелей с люминофорами под давлением.

В таблице 4.7 указаны затраты изопропанола и диоксида углерода, а также продолжительность совмещенных процессов в сравнении с проведением процессов получения аэрогелей с люминофорами при

нормальных условиях (Н.У.). Расчет проводился для получения 100 г геля альгината натрия.

Таблица 4.7 – Затраты реагентов и времени на проведение совмещенных процессов получения и процессов получения аэрогелей с люминофорами при нормальных условиях

	При Н.У.			Совмещенные процессы под давлением		
Процесс	Расход CO ₂ , г	Расход ИПС, г	Затраты времени, ч	Расход CO ₂ , г	Расход ИПС, г	Затраты времени, ч
Гелеобразование	0	0	8	14	0	11
Замена растворителя	0	2200	72	472	420	5.5
Внедрение Alq ₃	0	400	24	0	50	1
Сверхкритическая сушка	4000	0	8	4000	0	8
Общие затраты	4000	2600	112	4486	470	25.5

При проведении совмещенных процессов в одном аппарате удалось сократить продолжительность процессов получения аэрогелей с люминофорами в 4 раза, а затраты спирта в 5.5 раз. Так как все процессы проводились под давлением, то незначительно увеличился расход диоксида углерода (в ~1.12 раза).

Таким образом был разработан эффективный способ интенсификации получения аэрогелей с люминофорами путем проведения совмещенных процессов в одном аппарате. Данный подход позволяет получать аэрогели с люминофорами высокой чистоты, так как сокращаются операции по загрузке и разгрузке оборудования. Полученные материалы могут быть использованы в медицине для диагностики и терапии социально значимых заболеваний и при производстве светоизлучающих устройств.

Выводы по главе 4

Для получения высокочистых материалов с заданными свойствами были проведены экспериментальные исследования процессов гелеобразования и замены растворителя в среде диоксида углерода. При проведении процесса гелеобразования раствора альгината натрия под давлением были получены аэрогели с требуемыми свойствами. Было показано, что характеристики материалов, полученных представленным способом, не отличаются от характеристик аэрогелей, полученных при нормальных условиях.

Проведены экспериментальные исследования процесса замены растворителя в органических гелях под давлением. Апробировано два подхода: проведение процесса через гетерогенную и гомогенную области фазовой диаграммы трехкомпонентной системы «изопропанол – вода – диоксид углерода». При проведении замены через гетерогенную область наблюдалась значительная усадка гелей (>50%), которая свидетельствует об их неудовлетворительном качестве. При проведении процесса через гомогенную область фазовой диаграммы были получены аэрогели требуемого качества с низкой усадкой и низкой плотностью.

В завершении были проведены экспериментальные исследования совмещенных процессов гелеобразования, замены растворителя, внедрения люминофора и сверхкритической сушки в одном аппарате под давлением. В результате сокращения количества операции по загрузке и разгрузке оборудования, были получены аэрогели с люминофорами высокой чистоты. Полученные материалы могут быть использованы в медицине для диагностики и терапии различных заболеваний. Кроме того, в результате интенсификации удалось сократить затраты растворителя 5.5 раз, а продолжительность процесса в 4 раза, по сравнению с проведением процессов при нормальных условиях.

Заключение

1. Проведен комплекс экспериментальных исследований по получению аэрогелей с люминофорами. В рамках работ были получены новые функциональные материалы на основе аэрогеля с люминофорами. Было проведено широкое варьирование параметров получения аэрогелей и получены образцы с наилучшими характеристиками люминесценции. Показано, что внедрение Alq_3 в структуру аэрогеля не оказывало значительное влияние на его морфологические характеристики. Это указывает на то, что внедрение металлоорганического комплекса происходило на молекулярном уровне.

2. В ходе исследований был получен гибридный материал на основе модифицированного (гидрофобного) аэрогеля. Модификация позволяет получать материалы с интенсивной люминесценцией, устойчивые к влиянию внешних условий окружающей среды.

3. Впервые в ходе исследований был успешно проведен синтез люминофоров непосредственно внутри пористой структуры аэрогелей с применением сверхкритических технологий. Были апробированы два способа синтеза: синтез, совмещенный с процессом сверхкритической сушки и синтез с применением процесса сверхкритической адсорбции. В обоих случаях были получены материалы, обладающие интенсивными люминесцентными свойствами.

4. Проведено экспериментальное и теоретическое исследование кинетики фазовых переходов системы «изопропанол – диоксид углерода» под высоким давлением. Установлено влияние параметров проведения процесса на коэффициенты массопередачи. Полученные данные позволяют сократить время и ресурсы, необходимые для проведения массообменных процессов, протекающих при получении аэрогелей различной природы. Полученная информация использовалась при исследовании замены растворителя в гелях под давлением для интенсификации процесса получения аэрогелей с люминофорами.

5. Разработаны математические модели описания фазового равновесия многокомпонентных систем: «изопропанол – диоксид углерода», «вода – диоксид углерода», «изопропанол – вода – диоксид углерода» при различных условиях. Определены коэффициенты бинарного взаимодействия компонентов систем и их зависимость от параметров. Полученные данные были использованы при экспериментальном исследовании процесса замены растворителя в гелях под давлением.

6. Исследован процесс гелеобразования раствора альгината натрия под давлением в среде диоксида углерода. Были получены материалы необходимого качества, не отличающиеся по своим свойствам от материалов, полученных при нормальных условиях.

7. Экспериментально исследован процесс замены растворителя под давлением с использованием двух подходов: проведение процесса через гомогенную и гетерогенную области фазовой диаграммы системы «изопропанол – вода – диоксид углерода». Было показано, что при замене растворителя через гетерогенную область возникала высокая усадка гелей. Замена растворителя через гомогенную область позволяет получить материал требуемого качества.

8. Проведены экспериментальные исследования совмещенных процессов получения аэрогелей с люминофорами в одном аппарате. Предложенный метод интенсификации позволяет получать материалы высокой чистоты за счет снижения количества операций по загрузке и разгрузке оборудования. Кроме того, удалось сократить время проведения процессов получения в 4 раза, а затраты растворителя в 5.5 раз.

Результаты диссертационной работы могут быть внедрены в российское производство светоизлучающих устройств – OLED-дисплеев, светодиодов, контрастных материалов для визуализации биомедицинских имплантатов, органов и клеток. Кроме того, методики проведения новых способов синтеза люминофоров на основе 8-гидроксихинолина можно рекомендовать для изучения в университетах.

Список сокращений и условных обозначений

ИПС	изопропанол
OLED	organic light emitting diode – органические светоизлучающие диоды, ОСИД
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ИСП-МС	масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
ФЛ	фотолюминесценция
ЭЛ	электролюминесценция
$\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{max}}$	максимальная длина волны фотолюминесценции
$\lambda^{\text{возб}}$	длина волны возбуждения
8-hq	8-гидроксихинолин
Alq ₃	трис(8-гидроксихинолят) алюминия
Bq ₃	трис(8-гидроксихинолят) бора
ТЭОС	тетраэтоксисилан
ТМХС	триметилхлорсилан
БЭТ	метод математического описания физической адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller)
БДХ	метод расчета распределения пор по размерам в пористом материале Барретта-Джойнера-Халенды (Barrett-Joyner-Halenda)
$S_{\text{уд}}$	удельная поверхность по методу БЭТ
ϕ	пористость
$\rho_{\text{каж}}$	кажущаяся плотность образца
$\rho_{\text{ист}}$	истинная плотность образца
ω	доля пор по БДХ в образце
L	линейная усадка образца
$S_{\text{уд}}$	удельная площадь поверхности, определена по методу БЭТ
D	средний диаметр пор
$V_{\text{БДХ}}$	средний объем пор, рассчитанный по методу БДХ

Список литературы

1. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии: Химическая кибернетика. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – Москва: Химия, 1971. – 496 с.
2. Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Анализ и синтез химико-технологических систем. – Москва: Химия, 1991. – 432 с.
3. Кафаров В.В., Дорохов И.Н. Системный анализ процессов химической технологии. – Москва: Наука, 1979. – 394 с.
4. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. Aerogels Handbook. – 2011th edition, New York: Springer, 2011. – 963 p.
5. Peng F., Jiang Y., Feng J., Li L., Cai H., Feng J. A facile method to fabricate monolithic alumina–silica aerogels with high surface areas and good mechanical properties // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, № 6. – P. 2480-2488.
6. Gupta P., Singh B., Agrawal A.K., Maji P.K. Low density and high strength nanofibrillated cellulose aerogel for thermal insulation application // Materials & Design. – 2018. – Vol. 158. – P. 224-236.
7. Wang Y., Huang J., Wang D., Liu Y., Zhao Z., Liu J. Experimental investigation on thermal conductivity of aerogel-incorporated concrete under various hygrothermal environment // Energy. – 2019. – Vol. 188. – P. 115999.
8. Lebedev A.E., Lovskaya D.D., Menshutina N.V. Modeling and scale-up of supercritical fluid processes. Part II: Supercritical drying of gel particles // The Journal of Supercritical Fluids. – 2021. – Vol. 174. – P. 105238.
9. Zheng S., Hu X., Ibrahim A.-R., Tang D., Tan Y., Li J. Supercritical Fluid Drying: Classification and Applications // Recent Patents on Chemical Engineering. – 2010. – Vol. 3. – P. 230-244.
10. Quiño J., Ruehl M., Klima T., Ruiz F., Will S., Braeuer A. Supercritical drying of aerogel: In situ analysis of concentration profiles inside the gel and derivation of the effective binary diffusion coefficient using Raman spectroscopy // The Journal of Supercritical Fluids. – 2016. – Vol. 108. – P. 1-12.

11. Bak M., Molnár F., Rákosa R., Németh Z., Németh R. Dimensional stabilization of wood by microporous silica aerogel using in-situ polymerization // *Wood Science and Technology*. – 2022.
12. Xie B., Zhang Y., Zhang R. Pure nitrogen-doped graphene aerogel with rich micropores yields high ORR performance // *Materials Science and Engineering: B*. – 2019. – Vol. 242. – P. 1-5.
13. Amaral-Labat G., Grishechko L., Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Kuznetsov B., Celzard A. Highly mesoporous organic aerogels derived from soy and tannin // *Green Chemistry*. – 2012. – Vol. 14, № 11. – P. 3099-3106.
14. Parakkulam Ramaswamy A., Mukundan P., Pillai P., Warriar K. Mesoporous Silica-Alumina Aerogels with High Thermal Pore Stability Through Hybrid Sol-Gel Route Followed by Subcritical Drying // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 96. – P. 14-20.
15. Yang X., Yang D., Zhang G., Zuo H. Preparation of mesoporous carbon aerogels via ambient pressure drying using a self-sacrificing melamine-formaldehyde template // *Journal of Power Sources*. – 2021. – Vol. 482. – P. 229135.
16. García-González C.A., Sosnik A., Kalmár J., De Marco I., Erkey C., Concheiro A., Alvarez-Lorenzo C. Aerogels in drug delivery: From design to application // *Journal of Controlled Release*. – 2021. – Vol. 332. – P. 40-63.
17. Lovskaya D.D., Lebedev A.E., Menshutina N.V. Aerogels as drug delivery systems: In vitro and in vivo evaluations: Aerogels: synthesis and applications // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 106. – P. 115-121.
18. Liu Z., Zhang S., He B., Wang S., Kong F. Synthesis of cellulose aerogels as promising carriers for drug delivery: a review // *Cellulose*. – 2021. – Vol. 28, № 5. – P. 2697-2714.
19. Selvasekaran P., Chidambaram R. Food-grade aerogels obtained from polysaccharides, proteins, and seed mucilages: Role as a carrier matrix of functional food ingredients // *Trends in Food Science & Technology*. – 2021. – Vol. 112. – P. 455-470.

20. Sedova A., Višić B., Vega-Mayoral V., Vella D., Gadermaier C., Dodiuk H., Kenig S., Tenne R., Gvishi R., Bar G. Silica aerogels as hosting matrices for WS₂ nanotubes and their optical characterization // *Journal of Materials Science*. – 2020. – Vol. 55. – P. 7612-7623.
21. Yorov K., Baranchikov A., Kiskin M., Sidorov A., Ivanov V. Functionalization of Aerogels with Coordination Compounds // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2022. – Vol. 48. – P. 89-117.
22. Yu H., Tong Z., Yue S., Li X., Su D., Ji H. Effect of SiO₂ deposition on thermal stability of Al₂O₃-SiO₂ aerogel // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41, № 1. – P. 580-589.
23. Cai H., Jiang Y., Feng J., Zhang S., Peng F., Xiao Y., Li L., Feng J. Preparation of silica aerogels with high temperature resistance and low thermal conductivity by monodispersed silica sol // *Materials & Design*. – 2020. – Vol. 191. – P. 108640.
24. Wei T.-Y., Chang T.-F., Lu S.-Y., Chang Y.-C. Preparation of Monolithic Silica Aerogel of Low Thermal Conductivity by Ambient Pressure Drying // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 90. – P. 2003-2007.
25. Fu Z., Corker J., Papathanasiou T., Wang Y., Zhou Y., Madyan O.A., Liao F., Fan M. Critical review on the thermal conductivity modelling of silica aerogel composites // *Journal of Building Engineering*. – 2022. – Vol. 57. – P. 104814.
26. Jiang D., Qin J., Zhou X., Li Q., Yi D., Wang B. Improvement of thermal insulation and compressive performance of Al₂O₃-SiO₂ aerogel by doping carbon nanotubes // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, № 11. – P. 16290-16299.
27. Thakkar S.V., Pinna A., Carbonaro C.M., Malfatti L., Guardia P., Cabot A., Casula M.F. Performance of oil sorbents based on reduced graphene oxide-silica composite aerogels // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – Vol. 8, № 1. – P. 103632.
28. Salehi M.H., Golbaten-Mofrad H., Jafari S.H., Goodarzi V., Entezari M., Hashemi M., Zamanlui S. Electrically conductive biocompatible composite aerogel based on nanofibrillated template of bacterial cellulose/polyaniline/nano-clay //

International Journal of Biological Macromolecules. – 2021. – Vol. 173. – P. 467-480.

29. Kamel R., Mabrouk M., El-Sayed S.A.M., Beherei H.H., Abouzeid R.E., Abo el-fadl M.T., Mahmoud A.A., Maged A. Nanofibrillated cellulose/glucosamine 3D aerogel implants loaded with rosuvastatin and bioactive ceramic for dental socket preservation // International Journal of Pharmaceutics. – 2022. – Vol. 616. – P. 121549.

30. Mohammadi A., Moghaddas J. Mesoporous starch aerogels production as drug delivery matrices: synthesis optimization, ibuprofen loading, and release property // Turkish Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 44, № 3. – P. 614-633.

31. Kanamori K. Hybrid Aerogels // Handbook of Sol-Gel Science and Technology/ eds. L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 1-22.

32. Abdullah H.B., Irmawati R., Ismail I., Yusof N.A. Utilization of waste engine oil for carbon nanotube aerogel production using floating catalyst chemical vapor deposition // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 261. – P. 121188.

33. Faustini M., Nicole L., Ruiz-Hitzky E., Sanchez C. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications // Advanced Functional Materials. – 2018. – Vol. 28, № 27. – P. 1704158.

34. Xu H., Zhang H., Huang Y., Wang Y. Porous carbon/silica composite monoliths derived from resorcinol–formaldehyde/TEOS // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – Vol. 356, № 20. – P. 971-976.

35. Androulidakis C., Kotsidi M., Gorgolis G., Pavlou C., Sygellou L., Paterakis G., Koutroumanis N., Galiotis C. Multi-functional 2D hybrid aerogels for gas absorption applications // Scientific Reports. – 2021. – Vol. 11, № 1. – P. 13548.

36. Flores-López S.L., Montes-Morán M.A., Arenillas A. Carbon/silica hybrid aerogels with controlled porosity by a quick one-pot synthesis // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 569. – P. 120992.

37. Zhao C., Li Y., Ye W., Shen X., Yuan X., Ma C., Cao Y. Performance regulation of silica aerogel powder synthesized by a two-step Sol-gel process with a fast

- ambient pressure drying route // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2021. – Vol. 567. – P. 120923.
38. Singh L.P., Bhattacharyya S.K., Kumar R., Mishra G., Sharma U., Singh G., Ahalawat S. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol. 214. – P. 17-37.
39. Gurav J.L., Jung I.K., Park H.H., Kang E.S., Nadargi D.Y. Silica aerogel: Synthesis and applications // *Journal of Nanomaterials*. – 2010. – Vol. 2010.
40. Maleki H., Durães L., Portugal A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2014. – Vol. 385. – P. 55-74.
41. Chen H., Sui X.Y., Zhou C.L., Wang C.H., Liu F.T. Preparation and Characterization of Monolithic Al₂O₃ Aerogels // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 852. – P. 591-595.
42. De G., Karmakar B., Ganguli D. Hydrolysis–condensation reactions of TEOS in the presence of acetic acid leading to the generation of glass-like silica microspheres in solution at room temperature // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – Vol. 10, № 10. – P. 2289-2293.
43. Brinker C.J., Keefer K.D., Schaefer D.W., Ashley C.S. Sol-gel transition in simple silicates: Proceedings of the International Workshop on Glasses and Glass Ceramics from Gels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1982. – Vol. 48, № 1. – P. 47-64.
44. Aghabararpour M., Mohsenpour M., Motahari S., Abolghasemi A. Mechanical properties of isocyanate crosslinked resorcinol formaldehyde aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 481. – P. 548-555.
45. Martins M., Barros A.A., Quraishi S., Gurikov P., Raman S.P., Smirnova I., Duarte A.R.C., Reis R.L. Preparation of macroporous alginate-based aerogels for biomedical applications // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 106. – P. 152-159.

46. Betz M., García-González C.A., Subrahmanyam R.P., Smirnova I., Kulozik U. Preparation of novel whey protein-based aerogels as drug carriers for life science applications // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2012. – Vol. 72. – P. 111-119.
47. Soleimani Dorcheh A., Abbasi M.H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. P. 199. – Elsevier, 2008.
48. Siouffi A.M. Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: Facts and figures. P. 1000. – Elsevier, 2003.
49. Jones S.M. Aerogel: Space exploration applications // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – Springer, 2006. – Vol. 40. – P. 351-357.
50. Rao A.P., Rao A.V., Gurav J.L. Effect of protic solvents on the physical properties of the ambient pressure dried hydrophobic silica aerogels using sodium silicate precursor // *Journal of Porous Materials*. – 2008. – Vol. 15, № 5. – P. 507-512.
51. Karmakar B., De G., Ganguli D. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 272, № 2-3. – P. 119-126.
52. Durães L., Ochoa M., Portugal A., Duarte N., Dias J.P., Rocha N., Hernandez J. Tailored Silica Based Xerogels and Aerogels for Insulation in Space Environments // *Advances in Science and Technology*. – 2010. – Vol. 63. – P. 41-46.
53. Zhai Z., Ren B., Xu Y., Wang S., Zhang L., Liu Z. Green and facile fabrication of Cu-doped carbon aerogels from sodium alginate for supercapacitors // *Organic Electronics*. – 2019. – Vol. 70. – P. 246-251.
54. Nešić A., Gordić M., Davidović S., Radovanović Ž., Nedeljković J., Smirnova I., Gurikov P. Pectin-based nanocomposite aerogels for potential insulated food packaging application // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – Vol. 195. – P. 128-135.
55. López-Iglesias C., Barros J., Ardao I., Monteiro F.J., Alvarez-Lorenzo C., Gómez-Amoza J.L., García-González C.A. Vancomycin-loaded chitosan aerogel particles for chronic wound applications // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – Vol. 204. – P. 223-231.

56. Pigaleva M.A., Portnov I.V., Rudov A.A., Blagodatskikh I.V., Grigoriev T.E., Gallyamov M.O., Potemkin I.I. Stabilization of Chitosan Aggregates at the Nanoscale in Solutions in Carbonic Acid // *Macromolecules*. – 2014. – Vol. 47, № 16. – P. 5749-5758.
57. García-González C.A., Uy J.J., Alnaief M., Smirnova I. Preparation of tailor-made starch-based aerogel microspheres by the emulsion-gelation method // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – Vol. 88, № 4. – P. 1378-1386.
58. Baudron V., Gurikov P., Smirnova I. A continuous approach to the emulsion gelation method for the production of aerogel micro-particle // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2019. – Vol. 566. – P. 58-69.
59. Alnaief M., Smirnova I. In situ production of spherical aerogel microparticles // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2011. – Vol. 55, № 3. – P. 1118-1123.
60. Hatami T., Viganó J., Innocentini Mei L.H., Martínez J. Production of alginate-based aerogel particles using supercritical drying: Experiment, comprehensive mathematical model, and optimization // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2020. – Vol. 160. – P. 104791.
61. Schroeter B., Yonkova V.P., Goslinska M., Orth M., Pietsch S., Gurikov P., Smirnova I., Heinrich S. Spray coating of cellulose aerogel particles in a miniaturized spouted bed // *Cellulose*. – 2021. – Vol. 28, № 12. – P. 7795-7812.
62. Radfar S., Ghoreishi S.M. Experimental extraction of L-Carnitine from oyster mushroom with supercritical carbon dioxide and methanol as co-solvent: Modeling and optimization // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – Vol. 140. – P. 207-217.
63. Sprick B., Linghu Z., Amamcharla J.K., Metzger L.E., Smith J.S. Selective extraction of phospholipids from whey protein phospholipid concentrate using supercritical carbon dioxide and ethanol as a co-solvent // *Journal of Dairy Science*. – 2019. – Vol. 102, № 12. – P. 10855-10866.
64. Azevedo A., Mazzafera P., Mohamed R., Vieira de Melo S., Kieckbusch T. Extraction of caffeine, chlorogenic acids and lipids from green coffee beans using

supercritical carbon dioxide and co-solvents // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – 2008. – Vol. 25.

65. Li Q., Zhang Z., Zhong C., Liu Y., Zhou Q. Solubility of solid solutes in supercritical carbon dioxide with and without cosolvents // *Fluid Phase Equilibria*. – 2003. – Vol. 207, № 1. – P. 183-192.

66. Subrahmanyam R., Gurikov P., Dieringer P., Sun M., Smirnova I. On the Road to Biopolymer Aerogels—Dealing with the Solvent // *Gels*. – 2015. – Vol. 1, № 2. – P. 291-313.

67. Gurikov P., S. P. R., Griffin J.S., Steiner S.A., Smirnova I. 110th Anniversary: Solvent Exchange in the Processing of Biopolymer Aerogels: Current Status and Open Questions // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58, № 40. – P. 18590-18600.

68. Robitzer M., David L., Rochas C., Di Renzo F., Quignard F. Nanostructure of Calcium Alginate Aerogels Obtained from Multistep Solvent Exchange Route // *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*. – 2008. – Vol. 24. – P. 12547-52.

69. García-González C.A., Camino-Rey M.C., Alnaief M., Zetzl C., Smirnova I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties: Special Edition on the Occasion of Gerd Brunner's 70th Birthday // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2012. – Vol. 66. – P. 297-306.

70. Griffin J.S., Mills D.H., Cleary M., Nelson R., Manno V.P., Hodes M. Continuous extraction rate measurements during supercritical CO₂ drying of silica alcogel // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2014. – Vol. 94. – P. 38-47.

71. McHugh M.A., Krukonis V.J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Supercritical Fluid Extraction. – Boston: Butterworth-Heinemann, 1986. – 507 p.

72. Türk M., Bolten D. Polymorphic properties of micronized mefenamic acid, nabumetone, paracetamol and tolbutamide produced by rapid expansion of supercritical solutions (RESS) // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2016. – Vol. 116. – P. 239-250.

73. Franco P., De Marco I. Supercritical CO₂ adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs into biopolymer aerogels // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2020. – Vol. 36. – P. 40-53.
74. Robards K., Haddad P., Jackson P.E. Supercritical Fluid Chromatography. – 2004. – P. 381-405.
75. Varona S., Rodríguez-Rojó S., Martín Á., Cocero M.J., Duarte C.M.M. Supercritical impregnation of lavandin (*Lavandula hybrida*) essential oil in modified starch // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2011. – Vol. 58, № 2. – P. 313-319.
76. Cox K.R., Chapman W.G. The Properties of Gases and Liquids // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123, № 27. – P. 6745-6745.
77. García-González C.A., Camino-Rey M.C., Alnaief M., Zetzl C., Smirnova I. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties: Special Edition on the Occasion of Gerd Brunner's 70th Birthday // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2012. – Vol. 66. – Supercritical drying of aerogels using CO₂. – P. 297-306.
78. Bueno A., Selmer I., S.P R., Gurikov P., Lölsberg W., Weinrich D., Fricke M., Smirnova I. First Evidence of Solvent Spillage under Subcritical Conditions in Aerogel Production // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – Vol. 57, № 26. – P. 8698-8707.
79. Alnaief M., Alzaitoun M.A., García-González C.A., Smirnova I. Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – Vol. 84, № 3. – P. 1011-1018.
80. Shimoyama Y., Sugamura T. Design of nano-needle titania and surface roughness of its film by processing sol-gel reaction and supercritical drying // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2016. – Vol. 113. – P. 250-255.
81. Smirnova I., Arlt W. Synthesis of Silica Aerogels: Influence of the Supercritical CO₂ on the Sol-Gel Process // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2003. – Vol. 28, № 2. – P. 175-184.

82. Vareda J., Valente A., Durães L. Silica Aerogels/Xerogels Modified with Nitrogen-Containing Groups for Heavy Metal Adsorption // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – P. 2788.
83. Malfait W.J., Zhao S., Verel R., Iswar S., Rentsch D., Fener R., Zhang Y., Milow B., Koebel M.M. Surface Chemistry of Hydrophobic Silica Aerogels // *Chemistry of Materials*. – 2015. – Vol. 27, № 19. – P. 6737-6745.
84. Ehsani A., Esfahaniha M., Khodaei kahriz P., Safari R., Parsimehr H. Functionalized graphene oxide aerogel as a high efficient material for electrochemical sensing of organic pollutant // *Surfaces and Interfaces*. – 2021. – Vol. 22. – P. 100817.
85. Sung Lee J., Ki Hong S., Jung Hur N., Seo W.-S., Jin Hwang H. Fabrication of spherical silica aerogel/magnetite nanocomposite particles // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 112. – P. 153-157.
86. Meador M.A.B., Vivod S.L., McCorkle L., Quade D., Sullivan R.M., Ghosn L.J., Clark N., Capadona L.A. Reinforcing polymer cross-linked aerogels with carbon nanofibers // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – Vol. 18, № 16. – P. 1843-1852.
87. Lamy-Mendes A., Silva R.F., Durães L. Advances in carbon nanostructure–silica aerogel composites: a review // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6, № 4. – P. 1340-1369.
88. Song X.-Y., Cao W., Ayers M.R., Hunt A.J. Carbon nanostructures in silica aerogel composites // *Journal of Materials Research*. – 1995. – Vol. 10, № 2. – P. 251-254.
89. Duque J.G., Hamilton C.E., Gupta G., Crooker S.A., Crochet Jared.J., Mohite A., Htoon H., Obrey K.A.D., Dattelbaum A.M., Doorn S.K. Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Aerogels in Surfactant-free Environments // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5, № 8. – P. 6686-6694.
90. Bangi U.K.H., Kavale M.S., Baek S., Park H.-H. Synthesis of MWCNTs doped sodium silicate based aerogels by ambient pressure drying // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2012. – Vol. 62, № 2. – P. 201-207.

91. Wang B., Song K., Han Y., Zhang T. Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotube doped silica aerogels // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater.* – 2012. – Vol. 27, № 3. – P. 512-515.
92. Chernov A.I., Predein A.Y., Danilyuk A.F., Kuznetsov V.L., Larina T.V., Obraztsova E.D. Optical properties of silica aerogels with embedded multiwalled carbon nanotubes // *Physica status solidi.* – 2016. – Vol. 253, № 12. – P. 2440-2445.
93. Allison S.W., Baker E.S., Lynch K.J., Sabri F. In vivo X-Ray excited optical luminescence from phosphor-doped aerogel and Sylgard 184 composites // *Radiation Physics and Chemistry.* – 2017. – Vol. 135. – P. 88-93.
94. Kosa S.A., Al-Zhrani G., Abdel Salam M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline // *Chemical Engineering Journal.* – 2012. – Vols. 181-182. – P. 159-168.
95. Song Y., Xu H., Chen W., Zhan P., Liu X. 8-Hydroxyquinoline: a privileged structure with a broad-ranging pharmacological potential // *MedChemComm.* – 2015. – Vol. 6, № 1. – P. 61-74.
96. Barros F., Sousa F., Cavalcante R., Carvalho T., Dias F., Queiroz D., Vasconcellos L., do Nascimento R. Removal of Copper, Nickel and Zinc Ions from Aqueous Solution by Chitosan-8-Hydroxyquinoline Beads // *CLEAN – Soil, Air, Water.* – 2008. – Vol. 36. – P. 292-298.
97. Rbaa M., Benhiba F., Obot I.B., Oudda H., Warad I., Lakhrissi B., Zarrouk A. Two new 8-hydroxyquinoline derivatives as an efficient corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: Synthesis, electrochemical, surface morphological, UV-visible and theoretical studies // *Journal of Molecular Liquids.* – 2019. – Vol. 276. – P. 120-133.
98. Jia X., Yang F.-F., Li J., Liu J.-Y., Xue J.-P. Synthesis and in Vitro Photodynamic Activity of Oligomeric Ethylene Glycol–Quinoline Substituted Zinc(II) Phthalocyanine Derivatives // *Journal of Medicinal Chemistry.* – 2013. – Vol. 56, № 14. – P. 5797-5805.

99. de O. Freitas L.B., Borgati T.F., de Freitas R.P., Ruiz A.L.T.G., Marchetti G.M., de Carvalho J.E., da Cunha E.F.F., Ramalho T.C., Alves R.B. Synthesis and antiproliferative activity of 8-hydroxyquinoline derivatives containing a 1,2,3-triazole moiety // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2014. – Vol. 84. – P. 595-604.
100. Cherdtrakulkiat R., Boonpangrak S., Sinthupoom N., Prachayasittikul S., Ruchirawat S., Prachayasittikul V. Derivatives (halogen, nitro and amino) of 8-hydroxyquinoline with highly potent antimicrobial and antioxidant activities // *Biochemistry and Biophysics Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 135-141.
101. Dixit R.B., Vanparia S.F., Patel T.S., Jagani C.L., Doshi H.V., Dixit B.C. Synthesis and antimicrobial activities of sulfonohydrazide-substituted 8-hydroxyquinoline derivative and its oxinates // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2010. – Vol. 24, № 5. – P. 408-413.
102. Qin Q.-P., Chen Z.-F., Qin J.-L., He X.-J., Li Y.-L., Liu Y.-C., Huang K.-B., Liang H. Studies on antitumor mechanism of two planar platinum(II) complexes with 8-hydroxyquinoline: Synthesis, characterization, cytotoxicity, cell cycle and apoptosis // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2015. – Vol. 92. – P. 302-313.
103. Cipurković A., Horozić E., Snježanić M., Marić A., Mekić L., Junuzović H. Metal Complexes with 8-Hydroxyquinoline: Synthesis and In Vitro Antimicrobial Activity // *Open Journal of Applied Sciences*. – 2021. – Vol. 11, № 1. – P. 1-10.
104. Cacciatore I., Cornacchia C., Fornasari E., Baldassarre L., Pinnen F., Sozio P., Di Stefano A., Marinelli L., Dean A., Fulle S., Di Filippo E.S., La Rovere R.M.L., Patruno A., Ferrone A., Di Marco V. A Glutathione Derivative with Chelating and in vitro Neuroprotective Activities: Synthesis, Physicochemical Properties, and Biological Evaluation // *ChemMedChem*. – 2013. – Vol. 8, № 11. – P. 1818-1829.
105. Matlack K.E.S., Tardiff D.F., Narayan P., Hamamichi S., Caldwell K.A., Caldwell G.A., Lindquist S. Clioquinol promotes the degradation of metal-dependent amyloid- β ($A\beta$) oligomers to restore endocytosis and ameliorate $A\beta$

toxicity // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2014. – Vol. 111, № 11. – P. 4013-4018.

106. Sengupta K., Chatterjee S., Pramanik D., Dey S.G., Dey A. Self-assembly of stable oligomeric and fibrillar aggregates of A β peptides relevant to Alzheimer's disease: morphology dependent Cu/heme toxicity and inhibition of PROS generation // *Dalton Transactions*. – 2014. – Vol. 43, № 35. – P. 13377-13383.

107. Oliveri V., Puglisi A., Viale M., Aiello C., Sgarlata C., Vecchio G., Clarke J., Milton J., Spencer J. New Cyclodextrin-Bearing 8-Hydroxyquinoline Ligands as Multifunctional Molecules // *Chemistry – A European Journal*. – 2013. – Vol. 19, № 41. – P. 13946-13955.

108. Gomes L.M.F., Vieira R.P., Jones M.R., Wang M.C.P., Dyrager C., Souza-Fagundes E.M., Da Silva J.G., Storr T., Beraldo H. 8-Hydroxyquinoline Schiff-base compounds as antioxidants and modulators of copper-mediated A β peptide aggregation // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2014. – Vol. 139. – P. 106-116.

109. Bica L., Liddell J.R., Donnelly P.S., Duncan C., Caragounis A., Volitakis I., Paterson B.M., Cappai R., Grubman A., Camakaris J., Crouch P.J., White A.R. Neuroprotective Copper Bis(thiosemicarbazonato) Complexes Promote Neurite Elongation // *PLOS ONE*. – 2014. – Vol. 9, № 2. – P. e90070.

110. Ceccom J., Coslédan F., Halley H., Francès B., Lassalle J.M., Meunier B. Copper Chelator Induced Efficient Episodic Memory Recovery in a Non-Transgenic Alzheimer's Mouse Model // *PLOS ONE*. – 2012. – Vol. 7, № 8. – P. e43105.

111. Moon S.Y., Cha N.R., Kim Y.H., Chang S.-K. New Hg²⁺-Selective Chromo- and Fluoroionophore Based upon 8-Hydroxyquinoline // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2004. – Vol. 69, № 1. – P. 181-183.

112. Zhang H., Han L.-F., Zachariasse K.A., Jiang Y.-B. 8-Hydroxyquinoline Benzoates as Highly Sensitive Fluorescent Chemosensors for Transition Metal Ions // *Organic Letters*. – 2005. – Vol. 7, № 19. – P. 4217-4220.

113. Farruggia G., Iotti S., Prodi L., Montalti M., Zaccheroni N., Savage P.B., Trapani V., Sale P., Wolf F.I. 8-Hydroxyquinoline Derivatives as Fluorescent

- Sensors for Magnesium in Living Cells // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Vol. 128, № 1. – P. 344-350.
114. Mei Y., Bentley P.A., Wang W. A selective and sensitive chemosensor for Cu²⁺ based on 8-hydroxyquinoline // Tetrahedron Letters. – 2006. – Vol. 47, № 14. – P. 2447-2449.
115. Templier F. Overview of OLED Displays // OLED Microdisplays. – John Wiley & Sons, Ltd, 2014. – P. 35-51.
116. Bocko P. Glass substrates for AMLCD, OLED and emerging display platforms // Handbook of Visual Display Technology/journalAbbreviation: Handbook of Visual Display Technology. – 2012. – P. 599-622.
117. Gaertner G., Greiner H. Light extraction from OLEDs with (high) index matched glass substrates // Organic Optoelectronics and Photonics III Organic Optoelectronics and Photonics III. – SPIE, 2008. – Vol. 6999. – P. 470-481.
118. Tian Y., Jia D., Dirican M., Cui M., Fang D., Yan C., Xie J., Liu Y., Li C., Fu J., Liu H., Chen G., Zhang X., Tao J. Highly Soluble and Stable, High Release Rate Nanocellulose Codrug Delivery System of Curcumin and AuNPs for Dual Chemo-Photothermal Therapy // Biomacromolecules. – 2022. – Vol. 23, № 3. – P. 960-971.
119. Sirviö J.A., Kantola A.M., Komulainen S., Filonenko S. Aqueous Modification of Chitosan with Itaconic Acid to Produce Strong Oxygen Barrier Film // Biomacromolecules. – 2021. – Vol. 22, № 5. – P. 2119-2128.
120. Wang C., Wei J., Wang D., Lv W., Wang W., Ling Q. Praseodymium-Containing Polyfluorene: Synthesis, Photoluminescence, and Electroluminescence // Journal of Electronic Materials. – 2022. – Vol. 51, № 7. – P. 3736-3744.
121. Afentakis T., Hatalis M., Voutsas A., Hartzell J. Polysilicon TFT AM-OLED on thin flexible metal substrates // Proc. SPIE. – 2003. – Vol. 5004.
122. Hong K., Ki Yu H., Lee I., Kim S., Kim Y., Kim K., Lee J.-L. Flexible top-emitting organic light emitting diodes with a functional dielectric reflector on a metal foil substrate // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8, № 46. – P. 26156-26160.
123. Méndez Pinzón H., Pardo-Pardo D., Cuéllar-Alvarado J., Salcedo J., Vera R., Paez-Sierra B. Analysis of the current-voltage characteristics of polymer-based

organic light-emitting diodes (OLEDs) deposited by spin coating // Universitas Scientiarum. – 2010. – Vol. 15. – P. 68-76.

124. Gültekin Z., Alper M., Akay C., Hacıismailoglu M. Design and Construction of Home-Made Spin Coater for OLED Production // International Journal of Electronics and Device Physics. – 2021. – Vol. 5. – P. 1-11.

125. Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Sokolova E.Yu., Vashchenko A.A., Lepnev L.S., Van Deun R., Trigub A.L., Zubavichus Y.V., Hoffmann M., Mühl S., Kuzmina N.P. OLED thin film fabrication from poorly soluble terbium o-phenoxybenzoate through soluble mixed-ligand complexes // Organic Electronics. – 2016. – Vol. 28. – P. 319-329.

126. Bonaccorso F., Lombardo A., Hasan T., Sun Z., Colombo L., Ferrari A. Production, Processing and Placement of Graphene and Two Dimensional Crystals // Materials Today. – 2012 – Vol. 15, № 12. – P. 564-589.

127. C A., Luszczynska B., Szymanski M.Z., Ulanski J., Albrecht K., Yamamoto K. Inkjet printing of thermally activated delayed fluorescence (TADF) dendrimer for OLEDs applications // Organic Electronics. – 2019. – Vol. 74. – P. 218-227.

128. C A., Szymański M.Z., Łuszczynska B., Ulański J. Inkjet Printing of Super Yellow: Ink Formulation, Film Optimization, OLEDs Fabrication, and Transient Electroluminescence // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9, № 1. – P. 8493.

129. Hu Z., Yin Y., Ali M.U., Peng W., Zhang S., Li D., Zou T., Li Y., Jiao S., Chen S., Lee C.-Y., Meng H., Zhou H. Inkjet printed uniform quantum dots as color conversion layers for full-color OLED displays // Nanoscale. – 2020. – Vol. 12, № 3. – P. 2103-2110.

130. Jabbour G., Radspinner R., Peyghambarian N. Screen printing for the fabrication of organic light-emitting devices // Selected Topics in Quantum Electronics. – 2001. – Vol. 7. – P. 769-773.

131. Lee D.-H., Choi J.S., Chae H., Chung C.-H., Cho S.M. Screen-printed white OLED based on polystyrene as a host polymer // Current Applied Physics. – 2009. – Vol. 9. – P. 161-164.

132. Strauss V. The Printing Industry: An Introduction To Its Many Branches, Processes And Products. The Printing Industry. – Washington, DC: Printing Industries Of Am., 1967.
133. Zheng H., Zheng Y., Liu N., Ai N., Wang Q., Wu S., Zhou J., Hu D., Yu S., Han S., Xu W., Luo C., Meng Y., Jiang Z., Chen Y., Li D., Huang F., Wang J., Peng J., Cao Y. All-solution processed polymer light-emitting diode displays // Nature Communications. – 2013. – Vol. 4, № 1. – P. 1971.
134. Faircloth T.J., Innocenzo J.G., Lang C.D. 43.3: Slot Die Coating for OLED Displays // SID Symposium Digest of Technical Papers. – 2008. – Vol. 39. – 43.3, № 1. – P. 645-647.
135. Shin D., Lee J., Park J. Effect of Slit Channel Width of a Shim Embedded in Slot-Die Head on High-Density Stripe Coating for OLEDs // Coatings. – 2020. – Vol. 10, № 8. – P. 772.
136. Yang G., Chen H., Tang B., Henzen A., Zhou G. Scalable coating of HN-008N/Teflon AF1600X bilayer for electrowetting on dielectric // Results in Physics. – 2021. – Vol. 24. – P. 104161.
137. Spindler J., Hamer J., Kondakova M. OLED Manufacturing Equipment and Methods // Handbook of Advanced Lighting Technology. – 2017.
138. HWANG C., KIM S., BANG S., CHOI S., Chin B.D., JO S., LEE J. Review of Vacuum Thermal Evaporation for Future AMOLED // Physics and High Technology. – 2018. – Vol. 27. – P. 29-37.
139. Shim S., Kim H., Choi E., An J.-K., Kang G., Kwon O., Chung N.-K., Kim J.-T., Yun J.-Y. Long-term thermal stability of NPB molecule under high-vacuum // Organic Electronics. – 2020. – Vol. 77. – P. 105446.
140. Baldo M.A., Kozlov V.G., Burrows P.E., Forrest S.R., Ban V.S., Koene B., Thompson M.E. Low pressure organic vapor phase deposition of small molecular weight organic light emitting device structures // Applied Physics Letters. – 1997. – Vol. 71, № 21. – P. 3033-3035.
141. Heuken M., Meyer N. Organic Vapor Phase Deposition // Organic Electronics. – John Wiley & Sons, Ltd, 2006. – P. 203-232.

142. Keiper D., Meyer N., Heuken M. Introduction to Organic Vapor Phase Deposition Technology for Organic (Opto-)electronics // Nanostructured Materials and Their Applications : NanoScience and Technology. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. – P. 155-170.
143. Gersdorff M., Long M., Keiper D., Kunat M., Gopi B., Cremer C., Beccard B., Schwambera M. 38.1: Invited Paper: Enabling High Throughput OLED Manufacturing by Carrier Gas Enhanced Organic Vapor Deposition (OVPD) // SID Symposium Digest of Technical Papers. – 2011. – Vol. 42. – 38.1, № 1. – P. 516-519.
144. Shtein M., Peumans P., Benziger J.B., Forrest S.R. Micropatterning of small molecular weight organic semiconductor thin films using organic vapor phase deposition // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 93, № 7. – P. 4005-4016.
145. McGraw G.J., Forrest S.R. Fluid dynamics and mass transport in organic vapor jet printing // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111, № 4. – P. 043501.
146. Long M., Koppe B., Redden N., Boroson M. 63.1: Responsive Vacuum Deposition Technology for Cost-Effective OLED Manufacturing // SID Symposium Digest of Technical Papers. – 2009. – Vol. 40. – 63.1, № 1. – P. 943-946.
147. Subrahmanyam R., Gurikov P., Meissner I., Smirnova I. Preparation of Biopolymer Aerogels Using Green Solvents // Journal of Visualized Experiments. – 2016. – Vol. 2016. – P. e54116.
148. Debenedetti P.G., Reid R.C. Diffusion and mass transfer in supercritical fluids // AIChE Journal. – 1986. – Vol. 32, № 12. – P. 2034-2046.
149. Hu M., Benning R., Delgado A., Ertunç Ö. Mass transfer in supercritical fluids instancing selected fluids in supercritical carbon dioxide // Flows under microgravity (zero-g). – 2010.
150. Treybal R.E. Extracción en Fase Líquida. – Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana, 1968. – 729 p.
151. Chen J., Tan X., Miao C., Zhang Y., Yuan Z., Zhuang X. A one-step deconstruction-separation organosolv fractionation of lignocellulosic biomass using

acetone/phenoxyethanol/water ternary solvent system // *Bioresource Technology*. – 2021. – Vol. 342. – P. 125963.

152. Dong S., Sun W., Jiang Y., Jia B. Liquid-liquid equilibrium study for ternary systems of (water + furfuryl alcohol + solvents) at 298.2 K: Measurement and thermodynamic modelling // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2020. – Vol. 148. – P. 106136.

153. Ouyang J., Zhou L., Liu Z., Xiao S., Huang X., Heng J.Y.Y. Solubility determination and modelling of benzamide in organic solvents at temperatures from 283.15 K and 323.15 K, and ternary phase diagrams of benzamide-benzoic acid cocrystals in ethanol at 298.15 K // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 286. – P. 110885.

154. Feng N., Ren L., Wu H., Wu Q., Xie Y. New insights on structure of lignin-carbohydrate complex from hot water pretreatment liquor // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – Vol. 224. – P. 115130.

155. Abraham A., Mathew A.K., Sindhu R., Pandey A., Binod P. Potential of rice straw for bio-refining: An overview: Waste Biorefinery - Advocating Circular Economy // *Bioresource Technology*. – 2016. – Vol. 215. – P. 29-36.

156. Sun Y., Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review: Reviews Issue // *Bioresource Technology*. – 2002. – Vol. 83, № 1. – P. 1-11.

157. Stateva R.P., St. Cholakov G., Galushko A.A., Wakeham W.A. A powerful algorithm for liquid-liquid-liquid equilibria predictions and calculations // *Chemical Engineering Science*. – 2000. – Vol. 55, № 11. – P. 2121-2129.

158. Han Y., Paiva Pinheiro Pires A., Denson M., McDonald A.G., Garcia-Perez M. Ternary Phase Diagram of Water/Bio-Oil/Organic Solvent for Bio-Oil Fractionation // *Energy & Fuels*. – 2020. – Vol. 34, № 12. – P. 16250-16264.

159. Ribeiro L.A.B., Martins R.C., Mesa-Pérez J.M., Bizzo W.A. Study of bio-oil properties and ageing through fractionation and ternary mixtures with the heavy fraction as the main component // *Energy*. – 2019. – Vol. 169. – P. 344-355.

160. Grundl G., Müller R., Kunz W. Salt effects on liquid-liquid equilibria in the ternary water/n-butanol/HMF system and solvent effects on HMF separation from water // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 325. – P. 114551.
161. Shrotri V., Muhmood L. Density and viscosity measurements of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - NaNO_3 - KNO_3 ternary salt system // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 34. – P. 442-447.
162. Mangiapia G., Sartorio R., Lungu R.P. Plait point in ternary system with a miscibility gap: Analysis of the procedures involved in its determination and development of novel procedures // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Vol. 409. – P. 49-58.
163. Role of Solvent Compatibility in the Phase Behavior of Binary Solutions of Weakly Associating Multivalent Polymers // *Biomacromolecules*. – 2022. – Vol. 23, № 1. – P. 349-364.
164. Wendland M., Hasse H., Maurer G. Multiphase high-pressure equilibria of carbon dioxide-water-isopropanol // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 1993. – Vol. 6, № 4. – P. 211-222.
165. Ravetti Duran R., Escudero Falsetti P., Muhr L., Privat R., Barth D. Phase Equilibrium Study of the Ternary System $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ethanol}$ At Elevated Pressure: Thermodynamic Model Selection. Application to Supercritical Extraction of Polar Compounds // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – Vol. 138. – P. 17-28.
166. Fornari T., Hernández E.J., Ruiz-Rodriguez A., Javier Señorans F., Reglero G. Phase equilibria for the removal of ethanol from alcoholic beverages using supercritical carbon dioxide // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2009. – Vol. 50, № 2. – P. 91-96.
167. Gwinner B., Roizard D., Lapicque F., Favre E., Cadours R., Boucot P., Carrette P.-L. CO_2 Capture in Flue Gas: Semiempirical Approach to Select a Potential Physical Solvent // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – Vol. 45, № 14. – P. 5044-5049.

168. Liu H., Gao H., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Liang Z. Analysis of CO₂ solubility and absorption heat into 1-dimethylamino-2-propanol solution // *Chemical Engineering Science*. – 2017. – Vol. 170. – P. 3-15.
169. Gui X., Tang Z., Fei W. Solubility of CO₂ in alcohols, glycols, ethers, and ketones at high pressures from (288.15 to 318.15) K // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2011. – Vol. 56, № 5. – P. 2420-2429.
170. Barros M.C.F., Luísa Ramos M., Burrows H.D., Estes M.A., Leaist D.G., Ribeiro A.C.F. Ternary mutual diffusion coefficients of aqueous {l-dopa (1)+ β -CD (2)} solutions at T=298.15K // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2015. – Vol. 90. – P. 169-173.
171. Secuianu C., Feroiu V., Geană D. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria in the System Carbon Dioxide and 2-Propanol at Temperatures from 293.25 K to 323.15 K // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2003. – Vol. 48, № 6. – P. 1384-1386.
172. Ewing M.E., Isaac D.A. Mathematical Modeling of Multiphase Chemical Equilibrium // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. – 2015. – Vol. 29, № 3. – P. 551-562.
173. Deichmann G., Dallavalle M., Rosenberger D., van der Vegt N.F.A. Phase Equilibria Modeling with Systematically Coarse-Grained Models—A Comparative Study on State Point Transferability // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2019. – Vol. 123, № 2. – P. 504-515.
174. Bhawangirkar D.R., Adhikari J., Sangwai J.S. Thermodynamic modeling of phase equilibria of clathrate hydrates formed from CH₄, CO₂, C₂H₆, N₂ and C₃H₈, with different equations of state // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2018. – Vol. 117. – P. 180-192.
175. Iwai Y., Seki R., Tanaka Y. Correlation of phase equilibria by new activity coefficient model // *Fluid Phase Equilibria*. – 2019. – Vol. 488. – P. 62-71.
176. Bahadori A., Vuthaluru H., Mokhatab S. New correlations predict aqueous solubility and density of carbon dioxide // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2009. – Vol.3. – P. 474-480.

177. Haghbakhsh R., Hayer H., Saidi M., Keshtkari S., Esmaeilzadeh F. Density estimation of pure carbon dioxide at supercritical region and estimation solubility of solid compounds in supercritical carbon dioxide: Correlation approach based on sensitivity analysis // *Fluid Phase Equilibria*. – 2013. – Vol. 342. – P. 31-41.
178. Ouyang L.-B. New Correlations for Predicting the Density and Viscosity of Supercritical Carbon Dioxide Under Conditions Expected in Carbon Capture and Sequestration Operations // *The Open Petroleum Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 4, № 1.
179. Sato T., Sugiyama M., Misawa M., Hamada K., Itoh K., Mori K., Fukunaga T. Structural investigation on supercritical carbon dioxide and its mixture with alcohol: Molecular Approaches to Complex Liquid Systems // *Journal of Molecular Liquids*. – 2009. – Vol. 147, № 1. – P. 102-106.
180. Heidaryan E., Jarrahan A. Modified Redlich-Kwong equation of state for supercritical carbon dioxide // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – Vol. 81. – P. 92-98.
181. Frey K., Modell M., Tester J. Density-and-temperature-dependent volume translation for the SRK EOS: 1. Pure fluids // *Fluid Phase Equilibria*. – 2009. – Vol. 279, № 1. – P. 56-63.
182. Abudour A.M., Mohammad S.A., Robinson R.L., Gasem K.A.M. Volume-translated Peng–Robinson equation of state for saturated and single-phase liquid densities // *Fluid Phase Equilibria*. – 2012. – Vol. 335. – P. 74-87.
183. Patel N.C., Teja A.S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures // *Chemical Engineering Science*. – 1982. – Vol. 37, № 3. – P. 463-473.
184. Du G., Hu J. An equation of state for accurate thermodynamic modeling of water and carbon dioxide from triple points to 647K and 100–200MPa // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2016. – Vol. 49. – P. 94-107.
185. Duan Z., Møller N., Weare J.H. An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system: I. Pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 8000 bar // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1992. – Vol. 56, № 7. – P. 2605-2617.

186. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The Properties of Gases and Liquids. – McGraw Hill Professional, 2000. – 802 p.
187. Vitu S., Piña-Martinez A., Privat R., Debaq M., Havet J.-L., Daridon J.-L., Jaubert J.-N. Experimental determination and modelling of high-pressure phase behavior for the binary system CO₂ + cyclooctane // The Journal of Supercritical Fluids. – 2021. – Vol. 174. – P. 105249.
188. Wang X., Song Z., Pan X., Zhang L., Zhu X., Mei Y., Jiang J. Simulation study on near-field structure and flow characteristics of high-pressure CO₂ released from the pipeline // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2021. – Vol. 71. – P. 104481.
189. Li J., Yu B. Chapter One - Gas properties, fundamental equations of state and phase relationships // Sustainable Natural Gas Reservoir and Production Engineering. – 2022. – Vol. 1. – P. 1-28.
190. Théveneau P., Fauve R., Coquelet C., Mougin P. Measurement and modelling of solid apparition temperature for the CO₂ – H₂S – CH₄ ternary system // Fluid Phase Equilibria. – 2020. – Vol. 509. – P. 112465.
191. Tassin N.G., Rodríguez Reartes S.B., Zabaloy M.S., Cismondi M. Modeling of solid-fluid equilibria of pure n-alkanes and binary methane + n-alkane systems through predictive correlations // The Journal of Supercritical Fluids. – 2020. – Vol. 166. – P. 105028.
192. Fattah K.A. K-value program for crude oil components at high pressures based on PVT laboratory data and genetic programming // Journal of King Saud University - Engineering Sciences. – 2012. – Vol. 24, № 2. – P. 141-149.
193. Standing M.B. A Set of Equations for Computing Equilibrium Ratios of a Crude Oil/Natural Gas System at Pressures Below 1,000 psia // Journal of Petroleum Technology. – 1979. – Vol. 31, № 09. – P. 1193-1195.
194. Fulchignoni L., Almeida A., Jr R. Evaluation of the solution gas-oil ratio correlation proposed by lasater applied to oils with high co₂ and high gor // Brazilian Journal of Petroleum and Gas. – 2021. – Vol. 15. – P. 71-80.

195. Whitson C.H., Torp S.B. Evaluating Constant-Volume Depletion Data // *Journal of Petroleum Technology*. – 1983. – Vol. 35, № 03. – P. 610-620.
196. Almehaideb R., Ashour I., Elshreef K. Improved K-value Correlation for UAE Crude Oil Components at High Pressures Using PVT Laboratory Data // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82.
197. Ahmed T. Working Guide to Vapor-Liquid Phase Equilibria Calculations. – 1st edition. – Amsterdam ; Boston: Gulf Professional Publishing, 2009. – 300 p.
198. Michelsen M.L. Phase equilibrium calculations. What is easy and what is difficult? // *Computers & Chemical Engineering*. – 1993. – Vol. 17, № 5. – P. 431-439.
199. Adenekan K., Hutton-Prager B. Modeling the solubility of Alkyl Ketene Dimer in supercritical carbon dioxide: Peng-Robinson, group contribution methods, and effect of critical density on solubility predictions // *Fluid Phase Equilibria*. – 2020. – Vol. 507. – P. 112415.
200. Cartes M., Chaparro G., Mejía A. Measurements and modeling of the phase equilibria for the n-hexane + ethanol + dibutyl ether ternary mixture and its dibutyl ether sub-binary mixtures at 94 kPa // *Fuel*. – 2021. – Vol. 297. – P. 120361.
201. Roy J., Salaün F., Giraud S., Ferri A., Guan J., Chen G. Solubility of Chitin: Solvents, Solution Behaviors and Their Related Mechanisms // *Fictionalization of textile surface using biopolymers*. – 2017.
202. Pardo-Castaño C., Bolaños G. Solubility of chitosan in aqueous acetic acid and pressurized carbon dioxide-water: Experimental equilibrium and solubilization kinetics // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2019. – Vol. 151. – P. 63-74.
203. Roberts G.A.F. Chitin Chemistry. – London: Palgrave Macmillan, 1992. – 368 p.
204. Lee T., Lin M.S. Sublimation point depression of tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) (Alq3) by crystal engineering // *Crystal Growth and Design*. – 2007. – Vol. 7. – P. 1803-1810.
205. Gupta R.B., Shim J.-J. Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. – Boca Raton: CRC Press, 2006. – 960 p.

206. Худеев И.И. Энерго- и ресурсосбережение в процессе сверхкритической сушки : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.08 ; науч. рук. Н.В. Меньшутина/И.И. Худеев. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. – 175 с.
207. Лебедев А.Е. Моделирование и масштабирование процессов получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.08 ; науч. рук. Н.В. Меньшутина/А.Е. Лебедев. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 156 с.
208. Ловская Д.Д. Процессы получения органических аэрогелей на основе альгината натрия и композиций на их основе : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.08 ; науч. рук. Н.В. Меньшутина/Д.Д. Ловская. – Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 229 с.
209. Brinkmann M., Gadret G., Muccini M., Taliani C., Masciocchi N., Sironi A. Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – Vol. 122, № 21. – P. 5147-5157.
210. Rajeswaran M., Blanton T.N., Tang C.W., Lenhart W.C., Switalski S.C., Giesen D.J., Antalek B.J., Pawlik T.D., Kondakov D.Y., Zumbulyadis N., Young R.H. Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq3, tris(quinolin-8-olato)aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology // Polyhedron. – 2009. – Vol. 28, № 4. – P. 835-843.
211. Petrova O.B., Avetisov R.I., Avetisov I.Kh., Mushkalo O.A., Khomyakov A.V., Cherednichenko A.G. Hybrid materials based on organic luminophores in inorganic glass matrix // Optics and Spectroscopy. – 2013. – Vol. 114, № 6. – P. 886-889.
212. Petrova O.B., Runina K.I., Mayakova M.N., Taydakov I.V., Khomyakov A.V., Avetisov R.I., Avetisov I.C. Luminescent hybrid materials based on metal-organic phosphors in PbF₂ powder and PbF₂-containing glass matrix // Optical Materials. – 2019. – Vol. 88. – P. 378-384.

213. Secuianu C., Feroiu V., Geană D. High-Pressure Phase Equilibria for the Carbon Dioxide + Methanol and Carbon Dioxide + Isopropanol Systems // *Revista de Chimie*. – 2003. – Vol. 54. – P. 874-879.
214. Lim J.S., Jung Y.G., Yoo K.-P. High-Pressure Vapor–Liquid Equilibria for the Binary Mixtures of Carbon Dioxide + Isopropanol (IPA) // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2405-2408.
215. Radosz M. Vapor-liquid equilibrium for 2-propanol and carbon dioxide // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1986. – Vol. 31, № 1. – P. 43-45.
216. Nourozieh H., Kariznovi M., Abedi J. Experimental and modeling investigations of solubility and saturated liquid densities and viscosities for binary systems (methane+, ethane+, and carbon dioxide+2-propanol) // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2013. – Vol. 65. – P. 191-197.
217. Bamberger A., Maurer G. High-pressure (vapour + liquid) equilibria in (carbon dioxide + acetone or 2-propanol) at temperatures from 293 K to 333 K // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2000. – Vol. 32, № 5. – P. 685-700.
218. Fenghour A., Wakeham W.A., Watson J.T.R. Densities of (water + carbon dioxide) in the temperature range 415 K to 700 K and pressures up to 35 MPa // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1996. – Vol. 28, № 4. – P. 433-446.
219. Valtz A., Chapoy A., Coquelet C., Paricaud P., Richon D. Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2K // *Fluid Phase Equilibria*. – 2004. – Vol. 226. – P. 333-344.
220. Salari H., Hassanzadeh H., Gerami S., Abedi J. On Estimating the Water Content of CO₂ in Equilibrium With Formation Brine // *Petroleum Science and Technology*. – 2011. – Vol. 29, № 19. – P. 2037-2051.
221. Chiu B.-S., Wilkinson G.T. Ternary phase equilibria of the iso-propanol+water+carbon dioxide system at high pressure // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 1999. – Vol. 16, № 2. – P. 187-192.
222. Hart P., Colson G., Burris J. Application of Carbon Dioxide to reduce water side lime scale in heat exchanges // *J. of Science and Technology for Forest Products and Processes*. – 2012. – Vol. 1. – P. 67-70.

223. K Haghi R., Chapoy A., C. Pereira L., Yang J., Tohidi B. pH of CO₂ saturated water and CO₂ saturated brines: Experimental measurements and modelling // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2017. – Vol. 66. – P. 190-203.
224. Lee K.Y., Mooney D.J. Alginate: Properties and biomedical applications // Progress in Polymer Science. – 2012. – Vol. 37, № 1. – P. 106-126.

Приложение 1. Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2757593

**Люминофорный материал на основе
металлорганических комплексов однородно
распределенных в объеме аэрогеля и способ его
получения**

Патентообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА" (RU)**

Авторы: **Лебедев Артем Евгеньевич (RU), Меньшуткина Наталья
Васильевна (RU), Суслова Екатерина Николаевна (RU), Худеев
Илларион Игоревич (RU), Аветисов Игорь Христофорович (RU),
Казьмина Ксения Вадимовна (RU), Аветисов Роман Игоревич (RU)**

Заявка № **2020140887**

Приоритет изобретения **11 декабря 2020 г.**

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

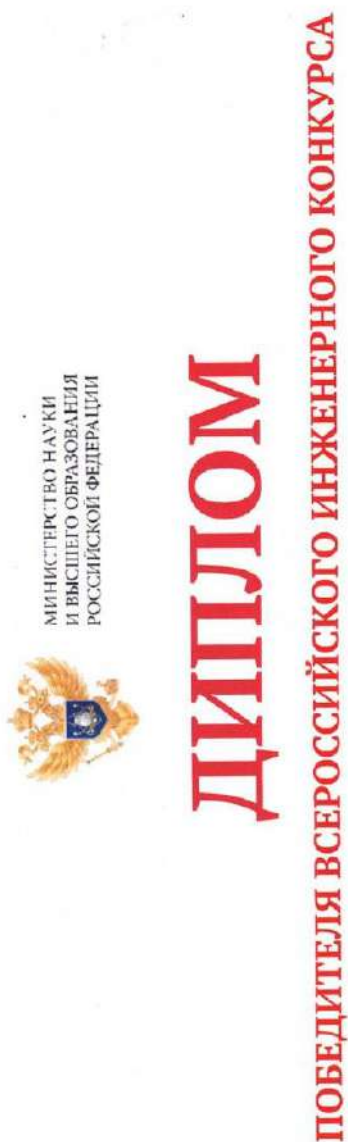
Российской Федерации **19 октября 2021 г.**

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **11 декабря 2040 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ильин

Приложение 2. Полученные награды



в номинации «Лучшая выпускная квалификационная работа аспиранта»

награждается

СУСЛОВА

ЕКАТЕРИНА НИКОЛАЕВНА

Заместитель Министра
науки и высшего образования
Российской Федерации

Г.А. Гуров

