

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

На правах рукописи



Суслова Екатерина Николаевна

**ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ С ЛЮМИНОФОРАМИ
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И ИХ
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедрах химического и фармацевтического инжиниринга и кибернетики химико-технологических процессов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Меньшутина Наталья Васильевна, заведующий кафедрой химического и фармацевтического инжиниринга ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент
Хайрутдинов Венер Фаилевич

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор кафедры «Теоретических основ теплотехники»

кандидат технических наук, доцент
Таран Юлия Александровна

ФГБОУ ВО «Московский институт радиотехники, электроники и автоматики – Российский технологический университет», доцент кафедры «Процессов и аппаратов химических технологий имени Гельперина Н.И.»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита состоится 1 декабря 2022 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.09 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, ауд. 443, конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте: <https://www.mustr.ru>.

Автореферат разослан «___» октября 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета РХТУ.2.6.09
Кандидат технических наук, доцент

В.А. Василенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Но главной проблемой 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 многоэтапными, 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, провести их интенсификацию и оптимизацию.

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».

Аналитические исследования на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева были выполнены в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009.

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 металлорганических 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, В.П. Мешалкина, И.Н. Дорохова. Но в литературе практически отсутствуют работы, посвященные процессам получения аэрогелей и функциональных материалов на их основе.

Цель работы – исследование и интенсификация процессов получения аэрогелей с люминофорами в сверхкритических условиях.

Задачи работы. Для достижения указанной цели поставлены следующие научно-технические задачи, стратегия решения которых представлена на рисунке 1:

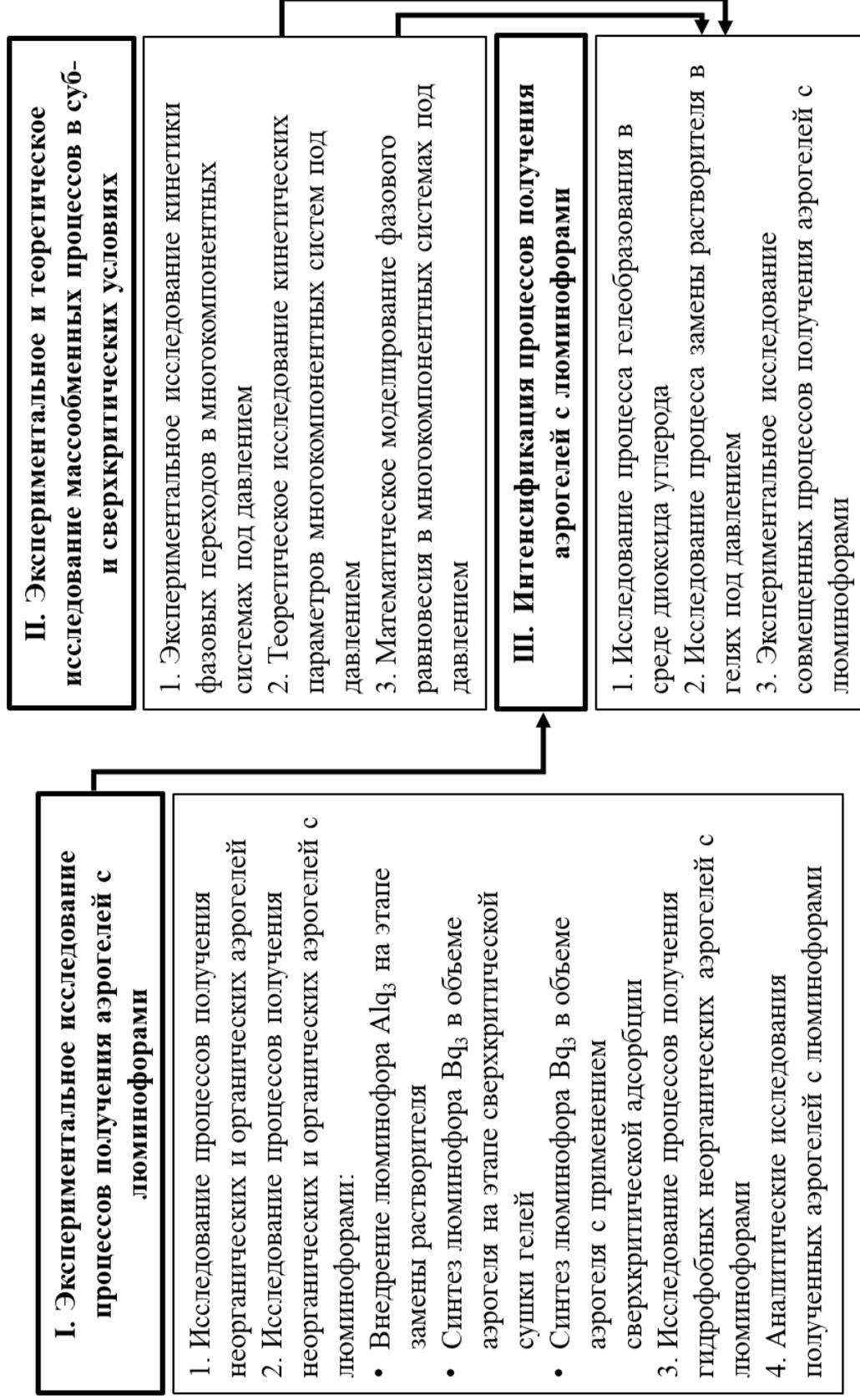


Рисунок 1 – Стратегия решения поставленных задач

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 параметров 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 были 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 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.

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 ES-SILICONF2 (Мишкольц-Лиллафюред, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены и обоснованы актуальность, научная новизна, практическая значимость и цель работы. Приведены основные задачи исследований, решение которых необходимо для достижения поставленной цели.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы. Рассмотрены методики получения неорганических (на основе диоксида кремния) и органических (на основе полисахаридов) аэрогелей. Представлен обзор характеристик и свойств аэрогелей различной природы и их перспективных способов применения. Приведены исследования по внедрению различных функциональных соединений в аэрогельную матрицу. Рассмотрены типы и особенности процесса замены растворителя в высокопористых гелях. Представлены уравнения состояния и правила смешения для определения физико-химических свойств многокомпонентных систем. Рассмотрены методы математического моделирования массообменных процессов, имеющих место на этапах получения аэрогелей и люминофорных материалов на их основе (в том числе при суб- и сверхкритических условиях). На основании литературного обзора были сформулированы задачи диссертационной работы и предложена стратегия их решения (рисунок 1).

Во второй главе приведены результаты экспериментального исследования процессов получения неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния и органических аэрогелей на основе полисахаридов (альгината натрия, пектина, хитозана). На основе полученных данных исследованы процессы получения

аэрогелей различной природы с люминофорами тремя способами. В первом случае осуществлялось внедрение люминофора за счет диффузии перед процессом сверхкритической сушки гелей (рисунок 2, а). Во втором и третьем случае происходил синтез люминофоров на основе 8-гидроксихинолина (8-hq) и ионов металлов/полуметаллов в объеме аэрогельной матрицы с применением сверхкритических технологий: на этапе сверхкритической сушки гелей (рисунок 2, б) и с помощью сверхкритической адсорбции (рисунок 2, в).

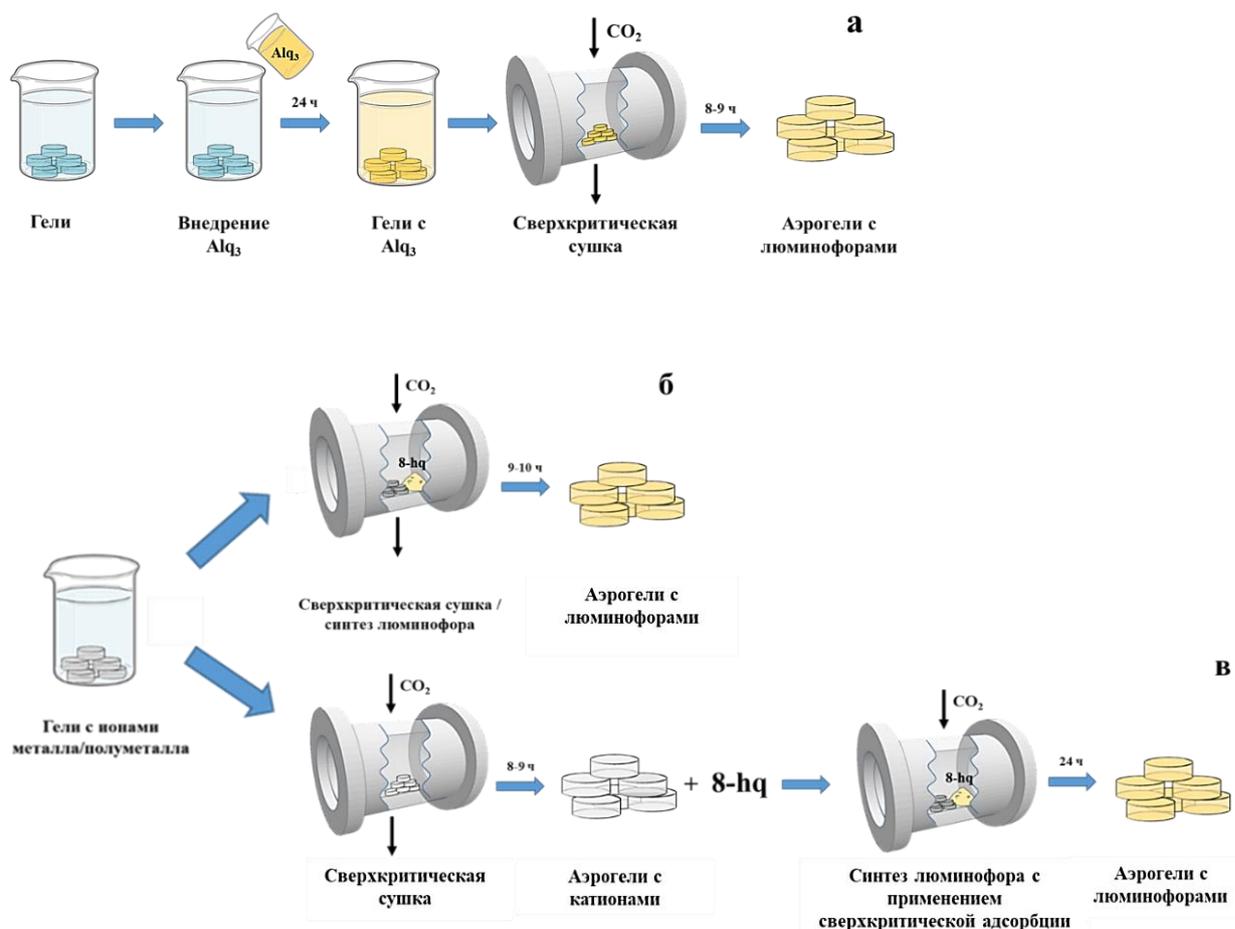


Рисунок 2 – Схемы получения аэрогелей различной природы с люминофорами: внедрение люминофора за счет диффузии (а), синтеза люминофора в объеме аэрогельной матрицы на этапе сверхкритической сушки (б) и с помощью процесса сверхкритической адсорбции (в)

В общей сложности было получено порядка 90 экспериментальных образцов люминофорных материалов на основе аэрогелей различной природы. Были проведены аналитические исследования полученных образцов методами азотной порометрии, гелиевой пикнометрии (таблица 1) и спектрофлуориметрии (рисунок 3, таблица 2).

Таблица 1 – Физические и структурные характеристики люминофорных материалов на основе неорганических аэрогелей

Образец	$\rho_{\text{каж}}$ 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-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 -0.01-5-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

где $\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность, г/см³; L – линейная усадка аэрогеля, %; $S_{\text{уд}}$ – площадь удельной поверхности, м²/г; D – средний диаметр пор, нм; $V_{\text{БДХ}}$ – объем пор по методу Баррета-Джойнера-Халенда (БДХ), см³/г; $V_{\text{пор}}$ – общий объем пор, см³/г; ω – доля мезопор, %; $\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность, г/см³; φ – пористость. Далее, для примера, дана расшифровка образца Si-HCl-0.1-5-Alq₃: концентрация кислотного катализатора (соляной кислоты) – 0.1 М, мольное соотношение тетраэтоксисилана к изопропанолу – 1:5, внедренный люминофор – Alq₃.

Аэрогели с люминофорами обладают высокой удельной площадью поверхности, низкой кажущейся плотностью и высокой пористостью вплоть до 95%. Показано, что внедрение и синтез люминофоров в структуре аэрогеля не оказывало значительное влияние на его морфологические характеристики. Это указывает на то, что внедрение люминофора происходило на молекулярном уровне.

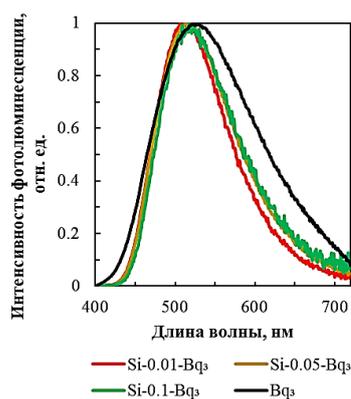


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции образцов

Таблица 2 – Характеристики спектров фотолюминесценции образцов

Образец	Центр люминесценции, нм	Максимальная интенсивность люминесценции, имп./с · 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

Из полученных данных видно, что образцы обладают интенсивной люминесценцией. Пики образцов близки друг к другу и имеют некоторое отклонение по сравнению с чистым люминофором. Можно предположить, что структура аэрогелевой матрицы оказывает некоторое влияние на люминесцентные

свойства. В зависимости от параметров синтеза люминофора и процессов получения аэрогелей могут быть получены материалы с интенсивной, контролируемой люминесценцией.

Кроме того, были получены изображения поверхности аэрогелей с люминофорами с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) (рисунок 4).

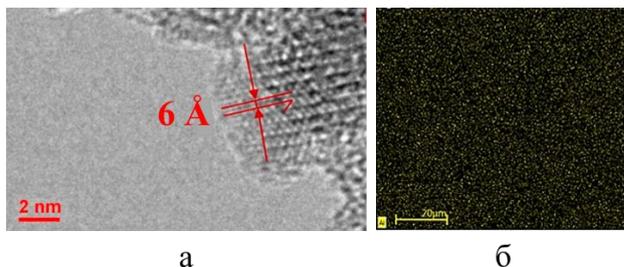


Рисунок 4 – Изображения ПЭМ (а) и ЭДРС (б) распределения Alq_3 на поверхности образца Si-0.1-7-Alq_3

На основании полученных изображений можно предположить, что произошло равномерное внедрение люминофора на поверхности аэрогелей с образованием кристаллических структур, типичных для люминофора Alq_3 .

Было проведено масштабное варьирование параметров процессов получения аэрогелей, внедрения и синтеза люминофора в объеме аэрогелевой матрицы. В ходе работы были выявлены зависимости «структура-свойство», с применением которых можно получать материалы с заданными физическими и люминесцентными характеристиками. Кроме того, были разработаны новые способы синтеза люминофоров на основе 8-гидроксихинолина с применением сверхкритических технологий: на этапе сверхкритической сушки аэрогелей и с применением сверхкритической адсорбции.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований массообменных процессов в суб- и сверхкритических условиях, протекающих при получении аэрогелей с люминофорами.

При проведении и совмещении процессов получения аэрогелей с люминофорами под давлением могут образоваться многокомпонентные системы, состоящие из изопропилового спирта, воды и диоксида углерода. Следовательно, необходимо изучение массообменных процессов в суб- и сверхкритических условиях, протекающих в данных многокомпонентных системах.

При проведении процессов замены растворителя под давлением и сверхкритической сушки образуется двухкомпонентная система «изопропанол –

диоксид углерода». Для фундаментального исследования поведения данной системы, была изучена кинетика фазовых переходов бинарной системы при различных параметрах без и в присутствии геля. При теоретическом исследовании кинетики фазовых переходов были построены кривые (рисунок 5).

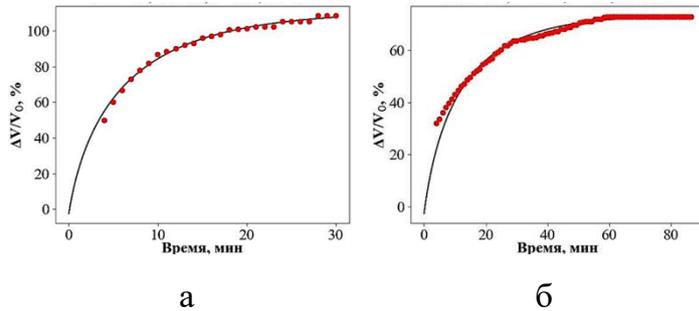


Рисунок 5 – Экспериментальные и теоретические кинетические кривые фазовых переходов в системе «изопропанол – диоксид углерода» при 313 К и 7.8 МПа: а – без геля, б – в присутствии геля

В результате расчетов были определены кинетические параметры системы и равновесная концентрация диоксида углерода в жидкой фазе при различных внешних параметрах. Было показано, что система без геля выходит в равновесное состояние в среднем через 15 минут после начала процесса, для системы в присутствии геля необходимо не менее 30 мин.

Для интенсификации процессов получения аэрогелей с люминофорами были рассчитаны фазовые состояния многокомпонентных систем, которые образуются при получении аэрогелей (рисунок 6).

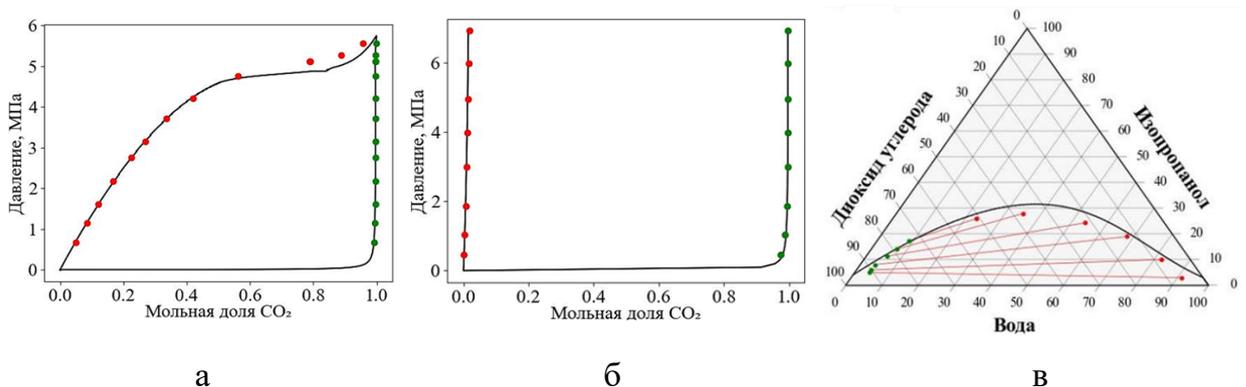


Рисунок 6 – Фазовые диаграммы систем: а – «изопропанол – диоксид углерода» при 293.2 К, б – «вода – диоксид углерода» при 313.0 К, в – «изопропанол – вода – диоксид углерода» при 313.0 К и 8.0 МПа

Средняя относительная ошибка между рассчитанными и экспериментальными

Основным уравнением, описывающим данный процесс, является основное уравнение массопередачи. Для нахождения объема жидкой фазы использовалось уравнение состояния Пенга-Робинсона с правилами смешения Ван-дер-Ваальса.

данными составила не более 5% для двухкомпонентных систем, и не более 10% для трехкомпонентных систем.

Данные, полученные в третьей главе, использовались в дальнейших экспериментальных исследованиях совмещенных процессов получения аэрогелей с люминофорами в одном аппарате.

Четвертая глава посвящена экспериментальным исследованиям процессов получения высокочистых аэрогелей с люминофорами под давлением и их интенсификации путем проведения в одном аппарате под давлением.

Проведен комплекс исследований процесса гелеобразования раствора альгината натрия в среде диоксида углерода. Фотографии полученных гелей и аэрогелей на их основе представлены на рисунке 7.

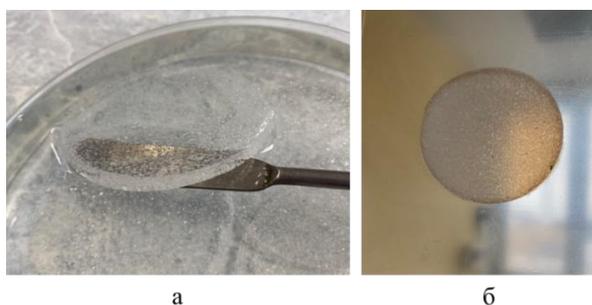


Рисунок 7 – Гель на основе альгината натрия (а) и аэрогель (б), полученные с помощью процесса гелеобразования под давлением

В таком случае замена растворителя в геле происходит под давлением и образуется трехкомпонентная система «изопропанол – вода – диоксид углерода».

Были проведены исследования замены растворителя под давлением через гетерогенную и гомогенную области фазовой диаграммы трехкомпонентной системы.

В ходе экспериментальных исследований замены растворителя под давлением через гетерогенную область фазовой диаграммы произошла значительная усадка

Таким образом, можно получить гели различной формы, не отличающиеся по своим свойствам от гелей, полученных при нормальных условиях.

Для повышения эффективности процессов получения аэрогелей с люминофорами этапы замены растворителя и сверхкритической сушки могут быть совмещены в одном аппарате.

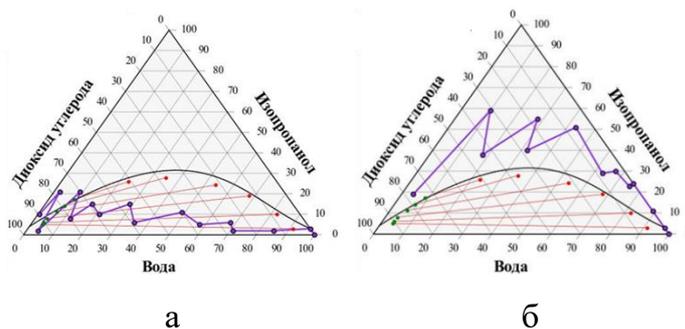


Рисунок 8 – Рабочие линии экспериментальных исследований замены растворителя под давлением через гетерогенную (а) и гомогенную (б) области фазовой диаграммы

гелей (>50%). Средняя усадка частиц гелей после замены растворителя через гомогенную область фазовой диаграммы составила менее 6%. Кроме того, при проведении процесса под давлением удалось сократить продолжительность процесса в 4 раза, а затраты спирта в 7 раз.

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.

В завершении были проведены совмещенные процессы получения аэрогелей с люминофорами в одном аппарате под давлением (рисунок 9).

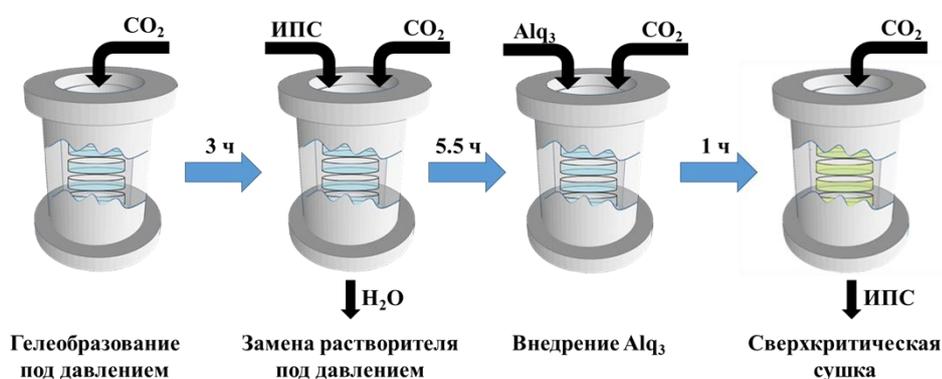


Рисунок 9 – Общая схема совмещенных процессов получения аэрогелей под давлением

При проведении процессов гелеобразования, замены растворителя, внедрения люминофора и сверхкритической сушки в одном аппарате удалось получить аэрогели с люминофорами высокой чистоты за счет сокращения количества операций по загрузке и разгрузке оборудования. 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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. A. Lebedev, E. Suslova, A. Troyankin, D. Lovskaya. Investigation of Aerogel Production Processes: Solvent Exchange under High Pressure Combined with Supercritical Drying in One Apparatus // GELS. – 2021. – Vol. 7, № 1. – P.4. (**Web of Science, Scopus**).

2. A. Lebedev, E. Suslova, N. Menshutina, I. Avetissov et al. New efficient lighting device. part 1. hybrid materials based on inorganic aerogel and metal-organic phosphor // Journal of Solid State Chemistry. – 2021. – Vol. 302. – P. 122358. (**Web of Science, Scopus**).

3. Сусллова Е.Н., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В., Аветисов И.Х. и др. Люминесцентные аэрогели на основе диоксида кремния и координационного соединения бора с 8-оксихинолином // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95, № 5. – С. 45-52. (**Web of Science**).

4. Сусллова Е.Н., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В. Разработка подхода для теоретического расчета кинетики фазовых переходов системы изопропиловый спирт – диоксид углерода // Моделирование энергоинформационных процессов X

национальная Научно-практическая конференция с международным участием. – Воронеж: Воронеж, 2022. – С. 181-190.

5. A. Lebedev, E. Suslova, K. Runina et al. Hybrid materials based on inorganic aerogel and organic luminophor // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – P. 39.

6. Сулова Е.Н., Цыганков П.Ю., Лебедев А.Е. Исследование влияния параметров золь-гель процесса на структурные свойства аэрогелей // Всероссийская школа-конференция молодых ученых Фундаментальные науки – специалисту нового времени. – 2021. – С. 302-303.

7. А.Е. Лебедев, Е.Н. Сулова, Н.В. Меньшутина и др. Изучение люминесцентных материалов на основе неорганических аэрогелей // XI Научно-практическая конференция с международным участием Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации. – 2021. – С. 424-427.

8. Сулова Е.Н., Лебедев А.Е. Разработка технологии получения аэрогелей на основе совмещения процессов гелеобразования, замены растворителя и сушки в одном аппарате в среде сверхкритического диоксида углерода // XI Научно-практическая конференция с международным участием Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации. – 2021. – С. 240-243.

9. Сулова Е.Н., Лебедев А.Е. Процессы получения новых функциональных люминофорных материалов на основе аэрогелей из диоксида кремния // Вызовы времени: инновационные технологии и оборудование для фармацевтической промышленности и медицины. – 2020. – С. 39-41.

10. Сулова Е.Н., Худеев И.И., Лебедев А.Е. Процессы получения новых функциональных люминофорных материалов на основе аэрогелей из оксида алюминия // Вызовы времени: инновационные технологии и оборудование для фармацевтической промышленности и медицины. – 2020. – С. 36-39.

11. E.N. Suslova, D.D. Lovskaya, A.E. Lebedev, N.V. Menshutina. Theoretical and experimental study of the solvent exchange process under high pressure // *Conference proceedings of the Second International Youth Summer School Aerogels: from laboratory to industry*. – 2019. – P. 48-48.

12. Лебедев А.Е., Сулова Е.Н., Худеев И.И., Ловская Д. Д. Процесс получения аэрогелей на основе биополимеров с использованием замены растворителя под давлением // Сборник материалов конгресса Биотехнология: состояние и перспективы развития – Т. 17. – 2019. – С. 273-274.

13. Худеев И.И., Лебедев А.Е., Сулова Е.Н. и др. Совмещение и интенсификация процессов под высоким давлением при получении аэрогелей // X

Научно-практическая конференция с международным участием Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации. – Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2019. – С. 246-247.

14. Голубев Э.В., Кунаев Д.А., Сусллова Е.Н., Лебедев А.Е. Исследование процесса получения би(8-оксихинолята) кальция в аэрогеле с применением сверхкритических технологий // Успехи в химии и химической технологии. – Т. 35. – 2021. – С. 66-68.

15. Кунаев Д.А., Голубев Э.В., Сусллова Е.Н., Лебедев А.Е. Исследование процесса получения трис(8-оксихинолята) алюминия в аэрогеле с применением сверхкритических технологий // Успехи в химии и химической технологии. – Т. 35. – 2021. – С. 89-91.

16. Сусллова Е.Н., Лебедев А.Е., Ловская Д.Д. Исследование кинетических параметров фазовых переходов в двухкомпонентных системах под высоким давлением // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – С. 171-173.

17. Сусллова Е.Н., Худеев И.И., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В. Исследование процесса получения новых функциональных люминофорных материалов с применением аэрогелей на основе оксида алюминия // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 12. – С. 34-36.

18. Сусллова Е.Н., Ловская Д.Д., Лебедев А.Е., Меньшутина Н. В. Совмещение процессов замены растворителя и сверхкритической сушки в одном аппарате для получения аэрогелей // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 12. – С. 40-42.

19. Сусллова Е.Н., Лебедев А.Е., Ловская Д.Д. Исследование кинетики фазовых переходов многокомпонентных систем в субкритическом состоянии // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, № 11. – С. 86-88.

Патент:

20. Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В., Сусллова Е.Н., Худеев И.И., Аветисов И.Х., Казьмина К.В., Аветисов Р.И. Люминофорный материал на основе металлоорганических комплексов однородно распределенных в объеме аэрогеля и способ его получения // Патент на изобретение RU 2757593 19.10.2021.