Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Котцов Сергей Юрьевич

Синтез, структура и физико-химические свойства ионогелей на основе диоксида кремния и синтетических полимеров, а также имидазолиевых и аммониевых ионных жидкостей

1.4.15. Химия твердого тела

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук и на Факультете наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научные руководители: **Иванов Владимир Константинович,** доктор химических наук, академик Российской академии наук, исполняющий обязанности директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Баранчиков Александр Евгеньевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Савилов Сергей Вячеславович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Макаров Николай Александрович, доктор технических наук, заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров, учёный секретарь Федерального государственного бюджетного образовательное учреждения высшего образования Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Защита диссертации состоится «17» декабря 2026 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 12.0.156.96 при ИОНХ РАН по адресу: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский проспект, д.31) и на сайте ИОНХ РАН: http://igic.ras.ru/

Автореферат разослан «10» ноября 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, Мокрушин А.С.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Ионные жидкости, органические соли с температурой плавления ниже 100°С, перспективны в качестве экстрагентов, растворителей и катализаторов, компонентов электрохимических устройств. Важнейшими достоинствами ионных жидкостей, определяющими возможности их практического применения, являются электропроводность, низкая летучесть, химическая и термическая стабильность, высокая сольватирующая способность. В то же время, широкомасштабному использованию ионных жидкостей препятствует ряд недостатков – высокая вязкость и адгезия к твердым поверхностям, способность формировать устойчивые эмульсии или смешиваться с водными растворами, что приводит к необратимым потерям ионных жидкостей при реализации технологических процессов.

Одним из способов преодоления указанных недостатков является иммобилизация ионных жидкостей в твердофазных нанопористых носителях, приводящая к получению особого класса наноструктурированных материалов – ионогелей. В ионогелях уникальные свойства ионных жидкостей сочетаются с постоянством формы и высокой механической прочностью, присущими твердофазным материалам.

Характерной особенностью ионогелей является существенное искажение пространственной структуры и изменение физико-химических свойств ионной жидкости, находящейся в нанопорах твёрдой фазы. Такие изменения, связанные с эффектами пространственного ограничения, делают решение классической для химии твердого тела задачи по установлению корреляций «состав – структура – свойства» особенно важным для этого типа материалов как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Необходимо подчеркнуть, что сведения об особенностях физико-химических характеристик и функциональных свойств ионогелей, полученных с использованием различных синтетических подходов, носят фрагментарный характер.

Важной проблемой, связанной с практическим использованием функциональных материалов на основе ионогелей, является их низкая стабильность при контакте с водой за счет частичного или полного высвобождения ионной жидкости и ее перехода в водную фазу. К настоящему времени методы количественного анализа таких процессов не разработаны, что препятствует развитию подходов к получению стабильных ионогелей. Особое значение это имеет для создания новых материалов на основе ионогелей для экстракции ценных компонентов из водных растворов. Разработка экстрагентов на основе ионогелей особенно перспективна, поскольку позволяет исключить из технологического процесса стадию разделения двух формирующих эмульсии жидкостей и снизить потери дорогостоящих и токсичных ионных жидкостей.

Целью настоящей работы является разработка физико-химических основ направленного синтеза ионогелей на основе нанопористых твердофазных матриц диоксида кремния и синтетических полимеров (полиолефинов и полиамида 6,6), а также имидазолиевых и аммониевых ионных жидкостей и определение особенностей состава, структуры и свойств ионогелей, получаемых с использованием различных синтетических подходов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Сравнительный анализ двух основных подходов к синтезу ионогелей на основе диоксида кремния: золь-гель синтеза в присутствии ионной жидкости, а также пропитки ионной жидкостью аэрогелей или лиогелей SiO_2. Изучение особенностей микроструктуры и физико-химических свойств ионогелей, полученных различными методами.
2. Синтез и исследование физико-химических свойств ионогелей на основе пирогенного диоксида кремния, диоксида кремния, синтезированного золь-гель методом, синтетических полимеров (полиолефинов и полиамида 6,6), а также имидазолиевых или аммониевых ионных жидкостей.
3. Сравнительный анализ физико-химических свойств ионных жидкостей, находящихся в индивидуальном состоянии или в условиях пространственного ограничения в нанопористой твердофазной матрице, с использованием взаимодополняющих физико-химических методов.
4. Разработка метода количественного анализа стабильности ионогелей при контакте с водной фазой. Изучение влияния условий синтеза, состава и структуры кремнийоксидных и полимерных ионогелей на их стабильность при контакте с водной фазой.
5. Анализ механизма экстракции и экстракционных характеристик (эффективность и скорость экстракции и реэкстракции, циклируемость) ионогелей на основе нанопористых матриц диоксида кремния или синтетических полимеров и коммерческого экстрагента Aliquat 336 в процессах извлечения ионов железа(III) из водных растворов. Сопоставление экстракционных характеристик ионогелей и индивидуального жидкофазного экстрагента.

Объекты исследования

Объектами исследования являются композитные твердофазные наноматериалы – ионогели на основе нанопористых диоксида кремния или синтетических полимеров (полиамида 6,6 и полиолефинов – полиэтилена и полипропилена), содержащие имидазолиевые или аммониевые ионные жидкости.

Научная новизна

1. Впервые выполнен систематический сравнительный анализ физико-химических свойств наноструктурированных ионогелей на основе диоксида кремния, полученных различными методами, включая золь-гель синтез в присутствии ионной жидкости, а также пропитку ионной жидкостью лиогелей

и аэрогелей. Получены и систематизированы сведения о структуре нанопористых носителей в составе ионогелей, эффектах пространственного ограничения ионной жидкости в нанопористых твердофазных матрицах, химическом составе и функциональных свойствах ионогелей, а также о воспроизводимости характеристик таких материалов, полученных с использованием различных методов.

2. Предложен метод анализа стабильности ионогелей при контакте с водой, основанный на определении количества высвобождаемой из них ионной жидкости путем непрерывного измерения проводимости водной фазы. Впервые проведено систематическое исследование корреляций «состав – структура – стабильность в водной среде» для ионогелей на основе нанопористых диоксида кремния и синтетических полимеров.

3. Показано, что в зависимости от состава ионогелей на основе нанопористого пирогенного диоксида кремния и тетрафторобората 3-метил-1-октилимидазолия наблюдается систематическое изменение длины полярно-аполярных корреляций в ионной жидкости в диапазоне 2,2–2,6 нм.

4. Установлено влияние состава и структуры твердофазной матрицы ионогелей (нанопористых диоксида кремния или синтетических полимеров), содержащих коммерческий экстрагент Aliquat 336, на механизм экстракции, а также на эффективность и скорость экстракции и реэкстракции ионов железа(III) из водных растворов.

5. Предложен новый метод получения полимерных ионогелей, основанный на пропитке ионными жидкостями нанопористых полимерных аэрогелей на основе полиолефинов и полиамида 6,6.

Практическая значимость работы

1. В результате сравнительного анализа физико-химических характеристик ионогелей на основе диоксида кремния, полученных различными методами, показано, что золь-гель синтез пористой матрицы ионогеля в присутствии ионной жидкости обеспечивает получение материалов с более воспроизводимыми характеристиками, чем методы синтеза, основанные на пропитке ионной жидкостью аэрогелей и лиогелей.

2. Предложен метод количественного анализа стабильности ионогелей в водной среде, позволяющий определять кинетические параметры процесса высвобождения ионных жидкостей из этих материалов. Методика валидирована методом ВЭЖХ, оценены её повторяемость и определены источники систематических погрешностей. Применение данного метода анализа по отношению к материалам различного состава позволило выработать рекомендации по повышению эксплуатационных характеристик ионогелей.

3. Предложен способ регенерации ионогелей на основе диоксида кремния, используемых для извлечения ионов железа(III) из водных растворов, основанный на выдерживании ионогелей в растворе хлорида натрия. Показано, что использование химически инертных нанопористых полимеров

в качестве матриц позволяет избежать деградации экстракционных свойств ионогелей при циклировании, присущей ионогелям на основе диоксида кремния. Выявленные закономерности могут быть использованы при разработке новых гидрометаллургических технологических процессов с участием твердофазных экстрагентов, содержащих иммобилизованные ионные жидкости.

Методология и методы исследования

Методологическую основу работы составляет установление взаимосвязей «состав – структура – свойство» для функциональных наноструктурированных материалов – ионогелей, получаемых с использованием различных синтетических подходов. Для получения ионогелей использованы методы пропитки твердофазных мезопористых материалов на основе диоксида кремния и синтетических полимеров, а также золь-гель синтез диоксида кремния в присутствии ионных жидкостей.

Для решения поставленных в работе задач использованы следующие физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФлА), CHNS-элементный анализ, оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), спектроскопия в УФ-видимой области в режимах диффузного отражения и пропускания; колебательная (ИК- и КР-) спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, термогравиметрия и дифференциальный термический анализ (ТГА-ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), гелиевая пикнометрия, низкотемпературная адсорбция азота, растровая электронная микроскопия (РЭМ), малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРР); спектроскопия электрохимического импеданса, механические испытания образцов на сжатие.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментальных исследований физико-химических свойств и микроструктуры ионогелей, полученных различными методами – гелированием диоксида кремния в присутствии имидазолиевых или аммониевых ионных жидкостей, пропиткой ионными жидкостями нанопористого диоксида кремния или аэрогелей, полученных из синтетических полимеров (полиамида 6,6 и полиолефинов – полиэтилена и полипропилена).
2. Результаты анализа свойств ионогелей на основе нанопористых диоксида кремния или синтетических полимеров, указывающие на различия в характеристиках индивидуальных ионных жидкостей в сравнении с ионными жидкостями, иммобилизованными в твердофазных матрицах.
3. Обратная корреляция между длиной полярно-аполярных корреляций (в диапазоне 2,2–2,6 нм) в пространственной структуре тетрафторобората 3-метил-1-октилимидазолия и содержанием этой ионной жидкости в ионогелях на основе пирогенного диоксида кремния.

4. Методика кондуктометрического анализа процесса высвобождения ионных жидкостей из ионогелей в водную среду и результаты кондуктометрических исследований влияния состава и структуры ионогелей на основе нанопористых диоксида кремния и синтетических полимеров на их стабильность в водной среде.
5. Экстракционные характеристики (эффективность экстракции и реэкстракции ионов железа(III) из водных растворов, циклируемость) ионогелей на основе ионной жидкости Aliquat 336 и нанопористых диоксида кремния и синтетических полимеров (полиамида 6,6 и полипропилена). Результаты сравнительного анализа экстракционных характеристик ионогелей различного состава и индивидуальной ионной жидкости.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена применением взаимодополняющих физико-химических методов исследования веществ и материалов с использованием современного оборудования. Полученные результаты воспроизводимы, внутренне непротиворечивы, согласуются с литературными данными и соответствуют общим физико-химическим законам.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует пп. 2, 7 паспорта специальности 1.4.15. – Химия твердого тела и пп. 3.2, 3.7 паспорта специальности 2.6.6. – Нанотехнологии и наноматериалы (Химические науки).

Личный вклад автора

Основу работы составляют результаты научных исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии в рамках обучения в очной аспирантуре Факультета наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (ФНМ МГУ) и в ходе работы в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в 2021–2025 гг. Личный вклад автора заключается в анализе литературных источников, подготовке, планировании и проведении экспериментальной работы, включая работу со студентами ФНМ МГУ и Факультета химии НИУ ВШЭ, а также в обработке, интерпретации и обсуждении экспериментальных данных.

Автором осуществлен синтез всех образцов ионогелей, выполнены экстракционные эксперименты, проведены исследования методами гелиевой пикнометрии, низкотемпературной адсорбции азота, измерения краевого угла смачивания, ИК- и КР-спектроскопии, РФА, РЭМ, спектроскопии поглощения в УФ-видимой области. Автором проведена обработка и интерпретация результатов ЯМР-спектроскопии, полных изотерм низкотемпературной адсорбции азота, РФлА, элементного анализа, ТГА-ДТА, низкотемпературной ДСК и измерений электрохимического импеданса. Обсуждение результатов выполнено совместно с научными руководителями при участии соавторов соответствующих публикаций.

Часть работ была выполнена в рамках подготовки магистерской квалификационной работы А.О. Бадулиной (ФНМ МГУ), у которой автор являлся соруководителем. В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования ИОНХ РАН. Исследования методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения проведены на базе Объединенного института ядерных исследований и Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

Апробация работы

Результаты работы представлены на XIII и XV Конференциях молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2023, 2025 гг.); Международной конференции молодых ученых «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, 2023 г.); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, 2023 г.); XXI и XXIII Всероссийских школах-конференциях молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (Красновидово, 2022, 2024 гг.); Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC (Санкт-Петербург, 2024 г.) и VII Международной евроазиатской конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2025»» (Гомель, Беларусь, 2025 г.).

Часть результатов получена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00028). Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2024-534).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ведущих рецензируемых изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ, а также в 8 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 240 страницах машинописного текста, включая список литературы (518 наименований), 84 рисунка, 20 уравнений, 3 схемы, 40 таблиц и приложения.

Основное содержание работы

Текст диссертации состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и приложений.

1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы его цель и задачи, описаны объекты исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, описана методология и методы исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, обоснованы достоверность полученных результатов и соответствие работы паспорту научной специальности, отражен личный вклад автора, приведен список конференций, на которых была проведена апробация работы, отражены публикации, в которых изложены основные результаты работы, приведены структура и объем диссертации.

2. Обзор литературы

Обзор литературы состоит из 3 разделов. ***Первый*** раздел посвящен ионным жидкостям (ИЖ), их составу и основным свойствам; описаны их пространственная структура, методы получения, области применения, в том числе в экстракционных технологиях, указаны основные недостатки ИЖ для экстракционных применений. Во ***втором*** разделе описаны ионогели – их состав, ключевые свойства и методы получения, обсуждены имеющиеся данные об эффектах пространственного ограничения ИЖ в составе ионогелей; рассмотрена проблема стабильности ионогелей при контакте с водной средой; описаны основные области применения ионогелей, в том числе для реализации экстракционных технологий. В заключительном, ***третьем*** разделе, обобщены выявленные в ходе анализа литературы проблемы, связанные с получением и использованием экстрагентов на основе ионогелей.

3. Экспериментальная часть

Глава включает в себя 5 разделов. В ***первом разделе*** указаны реактивы и материалы, использованные для синтеза объектов исследования. Во ***втором разделе*** описаны методики получения ионогелей на основе твердофазных нанопористых матриц – диоксида кремния и синтетических полимеров. В ***третьем разделе*** описан разработанный метод кондуктометрической оценки стабильности ионогелей при контакте с водной фазой. В ***четвертом разделе*** приведены методики экстракции и реэкстракции ионов железа(III) из водных растворов с использованием ионогелей. В заключительном, ***пятом разделе*** описаны методы физико-химического анализа полученных наноструктурированных материалов.

4. Результаты и их обсуждение

Глава включает в себя 6 разделов. ***Первый раздел*** посвящён анализу эффектов пространственного ограничения в ионной жидкости (ИЖ) тетрафторобората 3-метил-1-октилимидазолия ($[C_8MIm][BF_4]$), иммобилизованной в нанодисперсном пирогенном диоксиде кремния Aerosil® A380. Во ***втором разделе*** представлены результаты сравнительного анализа физико-химических свойств ионогелей на основе SiO_2 и бис(трифторметилсульфонил)имида 3-метил-1-октилимидазолия

([C_8MIm][TFSI]), полученных различными методами – золь-гель методом и пропиткой ИЖ соответствующих аэрогеля или лиогеля. ***Третий раздел*** содержит результаты разработки метода кондуктометрической оценки стабильности ионогелей при контакте с водной фазой и результаты анализа кинетики высвобождения ИЖ из ионогелей SiO_2 различного состава, полученных разными методами. В ***четвертом разделе*** приведены результаты, полученные при анализе высвобождения ИЖ из ионогелей на основе полиамида 6,6 или полиэтилена высокого давления. В ***пятом разделе*** представлены результаты анализа физико-химических свойств ионогелей на основе диоксида кремния и промышленного экстрагента, ионной жидкости Aliquat 336, а также их экстракционных характеристик по отношению к ионам железа(III). Наконец, в ***шестом разделе*** обсуждена возможность экстракции ионов железа(III) с помощью ионогелей на основе синтетических полимеров.

4.1. Структура ионогелей на основе тетрафторобората 1-метил-3-октилмидазолия и пирогенного диоксида кремния (Aerosil® A380)

Ионогели получены пропиткой нанодисперсного пирогенного оксида кремния (Aersosil® A380, A380) различным количеством (16,3–79,9 мол.%) [C_8MIm][BF_4]. С увеличением содержания ИЖ внешний вид ионогелей изменялся от рассыпчатых белых порошков (<44 мол.% ИЖ) до прозрачных клейких порошков (44–61 мол.% ИЖ) и гелеобразных паст (>61 мол.% ИЖ). С увеличением содержания ИЖ скелетная плотность ионогелей линейно уменьшалась от 2,52 г·см$^{-3}$ (A380) до 1,18 г·см$^{-3}$, что типично для механических двухкомпонентных смесей.

Результаты анализа полученных материалов методом низкотемпературной адсорбции азота указывают на то, что при пропитке пирогенного диоксида кремния небольшим количеством ИЖ (16,3 мол. %), она преимущественно заполняла микропоры (<2 нм) и малые мезопоры (<10 нм) (рис. 1). Пропитка бóльшим объёмом ИЖ (≥28,1 мол. %) приводила к получению непористых материалов.

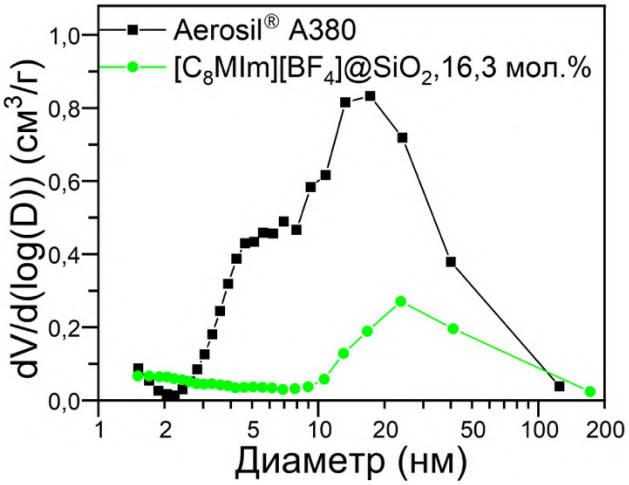


Рисунок 1. Распределения пор по размерам для пирогенного диоксида кремния Aerosil® A380 и ионогеля, содержащего 16,3 мол.% ИЖ [C_8MIm][BF_4].

Данные ИК- и ЯМР-спектроскопии (рис. 2) указывают на различия в состоянии ионной жидкости [C_8MIm][BF_4] в индивидуальном виде и в составе ионогелей. При смешении с диоксидом кремния наблюдается смещение положения полос колебаний $\nu_{as}(BF_4^-)$ и $\nu_s(BF_4^-)$ анионов ИЖ на +15 $см^{-1}$ и –37 $см^{-1}$, соответственно. Кроме того, наблюдается сдвиг ^{19}F ЯМР-сигнала в область слабого поля на величину до 2 м.д., а также его существенное уширение, что может быть связано с уменьшением подвижности анионов в результате иммобилизации ИЖ в нанопорах твёрдой фазы. Причиной таких изменений может являться хемосорбция BF_4^--ионов на поверхности SiO_2 и формирование Si–F связей [1].

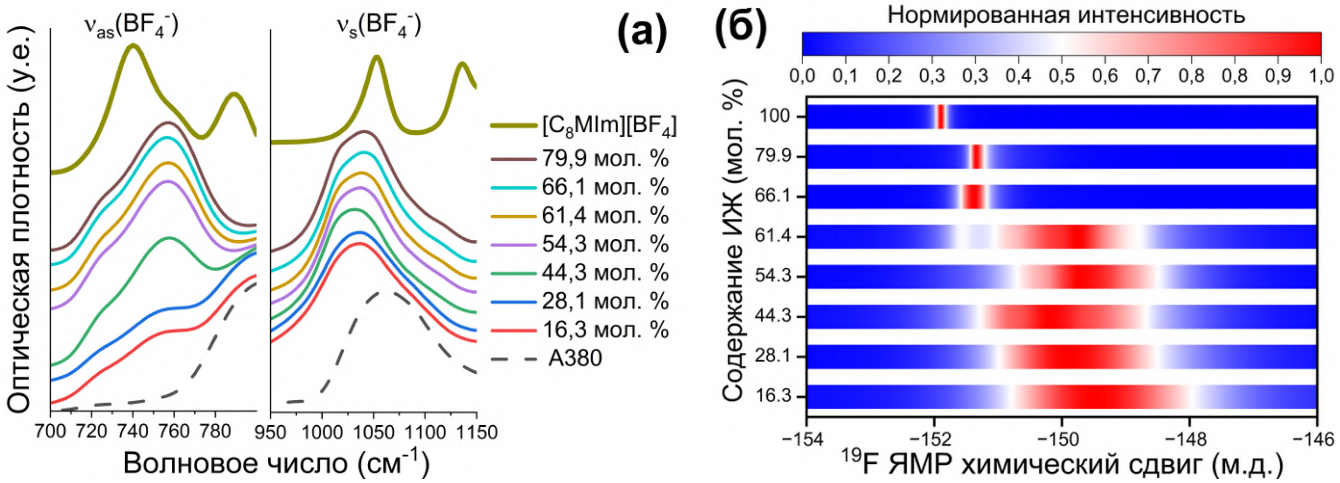


Рисунок 2. ИК (а) и ^{19}F-ЯМР (б) спектры ионогелей [C_8MIm][BF_4]@A380 с различным содержанием ИЖ (16,3–79,9 мол.%), а также контрольных образцов.

Результаты исследований ионогелей методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР) позволили выявить особенности структуры ионной жидкости в ионогелях с различным содержанием ИЖ (рис. 3), а также предложить модель, описывающую структуру ионогелей в диапазоне характеристических размеров 1–120 нм.

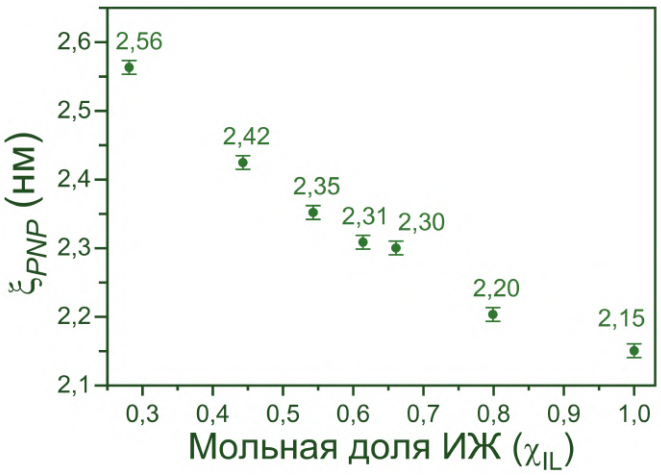


Рисунок 3. Зависимость длины полярно-аполярных корреляций (ξ_{PNP}) в ИЖ [C_8MIm][BF_4] от ее содержания в ионогелях на основе Aerosil® A380.

Рассеяние для ионогелей в общем случае представляло собой суперпозицию рассеяния для индивидуальной ИЖ и нанопористого SiO_2. Изменений мезоструктуры твердой фазы при её пропитке ИЖ не наблюдалось. Данные МУРР показали, что в составе ионогелей структура ИЖ значительно искажалась, что проявлялось в изменении положения пика, отвечающего длине структурных корреляций типа «анион–алкил–анион» (ξ_{PNP}), соответствующих упорядочению полярных и неполярных фрагментов в структуре ИЖ (от 2,6 нм для ионогеля, содержащего 28,1 мол.% ИЖ до 2,2 нм для индивидуальной ИЖ) (рис. 3). При этом для ионогеля с минимальным содержанием ИЖ (16,3 мол.%) соответствующий пик не был зарегистрирован. Это указывает на отсутствие таких корреляций и сильное искажение структуры ионной жидкости. Полученные данные впервые иллюстрируют систематическое проявление эффекта пространственного ограничения ионной жидкости в ионогелях различного состава.

4.2. Физико-химические свойства ионогелей на основе SiO_2, полученных различными методами

Выполнен сравнительный анализ характеристик ионогелей на основе нанопористого SiO_2, полученных тремя различными способами с использованием золь-гель метода: согелированием эквимолярных количеств тетраметоксисилана (ТМОС) и метилтриметоксисилана (МТМС) в присутствии $[C_8MIm][TFSI]$, либо пропиткой кремнийоксидного лиогеля или аэрогеля.

Метод гелирования в присутствии ИЖ является менее времязатратным, поскольку, в отличие от методов пропитки, включает в себя только две стадии (гелирование и удаление растворителя) и не требует специального оборудования. Синтез ионогелей гелированием в присутствии ИЖ во всех случаях приводил к получению монолитных материалов с высокой воспроизводимостью физических характеристик: геометрической плотности ($\rho_{геом}$ = 1,18±0,01 г/см^3), скелетной плотности ($\rho_{скел}$ = 1,29±0,03 г/см^3), краевого угла смачивания водой (θ_c = 67±2°). Метод пропитки лиогеля в некоторых случаях приводил к частичному разрушению монолитов в ходе упаривания растворителя, и к получению материалов, в значительной степени различающихся по своим физическим характеристикам ($\rho_{геом}$ = 1,09±0,07 г/см^3, $\rho_{скел}$ = 1,42±0,09 г/см^3, θ_c = 87±6°). В результате пропитки монолитных аэрогелей во всех случаях происходило их полное разрушение и формирование ионогелей в виде порошков.

Для сопоставления структуры твердой фазы полученных ионогелей и аналогичных материалов, не содержавших ионной жидкости, ИЖ удаляли из ионогелей промывкой ацетонитрилом с последующей сушкой в сверхкритическом CO_2. Установлено, что при синтезе ионогелей пропиткой лиогелей происходит разрушение крупных (>20 нм) мезопор кремнийоксидной матрицы (рис. 4). Напротив, в результате синтеза гелированием в присутствии ИЖ этого эффекта не наблюдали, и происходило формирование

твердой фазы даже с бóльшим средним размером пор, чем при гелировании SiO_2 в аналогичных условиях, но в отсутствие ИЖ (17 и 9 нм, соответственно).

Дополнительную информацию о структуре пористой SiO_2 матрицы ионогелей в диапазоне характеристических размеров 1–30 нм получали методом МУРР. Влияние ионной жидкости на структуру SiO_2 проявлялось в увеличении размера индивидуальных наночастиц SiO_2 и их агрегатов (1,8 нм и 12,6 нм, соответственно), по сравнению с нанопористым SiO_2, полученном в отсутствие ИЖ (1,1–1,4 нм и 7,0–9,2 нм, соответственно).

Ионогели, полученные пропиткой лиогеля и гелированием в присутствии ИЖ, обладали практически идентичным химическим составом по данным ИК-спектроскопии, а содержание в них ИЖ составляло 45–49 мол.% по данным ТГА.

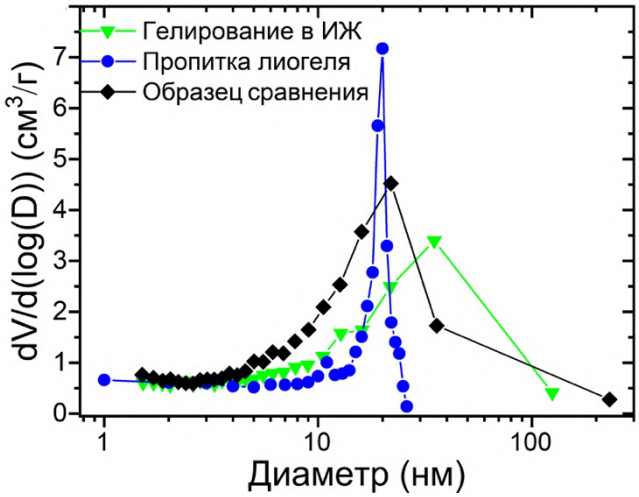


Рисунок 4. Распределения пор по размерам в ионогелях [C_8MIm][TFSI]@SiO_2, полученных различными методами. Образец сравнения – аэрогель SiO_2, полученный из исходного лиогеля методом сверхкритической сушки.

Различия между свойствами ионной жидкости, находящейся в свободном состоянии и иммобилизованной в структуре ионогелей, более выражены для материалов [C_8MIm][TFSI]@SiO_2, полученных методом пропитки лиогеля, чем методом гелирования в присутствии ИЖ. Для ионогелей по сравнению с индивидуальной ИЖ зарегистрировано расширение интервала температур перехода в стеклообразное состояние (при охлаждении – на 3,2 °C и 2,7 °C, при нагреве – на 7,3 °C и 2,7 °C, соответственно); увеличение длины полярно-аполярных корреляций (ξ_{PNP}, на 1,3 Å и 0,9 Å, соответственно). Наблюдались существенные отличия вида сигналов в ^{19}F ЯМР спектрах ионогелей по сравнению с индивидуальной [C_8MIm][TFSI] – смещение в область слабого поля (на 0,50 м.д. и 0,13 м.д., соответственно) и значительное уширение сигналов (на 2,57 м.д. и 2,18 м.д., соответственно). Указанные различия могут быть интерпретированы как проявление влияния пространственного ограничения на свойства ионной жидкости, иммобилизованной в нанопористом твердофазном носителе.

Ионогели $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$, синтезированные методом гелирования в присутствии ИЖ и методом пропитки лиогеля, продемонстрировали различные функциональные характеристики (табл. 1). Пропитка лиогеля привела к получению ионогеля, характеризующегося на 80% более высокой ионной проводимостью. В свою очередь, скорость высвобождения ИЖ и предельное высвобождение ИЖ при контакте с водой из ионогеля, полученного методом гелирования в присутствии ИЖ, оказались несколько ниже (см. разд. 4.3). Этот материал отличался также и несколько более высокой механической прочностью.

Таблица 1. Сравнение функциональных свойств ионогелей $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$, полученных методами гелирования в присутствии ИЖ и пропитки лиогеля

Измеренная величина	Метод получения ионогеля	
	Гелирование в ИЖ	Пропитка лиогеля
Проводимость, $\sigma_{22°C}$, мкСм/см	1,9±0,2	3,4±0,4
Стабильность в водной среде (высвобождение ИЖ в водную фазу)		
Константа скорости, k_2, моль·с$^{-1}$	$(3,30\pm0,01)\cdot10^{-2}$	$(3,34\pm0,01)\cdot10^{-2}$
Предельное высвобождение, q_e	0,516	0,536
Механические испытания на сжатие		
Прочность, $\sigma_{сж}$, МПа	1,2±0,4	0,7±0,2
Предельная деформация, ε, %	8±2	10±3

Таким образом, впервые проведен систематический анализ влияния метода синтеза на состав, структуру и свойства ионогелей на основе SiO_2. Наилучшую воспроизводимость характеристик показали материалы, полученные путем гелирования алкоксидов кремния в присутствии ИЖ. Этот метод был впоследствии использован для получения ионогелей – экстрагентов ионов железа(III) из водных растворов (см. разд. 4.5).

4.3. Кондуктометрический метод анализа стабильности ионогелей при контакте с водной средой

Несмотря на то, что низкая стабильность ионогелей при контакте с водными средами, отражающаяся в высвобождении из них ключевого компонента – ионной жидкости, – является известным недостатком этих наноструктурированных материалов, к настоящему времени надежные методы анализа такой стабильности отсутствуют. Нами предложен простой метод оценки стабильности ионогелей в водной среде, заключающийся в непрерывном измерении проводимости избытка (>99 об.%) деионизованной воды, в которую помещен анализируемый материал.

Проведена оценка вклада источников ошибок метода в измеряемую величину проводимости, включая наличие примесных ионов в ионогелях (погрешность менее 1,5%) и влияние колебаний температуры (погрешность менее 5%). Вклад погрешности от колебаний температуры может быть

компенсирован с учетом эмпирической зависимости проводимости от температуры.

Исследована стабильность в водной среде ионогелей, полученных гелированием ТМОС, МТМС и их эквимолярных смесей, и содержащих различные имидазолиевые ИЖ состава [C_nMIm][A], где n = 2,4,8, A – анион (дицианимид, DCA, или бис(трифторметилсульфонил)имид, TFSI). Выбор ТМОС и МТМС в качестве прекурсоров для получения кремнийоксидной матрицы ионогелей обусловлен тем, что эти алкоксисиланы способны формировать материалы с различной гидрофобностью поверхности пор. Выбор ИЖ с различными анионами обусловлен их существенно различной растворимостью в воде – [C_nMIm][DCA] неограниченно смешиваются с водой, тогда как растворимость [C_nMIm][TFSI] в воде не превышает 1 масс.%.

На рис. 5 приведены результаты эксперимента по анализу степени высвобождения ИЖ из ионогеля на основе диоксида кремния, полученного гидролизом ТМОС, и ионной жидкости [C_4MIm][DCA]. Наблюдалась высокая корреляция (R^2 = 0,99) результатов, независимо полученных методами кондуктометрии и ВЭЖХ.

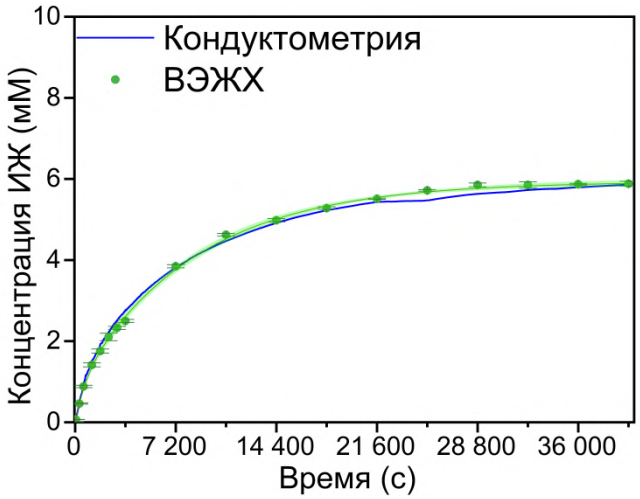


Рисунок 5. Кинетические кривые высвобождения ИЖ из ионогеля ТМОС-C_4DCA по данным кондуктометрии и ВЭЖХ.

Использование кондуктометрического метода позволило охарактеризовать кинетические особенности высвобождения ИЖ при контакте с водой для ионогелей различного состава, полученных различными методами. Для ионогелей на основе SiO_2 (табл. 2) процесс высвобождения ИЖ во всех случаях удовлетворительно описывался уравнением псевдо-второго порядка (R^2 > 0,93): $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$, где q_t и q_e – текущая и предельная степени высвобождения ИЖ, k_2 – константа скорости, t – время. Кондуктометрический метод показал удовлетворительную повторяемость: стандартное отклонение для предельной степени высвобождения (q_e) составило менее 1%, для константы скорости высвобождения (k_2) – около 17%.

Анализ совокупности полученных данных позволил сформулировать рекомендации по получению материалов с повышенной стабильностью при контакте с водой. Стабильность ионогелей, синтезированных методом гелирования в присутствии ионной жидкости, оказалась существенно выше, чем полученных методом пропитки аэрогелей (табл. 2, параметр $t_{0.5}$). Более высокую стабильность демонстрировали ионогели с низким содержанием ионной жидкости.

Таблица 2. Влияние способа синтеза и состава ионогелей на основе SiO_2 на их стабильность в водной среде: время высвобождения 50% ($t_{0.5}$, мин); предельное высвобождение (q_e) и константа скорости высвобождения (k_2, моль$^{-1}\cdot$с$^{-1}$) ионной жидкости

Параметр		Показатель стабильности		
		$t_{0.5}$	q_e	$k_2\times10^1$
1. Метод синтеза ионогеля ТМОС-C_4DCA				
Гелирование в ИЖ		40	1,0	1,54
Пропитка монолита аэрогеля SiO_2		14	1,0	5,11
Пропитка порошка аэрогеля SiO_2		<1	1,0	148
2. Содержание ИЖ в ионогеле ТМОС-C_4DCA, мол. %				
20		109	1,0	0,55
50		40	1,0	1,54
80		18	1,0	2,72
3. Химический состав ионогеля				
Ионная жидкость	$\frac{\text{МТМС}}{\text{ТМОС+МТМС}}$, мол.%			
[C_4MIm][DCA]	0	39	1,0	1,54
	50	49	0,99	1,60
	100	33	1,0	2,08
[C_4MIm][TFSI]	0	175	0,93	0,43
	50	1084	0,83	0,08
	100	241	0,91	0,27
4. Длина алкильной цепи (***n***) ТМОС-МТМС-C_nTFSI				
n = 2		249	1,0	0,36
n = 4		1084	0,83	0,08
n = 8		–*	0,24	0,25

** за время эксперимента (2 сут) зарегистрировано высвобождение 17% ИЖ*

Отмечена повышенная стабильность при контакте с водой ионогелей, содержащих малорастворимые ИЖ (на примере [C_4MIm][TFSI]) (табл. 2). Химическая природа алкоксисиланов, используемых для синтеза кремнийоксидного каркаса ионогелей, также заметно влияет на стабильность получаемого материала. Повышенную стабильность демонстрируют материалы на основе диоксида кремния, полученного гелированием ТМОС («гидрофильный каркас»), и водорастворимой ИЖ [C_4MIm][DCA], а также

ионогели, полученные гелированием MTMC («гидрофобный каркас»), содержащие малорастворимую в воде ИЖ [C4MIm][TFSI]. Наибольшей стабильностью характеризовались материалы, содержащие ионную жидкость [C4MIm][TFSI], иммобилизованную в диоксиде кремния, полученном согелированием TMOC и MTMC. Наиболее вероятно, что данный эффект обусловлен различным распределением низкополярных фрагментов Si–CH3 в нанопористом каркасе оксида кремния, сформированном в ходе синтеза. На дифрактограмме ионогеля MTMC-C4DCA (рис. 6, а) присутствует гало в области 9–11°2θ, отвечающее структурным каналам с метилированной поверхностью [2]. При этом в ^{19}F ЯМР спектре этого ионогеля (рис. 6, б) присутствуют две компоненты, указывающие на локализацию ИЖ в нанопорах с различным составом поверхности (гидрофобной метилированной и гидрофильной гидроксилированной). Результаты анализа ионогеля, полученного согелированием TMOC и MTMC, позволяют предположить однородность химического состава гидрофобизованной поверхности пор, предположительно способствовавшей более высокой стабильности данного материала при контакте с водой.

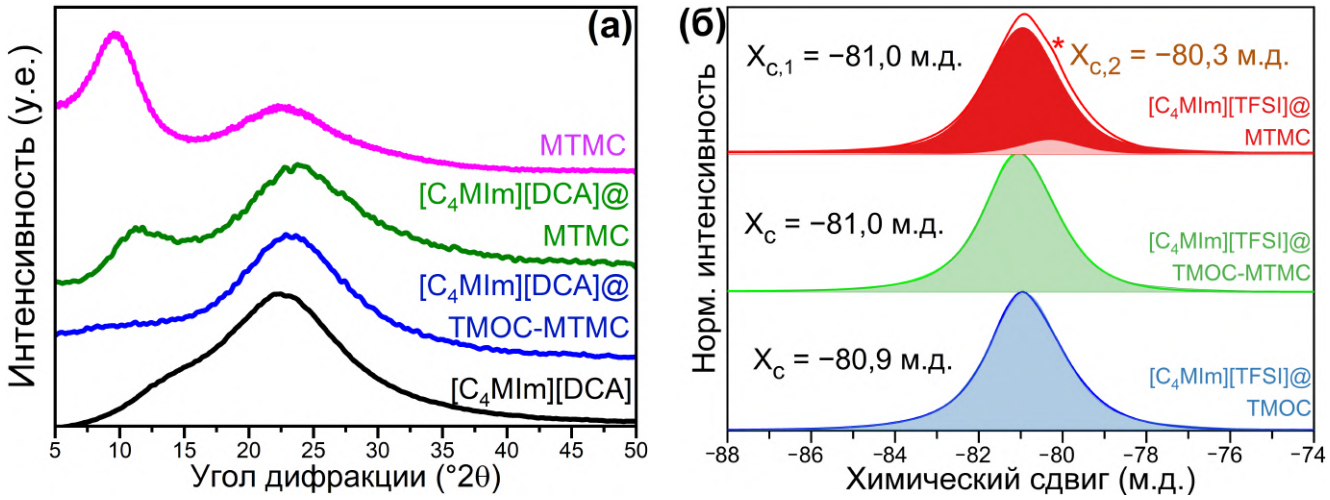


*Рисунок 6. Дифрактограммы **(а)** и ^{19}F ЯМР спектры **(б)** ионогелей [C4MIm][A]@SiO2 (A – TFSI или DCA) с матрицами, полученными гелированием TMOC или согелированием TMOC и MTMC.*

Увеличение длины алкильного заместителя в составе катиона ИЖ ([CnMIm]$^+$, n = 2,4,8) способствовало повышению стабильности ионогелей при контакте с водой (табл. 2). Данный эффект, по-видимому, связан с влиянием длины алкильной цепи на растворимость ионных жидкостей и гидрофобные межмолекулярные взаимодействия.

Анализ совокупности кинетических данных позволил провести количественную оценку значений констант скорости и предельных (квазиравновесных) степеней высвобождения ИЖ для ионогелей различного состава (табл. 2). Для ионогелей, содержащих [C4MIm][DCA], предельные степени высвобождения ИЖ (q_e) оказались близки к 1,0, указывая на крайне низкую стабильность таких материалов. Для ионогелей, содержащих

[C_4MIm][TFSI], величины q_e находились в диапазоне 0,82–0,93, а для ионогеля ТМОС-МТМС-C_8TFSI – 0,24. Аналогичным образом, ионогели, содержащие [C_4MIm][DCA], характеризовались высокими скоростями высвобождения ИЖ (k_2 = 0,15–0,21 моль$^{-1}$·с$^{-1}$), а для ионогелей, содержащих [C_4MIm][TFSI], соответствующие константы скорости были меньше почти на порядок (k_2 = 0,01–0,02 моль$^{-1}$·с$^{-1}$).

Таким образом, предложен метод оценки стабильности ионогелей в водной среде, оценены его точность и повторяемость. В целом, для получения наиболее стабильных при контакте с водой ионогелей на основе SiO_2 целесообразно использовать малорастворимые в воде ионные жидкости, содержащие длинные алкильные заместители в составе имидазолиевого катиона. Значительное влияние на стабильность ионогелей оказывают состав и структура кремнийоксидного каркаса. Наибольшую стабильность продемонстрировали материалы, полученные гелированием непосредственно в присутствии ИЖ из эквимолярной смеси ТМОС и МТМС.

Необходимо подчеркнуть, что предложенный метод рассчитан на оценку стабильности ионогелей в условиях большого избытка водной фазы (объемная доля ионогеля составляет ~0,4%). В условиях реализации гидрометаллургических процессов объемная доля экстрагента значительно больше (20%), и степень высвобождения ИЖ, в особенности малорастворимых в воде, существенно ниже (по нашим оценкам, в 3–5 раз при экстракции из нейтральных растворов, и более, чем в 10 раз из кислых, pH ~ 0, растворов).

4.4 Стабильность в водной среде ионогелей на основе нанопористых синтетических полимеров

В качестве твердофазного каркаса для получения ионогелей могут быть использованы синтетические полимеры, в частности, полиамид 6,6 (ПА) и полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Нами предложен способ получения таких полимерных ионогелей, основанный на пропитке ионными жидкостями нанопористых полимерных аэрогелей, полученных из промышленно доступных полимеров [3].

Пропитку нанопористых полимерных каркасов гидрофильного ПА (объёмная пористость P = 90±2%, удельная поверхность $S_{БЭТ}$ = 26 м^2/г, кумулятивный объем пор $V_{БДХ}$ = 1,1 см^3/г, средний размер пор $\bar{d}_{БДХ}$ = 85 нм) и гидрофобного ПЭВД (P = 81±2%, θ_c = 138±1) проводили ионными жидкостями [C_4MIm][DCA] или [C_4MIm][TFSI]. Получали материалы с малым (1 ммоль ИЖ на 1 г полимера) и высоким (13–32 ммоль/г, максимальная емкость) содержанием ионной жидкости (см. табл. 3).

ИК-спектры полимерных ионогелей, выдержанных в воде в течение 1 суток, продемонстрировали меньшую интенсивность полос поглощения ИЖ по сравнению с исходными материалами. В большинстве ИК-спектров наблюдались также полосы поглощения молекул воды

(ν_s(OH) при 3200–3400 см$^{-1}$), что указывает на её проникновение в объем ионогелей. Исключением стали образцы [C_4MIm][TFSI]@ПЭВД, наличие воды в которых методом ИК-спектроскопии зарегистрировано не было. По данным кондуктометрических измерений, такие ионогели показали более низкую степень высвобождения ионной жидкости по сравнению с ионогелями, содержащими [C_4MIm][DCA] или ионогелями на основе ПА (табл. 3).

В целом, ионогели на основе полимеров продемонстрировали меньшую стабильность при контакте с избытком воды, чем ионогели на основе SiO_2; для них степень высвобождения ИЖ достигала 95% (табл. 3).

*Таблица 3. Стабильность в водной среде ионогелей на основе синтетических полимеров с различным содержанием ИЖ (**M**, ммоль/г): время высвобождения 50% ИЖ ($t_{0.5}$, мин), порядок процесса (**n**), предельное высвобождение (q_e), константа скорости (k_n, 1/с$^{n-1}$) высвобождения ионной жидкости*

Состав ионогеля			Параметр стабильности			
Полимер	Ионная жидкость	***M***	$t_{0.5}$	***n***	q_e	$k_n \times 10^5$
ПА	[C_4MIm][DCA]	1	10	1,7	0,94	43,1
ПЭВД	[C_4MIm][DCA]	1	276	2,0	0,95	9,04
ПА	[C_4MIm][TFSI]	1	87	1,7	0,95	1,43
ПЭВД	[C_4MIm][TFSI]	1	–*	2,0	0,49	24,8
ПА	[C_4MIm][DCA]	32,6	40	1,8	0,85	11,7
ПЭВД	[C_4MIm][DCA]	17,1	41	1,9	0,89	18,8
ПА	[C_4MIm][TFSI]	25,6	220	1,6	0,80	0,06
ПЭВД	[C_4MIm][TFSI]	13,8	960	1,6	0,55	0,01

**за время эксперимента (1 сут) зафиксировано высвобождение 48% ИЖ*

Наибольшей стабильностью отличались ионогели с низким содержанием ИЖ, а также материалы на основе нанопористого полиэтилена, содержащие малорастворимую в воде ИЖ [C_4MIm][TFSI]. Эти наблюдения подтверждают закономерности, обнаруженные при анализе ионогелей на основе SiO_2 (см. раздел 4.5). Важной особенностью высвобождения ИЖ из полимерных ионогелей явилось то, что соответствующие кинетические кривые во многих случаях не описывались моделью псевдо-второго порядка, и наблюдаемый порядок составлял 1,6–2,0 (табл. 3). Это позволяет заключить, что механизм высвобождения ИЖ из таких ионогелей включает в себя растворение ионной жидкости в воде непосредственно в порах полимерного каркаса (данный процесс описывается моделью псевдо-первого порядка) с последующей ее диффузией на поверхность (модель псевдо-второго порядка).

4.5. Экстракционные характеристики наноструктурированных ионогелей на основе Aliquat 336 и SiO_2

Для анализа экстракционных характеристик использовали ионогели на основе промышленного экстрагента – ионной жидкости Aliquat 336 ([A336]Cl,

хлорид метилтри(октил/децил)аммония) – и нанопористого диоксида кремния, полученного золь-гель методом ([A336]Cl@SiO_2). В качестве модельного гидрометаллургического процесса рассматривали экстракцию ионов железа(III) из кислых (0,9 М HCl) растворов $FeCl_3$.

Первичный анализ экстракционных характеристик ионогелей (рис. 7 б,в) показал, что их состав слабо влияет на максимальную эффективность экстракции ионов железа, которая для всех образцов составила 57–74% (индивидуальная ИЖ Aliquat 336 показала эффективность 79%). В то же время, эффективность реэкстракции ионов железа из ионогелей (рис. 8, в) сильно зависела от их состава – максимальные величины (до 61%) были получены для образцов с кремнийоксидной матрицей, полученной гелированием ТМОС, и с высоким содержанием ИЖ.

Отметим, что процессы с участием ионогелей протекали значительно медленнее, чем для индивидуальной ИЖ, достижение равновесия занимало 1–2 сут для экстракции и 2–5 сут для реэкстракции. Для индивидуальной ИЖ оба процесса достигали равновесия за 3–6 ч.

Для детального анализа экстракционных характеристик ионогелей [A336]Cl@SiO_2 были выбраны три монолитных образца с содержанием ИЖ 80 мол.% (рис. 7, а), полученные гелированием ТМОС (образец 80IL0M), МТМС (80IL100M) или эквимолярной смеси ТМОС и МТМС (80IL50M).

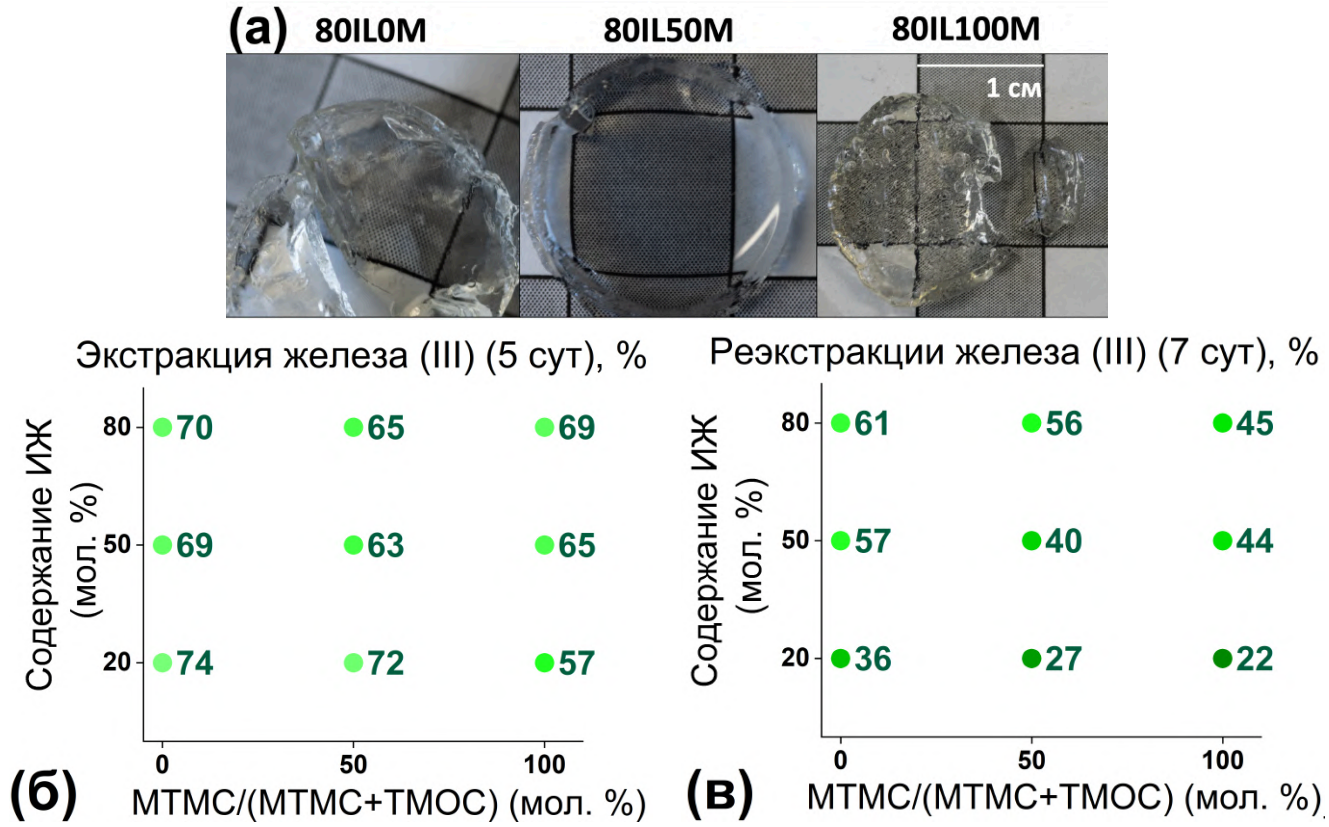


*Рисунок 7. Внешний вид ионогелей [A336]Cl@SiO_2 (**а**). Значения эффективности экстракции (**б**) и реэкстракции (**в**) ионов железа(III) из водных растворов ионогелями [A336]Cl@SiO_2 различного состава (оценка погрешности измерений ~10%).*

По данным УФ-спектроскопии (рис. 8) установлено, что в результате экстракции происходит химическое связывание железа ионогелем 80IL0M за счет формирования Si–O–Fe связей (полосы при 219 и 238 нм [4]).

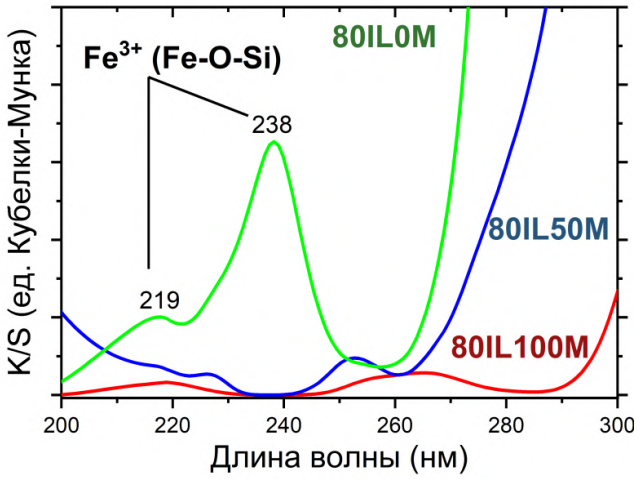


Рисунок 8. УФ-спектры диффузного отражения ионогелей [A336]Cl@SiO_2 после экстракции ионов Fe(III).

На основании данных КР-спектроскопии (рис. 9, а) показано, что для всех ионогелей реализуется анионообменный механизм экстракции с формированием комплексного иона $FeCl_4^-$ (ν(Fe–Cl) при 333 $см^{-1}$), аналогичный наблюдаемому для индивидуальной ИЖ:

$$[A336]Cl_{(тв.)} + Fe^{3+}_{(водн.)} + 3Cl^-_{(водн.)} \rightarrow [A336]FeCl_{4(тв.)}$$

В то же время, в составе ионогелей после экстракции помимо аниона $FeCl_4^-$ обнаружено присутствие аниона $Fe_2Cl_7^-$ (рис. 10, а, ν(Fe–Cl) при 185 и 264 $см^{-1}$). По-видимому, формирование иона $Fe_2Cl_7^-$ обусловлено высокой локальной концентрацией железа в приповерхностном слое ионогелей за счет его медленной диффузии в объем материала, что было подтверждено данными РФлА. В КР-спектрах ионогеля 80IL0M также присутствовал сигнал при 288 $см^{-1}$, соответствующий аниону $Fe^{II}Cl_3^-$. Формирование такого иона, в котором железо находится в двухвалентном состоянии, происходит, по-видимому, вследствие восстановления железа примесным метанолом (метокси-группами) в кислой среде [5].

Реэкстракцию ионов железа проводили 3 М раствором H_2SO_4, при этом в ионогелях происходил обмен комплексных анионов железа на гидросульфат- и сульфат-анионы, что подтверждалось данными РФлА, а также результатами ИК-спектроскопии по наличию полос поглощения сульфатных групп (рис. 9, а: 1042 $см^{-1}$ и 1162 $см^{-1}$, ν_s(HO–SO_3, HSO_4^-); 862 $см^{-1}$, ν_s(S–OH, SO_4^{2-}); 584 $см^{-1}$, δ(O–S–O), SO_4^{2-}).

Кинетика экстракции и реэкстракции ионов железа ионогелями подчинялась модели псевдо-второго порядка, что типично для процессов экстракции ионов металлов объемными композитами на основе ИЖ [6].

Наименьшие значения констант скорости как экстракции ($2{,}6\cdot10^{-3}$ $г_{ИЖ}/(г_{Fe}\cdot с)$), так и реэкстракции ($0{,}76\cdot10^{-3}$ $г_{ИЖ}/(г_{Fe}\cdot с)$) были зарегистрированы для ионогеля 80IL0M, что может быть связано с хемосорбцией железа на кремнийоксидном каркасе.

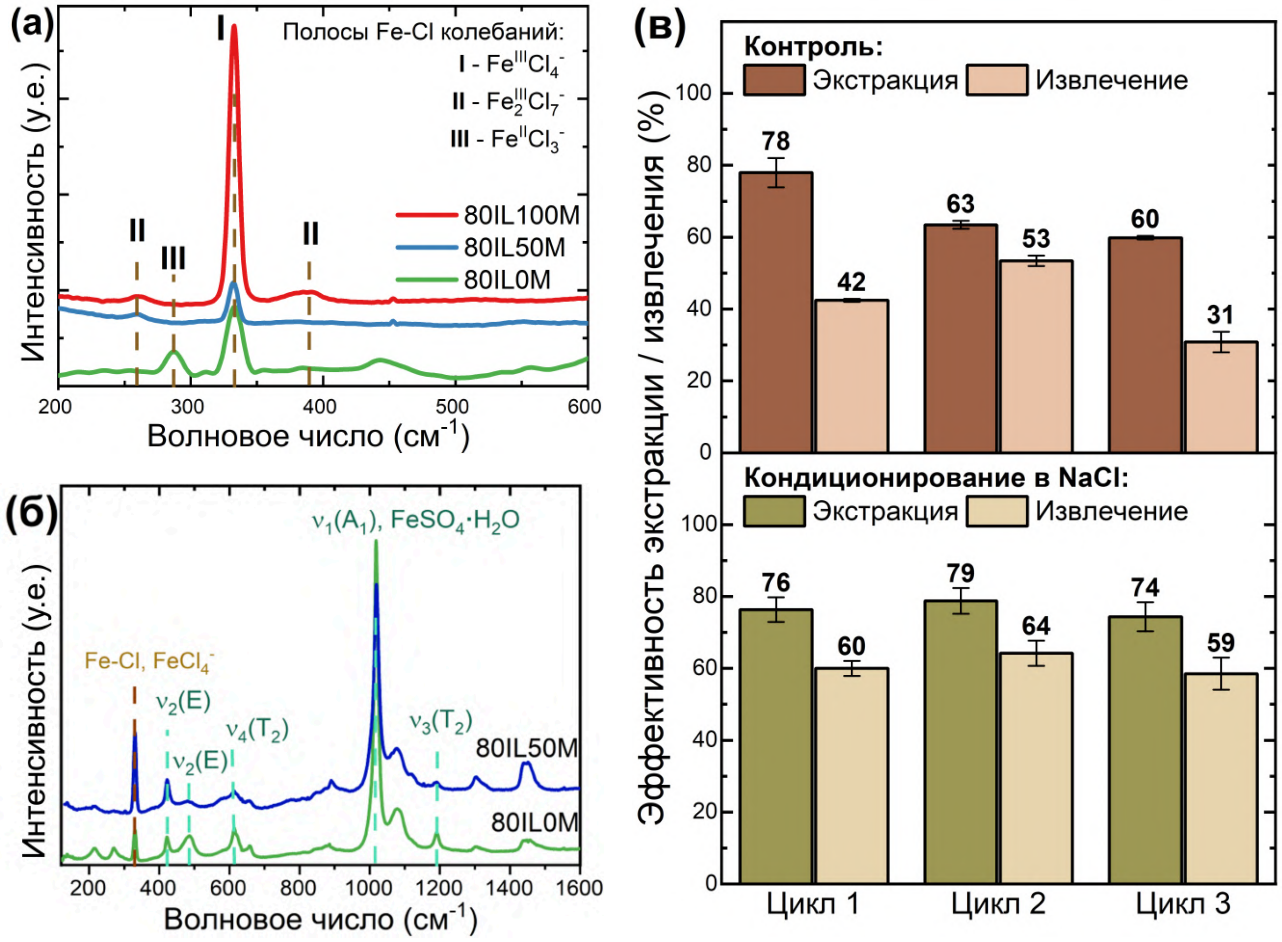


*Рисунок 9. КР-спектры ионогелей [A336]Cl@SiO_2 после экстракции ионов железа **(а)**, после трехкратного циклирования экстракции-реэкстракции **(б)**. Результаты определения эффективности экстракции-реэкстракции при циклировании ионогеля 80IL50M с кондиционированием в растворе NaCl и без него **(в)**.*

В экспериментах по циклированию для всех ионогелей наблюдали снижение эффективности экстракции (например, для образца 80IL0M – от 74% на первом цикле до 18% на третьем). Результаты КР-спектроскопии показали, что наиболее вероятной причиной деградации экстракционных свойств явилось формирование малорастворимого в серной кислоте [7] $FeSO_4\cdot H_2O$ (рис. 9, б).

Предложен способ регенерации экстракционных свойств ионогелей [A336]Cl@SiO_2 (на примере ионогеля 80IL50M), основанный на их выдерживании в 3 М водном растворе NaCl после завершения каждой процедуры реэкстракции. Данный способ позволил увеличить количество извлекаемого железа на 15–33% и сохранить эффективность экстракции на уровне ~74–79% в течение как минимум трех циклов (рис. 9, в).

4.6 Экстракция ионов железа(III) ионогелями на основе нанопористых синтетических полимеров

Проведен анализ экстракционных характеристик ионогелей, полученных пропиткой Aliquat 336 нанопористых полиолефинов (полиэтилен высокого и низкого давления, ПЭВД и ПЭНД, полипропилен, ПП) или полиамида 6,6 (ПА), для которых химическое связывание железа с твердой фазой не предполагается. Синтез нанопористых полимерных аэрогелей с различной объёмной пористостью (54–91%) проводили гелированием растворов полимеров с различной концентрацией (С = 1 или 3 г в 10 мл растворителя – диметилацетамида для ПА, *о*-ксилола для ПЭНД, ПЭВД, ПП) с последующей сушкой гелей в сверхкритическом CO_2. Пористые полимеры обладали высокой (1–7 г/г) сорбционной ёмкостью по отношению к ионной жидкости. Полученные ионогели оказались эффективными экстрагентами ионов железа(III) из водных растворов, обеспечивая эффективность экстракции железа до 48% (рис. 10, а) при эффективности экстракции для индивидуальной ИЖ в тех же условиях эксперимента 41%.

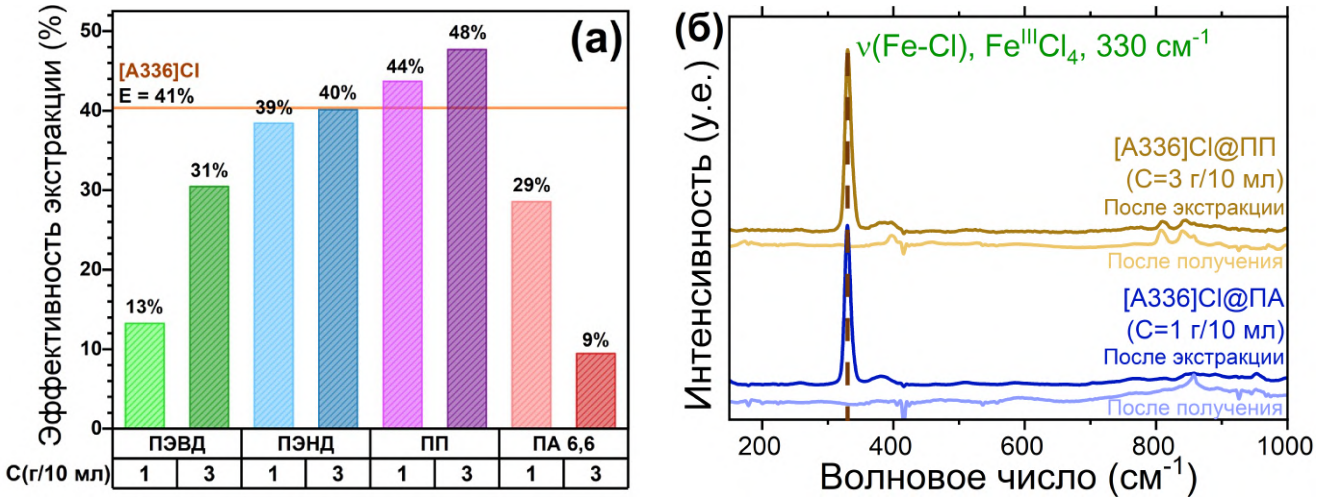


*Рисунок 10. Эффективность экстракции ионов железа(III) ионогелями на основе Aliquat 336 и синтетических полимеров (ПЭВД, ПЭНД, ПП, ПА) (**а**), КР-спектры полимерных ионогелей на основе ПА и ПП до и после экстракции ионов Fe(III) (**б**). С (г/10 мл) – концентрация полимера в растворе, использованном для синтеза пористой матрицы ионогеля.*

Кинетические закономерности экстракции ионов железа ионогелями на основе полимеров были подобны закономерностям, полученным для ионогелей на основе SiO_2: время выхода кинетической кривой на плато составляло около 1 сут, и она описывалась уравнением псевдо-второго порядка (R^2>0,88, $k_2 = (0{,}03–2{,}0)\cdot10^{-3}$ $г_{ИЖ}/(г_{Fe}\cdot с)$). Экстракция железа(III) полимерными ионогелями происходила только в виде ионов $FeCl_4^-$, что показано данными КР-спектроскопии (рис. 10, б) и УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения. Таким образом, при экстракции ионов железа(III) ионогелями с химически инертной полимерной матрицей не наблюдалось процессов, приводящих к деградации экстракционных свойств ионогелей.

Количественный анализ состава полимерных ионогелей методом ИК-спектроскопии после экстракционных экспериментов показал, что высвобождения ИЖ в экстракционный раствор практически не происходило (степень высвобождения ИЖ не превышала 9%).

5. Список цитируемой литературы

1. A.K. Tripathi *et al.* // *J. Mater. Chem.* A., 2015, V. 3(47), P. 23809.
2. M. Ochoa et al. // *J. Sol-Gel. Sci. Tech.*, 2012, V. 61(1), P. 151
3. A.E. Baranchikov, S.A. Lermontov, **S.Yu. Kottsov** *et al.* // *J. Polym. Res.,* 2025, V. 32(10), P. 385.
4. K.M. Parida *et al.* // *J. Hazard. Mater.,* 2010, V. 179(1-3), P. 642.
5. Y. Nomura *et al.* // *RSC Adv., 2022,* V. 12(28), P. 17932.
6. N.A.L. Kamaruddin *et al.* // *Molecules,* 2023, V. 28(2), P. 830.
7. W. Bullough *et al.* // *J. Appl. Chem.,* 1952, V. 2(12), P. 703.

Выводы

1. Получены ионогели на основе твердофазных матриц – нанопористых диоксида кремния или синтетических полимеров (полиолефинов и полиамида 6,6) – и имидазолиевых или аммониевых ионных жидкостей. Установлены корреляции между составом и структурой ионогелей и их эксплуатационными характеристиками, в том числе стабильностью в водной среде и экстракционными свойствами (эффективностью и скоростью экстракции и реэкстракции ионов железа(III) из водных растворов).
2. Впервые сопоставлены физико-химические свойства и структура ионогелей на основе диоксида кремния и бис(трифторметилсульфонил)имида 3-метил-1-октилимидазолия, полученных с использованием различных подходов. Установлено, что золь-гель метод обеспечивает наиболее высокую воспроизводимость характеристик материалов. Ионогели, синтезированные золь-гель методом, характеризовались наименьшим искажением структуры ионной жидкости, иммобилизованной в нанопористом твердофазном носителе, и более низкой ионной подвижностью по сравнению с ионогелями, полученными методом пропитки (ионная проводимость 1,9 и 3,4 мкСм·см$^{-1}$, соответственно).
3. Впервые показано, что в ионогелях на основе пирогенного диоксида кремния и тетрафторобората 1-метил-3-октилимидазолия наблюдается существенное искажение структуры ионной жидкости, проявляющееся в систематическом уменьшении длины полярных-аполярных корреляций (ξ_{PNP}) от 2,6 нм до 2,2 нм при увеличении содержания ионной жидкости в ионогеле от 28 до 80 мол.%. Обнаруженное изменение величины параметра ξ_{PNP} является рекордно высоким среди известных ионогелей и вызвано химическим взаимодействием ионной жидкости с поверхностью диоксида кремния.
4. Предложен и апробирован метод анализа стабильности ионогелей при контакте с водной фазой, основанный на проведении непрерывных кондуктометрических измерений. Впервые в рамках единого подхода

проведен сравнительный анализ скорости и степени высвобождения водорастворимых компонентов из ионогелей различного состава и структуры. Выявленные закономерности позволили определить условия получения материалов с меньшей предельной степенью высвобождения ионных жидкостей – до ~15% из ионогелей на основе диоксида кремния, и до ~50% из ионогелей на основе нанопористого полиэтилена (за 1 сутки).

5. Установлены особенности процесса экстракции ионов железа(III) из водных растворов ионогелями на основе ионной жидкости Aliquat 336 и нанопористого диоксида кремния. Показано, что экстракция железа(III) ионогелями происходит в форме ионов $FeCl_4^-$, $Fe_2Cl_7^-$ и $FeCl_3^-$, тогда как при экстракции индивидуальным Aliquat 336 железо экстрагируется только в форме ионов $FeCl_4^-$. Выявлено, что в ходе экстракции ионогелями происходит химическое связывание железа твердофазной кремнийоксидной матрицей. Установлены корреляции между эффективностью экстракции (57–70%) и реэкстракции (22–61%) ионов железа(III) и химическим составом ионогелей (содержанием ионной жидкости и гидрофобностью матрицы).

6. Разработан новый подход к получению ионогелей на основе химически инертных нанопористых полимеров (полиамида 6,6 и полиолефинов) путем пропитки ионными жидкостями. Показано, что механизм экстракции железа(III) из водных растворов ионогелями на основе синтетических полимеров и ионной жидкости Aliquat 336 включает в себя формирование только ионов $FeCl_4^-$ при удержании ионогелем в ходе экстракционного эксперимента >90% ионной жидкости.

Публикации, в которых изложены основные результаты диссертации

Статьи в рецензируемых изданиях:

1. Aliquat 336@SiO2 ionogels: Synthesis of, and insight into, iron(III) extraction mechanisms / **S. Y. Kottsov**, A. A. Voshkin, A. E. Baranchikov [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2024. – Vol. 399. – P. 124354.

2. Стабильность ионогелей при контакте с водой: Влияние гидрофобности матрицы и растворимости ионной жидкости / **С. Ю. Котцов**, А. О. Бадулина, Э. А. Труфанова [и др.] // *Коллоидный журнал*. – 2024. – Т. 86, № 5. – С. 579–594.

3. Structural Insight into Ionogels: A Case Study of 1-Methyl-3-octyl-imidazolium Tetrafluoroborate Confined in Aerosil / **S. Yu. Kottsov**, G. P. Kopitsa, A. E. Baranchikov [et al.] // Langmuir. – 2024. – Vol. 40. – № 45. – P. 23962-23972.

4. Ionogels in Aqueous Media: From Conductometric Probing of the Ionic Liquid Washout to the Design of More Stable Materials / **S. Yu. Kottsov**, A. O. Badulina, V. K. Ivanov [et al.] // ChemEngineering. – 2024. – Vol. 8. – № 6. – P. 111.

5. To gelate or to impregnate? A critical comparison of the approaches to preparing silica ionogel monoliths / **S. Yu. Kottsov**, A. O. Badulina, A. E. Baranchikov [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2026. – Vol. 441. – P. 128979.

Тезисы профильных научных мероприятий:

1. **С.Ю. Котцов.** Ионогели на основе Aliquat336 с варьируемой SiO_2-матрицей для экстракции железа (III) // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2023» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2023 г.
2. **С.Ю. Котцов.** Стабильность ионогелей на основе SiO_2 в водной среде» // Международная конференция молодых ученых «Современные тенденции развития функциональных материалов», Тезисы докладов, НТУ Сириус, 2023 г.
3. **С.Ю. Котцов**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов. Структура ионной жидкости тетрафторобората 1-метил- 3-октилимидазолия, заключенной в порах Аэросила. Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC 2024: Тезисы докладов конференции, г. Санкт-Петербург, 2024 г. – 282 с.
4. **С.Ю. Котцов**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов. Новые экстрагенты ионов d- и f-элементов из водных растворов на основе ионогелей // VIII Международная Евро-Азиатская конференции. «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-Гель 2025»». Сборник тезисов докладов, Гомель, Беларусь, 2025 г. – 158 с.
5. **С.Ю. Котцов**, А.А. Вошкин, А.Е. Баранчиков. Ионогели на основе Aliquat 336 с варьируемой SiO_2-матрицей для экстракции железа (III) // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, ИОНХ РАН, 2023 г. – 366 с.
6. **С.Ю. Котцов**. Влияние гидрофобности ионогелей на основе Aliquat 336 на их экстракционные свойства // XXI Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»: Материалы конференции, Дом отдыха МГУ «Красновидово», 2022 г. – 301 с.
7. **С.Ю. Котцов**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов. Структура ионной жидкости тетрафторобората 1-метил-3-октилимидазолия, заключенной в порах Аэросила // XXIII Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»: Материалы конференции, Дом отдыха МГУ «Красновидово», 2024 г. – 276 с.
8. **С.Ю. Котцов**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов. Сравнение методов получения ионогелей на основе диоксида кремния // XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2025 г. – 387 с.

Благодарности

Автор благодарит чл.-корр. РАН, д.х.н. Я.З. Волошина, чл.-корр. РАН, д.т.н. А.А. Вошкина, чл.-корр. РАН, д.т.н. А.Г. Колмакова, к.х.н. А.А. Елисеева, к.х.н. Д.А. Козлова, к.х.н. И.В. Колесник, к.х.н. И.В. Рослякова и к.х.н. В.Д. Айсину за помощь в обсуждении результатов и ценные советы в ходе работы, Э.А. Труфанову и А.О. Бадулину за помощь в проведении ряда экспериментов.

Автор благодарит коллег, совместно с которыми были выполнены отдельные физико-химические исследования: д.х.н. В.В. Волкова, к.х.н. А.А. Архипенко, к.ф.-м.н. О.В. Геращенко, к.ф.-м.н. Ю.Е. Горшкову, к.т.н. М.А. Каплана, к.х.н. Н.А. Короткову, к.х.н. А.В. Нелюбина, к.х.н. В.Б. Платонова, к.х.н. Н.Е. Селиванова, к.х.н. Н.П. Симоненко, к.т.н. Е.В. Фатюшину, к.х.н. Т.В. Хамову, к.х.н. А.В. Хорошилова и Г.П. Копицу. Автор признателен д.х.н. С.А. Лермонтову за разработку методик получения полимерных аэрогелей.

Автор выражает признательность своим учителям и преподавателям, в особенности коллективу факультета наук о материалах МГУ, друзьям и родным за поддержку, а также коллективу лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН за отличную рабочую атмосферу.