

## СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАВ

**Д.А. Жеребцов**

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

Рассмотрены методы синтеза наноматериалов с применением поверхностно-активных веществ. Приведен краткий анализ и классификация ПАВ. Одним из методов является синтез нанопористых трехмерно упорядоченных оксидных, халькогенидных или металлических наноматериалов в структуре лиотропных жидких кристаллов, формирующихся в высококонцентрированных водных растворах ПАВ. Отмечена пионерская работа 1992 г. по созданию первого мезопористого силикатного материала, послужившая инициатором широкой волны исследований в этой области. Другим методом является использование обратных мицелл ПАВ в углеводородных средах, что позволяет проводить реакции в объеме микрокапель растворов реагирующих компонентов и тем самым уменьшать размер образующихся наночастиц. Для целенаправленного использования ПАВ необходимо знание двойных и тройных диаграмм состояния вода – ПАВ и вода – масло – ПАВ, которые строятся согласно классическим представлениям физической химии о равновесии в двух- и многокомпонентных системах. В обзоре приведены наиболее подробно охарактеризованные двойные и тройные диаграммы состояния, имеющие значение для матричного синтеза. Обсуждены методы исследования диаграмм состояния. Затронуты также близко родственные системы на основе блок-сополимеров, ряд которых также может быть рассмотрен как высокомолекулярные ПАВ. Отдельно рассмотрены оксидные и оксигидроксидные наноматериалы, включающие соединения Si, Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mn, W, Sn, Ce и смешанных материалов, с матрицей из SiO<sub>2</sub>, на которую нанесено некоторое количество оксида другого металла: Al, V, Cr, Fe, Zr, Mo, Ni, либо металлические частицы катализаторов: Ag, Pt или Pd, полученные с применением ПАВ в процессе осаждения неорганической фазы. Приведены примеры наиболее упорядоченных мезопористых наноматериалов, образующих трехмерно периодические структуры с открытой пористостью. Предложены пути дальнейшего развития метода матричного синтеза наноматериалов с использованием ПАВ.

*Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, наноматериалы, матричный синтез.*

### Введение

Одним из первых мезопористых (нанопористых) материалов, созданным и многосторонне изучаемым в настоящее время, стал МСМ-41. Активное изучение мезопористых фаз на его основе началось после открытия и патентования в 1992 г. компанией Mobile Oil Corporation материала под торговой маркой МСМ-41 (Mobil Composition of Matter-41) [76, 13]. Ключевым элементом метода получения МСМ-41 является введение в раствор силиката натрия, из которого осаждают твердую фазу SiO<sub>2</sub>, поверхностно-активного вещества (бромиды цетилтриметиламмония), причем концентрация ПАВ составляет от 10 до 30 мас. %. В такой системе образуется двухфазная смесь из истинного раствора и лиотропной жидкокристаллической гексагональной фазы, в которой молекулы ПАВ образуют плотноупако-

ванные цилиндрические мицеллы, ориентированные параллельно друг другу. После кислотного гидролиза в межмицеллярной водной микрофазе жидкого кристалла образуется золь SiO<sub>2</sub>, который через некоторое время превращается в гель. Полученный силикагель может быть прокален на воздухе для удаления воды и ПАВ. При этом силикагель наследует структуру раствора (точнее, лиотропного жидкого кристалла), в котором он был получен. Диаметр цилиндрических пор можно изменять (от 1,5 до 10 нм), варьируя состав исходного раствора [13]. Такие размеры пор обуславливают высокую удельную площадь поверхности (400–1200 м<sup>2</sup>/г) и позволяют проникать внутрь каналов силикагеля молекулам газообразных веществ.

Материалы с монодисперсной открытой пористостью используются в качестве носи-

телей катализаторов в органическом и неорганическом синтезе. Наиболее ярким примером использования МСМ-41 стало внедрение его в производство высокооктановых бензинов путем каталитической изомеризации нормальных алканов в разветвленные [111]. Это привело к увеличению доли таких бензинов, производимых из тонны нефти, и заметно приостановило потребление нефти в мире в конце 1990-х и снизило рост цен на нефть.

Этот успех показал перспективность использования ПАВ в получении наноматериалов. В дальнейшем работы по матричному синтезу привели к созданию подобных наноматериалов на основе оксидов, гидроксидов и оксигидратов других элементов.

## 1. Применение поверхностно-активных веществ для синтеза наноматериалов

### 1.1. Коллоидная химия как часть нанохимии

Многие наносистемы являются термодинамически неустойчивыми, коагулируют или расслаиваются. Поэтому особого внимания заслуживают термодинамически устойчивые наносистемы; отдельное внимание в данном обзоре уделено самоорганизующимся наносистемам. К ним можно отнести лиотропные жидкие кристаллы и микроэмульсии, а также некоторые блок-сополимеры. При осаждении твердых веществ в водной фазе подобных систем можно получить наноматериалы, наследующие структуру исходных растворов ПАВ. В английском языке для подобных материалов утвердился термин «templated», то есть «построенный по шаблону», задаваемому частицами другого вещества, называемого «template», шаблон. Для систем с ПАВ, являющимися жидкими, часто используется уточняющий термин «soft template», акцентирующий внимание на их жидком состоянии, в отличие от матриц на основе твердых материалов, например, целлюлозы. В русскоязычной литературе многие исследователи используют кальку с английского произношения, называя метод и материалы «темплетными», а

вещество, задающее морфологию – «темплетом». Вместе с тем встречается и термин «матричный синтез», достаточно точно передающий содержание метода. Важной отличительной чертой самоорганизующихся наносистем является их однородность, в частности – узкое распределение размеров наночастиц по величине, высокая упорядоченность их взаимного расположения и единообразие их формы.

Для рассмотрения наноструктурированных материалов и матричного синтеза необходимо начать с коллоидной и физической химии и диаграмм состояния с участием ПАВ.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это вещества, адсорбция которых на поверхность раздела фаз приводит к значительному понижению поверхностного натяжения. В наиболее общем случае молекулы ПАВ имеют дифильное строение, т. е. состоят из полярной группы и неполярного углеводородного радикала. Применение ПАВ имеет ключевое значение для синтеза наноматериалов в растворах.

ПАВ делят на четыре основных класса: анионоактивные, катионоактивные, неионогенные и амфотерные.

Анионоактивные ПАВ содержат в молекуле одну или несколько полярных групп и диссоциируют в водном растворе с образованием длинноцепочечных анионов, определяющих их поверхностную активность.

Катионоактивными называют ПАВ, молекулы которых диссоциируют в водном растворе с образованием поверхностно-активного катиона с длинной гидрофобной цепью и аниона – обычно галогенида. Преобладающими среди катионоактивных ПАВ являются азотсодержащие соединения.

Неионогенные ПАВ не диссоциируют в воде на ионы. Их растворимость обусловлена наличием в молекулах гидрофильных эфирных и гидроксильных групп, чаще всего полиэтиленгликолевой цепи (рис. 1). Полярность одной оксиэтиленовой группы значительно меньше полярности групп ионогенных ПАВ.

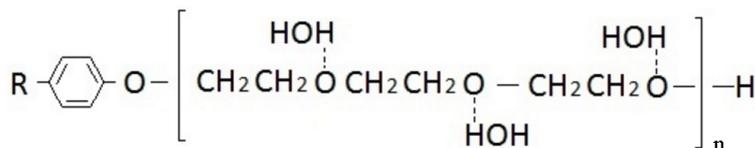


Рис. 1. Пример молекулы неионогенного ПАВ с гидрофобным «хвостом» R и сольватирующими молекулами воды вокруг гидрофильного полиэтиленгликольного конца молекулы

## Нанотехнологии и наноматериалы

Поэтому для придания молекуле требуемой гидрофильности в зависимости от гидрофобного радикала требуется от 7 до 50 оксиэтиленовых групп. Отдельную группу неионогенных ПАВ составляют блоксополимеры этилен- и пропиленоксидов  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}$ , где  $x$  и  $y$  варьируют от нескольких единиц до нескольких десятков. Наиболее изучены высокомолекулярные ПАВ в виде блок-сополимеров этиленоксида и гидрофобных групп, таких как пропиленоксид [1, 10], изопрен [132, 63], полистирол [20]. Неионогенные ПАВ менее чувствительны к солям в растворе, чем анионактивные и катионактивные ПАВ, благодаря этому они чаще используются в мат-

ричном синтезе. Большинство неионогенных ПАВ являются вязкими жидкостями при комнатной температуре.

### 1.2. Диаграммы состояния систем вода – ПАВ и вода – масло – ПАВ.

#### Мезофазы и лиотропные жидкие кристаллы

Помимо простых диаграмм состояния с ограниченной или полной взаимной растворимостью жидкостей (типа вода – спирты), в системах вода – неионогенное ПАВ обнаруживаются промежуточные фазы или мезофазы, находящиеся по составу между водой и чистым ПАВ. Эти фазы термодинамически устойчивы, обладают дальним порядком

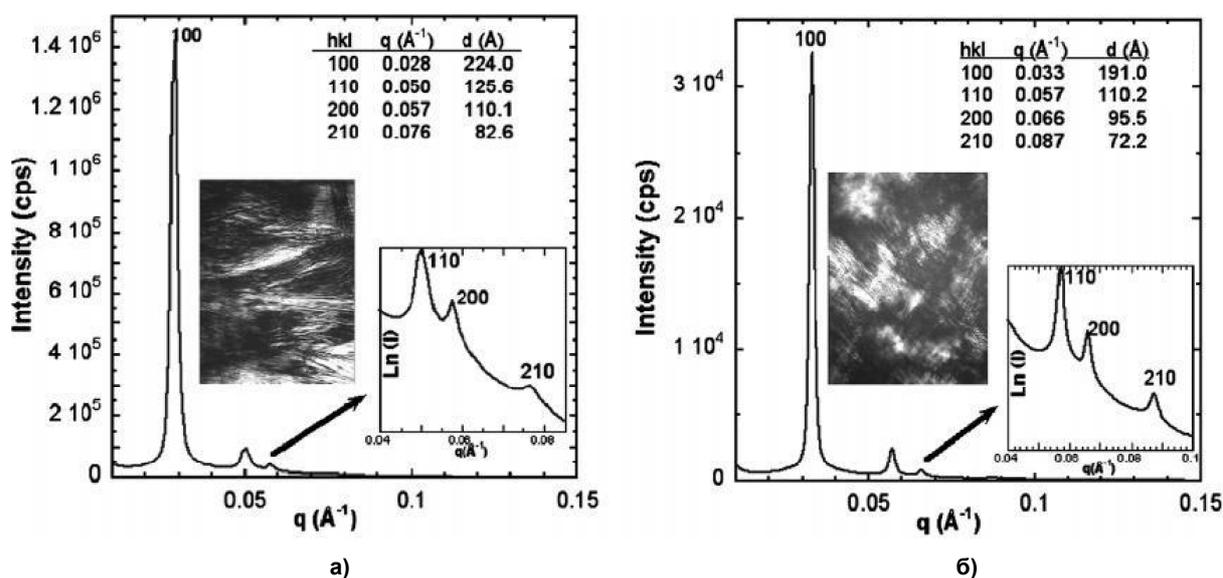


Рис. 2. Рентгенограммы малоуглового рентгеновского рассеяния мезофаз с различными ПАВ [121]: а, б – гексагональная фаза. На вставках – фотографии этих фаз (поляризационная микроскопия)

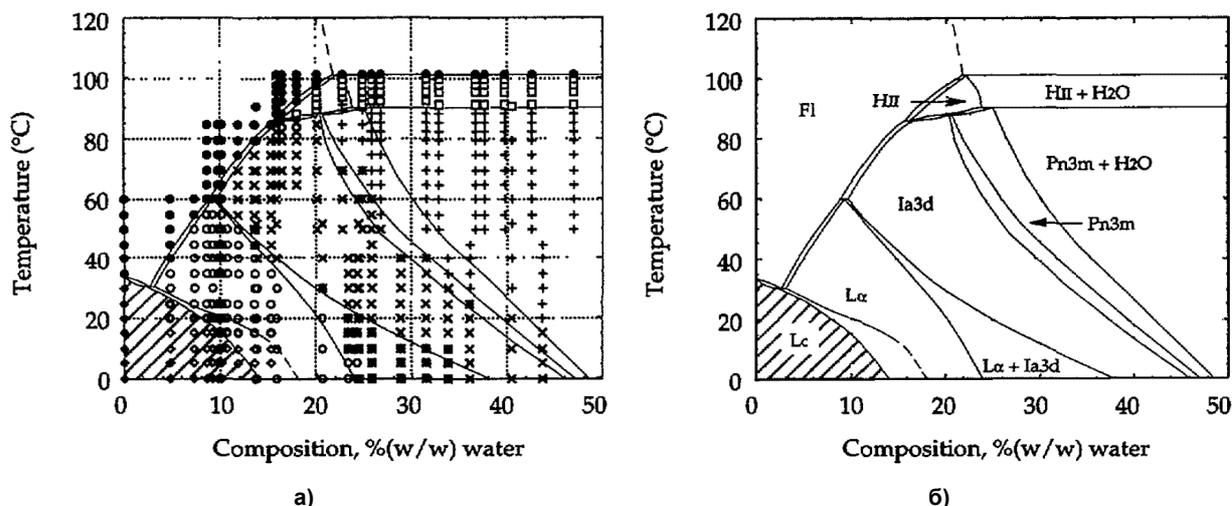


Рис. 3. Состав образцов и температуры съемки рентгенограмм (а). Полученная диаграмма состояния вода – моноолеилглицерат [19] (б):  $L_\alpha$  – ламеллярная фаза,  $Ia3d$  и  $Pn3m$  – кубические фазы,  $H_{II}$  – обращенная гексагональная фаза,  $F_I$  – изотропная жидкость,  $L_c$  – твердый моноолеилглицерат

структуры и называются также лиотропными жидкими кристаллами. Их структуры разнообразны и могут быть изучены рентгеновскими методами. Ввиду того, что параметры структур лежат в диапазоне 5–50 нм, их структура исследуется в первую очередь с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния [121] (рис. 2). Известны более 20 различных пространственных групп [43], в которых могут кристаллизоваться лиотропные жидкие кристаллы.

Информацию о структуре двойных и тройных фаз получают по данным светорассеяния и поляризационной микроскопии [159, 121, 112, 155], малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [18, 121, 112, 140, 19, 155] (рис. 2, 3) и нейтронов [49], ЭПР [158], ЯМР [18, 65, 144], электропроводности [159, 101, 18, 96, 65] и вязкости [159, 36, 155]. Постепенно увеличивается число полностью или частично построенных двойных диаграмм состояния [137, 19, 118, 91, 46, 93] (рис. 3–9)

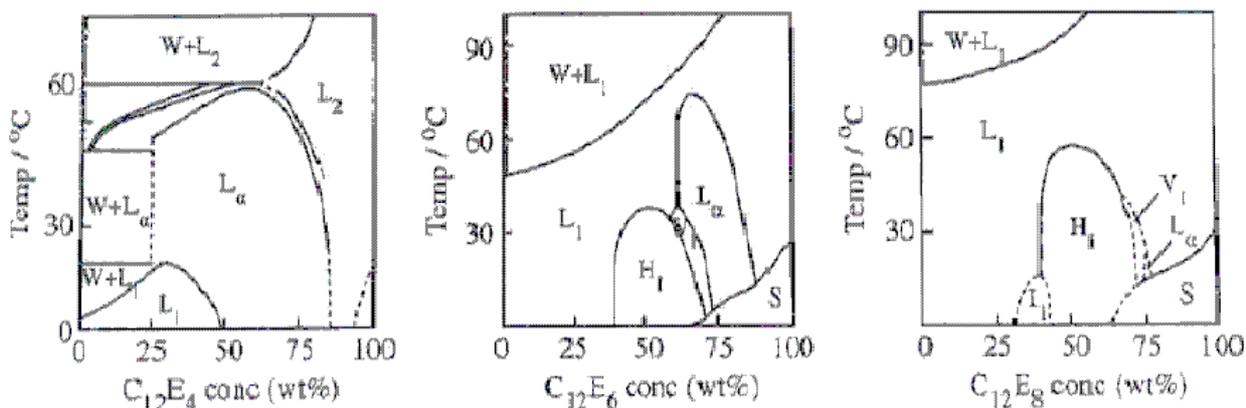


Рис. 4. Диаграммы состояния вода–полиэтиленоксидные эфиры додеканола (узкие двухфазные области не показаны) [91]: W – водная фаза, L<sub>1</sub> и L<sub>2</sub> – прямая и обращенная мицеллярная фаза, L<sub>α</sub> – ламеллярная фаза, I – кубическая фаза, V<sub>1</sub> – биконтинуальная фаза, S – твердая фаза, H<sub>1</sub> – гексагональная фаза

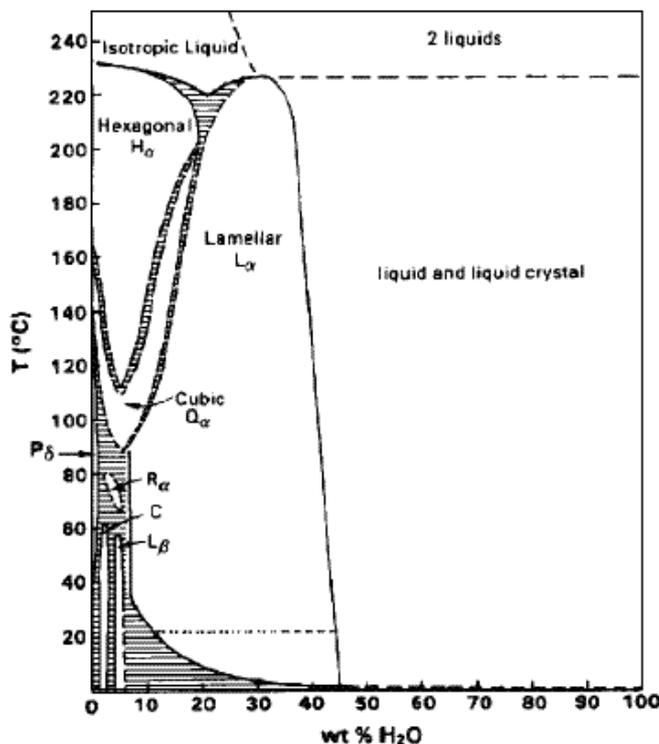


Рис. 5. Диаграмма состояния вода–яичный лецитин [118]: С – кристаллическая фаза, H<sub>α</sub> – гексагональная фаза, L<sub>α</sub> – ламеллярная фаза, L<sub>β</sub> – ламеллярный гель, Q<sub>α</sub> – кубическая разупорядоченная фаза, R<sub>α</sub> – ромбоэдрическая разупорядоченная фаза

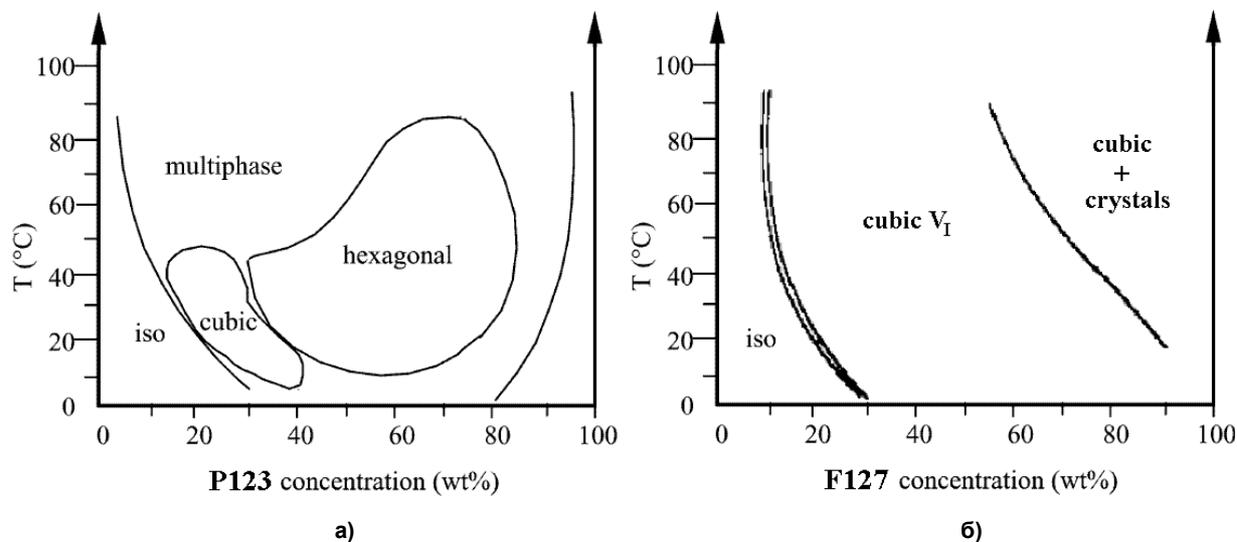


Рис. 6. Схемы диаграмм состояния вода – плуроник P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) (а) и вода – плуроник F127 ( $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ ) (б) [137]

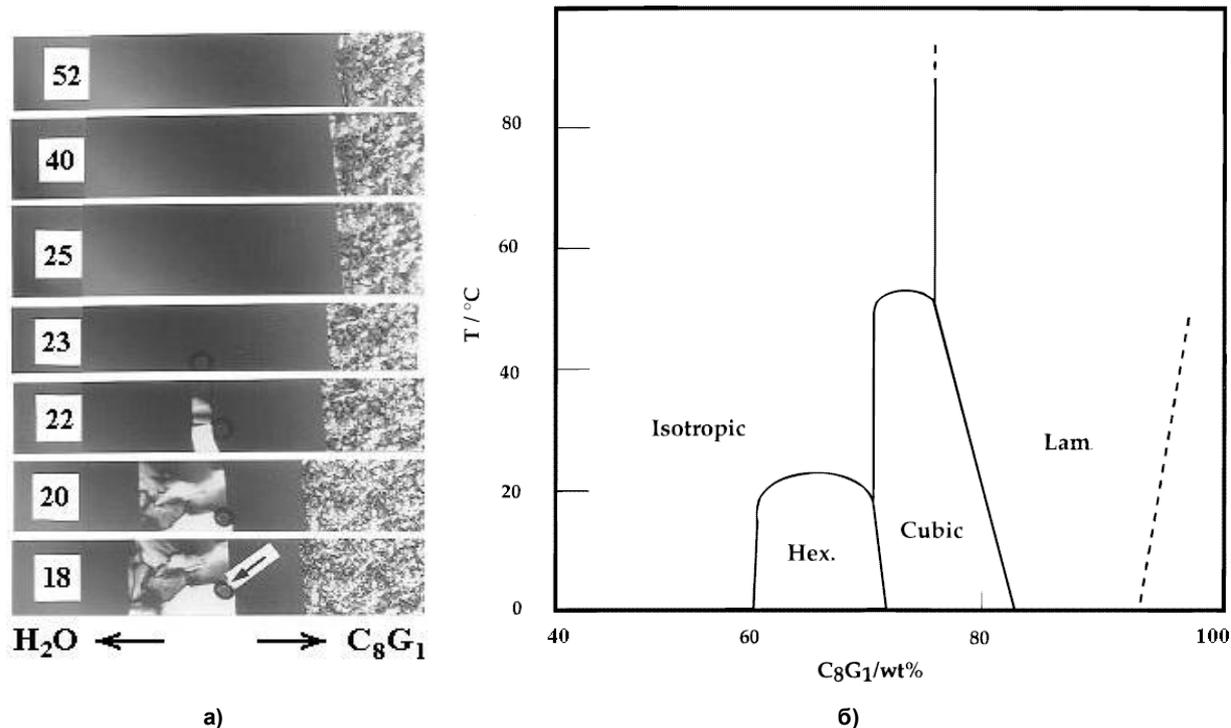


Рис. 7: а – встречная диффузия воды и н-октил-β-D-глюкозида (поляризационная микроскопия; цифры соответствуют температуре, °С). Видны двулучепреломляющие гексагональная (центральная область на фотографиях) и ламеллярная (правая область на фотографиях) фазы, между которыми находится кубическая фаза. Стрелкой показан пузырек воздуха; б – схема диаграммы состояния вода-н-октил-β-D-глюкозид [97] (узкие двухфазные области не показаны): Lam. – ламеллярная фаза, Hex. – гексагональная фаза, Isotropic – изотропная жидкость, Cubic – кубическая фаза. За штриховой линией справа – область равновесия ламеллярной фазы и гидратированных кристаллов

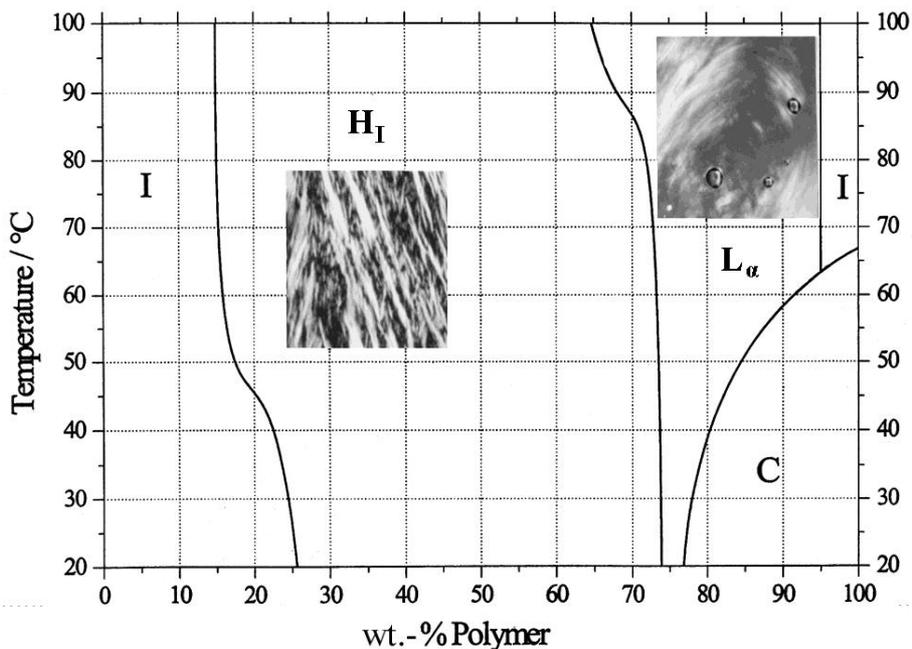


Рис. 8. Схема диаграммы состояния вода–полибутадиен-блок-полиэтиленоксид [46] (узкие двухфазные области не показаны):  $L_{\alpha}$  – ламеллярная фаза,  $H_I$  – гексагональная фаза, I – изотропная жидкость, C – кристаллическая фаза

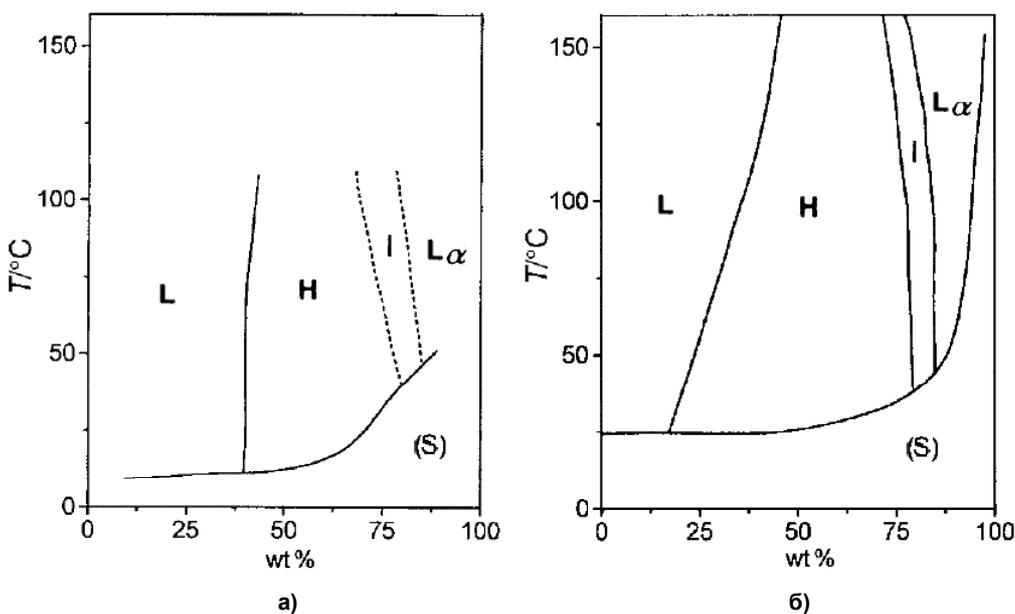


Рис. 9. Схемы диаграмм состояния вода–бромид тетрадецилтриметиламмония (а) и вода–бромид гексадецилтриметиламмония (сокращенно СТАВ) (б) [73] (узкие двухфазные области не показаны):  $L_{\alpha}$  – ламеллярная фаза, H – гексагональная фаза, I – кубическая фаза, L – изотропная жидкость, S – кристаллические фазы

и изотермических сечений тройных диаграмм [159, 143, 157, 5, 1, 119, 92, 2, 21, 142, 4, 155] (рис. 10–15). В обозначении  $C_{12}E_n$  символ  $C_{12}$  означает линейную молекулу спирта  $C_{12}H_{25}OH$ , а n означает число звеньев присоединенного к нему этиленоксида (E)  $C_2H_4O$ .

С появлением криогенных держателей

для просвечивающих электронных микроскопов начинает развиваться прямое наблюдение структур в замороженных образцах [76, 50, 156]. Быстрое охлаждение жидким азотом позволяет избежать кристаллизации воды и перевести образец в стеклообразное состояние (рис. 16).



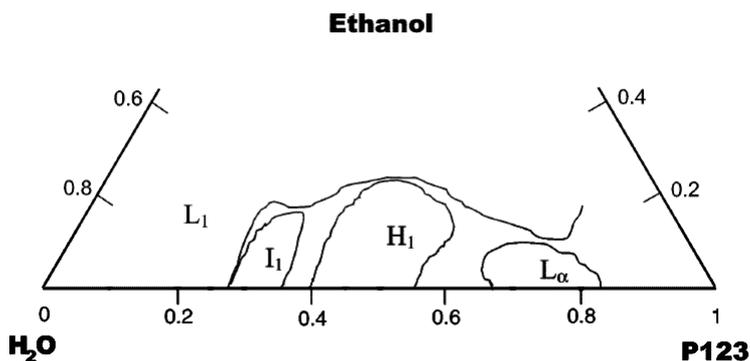


Рис. 13. Схема изотермического сечения диаграммы состояния вода – плурионик P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) при 23 °С [119]: L<sub>1</sub> – изотропная жидкость, L<sub>α</sub> – ламеллярная фаза, H<sub>1</sub> – гексагональная фаза, I<sub>1</sub> – кубическая фаза

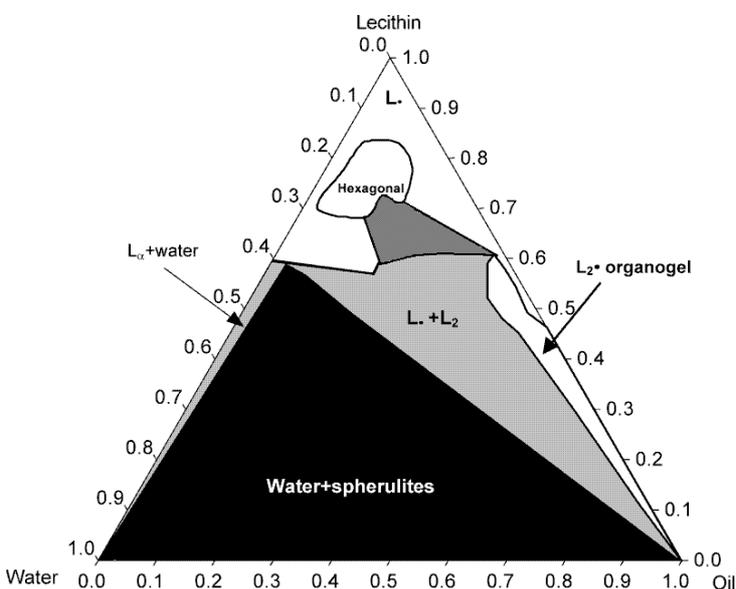


Рис. 14. Схема изотермического сечения диаграммы состояния вода – лецитин – изопропилпальмитат при 25 °С [5] (концентрации приведены в молярных долях)

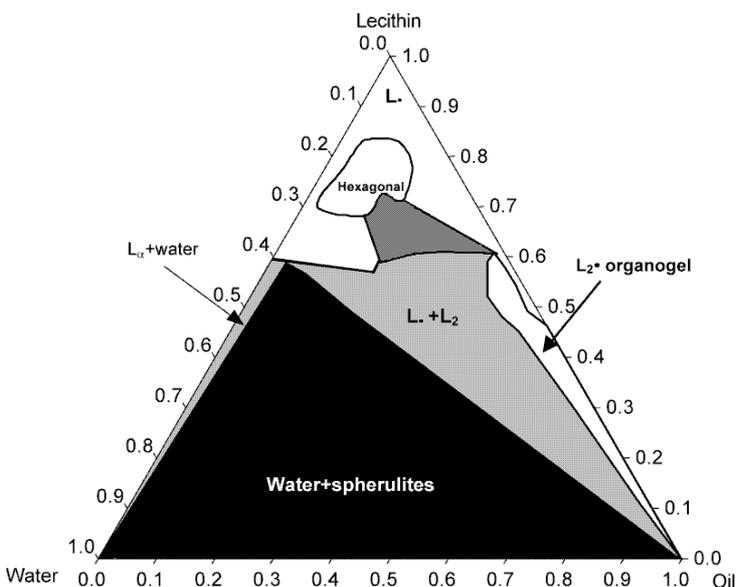


Рис. 15. Схема изотермического сечения диаграммы состояния вода – параксиллол – P84 при 25 °С [2]: P84 – высокомолекулярное ПАВ – EO<sub>19</sub>PO<sub>44</sub>EO<sub>19</sub> (EO и PO – этиленоксид и пропиленоксид), L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> – изотропные жидкости, L<sub>α</sub> – ламеллярная фаза, H<sub>1</sub> и H<sub>2</sub> – прямая и обратная гексагональные фазы, I<sub>1</sub> и I<sub>2</sub> – прямая и обратная кубическая фаза (Im3m и Fd3m соответственно), V<sub>1</sub> и V<sub>2</sub> – прямая и обратная биконтинуальные кубические фазы (обе Ia3d, гироидные)

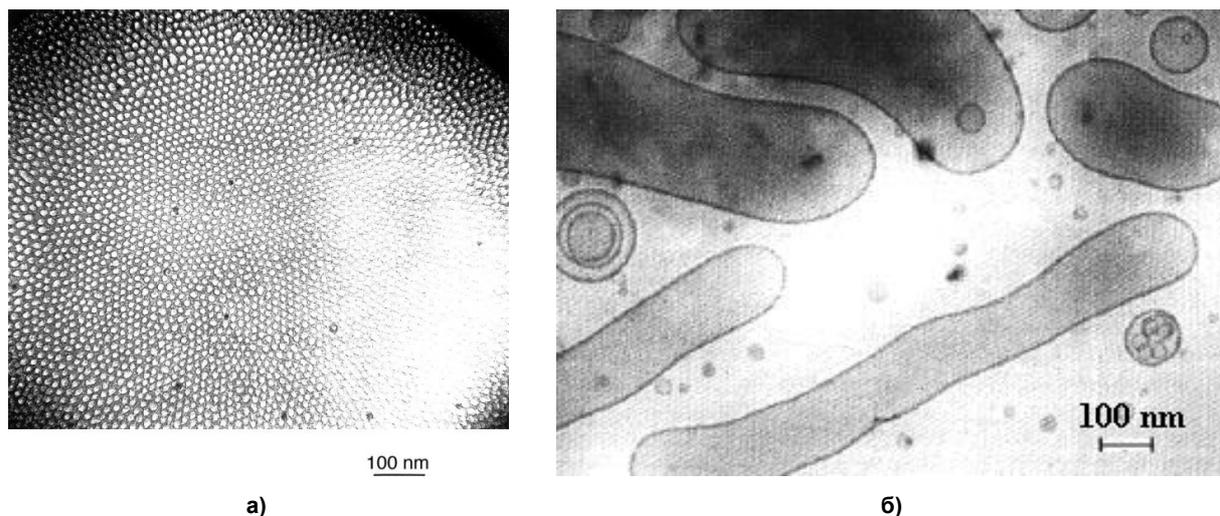


Рис. 16. Мицеллы (а) в быстрозамороженном растворе вода–плюроник F127 (5 мас. %) [76] и капли эмульсии яичного лецитина (б) в воде (1,2 мас. %) [136] (просвечивающая электронная микроскопия при 90К)

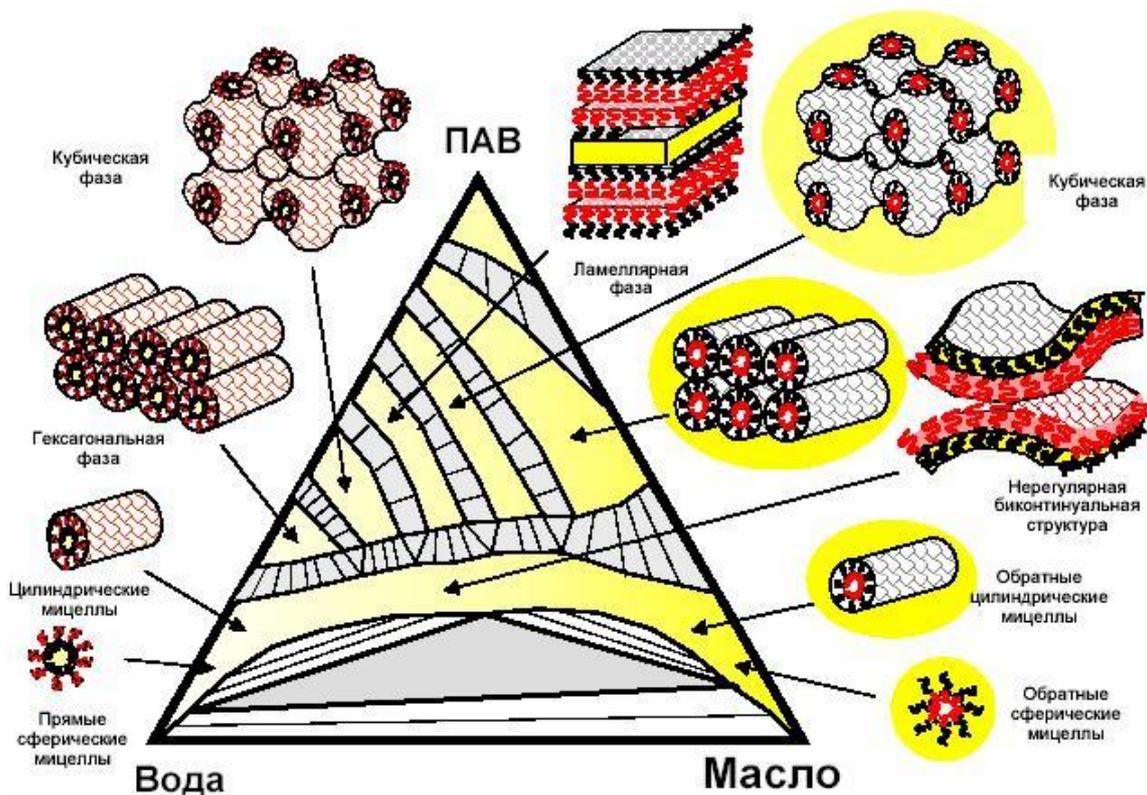


Рис. 17. Схема изотермического сечения системы вода–масло–ПАВ в общем виде [29]

В обобщенном виде рассмотренные выше варианты диаграмм состояния систем вода–масло–ПАВ представлены на рис. 17. Тем не менее следует отметить, что на схеме не обозначены все известные типы жидкокристаллических структур, которых известно более 20 [43].

В синтезе мезопористых матричных материалов наиболее часто используемыми ПАВ

являются бромид цетилтриметиламмония  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$  [33], плюроники: P123 [10], F127 [76, 137, 78], L64 [1], Triton X-114  $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_8H$  [47].

Бромид цетилтриметиламмония (СТАВ) был исторически первым ПАВ, примененным для матричного синтеза, и остается наиболее употребительным и сейчас. У этого вещества есть шесть важных преимуществ, вытекаю-

щих из диаграммы состояния его с водой (см. рис. 9б). Во-первых, жидкокристаллические фазы, им образуемые, устойчивы до температур более 150 °С. Это важно в случае гидротермального синтеза или гидротермальной упрочняющей обработки материалов, полученных при комнатной температуре. Во-вторых, фаза, равновесная с водным раствором, – гексагональная, и мезопористые материалы, получаемые на ее основе, имеют практически важную морфологию с открытой пористостью и высокой механической прочностью. В-третьих, эта фаза – единственная равновесная с водным раствором, что важно при проведении синтеза при нескольких температурах, когда на разных этапах тип структуры не должен изменяться.

В-четвертых, при изменении температуры концентрационные границы области гомогенности гексагональной фазы изменяются незначительно. В-пятых, область гомогенности очень широкая (30–50 % мас.), что косвенно свидетельствует о термодинамической устойчивости гексагональной фазы. И в-шестых, образование этой фазы начинается уже при 20 % мас. СТАВ в воде, что обуславливает его меньший расход и, с другой стороны, обеспечивает обилие воды в межмицеллярном пространстве. В случае матричного синтеза монолитных материалов высокая доля воды в гексагональной фазе позволяет ввести в нее больше реагентов для образования золя, которые смогут образовать более плотный и механически прочный гель.

Исходя из этих критериев, высокоперспективны для матричного синтеза гексагональных материалов и другие длинноцепочечные гомологи СТАВ, кроме них – полибутадиен-блок-полиэтиленоксид (см. рис. 9), а также, вероятно, другие аналоги этого блок-сополимера с участием полностью углеводородного блока и блока с высокой гидрофильностью. Блок-сополимеры пропиленоксида и этиленоксида недостаточно изучены, однако некоторая доля гидрофильности пропиленоксидной группы, по-видимому, ответственна за более узкие области гомогенности гексагональных фаз и более высокие концентрации полимера (30–60 % мас.) в воде, необходимые для существования ЖК фаз. В противоположность им полибутадиен-блок-полиэтиленоксид образует в воде гексагональную фазу уже при его содержании 15–20 % мас., причем область ее существования простирается до

65–75 % мас., а по температуре – от 20 до 100 °С (см. рис. 8).

Блок-сополимеры различного состава имеют больше перспектив для матричного синтеза, чем низкомолекулярные ПАВ, еще и в силу их способности сохранять свою архитектуру в разнообразных растворителях. Жидкокристаллические фазы на основе низкомолекулярных ПАВ при разбавлении, к примеру этанолом, быстро теряют дальний порядок и переходят в изотропную жидкость. Полимерные ПАВ к воздействию неводных растворителей намного более устойчивы. Так, например, ряд успешных синтезов мезопористых материалов был проведен на основе неводных растворов [55, 146, 139, 99, 106, 70, 131, 114, 78, 32, 44, 105, 115, 84, 85]. Плуороники P123 или F127 растворялись в этаноле, к растворам добавлялся легко гидролизующийся хлорид металла ( $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $TaCl_5$ ,  $WCl_6$ ), после чего тонкий слой раствора (пленка) гидролизовался и гелировался при взаимодействии с влагой воздуха [146]. При использовании вместо этанола воды гидролиз этих хлоридов происходит настолько быстро и экзотермично, что никакого гомогенного раствора или золя получить не удастся [78].

Многие авторы склоняются к тому, что полученные при комнатной температуре гели увеличивают свою механическую прочность и температурную устойчивость при старении в мягких гидротермальных условиях (60–120 °С) [54, 153]. Процессы упрочнения межчастичных контактов в геле при этом схожи с таковыми, происходящими при прокаливании его при 150–200 °С. Вместе с тем гидротермальная обработка при слишком высокой температуре (150–250 °С) или при слишком большой выдержке приводит к превращению аморфного или нанокристаллического мезопористого оксигидратного материала в намного более плотные и крупнокристаллические макропористые оксидные тела с потерей дальнего порядка мезопор [16]. Аналогично и прокаливание при 250–500 °С приводит к подобным результатам. Ввиду очень малых размеров зерен материала и соответственно высокой площади поверхности рекристаллизация их начинается при гораздо более низких температурах, чем крупных порошков.

### 1.3. Эмульсии и микроэмульсии

При рассмотрении возможных равновесных фаз в системах вода – масло – ПАВ нельзя обойти вниманием микроэмульсии. Микро-

## Нанотехнологии и наноматериалы

эмульсии – это многокомпонентные жидкие коллоидные системы (микрогетерогенные жидкости), характеризующиеся термодинамической устойчивостью. Обычно микроэмульсии прозрачны или слабо опалесцируют и образуются самопроизвольно при смешении двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью (в простейшем случае – воды и углеводорода) в присутствии мицеллообразующих ПАВ. Размер частиц дисперсной фазы (микрокапель) обычно составляет 10–100 нм.

В плоскости треугольника составов (рис. 18) кривая отделяет область I существования однородной (в макроскопическом смысле) микроэмульсии от областей, где система расслаивается.

Однородная фаза может представлять собой либо равномерную смесь (ко-солубилизат) всех компонентов (рис. 18а), либо биконтинуальную микроэмульсию МІ (рис. 18б). Микроэмульсия МІ представляет собой на-

бухшую мицеллярную систему вода–масло–ПАВ, которая в зависимости от условий (состав, температура, природа компонентов) способна равновесно сосуществовать с растворами I' и I'' (область трехфазного равновесия II).

Мицеллярные системы на основе воды и масла (области I' и I'') хорошо описываются моделью сферических монодисперсных не взаимодействующих микрокапель, равномерно распределенных в дисперсионной среде, а микроэмульсии МІ не описываются сферической моделью. Для них предложено несколько моделей, из которых наибольшее распространение получила модель губчатой структуры с хаотическим распределением микрообластей воды и масла, разделенных тончайшими пленками (бислоями) ПАВ (рис. 19).

Применение микроэмульсий обусловлено их способностью поглощать большие объемы воды и углеводородной жидкости. Микро-

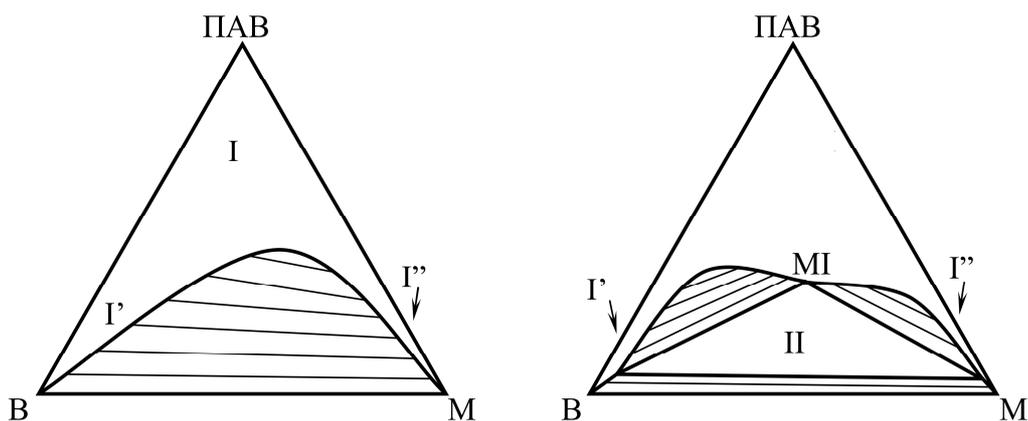


Рис. 18. Схемы изотермических сечений в системах вода – масло – ПАВ: В – вода, М – масло

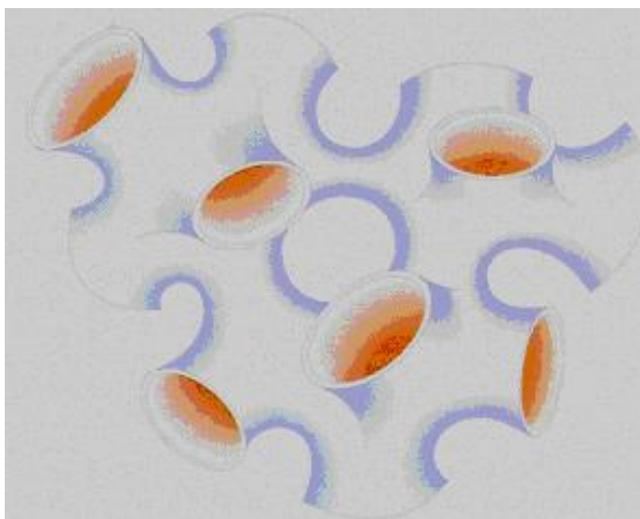


Рис. 19. Биконтинуальная модель микроэмульсии [28]

эмульсии обладают эффективным моющим действием, являются удобной формой для диспергирования лекарственных средств, растворителей, служат средой для проведения химических реакций. Ввиду большой научной и практической значимости тройные (и более сложные) системы типа вода–масло–ПАВ активно изучаются во всем мире экспериментально [157, 34, 13, 100, 160, 53, 112, 21, 40, 104, 30, 17] и теоретически [52, 28] (рис. 19, 21).

В системах, состоящих из двух несмешивающихся жидкостей типа вода–масло, ненулевое поверхностное натяжение между двумя жидкостями обуславливает уменьшение энергии системы с уменьшением площади поверхности, их разделяющей. Это приводит к стремлению капель приобрести сферическую форму, а также к их стремлению сливаться. В обоих случаях уменьшается удельная, приходящаяся на единицу массы, площадь границы раздела фаз.

При добавлении третьего, поверхностно-активного компонента, в системе вода–масло обычно увеличивается взаимная растворимость, уменьшается величина поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение достигает нуля при концентрации, соответствующей полному взаимному растворению компонентов. При приближении к этой концентрации эмульсия не только не расслаивается, но и наблюдается явление самопроизвольного эмульгирования при контакте жидкостей. В системах с очень низким межфазным натяжением на форму капель эмульсии оказывают ранее

не учитываемые слабые пространственные факторы, такие как форма молекул, их ассоциация в предпочтительном направлении, сольватация. Размер капель более не стремится к увеличению, принимая определенный размер (несколько единиц нанометров), а сами капли организуются в фазу микроэмульсии.

#### 1.4. Блок-сополимеры

Со структурами лиотропных жидких кристаллов тесным образом связаны структуры блок-сополимеров (рис. 20, 21). Между этими двумя классами веществ сложно провести границу: высокомолекулярные ПАВ (плюроники), являясь в водном растворе основой для образования лиотропных жидких кристаллов, сами являются блок-сополимерами. С другой стороны, добавление к блок-сополимерам растворителей в небольших количествах не разрушает их архитектуру, а приводит к набуханию, увеличению объема одного (или обоих) из блоков. В лиотропных жидких кристаллах также в определенных пределах возможно добавлением масла (воды) увеличивать размер (диаметр, толщину) мицелл без изменения типа структуры. В обоих случаях наблюдаются достаточно широкие области гомогенности. Однако при превышении концентрации растворителя в одной из микрофаз (или изменении температуры [27, 109]) происходит образование новой архитектуры блок-сополимера [79, 125, 132, 45, 62, 63, 135, 56], чаще всего в последовательности, соответствующей схеме на рис. 20 (см. также рис. 24). Практически та же последователь-

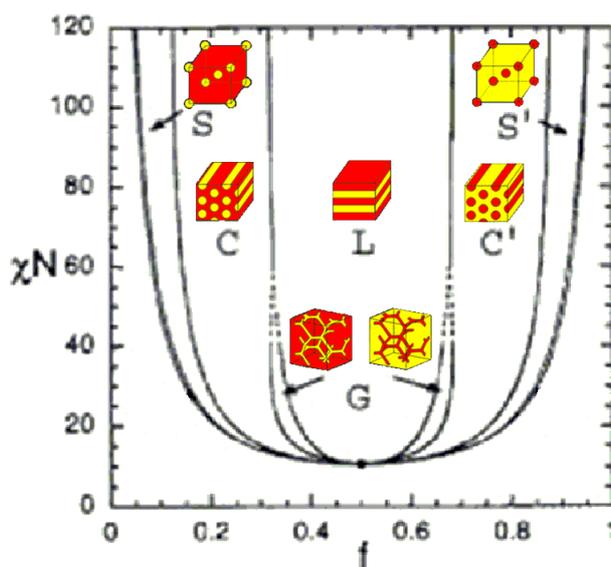
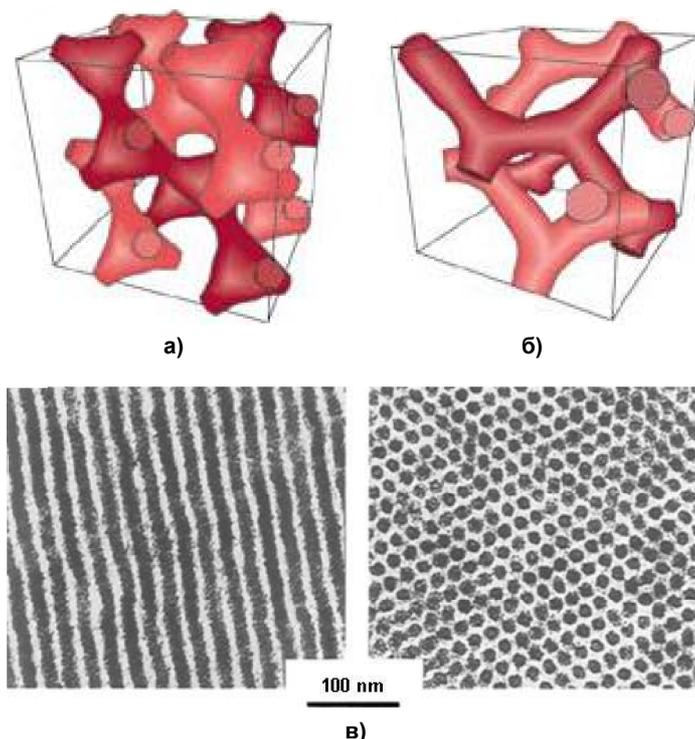


Рис. 20. Обобщенная структурная диаграмма блок-сополимеров [79]



**Рис. 21.** Биконтинуальная двойная алмазная структура (а), биконтинуальная гироидная структура (б), наблюдаемые в блок-сополимерах и жидких кристаллах [161], и гексагональная фаза (в) в полистирол-блок-полиэтилене [88]

ность смены структуры с изменением состава наблюдается и в системах вода–ПАВ (см. рис. 17). На способности лиотропных жидких кристаллов и блок-сополимеров включать в свой состав посторонние низкомолекулярные вещества основаны методы матричного синтеза.

Разнородные блоки в блок-сополимерах стремятся образовать микродомены из звеньев одного сорта, формирующие специфическую надструктуру. На тенденцию к микросепарации влияют многие факторы, прежде всего молекулярная масса блоков, их соотношение и величина сродства друг к другу. Архитектура блоков в различных системах мономеров обнаруживает значительную схожесть (см. рис. 20). На гипотетической диаграмме блок-сополимера, состоящего из звеньев А и В, в координатах  $f-\chi N$ , где  $f$  – объемная доля мономера,  $\chi$  – параметр, характеризующий взаимодействие А и В,  $N$  – число звеньев в молекуле, нанесены области существования гомогенного раствора (внизу), а также фаз со сферическими ( $S, S'$ ), цилиндрическими ( $C, C'$ ), гироидными блоками ( $G, G'$ , рис. 21) и ламеллярной ( $L$ ) морфологией. Между однофазными областями существуют узкие двухфазные переходные области, на рисунке для простоты

опущенные. Размеры составляющих одного блока (диаметр цилиндра или сферы, толщина ламеллы) могут составлять от 5 до 300 нм. Кроме показанных наиболее типичных структур известны и другие, например, кубическая структура, шутиливо названная первооткрывателями «кошмар сантехника» (plumber nightmare) [63, 42] (рис. 22). Она состоит из бесконечных взаимно перпендикулярных «труб», идущих вдоль ребер куба и соединяющихся в его вершинах, причем материал состоит из двух таких взаимнопроникающих трехмерных сеток.



**Рис. 22.** Модель кубической структуры «кошмар сантехника» [63]

Структура «кошмар сантехника» образуется в многокомпонентной системе на основе блок-сополимера полиизопрен-б-полиэтиленоксид (PI-b-PEO) и низкомолекулярных прекурсоров (INORG) неорганической основы будущего скелета (рис. 23).

Для более сложных блок-сополимеров, например, с тремя блоками А, В и С, могут наблюдаться и другие структуры [123] (рис. 24). Химия полимеров себя далеко не исчерпала и продолжает развиваться [6].

Наиболее широко для получения блок-сополимеров используют анионную или свободнорадикальную полимеризацию [3, 48, 31], например, при синтезе ПС-б-ПИ (полистирол-блок-полиизопрена) [113], ПИ-б-ПЭО (поли-

изопрен-блок-полиэтиленоксида) [3], ПБ-б-ПЭО (полибутадиен-блок-полиэтиленоксида) [30], ПГМА-б-ПЭО (полигексилметакрилат-блок-полиэтиленоксида) [87]. Подобные сополимеры с характерной архитектурой используют для синтеза неорганических и гибридных органическо-неорганических материалов [125, 132, 45, 62, 63, 135, 107].

Наиболее изучены из них мезопористые силикаты. Схема синтеза представлена на рис. 25. Блок-сополимер ПИ-б-ПЭО растворяется в органическом растворителе, смешивается с эпоксидным мономером, содержащим триметоксисилановую группу, после чего растворитель испаряют, а мономер полимеризуют. В зависимости от соотношения ПИ-б-ПЭО и

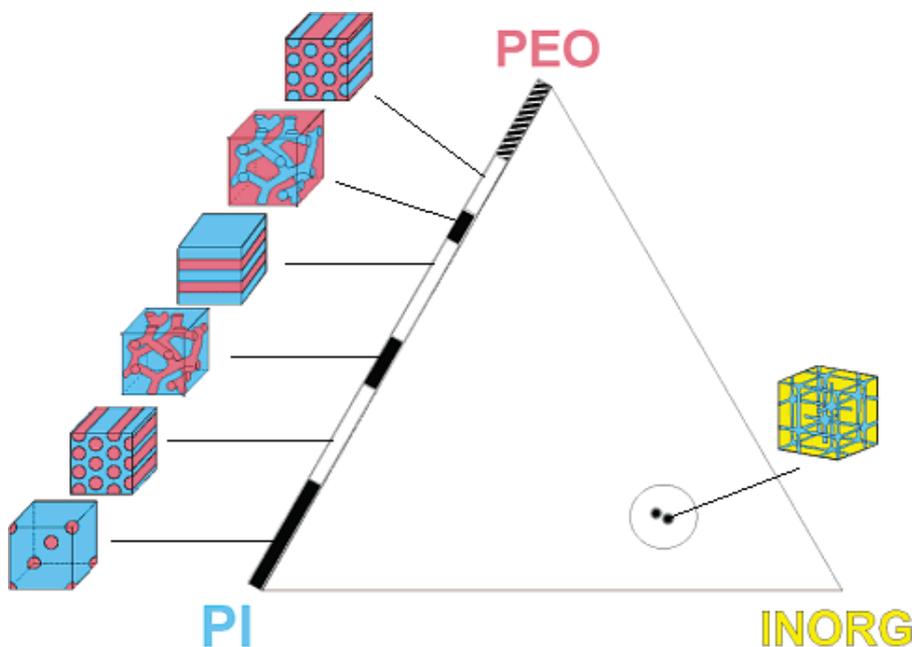


Рис. 23. Схема псевдотройной диаграммы с областью образования структуры «кошмар сантехника»

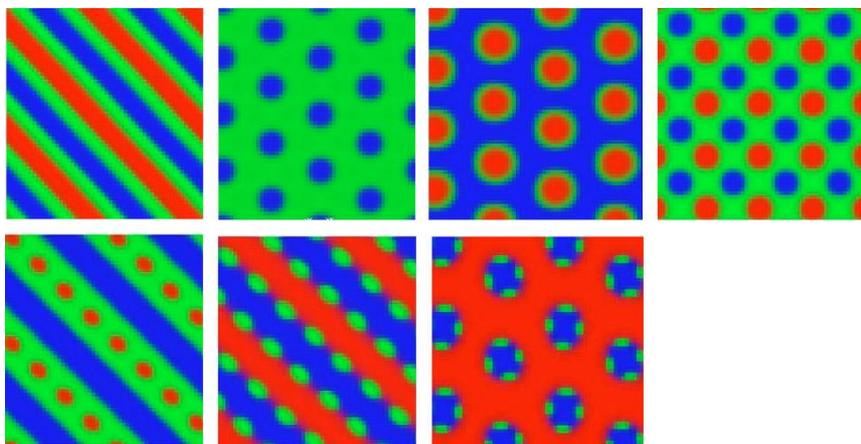
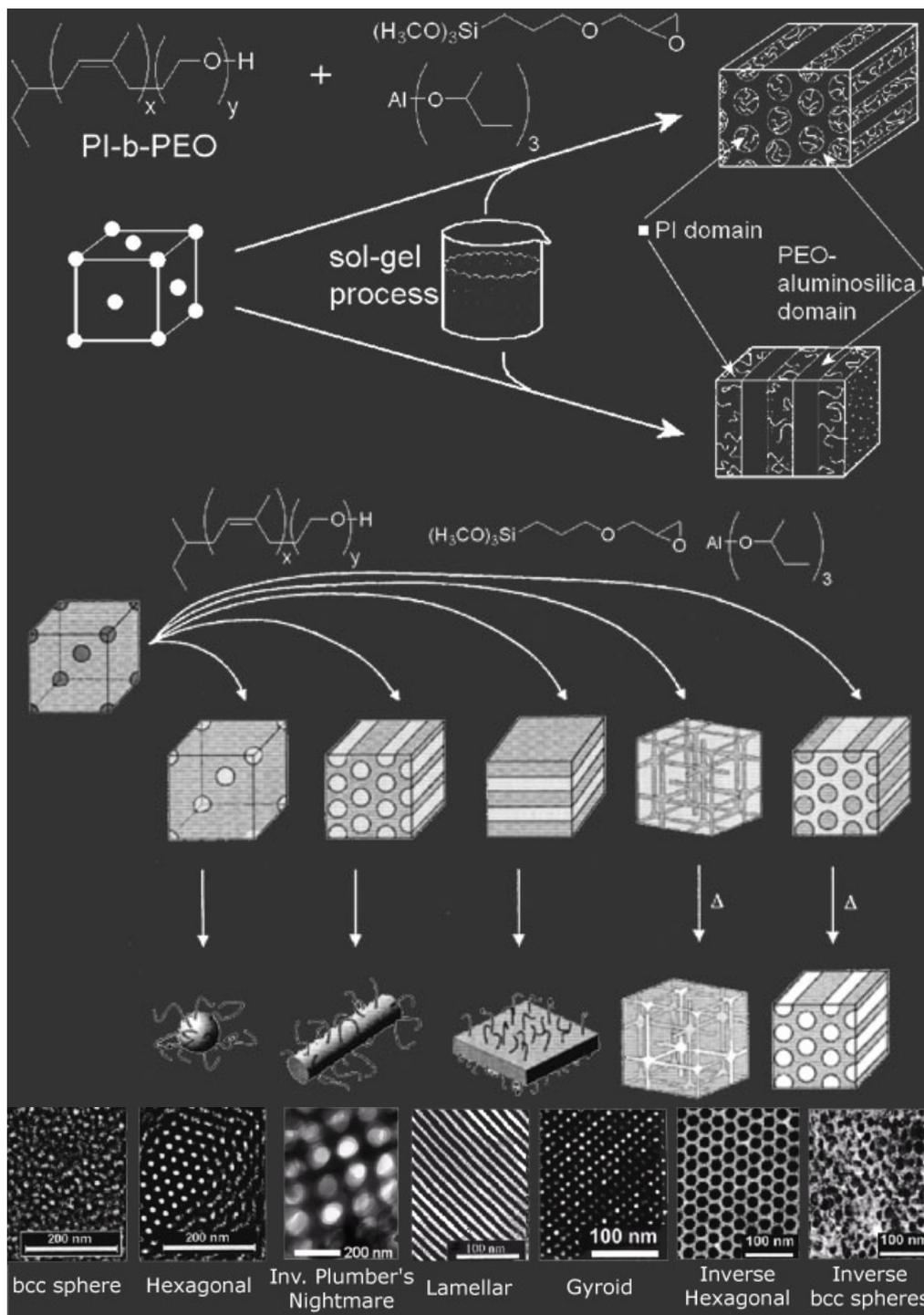


Рис. 24. Возможные структуры три-блок-сополимеров [123]



**Рис. 25. Схема получения алюмосиликатных мезопористых материалов внутри блоков полиэтиленгликоля блок-сополимера полиизопрена и полиэтиленгликоля [132]**

эпоксида можно получить различные структуры. В качестве дополнительного модифицирующего компонента, растворяемого в смеси, можно использовать алкоксиды алюминия. Далее материал гидролизуется во влажном воздухе. Две микрофазы, образующие теперь блок-сополимер, – это почти чистый полиизопрен и полиэтиленоксид с эпоксид-

ными олигомерами с силанольными группами, способными к поликонденсации с соседними силанольными группами. Высушенная и гидролизованная пленка блок-сополимера прокаливается на воздухе при медленном нагревании до 300–500 °С для образования силикатного каркаса, наследующего морфологию блок-сополимера. Молекулы алкоксидов

алюминия позволяют модифицировать кремниевые звенья и образовывать после прокаливания алюмосиликаты. Удельная площадь поверхности полученного после прокаливания материала составляет 295 м<sup>2</sup>/г.

Из материалов, перспективных для матричного синтеза, следует отметить полистирол-блок-полиэтиленоксид, появление которого на рынке, по мнению экспертов Евросоюза, должно было произойти в 2008 г.

Дальнейшее развитие данного направления может быть связано с получением материалов с высокоориентированной текстурой. Ориентация термотропных жидких кристаллов изучена достаточно подробно (в постоянных электрическом или магнитном поле), однако в изучении лиотропных жидких кристаллов делаются только первые шаги. Так, были предприняты малоуспешные попытки ориентирования механическим продавливанием через капилляр или вращением в зазоре между ротором и статором [41, 94, 86, 11, 102], пропусканием постоянного электрического тока через фазу на основе термотропного ЖК [69, 122]. Однако твердых наноматериалов с выраженной текстурой почти нет. В отличие от термотропных лиотропные жидкие кристаллы позволяют модифицировать свой состав, включая соли, кислоты, щелочи, органические соединения в общем количестве до 70 % мас.

Тем не менее есть положительный опыт текстурирования лиотропных фаз и материалов, получаемых на их основе. При приложении постоянного электрического поля напряженностью 150 В/мм к заключенному в тонкий капилляр (сечением 1×1 мкм) раствору ПАВ–ГЭОС–Н<sub>2</sub>O удалось ориентировать гексагональную фазу и выделяющийся в ней гель SiO<sub>2</sub> в материал с величиной разориентировки доменов менее 20° [130].

В другой работе [129] приложением сильного магнитного поля (11,7 Тл) удалось ориентировать гексагональную фазу в аналогичном растворе объемом 3×5×10 мм со степенью совершенства текстуры 78 %. Для ламеллярной фазы в 50 % мас. растворе перфтороктаноата калия в капилляре диаметром 0,5 мм удалось достичь высокой текстуры в относительно слабом поле 0,4 Тл [66].

Медленное охлаждение изотропного жидкого раствора до температуры существования жидкокристаллической фазы в сильном магнитном поле (1,4 Тл) способствует ориенти-

рованию всей массы ЖК вдоль поля [64]. Иногда прибегают к многократному нагреву и охлаждению в пределах 0,5–1 °С выше и ниже температуры плавления ЖК при постоянном воздействии поля. Известен случай, когда такой метод не привел к текстурированию материала, но длительная выдержка (2 месяца) в поле ЯМР-спектрометра привела к ориентации всего объема (несколько миллилитров) гексагональной лиотропной ЖК фазы, даже несмотря на охлаждение на 26 К ниже точки ее плавления [14].

При медленном гидролизе водного раствора силиката натрия и ПАВ в сочетании с интенсивным перемешиванием была продемонстрирована возможность получать вытянутые вдоль оси гексагональной фазы жидкокристаллические «нити» диаметром 200–300 нм [82].

Введение металлических элементов непосредственно в состав цепи блок-сополимера возможно при использовании специальных мономеров. Так был получен полистирол-блок-полиферроценилэтилметилсилан с цилиндрическими доменами последнего в матрице из полистирола [80].

Еще одним способом получения высокоупорядоченных наноматериалов служит полимеризация в кристаллах. В качестве мономера в составе лиотропной жидкокристаллической фазы могут выступать сами молекулы ПАВ, если они, например, содержат двойную углерод-углеродную связь, способную к полимеризации [110].

### **1.5. Метод матричного синтеза**

Лиотропные жидкие кристаллы (и имеющие сходную пространственную архитектуру блок-сополимеры) могут быть использованы как трехмерная матрица, в домены которой возможно вводить дополнительные вещества и проводить с ними химические превращения, приводящие, в частности, к образованию твердых фаз. Твердыми фазами могут быть неорганические вещества, а также полимеры, которые наследуют морфологию исходной матрицы (жидкого кристалла, блок-сополимера или микроэмульсии). Вследствие этого метод создания таких материалов называется матричным (или темплетным) синтезом.

Одним из первых мезопористых (нанопористых) матричных материалов, созданных и многосторонне изучаемых в настоящее время, стал МСМ-41 [76, 13]. Полученный силикагель был прокален для удаления воды и ПАВ.

Важным оказалось то, что материал унаследовал морфологию раствора (точнее, лиотропного жидкого кристалла), в котором он был получен. Диаметр пор можно управлять (от 1,5 до 10 нм), изменяя состав исходного раствора [13]. Эти размеры обуславливают высокую удельную площадь поверхности материала (400–1200 м<sup>2</sup>/г).

В дальнейшем работы по матричному синтезу [75] привели к созданию подобных наноматериалов на основе оксидов и гидроксидов Si [82], Al [146, 26, 117, 47, 10, 147, 78, 105, 115], Ti [146, 57, 106, 148, 71, 44, 103, 128], Zr [55, 98, 146, 24, 67, 99, 57, 120, 128, 58, 84, 85], Hf [146], Nb [7, 146], Ta [8, 146], Mn [127], W [146], Sn [146], Ce [67] и смешанных материалов с матрицей из SiO<sub>2</sub>, на которую нанесено некоторое количество оксида другого металла: Al [83], V [38], Cr [116], Fe [77], Zr [32, 51], Zr, Mo и Ni [51], либо металлические частицы катализаторов: Ag [138], Pt или Pd [81, 90].

Сообщалось также о матричном синтезе совместным осаждением алюмосиликатных [151], алюмотитанатных [131, 134], алюмоцирконатных [72], цирконосиликатных [124], титаносиликатных [152], титаноцирконатных [71], церийцирконатных [126, 67], титанфосфатных материалов [15].

Полученный матричным синтезом мезопористый Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> успешно модифицировали нанесением Cu<sub>2</sub>O [133], оксидов V [25], наночастиц Au [147], Pt [22], введением NiO [70]. На мезопористый ZrO<sub>2</sub> также наносили наночастицы Au [57, 58], Pd [128, 67], вводили Na<sub>2</sub>O [84], MnO<sub>2</sub> [24], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [57], WO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt

[111], H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [55, 108]. На TiO<sub>2</sub> наносили Au и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [57], Pd [128].

Поверхность MCM-41 можно модифицировать не только неорганическими, но и прививаемыми к ней органическими группами. Так, с помощью обработки триметилхлорсиланом поверхность покрывается Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-группами, что придает ей гидрофобность [149]. Обзор мезопористых материалов дан в работах [81, 90], материалов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – в работе [22].

Остроумие проявили исследователи [9], применив матричный синтез на основе гомогенной гексагональной фазы для получения мезопористой платины. Создав в ЖК фазе высокую концентрацию H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, они провели ее электрохимическое восстановление на золотом катоде. Полученная пленка платиновой губки толщиной 300 нм сохранила структуру жидкого кристалла, в котором она росла, с порами диаметром 2,5 ± 0,15 нм и толщиной стенок 2,5 ± 0,2 нм (рис. 26). Температура электроосаждения составляла 25 °С, а раствор содержал 42 мас. % C<sub>16</sub>E<sub>8</sub>, 29 мас. % воды и 29 мас. % H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

В свою очередь, можно сделать вывод, что гальваническое осаждение благородных металлов может служить новым методом для подтверждения структурных характеристик жидкокристаллических фаз, в которых они были получены. Альтернативой платине может быть предложено более дешевое серебро, восстановленное из нитрата, хорошо растворимого в воде и многих органических жидкостях. Еще более дешевой альтернативой может оказаться электрохимическое травление

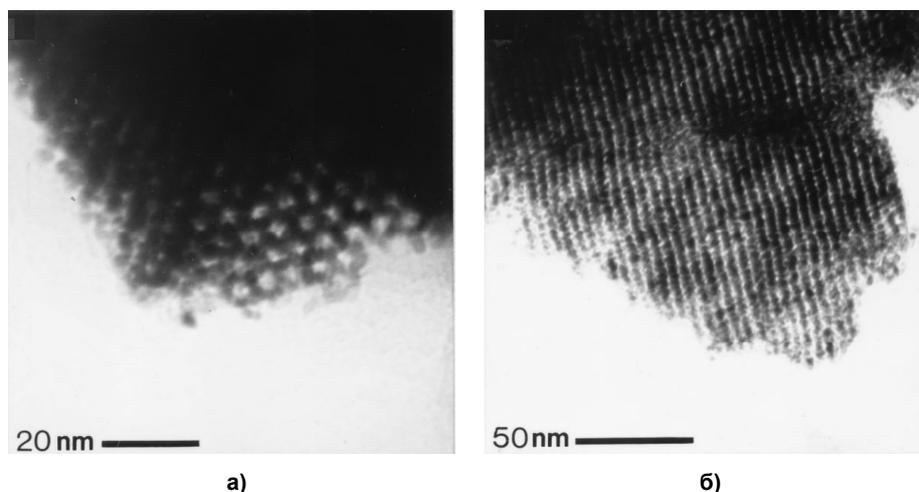


Рис. 26. Платиновая губка (просвечивающая электронная микроскопия): а – вид вдоль каналов, б – вид поперек каналов

полированной поверхности анода, например, из никеля, меди, серебра или нержавеющей стали в лиотропном жидком кристалле, содержащем поваренную соль. Во всех случаях после отмывки катода (или анода) дистиллированной водой возможно изучить расположение и размеры гальванически нанесенных выступов (или ямок травления) с помощью сканирующего электронного или туннельного микроскопа.

Помимо перечисленных применений мезопористые темплетные материалы исследуются для применения в качестве мембран [150], сенсоров влажности [60, 12], диэлектрических покрытий для электрических и оптических микросхем [61, 74].

Известные матричные способы получения нанопористых оксидных материалов можно разделить по условиям приготовления и по типу исходных реагентов. Первые материалы типа МСМ-41 были получены специалистами по цеолитам в автоклавах при температурах до 150 °С. Многие последователи также прибегают к высоким температурам и давлениям. Однако поскольку силикагель образуется и при более низкой температуре, множество работ выполнено с использованием стандартной стеклянной посуды при комнатных температурах. Более того, при рассмотрении диаграмм состояния вода–ПАВ очевидно, что многие жидкокристаллические фазы переходят в изотропную жидкость при температуре выше 100 °С. Напротив, наибольшее число различных ЖК фаз образуется при низких температурах.

По форме образцов можно выделить работы с монолитными материалами, гелирующими в сосуде (пробирке, стакане, колбе, кювете), и на образцы, подготовленные для специфических физических измерений. В большинстве случаев это пленки и покрытия, получаемые окунанием стеклянной пластинки в золь.

Чтобы освободить поры полученного материала, ПАВ после окончания матричного синтеза удаляют выжиганием или выжиганием после отмывки. Во втором случае качество материала получается выше, в первую очередь по величине удельной поверхности, однородности пор по размеру, наличию дальнего порядка в расположении пор, т.е. по меньшему разрушению структуры. Действительно, известно, что при сушке гелей большие капиллярные силы, действующие на

стенки пор, вызывают сжатие и коллапс исходных агрегатов дисперсной фазы и значительное уменьшение кажущегося объема геля (иногда в десятки раз). Для уменьшения разрушений воду (поверхностное натяжение 72,0 мН/м при 25 °С), присутствующую в порах, замещают промывкой на жидкость с меньшим поверхностным натяжением, например, этанол (22,0 мН/м) или ацетон (22,7 мН/м) [ХЭ]. Еще более кардинальное решение заключается в применении сверхкритической сушки геля.

Для удаления ПАВ из геля обычно применяют длительное промывание этанолом (несколько суток) в экстракторе Сокслета с обратным холодильником. Тем не менее значительная часть ПАВ (веществ, известных хорошей сорбируемостью) не удаляется полностью из гелей (веществ, известных как хорошие сорбенты). Поэтому остающиеся количества ПАВ окисляют до воды и CO<sub>2</sub> при нагревании на воздухе до 350–500 °С, иногда в течение нескольких суток. Для более эффективного удаления органических веществ из неорганических гелей при сравнительно низких температурах 150–250 °С иногда применяют их обработку в атмосфере, содержащей озон.

По типу исходных веществ – прекурсоров твердой фазы – синтез можно разделить на проводимый из солей и из алкоксидов. В первом случае источником золя является соль соответствующего элемента (например, силикат натрия, алюминат натрия, сульфат алюминия, хлорид циркония, нитрат марганца). При реакции с осадителем (кислотой, щелочью, раствором аммиака) выделяются необходимые оксид, гидроксид или оксигидрат, а в качестве побочного продукта – соль натрия или аммония. При последующей очистке и удалении этой соли могут возникать дополнительные сложности. Например, при промывке водой гель может пептизироваться, кроме того, многократная промывка потребует много времени, а конечная чистота все равно может оказаться недостаточной и негативно повлиять на свойства материала. В силу этих причин во многих случаях авторы стремятся использовать более дорогие соединения, как, например, тетраэтилортосиликат Si(OEt)<sub>4</sub> – ТЭОС [37, 60, 23, 150, 152, 151, 12, 141 95, 154, 116, 73], тетраметилортосиликат Si(OMe)<sub>4</sub> [73, 39, 33, 35, 145], Si(OBu)<sub>4</sub> [74], тетрабутоксититан Ti(OBu)<sub>4</sub> – ТБТ [148, 44,

103],  $Ti(OiPr)_4$  [15, 106, 57, 131, 134, 114, 71],  $Ti(OEt)_4$  [128], триизопротилалюминат  $Al(OiPr)_3$  [72, 147, 83],  $Al(Osec-But)_3$  [47, 25, 70, 131, 134, 78, 105, 115], пентаэтилтанталат [8],  $Zr(OPr)_4$  [55, 72, 98, 99, 57, 58, 128, 51, 84, 85],  $Zr(OBut)_4$  [71]. Продуктами гидролиза данных эфиров являются соответствующие спирты, легко удаляемые из материала при сушке. Определенным ограничением для использования данных веществ служит слишком высокая скорость реакции их с водой, приводящая к разогреву раствора (вплоть до кипения), а также к выпадению требуемых гелей слишком быстро (за доли секунды), так что относительно медленно образующаяся мицеллярная высокоупорядоченная матрица не успевает сформировать в материале дальний порядок. Понизить скорость гидролиза в ряде случаев удается разбавлением раствора нейтральным растворителем (обычно этанолом), однако это снижает устойчивость мицеллярной (ЖК) структуры вплоть до образования изотропного раствора. Иногда альтернативой может служить замена алкоголятов с короткими алкильными радикалами (метильными, этильными) на более устойчивые бутильные, трет-бутильные, фенильные. Однако единого решения для всех материалов нет и в каждом случае необходимы индивидуальные исследования. Иногда возможно применение уникальных для каждого элемента растворимых в воде исходных соединений, например,  $(NH_4)_2[Zr(CO_3)_3]$  для синтеза мезопористого  $ZrO_2$  [124].

Альтернативой алкоголятам могут быть легко гидролизующиеся до гидроксида под

действием воды хлориды металлов ( $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $TaCl_5$ ,  $WCl_6$  и др.) с проведением синтеза в неводных растворах, например, этанольных [146]. Однако в неводных растворителях многие низкомолекулярные ПАВ чаще всего образуют изотропные растворы без образования ЖК фаз. Поэтому в таких случаях используют высокомолекулярные ПАВ.

Применение вместо ТЭОС 1,2-бис(триметоксисил)этана [59, 89] и 1,4-бис(триэтоксисил)бензола [68] позволило авторам создать материал, включающий в структуру кремнийкислородного скелета прочно химически связанные с ним группы  $-CH_2-CH_2-$  или бензольное (пара-фениленовое) кольцо  $-C_6H_4-$ . Такой материал окисляется до  $SiO_2$  только выше  $400^\circ C$  [68]. При использовании вместо ТЭОС 3-аминопропилтриэтоксисилана также может быть получен материал с привитой аминоалкильной группой [154]. Эти работы расширили класс гибридных (органическо-неорганических) материалов. Медленное проведение синтеза (более 20 ч) позволило авторам работы [59] получить высокоупорядоченный материал с четкими картинками электронной микроскопии, рентгеновской и электронной дифракции (рис. 27, 28), с характерной ступенью на кривой адсорбции, соответствующей конденсационному заполнению пор одинакового диаметра (см. рис. 28).

Морфология получаемых матричным синтезом материалов характеризуется зернами размером от 1 мкм до поликристаллических монолитов 10–50 мм. Анализ составов реакционных смесей показывает, что зернистые образцы были получены в растворах с

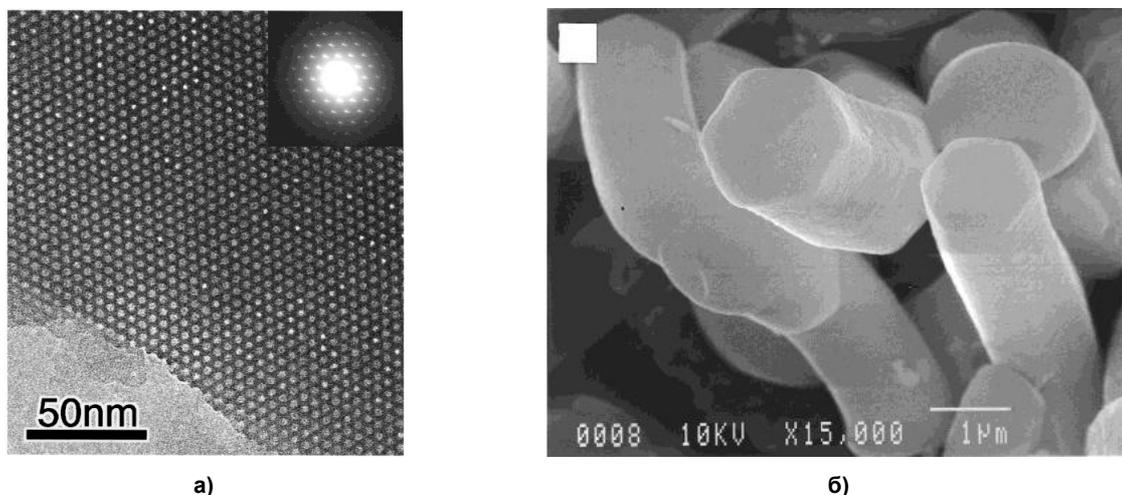


Рис. 27. Изображения материала типа МСМ-41, полученные с помощью просвечивающей (а) и растровой (б) электронной микроскопии. На врезке – данные электронной дифракции [59]

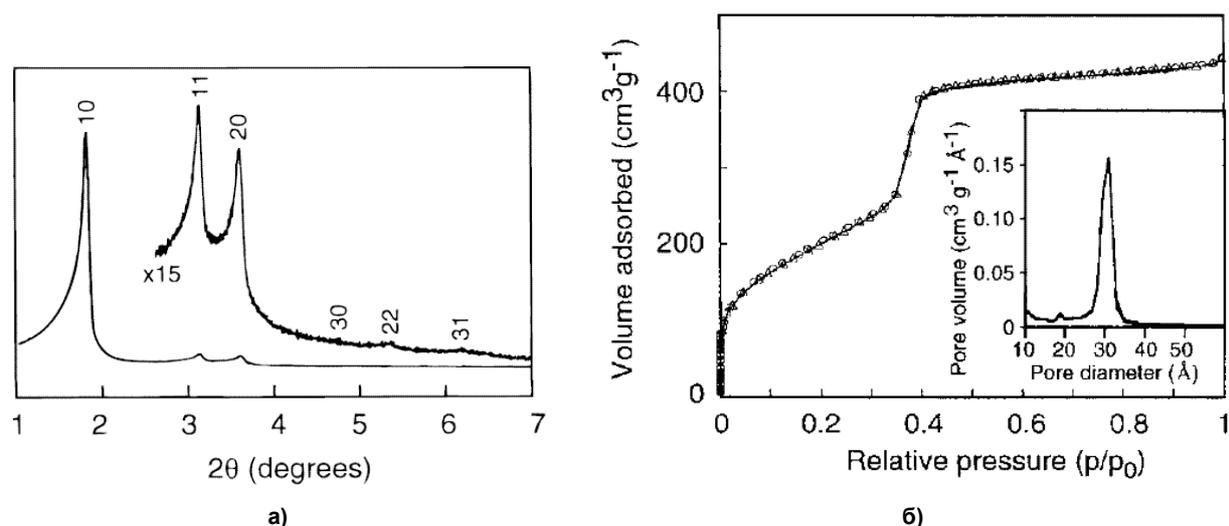


Рис. 28. Рентгеновская дифрактограмма материала типа МСМ-41 [59] (а) и изотерма адсорбции азота на нем при температуре кипения азота (б). На врезке – рассчитанная кривая распределения пор по размеру

низким содержанием ПАВ (1–5 мас. %) [59], тогда как монокристаллические материалы получены в растворах с 10–75 мас. % ПАВ [39]. При сравнении с соответствующими фазовыми диаграммами вода–ПАВ очевидно, что первая группа материалов получена в двухфазной области (изотропный раствор + жидкие кристаллы), причем при малом содержании ЖК фазы и часто при непрерывном перемешивании, а вторая – в области, близкой к однофазной, и без перемешивания в период гелирования. Отчасти применение перемешивания и наличие однофазного лиотропного жидкого кристалла взаимоисключают друг друга, поскольку вязкость большинства ЖК фаз настолько высока, что применение мешалок, например магнитных, невозможно. Выпадение геля в межмицеллярном пространстве еще больше повышает вязкость.

Другая причина применения разбавленных растворов заключается в том, что мезопористые материалы чаще всего предназначены для испытания в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей катализаторов. Для этого предпочтительна мелкозернистая (размер зерен 1–50 мкм), а не монокристаллическая форма продукта, обеспечивающая наличие крупных пор и более быстрый доступ жидкостей и газов между зернами. Более того, получаемая относительно высокая монодисперсность осадков позволяет отказаться от операций размола и отсева по фракциям.

подавляющее большинство работ по матричному синтезу представляют собой попытки на основании литературных данных о со-

ставах реакционных смесей и условиях синтеза получить один-два образца при каких-либо модифицированных условиях. Лишь небольшая часть работ посвящена физико-химическому исследованию зависимостей «состав исходного раствора – свойство продукта» на ряде из более чем 4 составов. И совсем немногие авторы [9, 26, 145, 17] пытаются связать результаты синтеза наноматериалов с диаграммами состояния вода–ПАВ и вода–масло–ПАВ, используемых в синтезе. Отчасти это вызвано тем, что таких диаграмм состояния построено еще очень мало.

Для образования твердых нанообъектов в растворе необходима малая растворимость введенного компонента. Высокая растворимость быстро приводит к рекристаллизации в более крупные частицы. Малая растворимость не обязательно должна быть таковой изначально. Так, при введении в воду  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (например, пропуская 1%-ный раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  через катионообменную колонку в Н-форме) вначале образуется идеальный раствор  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , в котором вскоре начинается полимеризация мономерных звеньев с образованием все более крупных молекул, имеющих все меньшую растворимость в воде и образующих глобулы золя кремниевой кислоты. Аналогично растворимость фенола и формальдегида в воде достаточно высока, однако по мере образования олигомеров и полимеров фенолоформальдегидных смол, имеющих все меньше и меньше гидрофильных групп (–ОН и –СНО) на единицу массы, их растворимость в воде быстро падает, что вызывает образова-

ние эмульсии. Эмульсионная полимеризация широко используется в производстве полимеров, например, поливинилацетата, водоэмульсионных красок и латексов. Во всех перечисленных случаях образование эмульсии начинается со стадии образования гомогенного раствора мономера в воде.

Наночастицами в растворах могут быть не только органические и неорганические полимеры, но и частицы любых других элементов и соединений: металлов (например, коллоидные растворы золота, серебра, платины), неметаллов (сера, получаемая кислым гидролизом тиосульфатов), солей (галогениды серебра, халькогениды кадмия), оксидов и гидроксидов. Общим критерием для синтеза наночастиц может служить величина их растворимости. Чем она меньше, тем более мелкие частицы можно получить. Как в случаях рав-

новесных, так и неравновесных реакций, необходимы высокая степень пересыщения, обуславливающая высокую плотность образующихся зародышей, и малая скорость их роста, вызванная, например, низкой скоростью диффузии (высокой вязкостью среды). Обоими факторами можно управлять в широких пределах, изменяя концентрации реагентов, температуру и вязкость.

### Заключение

Из обзора литературы следует высокий потенциал методов матричного синтеза нанопористых материалов с управляемой упорядоченной структурой при использовании ПАВ и блок-сополимеров. Данное направление находится в начале развития и претерпевает подъем интереса со стороны как органической, так и неорганической химии.

### Литература/References

1. P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman. Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers: The (E0)13(P0)30(E0)13-Water-p-Xylene System. *Macromolecules* (1995), 28, 7700–7710. DOI: 10.1021/ma00127a016
2. P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman. A Record Nine Different Phases (Four Cubic, Two Hexagonal, and One Lamellar Lyotropic Liquid Crystalline and Two Micellar Solutions) in a Ternary Isothermal System of an Amphiphilic Block Copolymer and Selective Solvents (Water and Oil). *Langmuir*. 14. (1998) 2627–2638. DOI: 10.1021/la971117c
3. Allgaier J., Poppe A., Willner L., Richter D. Synthesis and Characterization of Poly[1,4-isoprene-b-(ethylene oxide)] and Poly[ethylene-co-propylene-b-(ethylene oxide)] Block Copolymers. *Macromolecules*. 30. (1997) 1582. DOI: 10.1021/ma961311q
4. I. Amar-Yuli, N. Garti. Transitions induced by solubilized fat into reverse hexagonal mesophases. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 43. (2005) 72–82. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2005.03.011
5. R. Angelico, A. Ceglie, G. Colafemmina, F. Lopez, S. Murgia, U. Olsson, G. Palazzo. Biocompatible Lecithin Organogels: Structure and Phase Equilibria. *Langmuir*. 21. (2005) 140–148. DOI: 10.1021/la047974f
6. I.A. Ansari, N. Clarke, L.R. Hutchings, A. Pillay-Narainan, A.E. Terry, R.L. Thompson, J.R.P. Webster. Aggregation, Adsorption, and Surface Properties of Multiply End-Functionalized Polystyrenes. *Langmuir*. 23. (2007) 4405–4413. DOI: 10.1021/la0635810
7. D.M. Antonelli, J.Y. Ying. Synthese von stabilen, hexagonal gepackten, mesoporösen Molekularsieben aus Nioboxid mittels eines neuartigen, Ligand-unterstützten Templatmechanismus. *Angewandte Chemie*. 108. (1996) 461–464. DOI: 10.1002/ange.19961080413
8. D.M. Antonelli, J.Y. Ying. Synthesis and Characterization of Hexagonally Packed Mesoporous Tantalum Oxide Molecular Sieves. *Chemistry of Materials*. 8. (1996) 874–881. DOI: 10.1021/cm9504697
9. G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman, J.M. Elliott, J.R. Owen, J.H. Wang. Mesoporous Platinum Films from Lyotropic Liquid Crystalline Phases. *Science* 278, (1997) 838–840. DOI: 10.1126/science.278.5339.838
10. P. Bai, W. Xing, Z. Zhang, Z. Yan. Facile synthesis of thermally stable mesoporous crystalline alumina by using a novel cation–anion double hydrolysis method. *Materials Letters*. 59. (2005) 3128–3131. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.05.033
11. G.G. Barclay, S.G. McNamee, C.K. Ober, K.I. Papathomas, D.W. Wang. The mechanical and magnetic alignment of liquid crystalline epoxy thermosets. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem*. 30. (1992) 1845–1853. DOI: 10.1002/pola.1992.080300907

12. A. Bearzotti, J.M. Bertolo, P. Innocenzi, P. Falcaro, E. Traversa. Humidity sensors based on mesoporous silica thin films synthesized by block copolymers. *J. of the European Ceramic Society*. 24. (2004) 1969–1972. DOI: 10.1016/s0955-2219(03)00521-1
13. Berejnov V., Cabuil V., Perzynski R., Raikher Yu., Lysenko S., Sdobnov V. Lyotropic nematogenic system potassium laurate-1-decanol-water: Method of synthesis and study of phase diagrams. *Crystallography Reports*, V. 45, No. 3. (2000), pp. 493–500. DOI: 10.1134/1.171224
14. K. Beyer. Phase Structures, Water Binding, and Molecular Dynamics in Liquid Crystalline and Frozen States of the System Triton X-100-D2O. *J. of Colloid and Interface Science*. V. 86. No. 1. (1982) 73–89. DOI: 10.1016/0021-9797(82)90042-x
15. A. Bhaumik. Mesoporous titanium phosphates and related molecular sieves: Synthesis, characterization and applications. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. V. 114, No. 4. (2002) 451–460. DOI: 10.1007/bf02703834
16. J.L. Blin, L. Gigot, A. Leonard, B.L. Su. Mesoporous zirconium oxides: an investigation of physico-chemical synthesis parameters. *Studies in Surface Science and Catalysis*. V. 141. (2002) 257–264. DOI: 10.1016/s0167-2991(02)80550-x
17. J.L. Blin, J. Grignard, K. Zimny, M.J. Steb. Investigation of the C16(EO)10/decane/water system for the design of porous silica materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 308. (2007) 71–78. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.05.031
18. N. Boden, J. Clements, K.W. Jolley, D. Parker, M.H. Smith. Nematic–lamellar tricritical behavior and structure of the lamellar phase in the ammonium pentadecafluorooctanoate (APFO)/water system. *J. Chem. Phys.* 93. (1990) 9096–9105. DOI: 10.1063/1.459200
19. J. Briggs, H. Chung, M. Caffrey. The Temperature-Composition Phase Diagram and Mesophase Structure Characterization of the Monoolein. Water System. *J. Phys. II France*. 1996. No. 6. pp. 723–751. DOI: 10.1051/jp2:1996208
20. L.M. Bronstein, D.M. Chernyshov, G.I. Timofeeva, L.V. Dubrovina, P.M. Valetsky, A.R. Khokhlov. The Hybrids of Polystyrene-block-Poly(ethylene Oxide) Micelles and Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Solutions: Interaction with Rh Ions and Rh Nanoparticle Formation. *J. Coll. Interf. Sci.* V. 230(1) (2000) pp. 140–149. DOI: 10.1006/jcis.2000.7085
21. S. Burauer, T. Sachert, T. Sottmann, R. Strey. On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant. *Phys. Chem. Chem. Phys.* No. 1. (1999) 4299–4306. DOI: 10.1039/a903542g
22. J. Cejka. Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis. *Applied Catalysis A: General*. 254. (2003) 327–338. DOI: 10.1016/s0926-860x(03)00478-2
23. Y.-T. Chan, H.-P. Lin, C.-Y. Moua, S.-T. Liu. Ia3d Cubic mesoporous silicas using EO17MA23 diblock copolymers made from ATRP. *Chem. Commun.* (2002) 2878–2879. DOI: 10.1039/b208599m
24. H.-R. Chen, J.-L. Shi, W.-H. Zhang, M.-L. Ruan, D.-S. Yan. Preparation and characterization of manganese oxide confined within ordered porous zirconium oxide channels. *Microporous and Mesoporous Materials*. 47. (2001) 173–178. DOI: 10.1016/s1387-1811(01)00373-0
25. P. Concepcion, M.T. Navarro, T. Blasco, J.M.L. Nieto, B. Panzacchi, F. Rey. Vanadium oxide supported on mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Preparation, characterization and reactivity. *Catalysis Today*. 96. (2004) 179–186. DOI: 10.1016/s0920-5861(04)00376-1
26. N. Cruise, K. Jansson, K. Holmberg. Mesoporous Alumina Made from a Bicontinuous Liquid Crystalline Phase. *J. of Colloid and Interface Science*. 241. (2001) 527–529. DOI: 10.1006/jcis.2001.7811
27. D.A. Hajduk, S. M. Gruner, P. Rangarajan, R.A. Register, L.J. Fetters, C. Honeker, R.J. Albalak, E.L. Thomas. Observation of a Reversible Thermotropic Order-Order Transition in a Diblock Copolymer. *Mucromolecules*. 27. (1994) 490–501. DOI: 10.1021/ma00080a024
28. M. Daoud, C.E. Williams (Eds.); *Soft Matter Physics*, Springer-Verlag Berlin, Germany, 1999.
29. H.T. Davis. Factors determining emulsion type: hydrophile-lipophile balance and beyond. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 91(1994) 9–24. DOI: 10.1016/0927-7757(94)02929-6
30. Y. Deng, R.N. Young, A.J. Ryan, J.P.A. Fairclough, A.I. Norman, R.D. Tack. Bulk morphology and micellization of poly(diene)–poly(ethylene oxide) diblock copolymers in water. *Polymer*. 43. (2002) 7155–7160. DOI: 10.1016/s0032-3861(02)00457-3

31. P. Du, M. Li, K. Douki, X. Li, C.B.W. Garcia, A. Jain, D.-M. Smilgies, L.J. Fetters, S.M. Gruner, U. Wiesner, C.K. Ober. Additive-driven phase-selective chemistry in block copolymer thin films: the convergence of top-down and bottom-up approaches. *Adv. Mater.* V. 16(12). (2004) 953–957. DOI: 10.1002/adma.200306189

32. M.A. Ecomier, A.F. Lee, K. Wilson. High activity, templated mesoporous SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/HMS catalysts with controlled acid site density for  $\alpha$ -pinene isomerisation. *Microporous and Mesoporous Materials.* 80. (2005) 301–310. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.01.007

33. K.J. Edler, T. Brennan, S.J. Roser, S. Mann, R.M. Richardson. Formation of CTAB-templated mesophase silicate films from acidic solutions. *Microporous and Mesoporous Materials.* 62. (2003) 165–175. DOI: 10.1016/s1387-1811(03)00402-5

34. H.M. El-Laithy. Preparation and Physicochemical Characterization of Dioctyl Sodium Sulfosuccinate (Aerosol OT) Microemulsion for Oral Drug Delivery. *AAPS PharmSciTech.* 2003. No. 4 (1) Article 11. P.1–10. DOI: 10.1208/pt040111

35. S.A. El-Safty. Sorption and diffusion of phenols onto well-defined ordered nanoporous monolithic silicas. *J. of Colloid and Interface Science.* 260. (2003) 184–194. DOI: 10.1016/s0021-9797(02)00212-6

36. [Esc00] J.I. Escalante, H. Hoffmann. Non-linear rheology and flow-induced transition of a lamellar-to-vesicle phase in ternary systems of alkyldimethyl oxide/alcohol/water. *Rheol. Acta.* V. 39. (2000) 209–214. DOI: 10.1007/s003970000085

37. Y.-Y. Fahn, A.-C. Su, P. Shen. Towerlike SBA-15: Base and (10)-Specific Coalescence of a Silicate-Encased Hexagonal Mesophase Tailored by Nonionic Triblock Copolymers. *Langmuir.* 21. (2005) 431–436. DOI: 10.1021/la0362021

38. F. Farzaneh, E. Zamanifar, C.D. Williams. V-MCM-41 as selective catalyst for epoxidation of olefins and trans-2-hexene-1-ol. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical.* 218. (2004) 203–209. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.03.046

39. P. Feng, X. Bu, G.D. Stucky, D.J. Pine. Monolithic Mesoporous Silica Templated by Microemulsion Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, No. 122, pp. 994–995. DOI: 10.1021/ja992921j

40. P. Fernandez, V. Andre, J. Rieger, A. Kuhnle. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 251. (2004) 53–58. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.09.029

41. A.M. Figueredo Neto, L.Q. Amaral. Study of Type I Lyomesophases by X-ray Diffraction. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 74. (1981) 109–119.

42. A.C. Finnefrock, R. Ulrich, G.E.S. Toombes, S.M. Gruner, U. Wiesner. The Plumber's Nightmare: A New Morphology in Block Copolymer-Ceramic Nanocomposites and Mesoporous Aluminosilicates. *J. Am. Chem. Soc.* 125. (2003) 13084–13093. DOI: 10.1021/ja0355170

43. K. Fontell. Cubic phases in surfactant and surfactant-like lipid systems. *Colloid Polym. Sci.* V. 268. (1990) 264–285. DOI: 10.1007/bf01490251

44. L.-D. Gao, Y. Le, J.-X. Wang, J.-F. Chen. Preparation and characterization of titania nanotubes with mesostructured walls. *Materials Letters.* 60. (2006) 3882–3886. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.03.133

45. C.B.W. Garcia, Y. Zhang, S. Mahajan, F.J. DiSalvo, U. Wiesner. Self-Assembly Approach toward Magnetic Silica-Type Nanoparticles of Different Shapes from Reverse Block Copolymer Mesophases. *J. Am. Chem. Soc.* 125. (2003) 13310–13311. DOI: 10.1021/ja037116q

46. C.G. Goltner, B. Berton, E. Kramer, M. Antonietti. Nanoporous Silicas by Casting the Aggregates of Amphiphilic Block Copolymers: The Transition from Cylinders to Lamellae and Vesicles. *Adv. Mater.* V. 11. No. 5. (1999) 395–398. DOI: 10.1002/(sici)1521-4095(199903)11:5<395::aid-adma395>3.3.co;2-5

47. V. Gonzalez-Pena, I. Diaz, C. Marquez-Alvarez, E. Sastre, J. Perez-Pariente. Thermally stable mesoporous alumina synthesized with non-ionic surfactants in the presence of amines. *Microporous and Mesoporous Materials.* 44–45. (2001) 203–210. DOI: 10.1016/s1387-1811(01)00185-8

48. P. Gopalan, Y. Zhang, X. Li, U. Wiesner, C. K. Ober, Liquid Crystalline Rod-Coil Block Copolymers by Stable Free Radical Polymerization: Synthesis, morphology, and rheology. *Macromolecules.* 36. (2003) 3357–3364. DOI: 10.1021/ma021573u

49. I. Grillo. Small-angle neutron scattering study of a world-wide known emulsion: Le Pastis. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 225. (2003) 153–160. DOI: 10.1016/s0927-7757(03)00331-5
50. P. Guenoun, H. T. Davis, H. A. Doumaux, A. Maldonado, J. W. Mays, Y. Talmon, N. Taulier, M. Tirrell, W. Urbach, Y. Zheng. Polyelectrolyte Micelles: Self-Diffusion and Electron Microscopy Studies. *Langmuir*. 16. (2000) 4436–4440. DOI: 10.1021/la991036b
51. O.Y. Gutierrez, D. Valencia, G.A. Fuentes, T. Klimova. Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO<sub>2</sub> species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization. *J. of Catalysis*. 249. (2007) 140–153. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.04.014
52. J. Harting, M.J. Harvey, J. Chin, P.V. Coveney. Detection and tracking of defects in the gyroid mesophase. *Computer Physics Communications*. 165. (2005) 97–109. DOI: 10.1016/j.cpc.2004.10.001
53. M. Harms, S. Mackeben, C.C. Muller-Goymann. Thermotropic transition structures in the ternary system lecithin/isopropyl myristate/water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 259. (2005) 81–87. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.02.013
54. C.-H. Hsu, H.-P. Lin, C.-Y. Tang, C.-Y. Lin. Synthesis of mesoporous silicas with different pore sizes using PEO polymers via hydrothermal treatment: A direct template for mesoporous carbon. *Materials Chemistry and Physics*. 100. (2006) 112–116. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.12.015
55. Y.-Y. Huang, T.J. McCarthy, W.M.H. Sachtler. Preparation and catalytic testing of mesoporous sulfated zirconium dioxide with partially tetragonal wall structure. *Applied Catalysis A: General*. 148. (1996) 135–154. DOI: 10.1016/s0926-860x(96)00223-2
56. D.A. Huse, S. Leibler. Are sponge phases of membranes experimental Gauge-Higgs systems? *Phys. Rev. Lett.* 66(4). (1991) 437–440. DOI: 10.1103/physrevlett.66.437
57. V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J.L. Blin, L. Gigot, B.L. Su. Complete benzene oxidation over gold-vanadia catalysts supported on nanostructured mesoporous titania and zirconia. *Applied Catalysis A: General*. 243. (2003) 25–39. DOI: 10.1016/s0926-860x(02)00534-3
58. V. Idakiev, T. Tabakova, A. Naydenov, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su. Gold catalysts supported on mesoporous zirconia for low-temperature water–gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 63. (2006) 178–186. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.10.007
59. S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki. Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 121. (1999) 9611–9614. DOI: 10.1021/ja9916658
60. P. Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi, A. Bearzotti, E. Traversa. Electrical and structural characterization of mesoporous silica thin film as humidity sensors. *Sensors and Actuators B*. 76. (2001) 299–303. DOI: 10.1016/s0925-4005(01)00590-1
61. A. Jain, S. Rogojevic, S. Ponoth, N. Agarwal, I. Matthew, W.N. Gill, P. Persans, M. Tomozawa, J.L. Plawsky, E. Simonyi. Porous silica materials as low-k dielectrics for electronic and optical interconnects. *Thin Solid Films*. 398–399. (2001) 513–522. DOI: 10.1016/s0040-6090(01)01311-6
62. A. Jain, U. Wiesner. Silica-Type Mesostructures from Block Copolymer Phases: Formation Mechanism and Generalization to the Dense Nanoparticle Regime. *Macromolecules*. 37(15). (2004) 5665–5670. DOI: 10.1021/ma0359786
63. A. Jain, G. Toombes, L. Hall, S. Mahajan, C. Garcia, W. Probst, S. Gruner, U. Wiesner. Direct Access to Bicontinuous skeletal Inorganic Plumber's Nightmare networks from block copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* V. 44. (2005) 1226–1229. DOI: 10.1002/anie.200461156
64. A. Johansson, T. Drakenberg. Proton and Deuteron Magnetic Resonance Studies of Lamellar Lyotropic Mesophases. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. V. 14. (1971) 23–48. DOI: 10.1080/15421407108083555
65. K.W. Jolley, N. Boden, D. Parker, J.R. Henderson. Nature of the liquid crystalline phase transitions in the cesium pentadecafluorooctanoate–water system: The nematic-to-smectic-A transition. *Phys. Rev. E*. V. 65. (2002) 41713. DOI: 10.1103/physreve.65.041713
66. S.D. Junior, C.A. Kuhnen, G.R. Ouriques. Theoretical and experimental studies of the aggregation number in the ammonium perfluorooctanoate/water binary mixture. *J. of Molecular Liquids*. 123. (2006) 110–117. DOI: 10.1016/j.molliq.2005.02.006

67. M.P. Kapoor, A. Raj, Y. Matsumura. Methanol decomposition over palladium supported mesoporous CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides. *Microporous and Mesoporous Materials*. 44–45. (2001) 565–572. DOI: 10.1016/s1387-1811(01)00235-9

68. M.P. Kapoor, N. Setoyama, Q. Yang, M. Ohashi, S. Inagaki. Oligomeric Polymer Surfactant Driven Self-Assembly of Phenylene-Bridged Mesoporous Materials and Their Physicochemical Properties. *Langmuir*. 21. (2005) 443–449. DOI: 10.1021/la0482249

69. T. Kato. Self-Assembly of Phase-Segregated Liquid Crystal Structures. *Science*. V. 295. (2002) 2414–2418. DOI: 10.1126/science.1070967

70. P. Kim, Y. Kim, H. Kim, I.K. Song, J. Yi. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas. *Applied Catalysis A: General*. 272. (2004) 157–166. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.05.055

71. A. Kitiyanan, S. Ngamsinlapasathian, S. Pavasupree, S. Yoshikawa. The preparation and characterization of nanostructured TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide electrode for efficient dye-sensitized solar cells. *J. of Solid State Chemistry*. 178. (2005) 1044–1048. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.12.043

72. T. Klimova, M.L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas, J. Ramirez. Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method. *Microporous and Mesoporous Materials*. 20. (1998) 293–306. DOI: 10.1016/s1387-1811(97)00024-3

73. M. Klotz, A. Ayral, C. Guizard, L. Cot. Synthesis conditions for hexagonal mesoporous silica layers. *J. Mater. Chem*. 10. (2000) 663–669. DOI: 10.1039/a906181i

74. D. Konjhodzic, S. Schroter, F. Marlow. Ultra-low refractive index mesoporous substrates for waveguide structures. *Phys. Status Solidi A*. V. 204. No. 11. (2007) 3676–3688. DOI: 10.1002/pssa.200776405

75. J.P.F. Lagerwall, G. Scalia. A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology. *Current Applied Physics*. 12. (2012) 1387–1412. DOI: 10.1016/j.cap.2012.03.019

76. Y.-M. Lam, N. Grigorieff, G. Goldbeck-Wood. Direct visualisation of micelles of Pluronic block copolymers in aqueous solution by cryo-TEM. *Phys. Chem. Chem. Phys*. V. 1 (1999) 3331–3334. DOI: 10.1039/a902369k

77. K. Lazar, G. Pal-Borbely, A. Szegedi, H.K. Beyer. Coordination and oxidation states of iron incorporated into MCM-41. *Studies in Surface Science and Catalysis*. V. 142. Part 2. (2002) 1347–1354. DOI: 10.1016/s0167-2991(02)80299-3

78. H.C. Lee, H.J. Kim, C.H. Rhee, K.H. Lee, J. S. Lee, S.H. Chung. Synthesis of nanostructured  $\gamma$ -alumina with a cationic surfactant and controlled amounts of water. *Microporous and Mesoporous Materials*. 79. (2005) 61–68. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.10.021

79. L. Leibler. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules*. 13. (1980) 1602–1617. DOI: 10.1021/ma60078a047

80. J.K. Li, S. Zou, D.A. Rider, I. Manners, G.C. Walker. Differential Conductivity in Self-Assembled Nanodomains of a Diblock Copolymer Using Polystyrene-block-Poly(ferrocenylethylmethylsilane). *Adv. Mater*. 20. (2008) 1989–1993. DOI: 10.1002/adma.200702796

81. Recent Advances in Nano- and Macroscale Control of Hexagonal, Mesoporous Materials. M. Linden, S. Schacht, F. Schuth, A. Steel, K.K. Unger. *J. of Porous Materials*. 5. (1998) 177–193. DOI: 10.1023/a:1009666019428

82. G.-L. Lin, Y.-H. Tsai, H.-P. Lin, C.-Y. Tang, C.-Y. Lin. Synthesis of Mesoporous Silica Helical Fibers Using a Catanionic-Neutral Ternary Surfactant in a Highly Dilute Silica Solution: Biomimetic Silicification. *Langmuir*. 23. (2007) 4115–4119. DOI: 10.1021/la070154t

83. Y.-H. Liu, H.-P. Lin, C.-Y. Mou. One-Step Grafting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> onto Acid-Made Mesoporous Silica. *J. of the Chinese Chemical Society*. 52. (2005) 717–720. DOI: 10.1002/jccs.200500100

84. S. Liu, S. Huang, L. Guan, J. Li, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun. Preparation of a novel mesoporous solid base Na-ZrO<sub>2</sub> with ultra high thermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*. 102. (2007) 304–309. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.12.052

85. S.G. Liu, H. Wang, J.P. Li, N. Zhao, W. Wei, Y.H. Sun. A facile route to synthesize mesoporous zirconia with ultra high thermal stability. *Materials Research Bulletin*. 42. (2007) 171–176. DOI: 10.1016/j.materresbull.2006.04.035

86. M. Lukaschek, D.A. Grabowski, C. Schmidt. Shear-induced alignment of a hexagonal lyotropic liquid crystal as studied by rheo-NMR. *Langmuir*. 11. (1995) 3590–3594. DOI: 10.1021/la00009a050
87. S. Mahajan, S. Renker, P. Simon, J. Gutmann, A. Jain, S. Gruner, L. Fetters, G. Coates, U. Wiesner. Synthesis and characterization of amphiphilic poly(ethylene oxide)-block-poly(hexyl methacrylate) copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 204(8). (2003) 1047–1055. DOI: 10.1002/macp.200390084
88. S. Manit, R.A. Weiss, S.F. Hahn, C.E. Williams, M.E. Cantino, L.H. Khairallah. Microstructure of block copolymers of polystyrene and poly(ethylene-alt-propylene) *Polymer*. V. 39 No. 10. (1998) 2023–2033. DOI: 10.1016/s0032-3861(97)00487-4
89. B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein. Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/Organic Frameworks. *Chem. Mater*. 11. (1999) 3302–3308. DOI: 10.1021/cm9903935
90. V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant. Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity. *Microporous and Mesoporous Materials*. 104. (2007) 26–38. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.12.003
91. Mitchell D.J., Tiddy G.J.T., Waring L., Bostock T., McDonald M.P. Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water. Mesophase structures and partial miscibility (cloud points). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. V*. 79. (1983) 975–1000. DOI: 10.1039/f19837900975
92. I. Molinero, M.L. Sierra, E. Rodenas. A Phase Diagram of the N-Cetylpyridinium Chloride/1-BuOH/Water Ternary System. *J. Colloid Interface Sci*. V. 188(2). (1997) 239–242. DOI: 10.1006/jcis.1997.4757
93. X. Mulet, B.J. Boyd, C.J. Drummond. Advances in drug delivery and medical imaging using colloidal lyotropic liquid crystalline dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 393. (2013) 1–20. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.10.014
94. J.A. Muller, R.S. Stein, H.H. Winter. Rotation of liquid crystalline macromolecules in shear flow and shear-induced periodic orientation patterns. *Rheol. Acta*. V. 35. (1996), pp. 160–167. DOI: 10.1007/bf00396043
95. S.P. Naik, W. Fan, M. Ogura, T. Okubo. Phase transformation in mesoporous silica films induced by the degradation of organic moiety. *J. Porous. Mater*. 13. (2006) 303–306. DOI: 10.1007/s10934-006-8021-6
96. A. Nesrullajev, N. Kazanci. Effect of the inorganic salt on the electrical conductivity characteristics of lyotropic nematics. *Czechoslovak Journal of Physics*. V. 48. No. 12. (1998) 1607–1613. DOI: 10.1023/a:1022827008647
97. F. Nilsson, O. Soderman, I. Johansson. Physical-Chemical Properties of the n-Octyl- $\beta$ -D-Glucoside/Water System. A Phase Diagram, Self-Diffusion NMR, and SAXS Study. *Langmuir*. 12. (1996) 902–908. DOI: 10.1021/la950602+
98. G. Pacheco, E. Zhao, E.D. Valdes, A. Garcia, J.J. Fripiat. Microporous zirconia from anionic and neutral surfactants. *Microporous and Mesoporous Materials*. 32. (1999) 175–188. DOI: 10.1016/s1387-1811(99)00105-5
99. V.I. Parvulescu, V. Parvulescu, U. Endruschat, Ch.W. Lehmann, P. Grange, G. Poncelet, H. Bonnemant. Preparation and characterization of mesoporous zirconium oxide. Part 2. *Microporous and Mesoporous Materials*. 44–45. (2001) 221–226. DOI: 10.1016/s1387-1811(01)00187-1
100. S. Pautot, B.J. Frisken, J. Cheng, X.S. Xie, D.A. Weitz. Spontaneous Formation of Lipid Structures at Oil-Water-Lipid Interfaces. *Langmuir*. 2003. No. 19(24), pp. 10281–10287. DOI: 10.1021/la034532f
101. P. Photinos, A. Saupe. Measurements of the conductivity and relaxation times for the micellar nematic phase of the system ammonium perfluorononanoate/H<sub>2</sub>O. *J. Chem. Phys*. V.85(12) (1986) 7467–7471. DOI: 10.1063/1.451335
102. L. Powers, P.S. Pershan. Monodomain samples of dipalmitoyl phosphatidylcholine with varying concentrations of water and other ingredients. *Biophys. J*. V.20. (1977), p. 137. DOI: 10.1016/s0006-3495(77)85540-9
103. Q. Sheng, Y. Cong, S. Yuan, J. Zhang, M. Anpo. Synthesis of bi-porous TiO<sub>2</sub> with crystalline framework using a double surfactant system. *Microporous and Mesoporous Materials*. 95. (2006) 220–225. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.05.033

104. Raman I.A.B., Suhaimi H., Tiddy G.J.T. Formation of microemulsions with palm-based oils stabilized by a non-ionic surfactant. *J. of Oil Palm Research*. V. 15. No. 2. (2003) 50–61.
105. J.C. Ray, K.-S. You, J.-W. Ahn, W.-S. Ahn. Mesoporous alumina (I): Comparison of synthesis schemes using anionic, cationic, and non-ionic surfactants. *Microporous and Mesoporous Materials*. 100. (2007) 183–190. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.10.036
106. T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su. Surfactant-assisted preparation of hollow microspheres of mesoporous TiO<sub>2</sub>. *Chemical Physics Letters*. 374. (2003) 170–175. DOI: 10.1016/s0009-2614(03)00722-x
107. S. Renker, S. Mahajan, D.T. Babski, I. Schnell, A. Jain, J. Gutmann, Y. Zhang, S.M. Gruner, H.W. Spiess, U. Wiesner. Nanostructure and Shape Control in Polymer-Ceramic Hybrids from Poly(ethylene oxide)-block-Poly(hexylmethacrylate) and Aluminosilicates Derived from Them. *Macromol. Chem. Phys*. 205. (2004) 1021–1030. DOI: 10.1002/macp.200300249
108. V.N. Romannikov, V.B. Fenelonov, E.A. Paukshtis, A.Yu. Derevyankin, V.I. Zaikovskii. Mesoporous basic zirconium sulfate: structure, acidic properties and catalytic behaviour. *Microporous and Mesoporous Materials*. 21. (1998) 411–419. DOI: 10.1016/s1387-1811(98)00063-8
109. J. Ruokolainen, R. Mäkinen, M. Torkkeli, T. Mäkelä, R. Serimaa, G. ten Brinke, O. Ikkala. Switching Supramolecular Polymeric Materials with Multiple Length Scales. *Science*. V. 280. (1998), pp. 557–560. DOI: 10.1126/science.280.5363.557
110. A. Samakande, P.C. Hartmann, R.D. Sanderson. Synthesis and characterization of new cationic quaternary ammonium polymerizable surfactants. *J. of Colloid and Interface Science*. 296. (2006) 316–323. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.09.005
111. J.G. Santiesteban, D.C. Calabro, C.D. Chang, J.C. Vartuli, T.J. Fiebig, R.D. Bastian. The Role of Platinum in Hexane Isomerization over Pt/FeO<sub>y</sub>/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. *J. of Catalysis*. V. 202. (2001) 25–33. DOI: 10.1006/jcat.2001.3229
112. E.P. dos Santos, M.S. Tokumoto, G. Surendran, H. Remita, C. Bourgaux, P. Dieudonné, E. Prouzet, L. Ramos. Existence and Stability of New Nanoreactors: Highly Swollen Hexagonal Liquid Crystals. *Langmuir*. 21. (2005) 4362–4369. DOI: 10.1021/la047092g
113. V. Schädler, J. Spickermann, H.-J. Räder, U. Wiesner. Synthesis and Characterization of a,w-Zwitterionic Block copolymers of Styrene and Isoprene. *Macromolecules*. 29. (1996) 4865–4870. DOI: 10.1021/ma951894o
114. J. Sekulic, A. Magrasso, J.E. ten Elshof, D.H.A. Blank. Influence of ZrO<sub>2</sub> addition on microstructure and liquid permeability of mesoporous TiO<sub>2</sub> membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 72. (2004) 49–57. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.04.017
115. T. Seki, M. Onaka. Elucidation of basic properties of mesoporous alumina through the temperature-programmed desorption of carbon dioxide and heterogeneous basic catalysis of mesoporous alumina for the Knoevenagel reaction in supercritical CO<sub>2</sub>. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 263. (2007) 115–120. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.08.049
116. Y. Shao, L. Wang, J. Zhang, M. Anpo. Synthesis and characterization of high hydrothermally stable Cr-MCM-48. *Microporous and Mesoporous Materials*. 109. (2008) 271–277. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.05.001
117. L. Sicard, P.L. Llewellyn, J. Patarin, F. Kolenda. Investigation of the mechanism of the surfactant removal from a mesoporous alumina prepared in the presence of sodium dodecylsulfate. *Microporous and Mesoporous Materials*. 44–45. (2001) 195–201. DOI: 10.1016/s1387-1811(01)00184-6
118. Small D. *The physical chemistry of lipids: from alkanes to phospholipids*. Plenum Press, New York (1986).
119. S.S. Soni, G. Brotons, M. Bellour, T. Narayanan, A. Gibaud. Quantitative SAXS Analysis of the P123/Water/Ethanol Ternary Phase Diagram. *J. Phys. Chem. B*. 110. (2006) 15157–15165. DOI: 10.1021/jp062159p
120. Y.W. Suh, H.-K. Rhee. Synthesis of Stable Mesostructured Zirconia: Tween Surfactant and Controlled Template Removal. *Korean J. Chem. Eng.* – 2003. No. 20(1), pp. 65–70. DOI: 10.1007/bf02697186
121. G. Surendran, M.S. Tokumoto, E.P. dos Santos, H. Remita, L. Ramos, P.J. Kooyman, C.V. Santilli, C. Bourgaux, P. Dieudonné, E. Prouzet. Highly Swollen Liquid Crystals as New Reactors for the Synthesis of Nanomaterials. *Chem. Mater*. 2005. No. 17, pp. 1505–1514. DOI: 10.1021/cm0484495

122. Y. Suzuki, N. Mizoshita, K. Hanabusab, T. Kato. Homeotropically oriented nematic physical gels for electrooptical materials. *J. Mater. Chem.*, 13. (2003) 2870–2874. DOI: 10.1039/b308098f
123. P. Tang, F. Qiu, H. Zhang, Y. Yang. Morphology and phase diagram of complex block copolymers: ABC linear triblock copolymers. *Phys. Rev. E*. V. 69. (2004) 031803. DOI: 10.1103/physreve.69.031803
124. A. Tarafdar, A.B. Panda, P. Pramanik. Synthesis of ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> mesocomposite with high ZrO<sub>2</sub> content via a novel sol–gel method. *Microporous and Mesoporous Materials*. 84. (2005) 223–228. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.05.014
125. M. Templin, A. Franck, A. Du Chesne, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schadler, U. Wiesner. Organically modified aluminosilicate mesostructures from block copolymer phases. *Science*. 278(5344). (1997) 1795–1798. DOI: 10.1126/science.278.5344.1795
126. D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti. The preparation of high surface area CeO<sub>2</sub>±ZrO<sub>2</sub> mixed oxides by a surfactant-assisted approach. *Catalysis Today*. 43. (1998) 79–88. DOI: 10.1016/s0920-5861(98)00136-9
127. Z.-R. Tian, W. Tong, J.-Y. Wang, N.-G. Duan, V.V. Krishnan, and S.L. Suib. Manganese Oxide Mesoporous Structures: Mixed-Valent Semiconducting Catalysts. *Science* 276. (1997) 926–930. DOI: 10.1126/science.276.5314.926
128. H.L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukais, Z.-Y. Yuan, A. Vantomme, B.-L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frere, T.B. N’Guyen, J.-M. Giraudon, G. Leclercq. New Pd/hierarchical macro-mesoporous ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts for VOCs total oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 310. (2006) 61–69. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.05.020
129. S.H. Tolbert, A. Firouzi, G.D. Stucky, B.F. Chmelka. Magnetic Field Alignment of Ordered Silicate-Surfactant Composites and Mesoporous Silica *Science*. V. 278 (1997) 264–268. DOI: 10.1126/science.278.5336.264
130. M. Trau, N. Yao, E. Kim, Y. Xia, G.M. Whitesides, I.A. Aksay. Microscopic patterning of orientated mesoscopic silica through guided growth. *Nature*. V. 390 (1997) 674–676. DOI: 10.1038/37764
131. S. Tursiloadi, H. Imai, H. Hirashima. Preparation and characterization of mesoporous titania–alumina ceramic by modified sol–gel method. *J. of Non-Crystalline Solids*. 350. (2004) 271–276. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.09.010
132. R. Ulrich, A. Du Chesne, M. Templin, U. Wiesner. Nano-objects with controlled shape, size, and composition from block copolymer mesophases. *Advanced Materials*. 11(2). (1999) 141–146. DOI: 10.1002/(sici)1521-4095(199902)11:2<141::aid-adma141>3.3.co;2-i
133. S. Valange, A. Derouault, J. Barrault, Z. Gabelica. One-step generation of highly selective hydrogenation catalysts involving sub-nanometric Cu<sub>2</sub>O supported on mesoporous alumina: strategies to control their size and dispersion. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 228. (2005) 255–266. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.09.034
134. A. Vargas, J.A. Montoya, C. Maldonado, I. Hernandez-Perez, D.R. Acosta, J. Morales. Textural properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> mixed oxides synthesized by the aqueous sol method. *Microporous and Mesoporous Materials*. 74. (2004) 1–10. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.06.001
135. E. Verploegen, B. T. Dworken, M. Faught, M. Kamperman, Y. Zhang, U. Wiesner. Tuning Mechanical Properties of Block Copolymer-Aluminosilicate Hybrid Materials. *Macromolecules. Rap. Comm.* 28. (2007) 572–578. DOI: 10.1002/marc.200600705
136. Influence of Lecithin on Structure and Stability of Parenteral Fat Emulsions. Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt von Christoph Wabel aus Frankfurt am Main. Tag der mündlichen Prüfung: 30.07.1998.
137. G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht. Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules*. 27. (1994) 4145–4159. DOI: 10.1021/ma00093a016
138. L.-Z. Wang, J.-L. Shi, W.-H. Zhang, M.-L. Ruan, J. Yu, D.-S. Yan. Self-Organization of Ordered Silver Nanocrystal Arrays on Cubic Mesoporous Silica Surfaces. *Chem. Mater.* 11. (1999) 3015–3017. DOI: 10.1021/cm990228p

139. C.-C. Wang, J.Y. Ying. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. *Chem. Mater.* 11. (1999) 3113–3120. DOI: 10.1021/cm990180f
140. Z. Wang, L. Zheng, T. Inoue. Effect of sucrose on the structure of a cubic phase formed from a monoolein/water mixture. *Journal of Colloid and Interface Science.* 288 (2005) 638–641. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.03.021
141. L. Wang, Y. Shao, J. Zhang, M. Anpo. Synthesis of MCM-48 mesoporous molecular sieve with thermal and hydrothermal stability with the aid of promoter anions. *Microporous and Mesoporous Materials.* 95. (2006) 17–25. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.04.016
142. N.R. Washburn, T.P. Lodge, F.S. Bates. Ternary Polymer Blends as Model Surfactant Systems. *J. Phys. Chem. B.* 104. (2000) 6987–6997. DOI: 10.1021/jp994230f
143. D.F. Evans, Wennerström. *The Colloidal Domain where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet.* VCH Publishers Inc., New York, 1994.
144. W. Xi-Lian, L. Jie, Y. Bao-Lin, S. De-Zhi, W. Zhong-Ni, L. Gan-Zuo. Studies on Lyotropic Liquid Crystal Formation in the Ternary Systems of a Type of New Cationic Surfactant/n-Butanol/Water by 2H Quadrupolar Splitting and X-Ray Diffraction. *J. of Dispersion Science and Technology.* V. 26. No. 6 (2005) 779–783. DOI: 10.1081/dis-200063101
145. R. Xing, S.E. Rankin. Use of the ternary phase diagram of a mixed cationic/glucopyranoside surfactant system to predict mesostructured silica synthesis. *J. of Colloid and Interface Science.* 316. (2007) 930–938. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.08.019
146. P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework. *Chem. Mater.* 11. (1999) 2813–2826. DOI: 10.1021/cm990185c
147. D. Yin, L. Qin, J. Liu, C. Li, Y. Jin. Gold nanoparticles deposited on mesoporous alumina for epoxidation of styrene: Effects of the surface basicity of the supports. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical.* 240. (2005) 40–48. DOI: 10.1016/j.molcata.2005.06.044
148. S. Yuan, Q. Sheng, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Q. Zhang. Synthesis of La<sup>3+</sup> doped mesoporous titania with highly crystallized walls. *Microporous and Mesoporous Materials.* 79. (2005) 93–99. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.10.028
149. X.S. Zhao and G.Q. Lu. Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study. *J. Phys. Chem. B.* 102. (1998) 1556–1561. DOI: 10.1021/jp972788m
150. J.-L. Zhang, W. Li, X.-K. Meng, L. Wang, L. Zhu. Synthesis of mesoporous silica membranes oriented by self-assembles of surfactants. *J. of Membrane Science.* 222. (2003) 219–224. DOI: 10.1016/s0376-7388(03)00292-8
151. Y. Zhang, X. Shi, J.M. Kim, D. Wu, Y. Sun, S. Peng. Synthesis and catalysis of nanometer-sized bimodal mesoporous aluminosilicate materials. *Catalysis Today.* 93–95. (2004) 615–618. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.098
152. Y. Zhao, L. Xu, Y. Wang, C. Gao, D. Liu. Preparation of Ti–Si mixed oxides by sol–gel one step hydrolysis. *Catalysis Today.* 93–95. (2004) 583–588. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.124
153. R. Zhao, F. Guo, Y. Hu, H. Zhao. Self-assembly synthesis of organized mesoporous alumina by precipitation method in aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials.* 93. (2006) 212–216. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.02.024
154. X. Zhang, J. Wang, W. Wu, C. Liu, S. Qian. Preparation of amino-functionalized mesoporous silica thin films with highly ordered large pore structures. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 43. (2007) 305–311. DOI: 10.1007/s10971-007-1588-9
155. J. Zhang, B. Dong, L. Zheng, N. Li, X. Li. Lyotropic liquid crystalline phases formed in ternary mixtures of 1-cetyl-3-methylimidazolium bromide/p-xylene/water: A SAXS, POM, and rheology study. *J. of Colloid and Interface Science.* 321. (2008) 159–165. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.01.020
156. Y. Zheng, Z. Lin, J.L. Zakin, Y. Talmon, H.T. Davis, L.E. Scriven. Cryo-TEM Imaging the Flow-Induced Transition from Vesicles to Threadlike Micelles. *J. Phys. Chem. B.* V. 104. (2000) 5263–5271. DOI: 10.1021/jp0002998
157. D. Zhou, P. Alexandridis, A. Khan. Self-Assembly in a Mixture of Two Poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) Copolymers in Water. *J. Of Colloid and Interface Sci.* V. 183. (1996) 339–350. DOI: 10.1006/jcis.1996.0555

158. Вылегжанина Н.Н., Зуев Ю.Ф., Миргородская А.Б., Кудрявцева Л.А. Модификация структуры микроэмульсий масло/вода гидрофобными аминами. Метод ЭПР спиновых зондов. Структура и динамика молекулярных систем. Изд. Казанский институт биохимии и биофизики КИЦ РАН. 2003. Вып. X. Ч. 2. С. 53–56. [Vylegzhanina N.N., Zuev Yu.F., Mirgorodskaya A.B., Kudryavtseva L.A. Modification of the structure of microemulsions oil / water by hydrophobic amines. EPR method of spin probes. *Structure and dynamics of molecular systems*. Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, KSC RAS, 2003, issue X, part 2, pp. 53–56. (in Russ.)]

159. Жеребцов Д.А. Свойства растворов, образованных водой, фурфуроловым спиртом и полиэтиленгликолем (10) эфиром изооктилфенола. *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85, № 4. С. 566–570. [Zherebtsov, D.A. Properties of solutions formed by water, furfuryl alcohol, and poly(ethylene glycol) (10) isooctyl phenol ether. *Russian Journal of Applied Chemistry*. April 2012, vol. 85, iss. 4, pp. 584–588. DOI: 10.1134/S1070427212040088]

160. Зуев Ю.Ф., Вылегжанина Н.Н., Хамидуллин Р.Н., Захарова Л.Я., Кудрявцева Л.А., Коновалов А.И. Структурные перестройки в супрамолекулярной каталитической системе АОТ-нонан-вода в присутствии моно- и полиэтиленгликоля. *Журнал структурной химии. Приложение*. 2005. Т. 46. С. 88–94. [Zuev Yu.F., Vylegzhanina N.N., Khamidullin R.N., Zakharova L.Ya., Kudryavtseva L.A., Kononov A.I. Structural transitions in the aot-nonane-water supramolecular catalytic system in the presence of mono-and polyethylene glycol. *Journal of Structural Chemistry*. January 2006, vol. 46, iss. 1, pp. S88–S95. DOI: 10.1007/s10947-006-0157-3]

**Жеребцов Дмитрий Анатольевич**, канд. хим. наук, старший научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности; старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, инженер-исследователь научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; zherebtcovda@susu.ru.

*Поступила в редакцию 10 ноября 2018 г.*

DOI: 10.14529/met190308

## NANOMATERIALS SYNTHESIS WITH THE USE OF SURFACTANTS

**D.A. Zherebtsov**, zherebtcovda@susu.ru

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

This review considers the methods of nanomaterials synthesis using surfactants. It provides a brief analysis and classification of surfactants. One of the methods is the synthesis of nanoporous three-dimensional-ordered oxide, chalcogenide, or metal nanomaterials in the structure of lyotropic liquid crystals formed in highly concentrated aqueous solutions of surfactants. The 1992 pioneering work on the creation of the first mesoporous silicate material, which initiated a wide wave of research in this area, is also pointed out. Another method is the use of surfactants' reverse micelles in hydrocarbon media, which allows performing reactions in microdrops volume of reacting components' solutions and thereby reduces the size of the formed nanoparticles. For targeted use of surfactants, it is necessary to know the diagrams of the double and triple diagrams of water-surfactants and water-oil-surfactants state, which are formed according to the classical concepts of physical chemistry about equilibrium in two- and multicomponent systems. This review provides the most detailed double and triple state diagrams, which are important for matrix synthesis. The methods of the state diagrams research are discussed. Close related systems based on block copolymers, a number of which can also be considered as high-molecular surfactants, are also touched upon. Oxide and oxyhydroxide nanomaterials, including Si, Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mn, W, Sn, Ce and mixed materials compounds, with a matrix of SiO<sub>2</sub>, on which a certain amount of another metal

oxide is deposited: Al, V, Cr, Fe, Zr, Mo, Ni, or metal particles of catalysts: Ag, Pt or Pd, obtained using surfactants in the process of inorganic phase deposition, are considered separately. The review provides examples of the most structured mesoporous nanomaterials, which form three-dimensional periodic structures with open porosity. It suggests ways of further development for the method of nanomaterials matrix synthesis using surfactants.

*Keywords: surfactants, nanomaterials, matrix synthesis..*

*Received 10 November 2018*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Жеребцов, Д.А. Синтез наноматериалов с использованием ПАВ / Д.А. Жеребцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2019. – Т. 19, № 3. – С. 66–96. DOI: 10.14529/met190308

### FOR CITATION

Zherebtsov D.A. Nanomaterials Synthesis with the Use of Surfactants. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 66–96. (in Russ.) DOI: 10.14529/met190308

---