Лекция 5.

СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

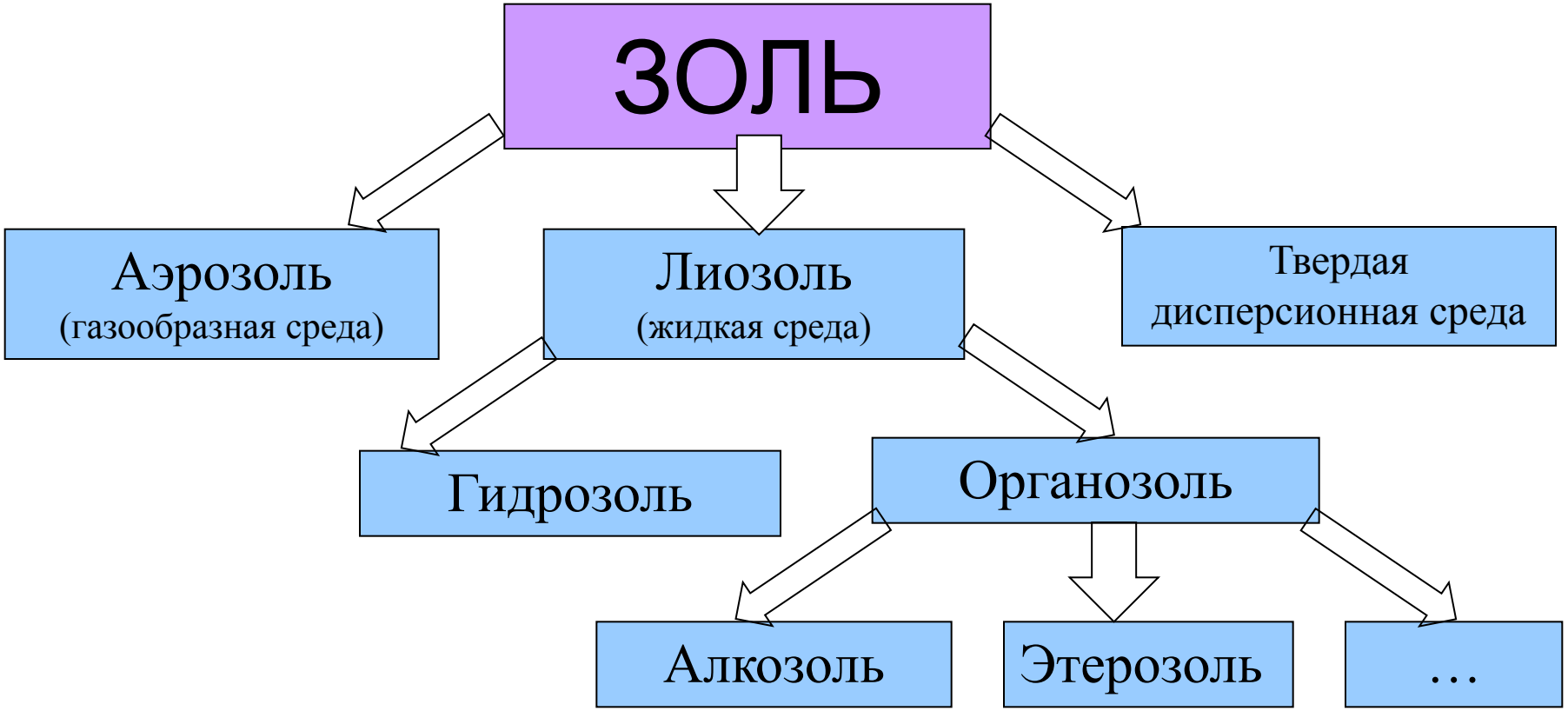
Первенство в изобретении аэрогеля признано за химиком **Стивеном Кистлером**, опубликовашего в 1931г. в журнале Nature свои результаты. Кистлер заменял жидкость в геле на метанол, а потом нагревал гель под давлением до достижения критической температуры метанола (240°С). Метанол уходил из геля, а гель «высыхал», не изменяясь в объеме.

ЗОЛЬ - КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР,

ГЕЛЬ - ЗОЛЬ С КОЛЛОИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИ ПРОСТРАНСТВЕННУЮ СЕТКУ СВЯЗЕЙ

КСЕРОГЕЛЬ - ВЫСУШЕННЫЙ ГЕЛЬ

АЭРОГЕЛЬ – ГЕЛЬ, ИЗ КОТОРОГО УДАЛЕН РАСТВОРИТЕЛЬ ПРИ *СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ*



Золи — это ультрамикрогетерогенные дисперсные системы, размер частиц которых лежит в пределе от 1 до 100 нм (10^{-5}—10^{-7}см).

Золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами (суспензиями, эмульсиями).

Золи диффундируют медленнее, чем неорганические соли, обладают эффектом светорассеяния (Эффект Тиндаля).

ГЕЛЬ

- Гель – золь с коллоидными частицами, образующими пространственную сетку связей.
- Или, другими словами, гели —дисперсные системы, характеризующиеся структурой, придающей им механические свойства твердых тел.
- Гель — это когерентная система, состоящая из как минимум двух компонентов, по крайней мере один из которых непрерывно простирается в растворителе.

Ксерогель – высушенный гель.

Аэрогель – гель, из которого удален растворитель при сверхкритических условиях

АЭРОГЕЛИ

Кремнезёмные аэрогели

используются в качестве катализаторов

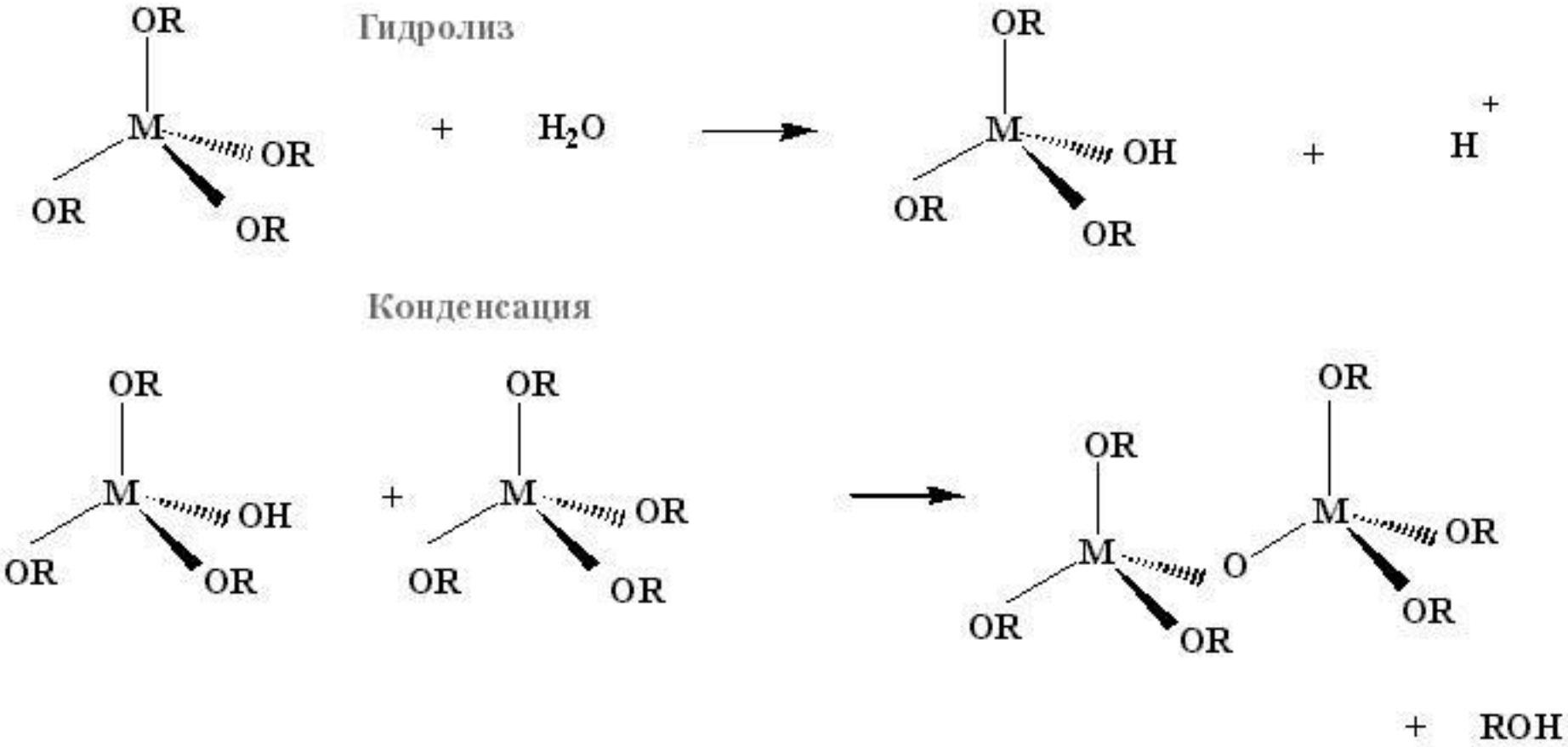
Углеродные аэрогели

состоят из наночастиц, ковалентно связанных друг с другом. Они электропроводны и могут использоваться в качестве электродов в конденсаторах. Углеродные аэрогели отражают всего 0,3% излучения в диапазоне длин волн от 0,25 до 14,3 мкм, что делает их эффективными поглотителями солнечного света.

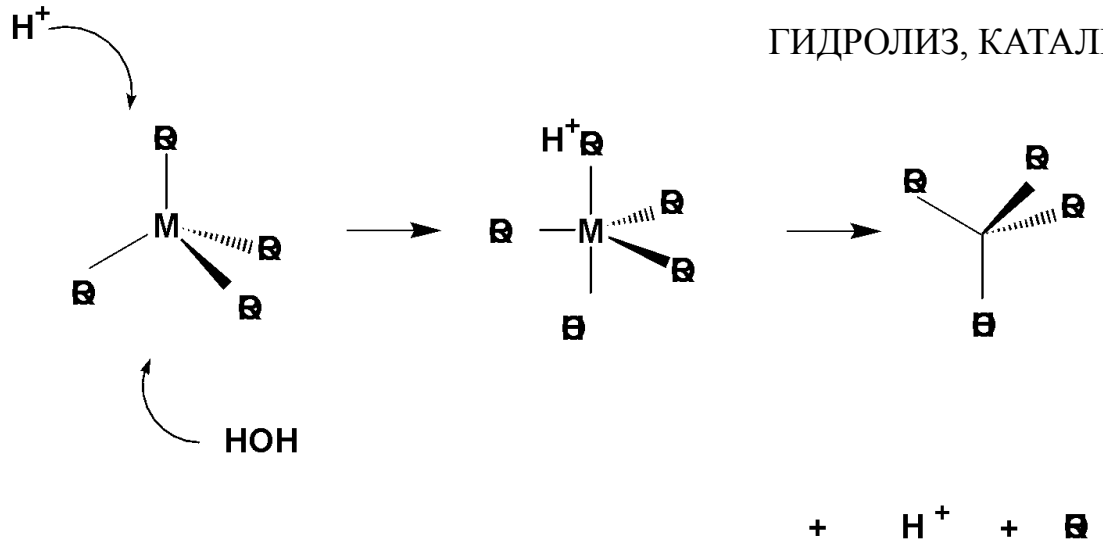
Кварцевые аэрогели

– рекордсмены (самая малая плотность у твердых тел — 1,9 кг/м³, это в 500 раз меньше плотности воды и всего в 1,5 раза больше плотности воздуха. Кварцевые аэрогели пропускают солнечный свет, но сильно поглощают тепловое излучение. Благодаря этому, а также чрезвычайно низкой теплопроводности (0,003 Вт/(м·К)), они применяются в строительстве в качестве теплоизолирующих и теплоудерживающих материалов. Температура плавления кварцевого аэрогеля составляет 1200°С.

РЕАКЦИИ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ И АЛКОКСИДОВ

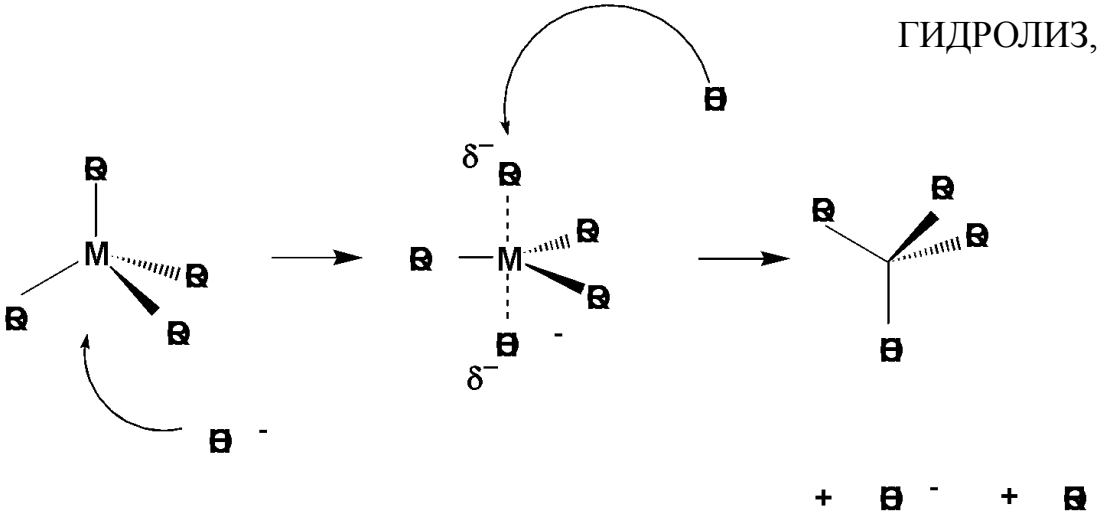


ГИДРОЛИЗ КАТАЛИЗИРУЕТСЯ КИСЛОТАМИ И ЩЕЛОЧАМИ



ГИДРОЛИЗ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ КИСЛОТАМИ

ВЕДЕТ К ОБРАЗОВАНИЮ ПОЛИМЕРОВ НЕОРГ. ВЕЩЕСТВ



ГИДРОЛИЗ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ ЩЕЛОЧАМИ

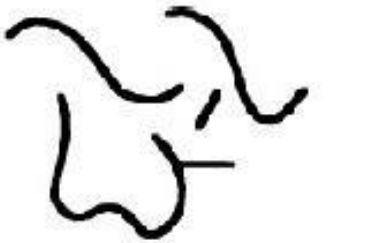
ВЕДЕТ К ОБРАЗОВАНИЮ НАНОЧАСТИЦ, ПОСКОЛЬКУ ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА СКОРОСТЬ ГИДРОЛИЗА ВЫШЕ, ЧЕМ СКОРОСТЬ КОНДЕНСАЦИИ МОНОМЕРОВ

КАТАЛИЗ КИСЛОТОЙ -

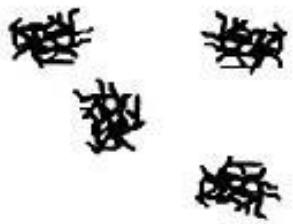
ОБРАЗУЕТСЯ ПОЛИМЕР С ЛИНЕЙНЫМ СТРОЕНИЕМ

КАТАЛИЗ ЩЕЛОЧЬЮ-

ОБРАЗУЕТСЯ ПОЛИМЕР С ГЛОБУЛЯРНЫМ СТРОЕНИЕМ



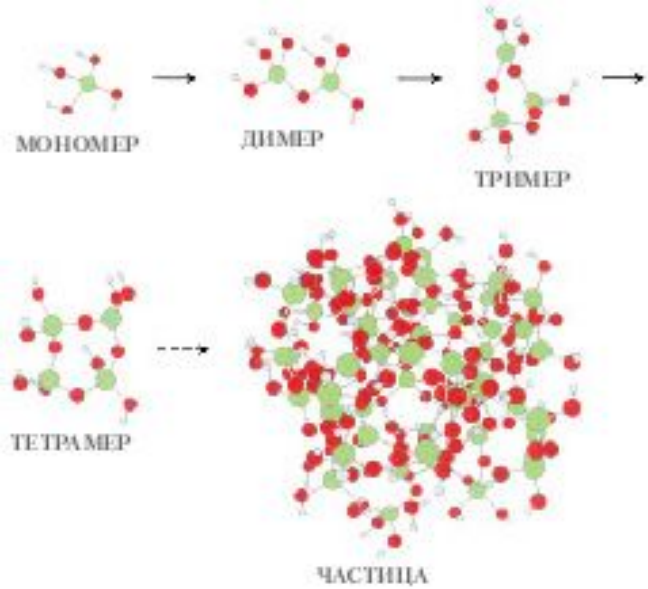
Золь с низкой концентрацией



Золь с высокой концентрацией

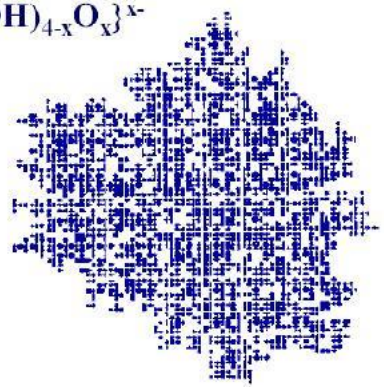
Гель

ПРИМЕР ОБРАЗОВАНИЯ ГЛОБУЛ СИЛИКАГЕЛЯ

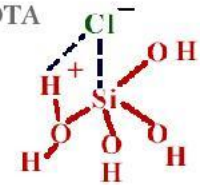


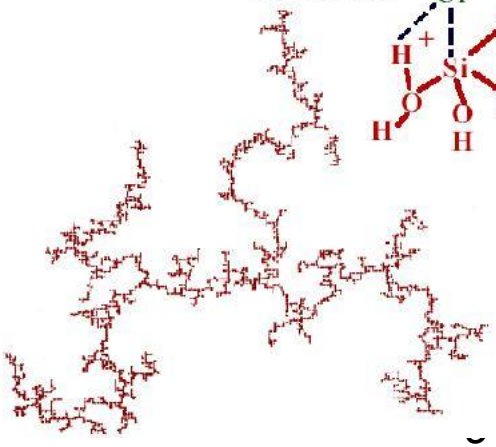
ЩЕЛОЧЬ

$[Si(OH)_{4-x}O_x]^{x-}$



КИСЛОТА

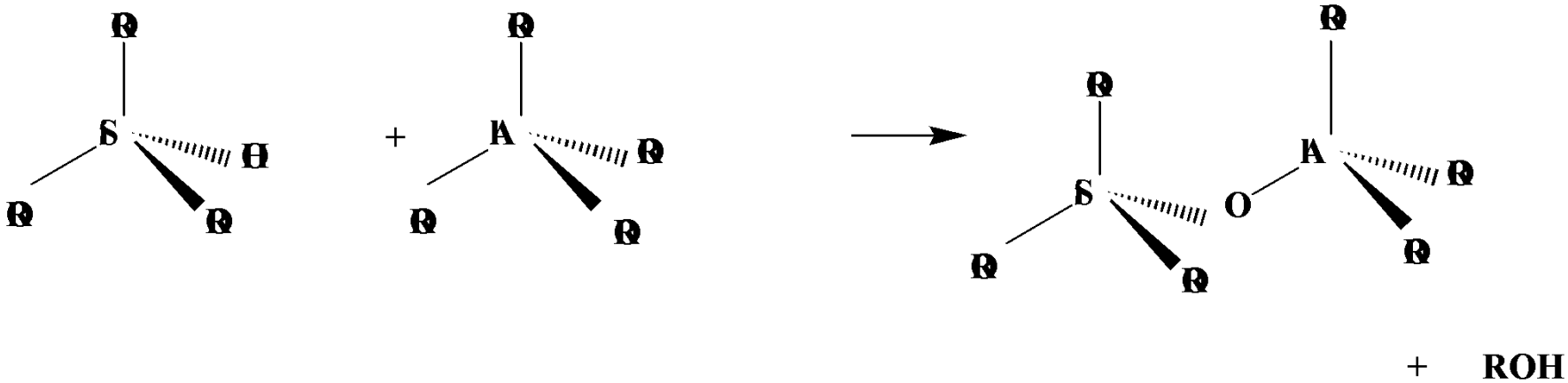




Особенности синтеза нанокомпозитов золь – гель методом

- Существует возможность синтеза многокомпонентных силикатных и гибридных органо-неорганических золь-гель систем на основе ряда гидролизующихся соединений (прекурсоров): алкоксисоединений (прежде всего тетраэтоксисилана), ортофосфорной кислоты, щелочных водорастворимых силикатов.
- Реакция гидролитической поликонденсации прекурсоров протекает в присутствии неорганических допантов (соли, кислоты), а также низко- и высокомолекулярных органических модификаторов (полиолы, полиионены, эпоксидные соединения и др.), которые придают заданные физико-химические и свойства синтезируемым материалам.
- В качестве наполнителей могут применяться металлы и оксиды металлов, природные минералы.
- Применение различных воздействий, например, ультразвука, влияет на структуру и свойства получаемых материалов и покрытий.

СМЕШАННЫЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДЫ ОБРАЗУЮТСЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИЭДРОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ



ДВА ТИПА ПРЕКУРСОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ СИНТЕЗЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

1. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЛИ (НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕКУРСОРЫ),
2. МЕТАЛЛ-АЛКОКСИДЫ (МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕКУРСОРЫ)

ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ

- **+1 металлы** (Li, Na и др.)
  - имеют низкий заряд и проявляют свойства “инертных электролитов”. Формируют щелочные оксиды, которые реагируют с водой и дают растворы с высоким значением pH.
- **+2 металлы,** (Ca…) (а также Mn, Co и др.)
  - менее растворимы, чем однозарядные металлы, образуют гидроксиды, часть из которых трудно растворимы.
- **+3 металлы (**Al, Fe, Cr, Sc, Y и редкоземельные**)**
  - в растворе образуют продукты гидролиза и, частично, неорганические полимеры.

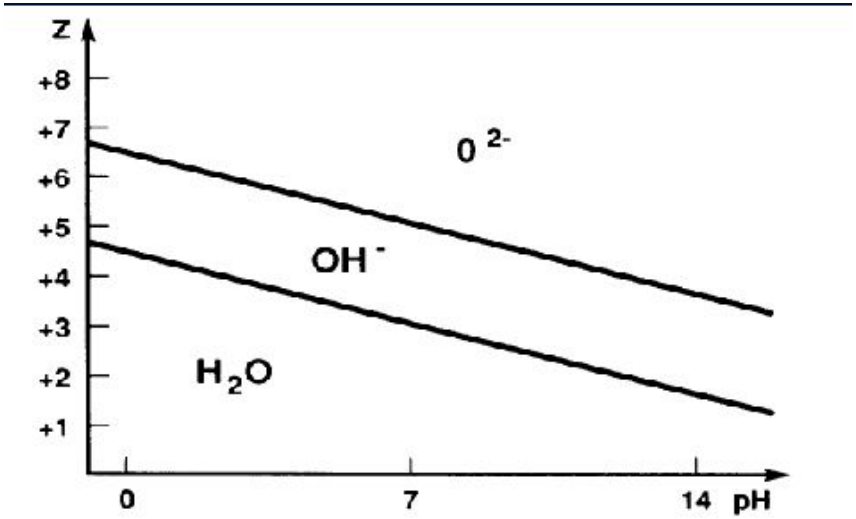
- **+4 металлы** (Ti, Zr, Hf и др.)
  - формируют труднорастворимые $MO_x(OH)_y$**.** Образуют прочные комплексы с анионами, такими как SO_4^{2-}. Являются частично растворимыми при высоких значениях pH.
- **+5 и более заряженные металлы** (V, Cr, Mo, W, Mn)
  - формируют полианионы.

ТРИ ТИПА ЛИГАНДОВ В ПРОДУКТАХ ГИДРОЛИЗА МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

$$M(OH_2)]^{z+} \rightleftharpoons [M\text{-}OH]^{(z-1)} + H^+ \rightleftharpoons [M{=}O]^{(z-2)} + 2H^+$$

M-(OH_2) аква-	M-OH гидроксо-	M=O оксо-

Концентрация каждого из этих лигандов зависит от pH раствора и степени окисления катиона

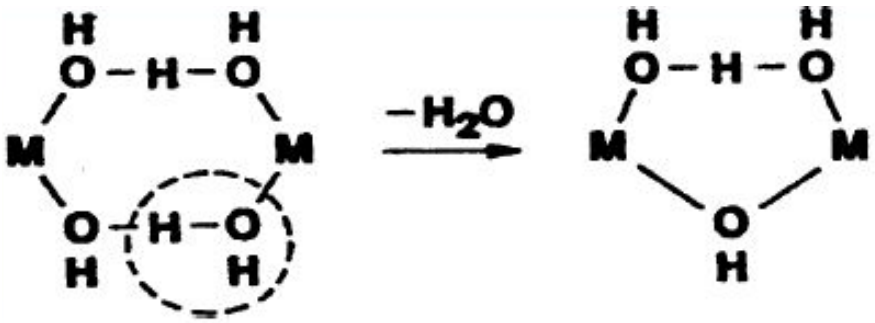


Области наиболее устойчивых форм продуктов гидролиза катионов в координатах “заряд катиона - pH раствора”

Неорганические прекурсоры

Два этапа конденсации:

1. Формирование гидроксильного мостика

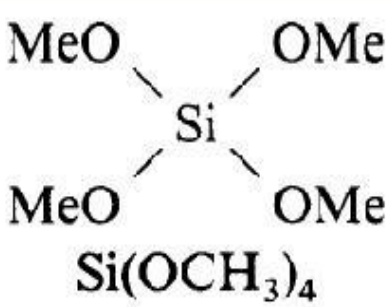


2. Формирование кислородного (-O-, оксо-) мостика

1. $$M-OH + M-OH \rightarrow M-\overset{\overset{H}{|}}{O}-M-OH$$

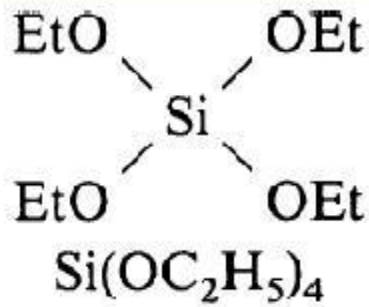
2. $$M-\overset{\overset{H}{|}}{O}-\overset{\overset{OH}{|}}{M} \rightarrow M-O-M + H_2O.$$

ПРИМЕРЫ ПРЕКУРСОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ СИНТЕЗЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ



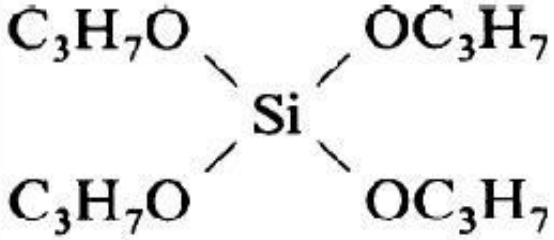
$Si(OCH_3)_4$

tetramethoxysilane TMOS



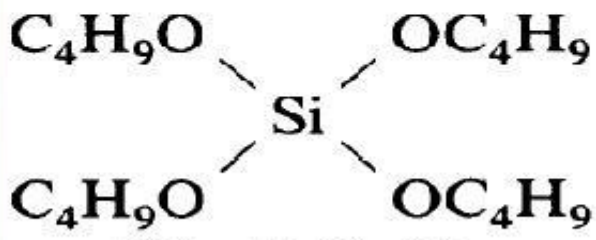
$Si(OC_2H_5)_4$

tetraethoxysilane TEOS



$Si(n\text{-}C_3H_7O)_4$

tetra-*n*-propoxysilane



$Si(n\text{-}C_4H_9O)_4$

tetra-*n*-butoxysilane

ПРИ СИНТЕЗЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ИСПОЛЬЗУЮТСЯ СЛЕДУЮЩИЕ ЛИГАНДЫ АЛКОКСИДОВ

Alkyl		*Alkoxy*	
methyl	$\bullet CH_3$	methoxy	$\bullet OCH_3$
ethyl	$\bullet CH_2CH_3$	ethoxy	$\bullet OCH_2CH_3$
n-propyl	$\bullet CH_2CH_2CH_3$	*n*-propoxy	$\bullet O(CH_2)_2CH_3$
iso-propyl	$H_3C(\bullet C)HCH_3$	*iso*-propoxy	$H_3C(\bullet O)CHCH_3$
n-butyl	$\bullet CH_2(CH_2)_2CH_3$	*n*-butoxy	$\bullet O(CH_2)_3CH_3$
sec-butyl	$H_3C(\bullet C)HCH_2CH_3$	*sec*-butoxy	$H_3C(\bullet O)CHCH_2CH_3$
iso-butyl	$\bullet CH_2CH(CH_3)_2$	*iso*-butoxy	$\bullet OCH_2CH(CH_3)_2$
tert-butyl	$\bullet C(CH_3)_3$	*tert*-butoxy	$\bullet OC(CH_3)_3$

Наибольшее применение находят алкоксиды *d* -элементов в высшей степени окисления, например

$Zr(OPr\text{-}i)_4$, $Ti(OPt\text{-}i)_4$, $Si(OEt)_4$ и т.д.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕСОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛКОКСИДОВ

ЧАСТИЧНЫЙ ГИДРОЛИЗ АЛКОКСИДОВ

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \longrightarrow Si(OC_2H_5)_3(OH) + C_2H_5OH$$

$$Si(OC_2H_5)_3(OH) + H_2O \longrightarrow Si(OC_2H_5)_2(OH)_2 + C_2H_5OH$$

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ СЕТКИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

$$Si(OC_2H_5)_3(OH) + (OH)\,Si(OC_2H_5)_3 \longrightarrow (OC_2H_5)_3\,Si\text{-}O\text{-}Si(OC_2H_5)_3 + H_2O$$

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ pH РАСТВОРА

В зависимости от концентрации ионов H^+ в растворе изменяется степень гидролиза прекурсоров, заряд образующихся новых гидроксокомплексов и наночастиц и их растворимость.

Изменяются также взаимодействие наночастиц между собой и, как следствие, - реологические свойства (вязкость и текучесть) золя и геля, т.е. время “созревания” геля.

РАСТВОРИМОСТЬ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА И КОНДЕНСАЦИИ

1. $Al^{+3} + 3OH^{-} = Al(OH)_3\ (s)$

$$K_{sp}^{0} = [Al^{+3}][OH]^3$$

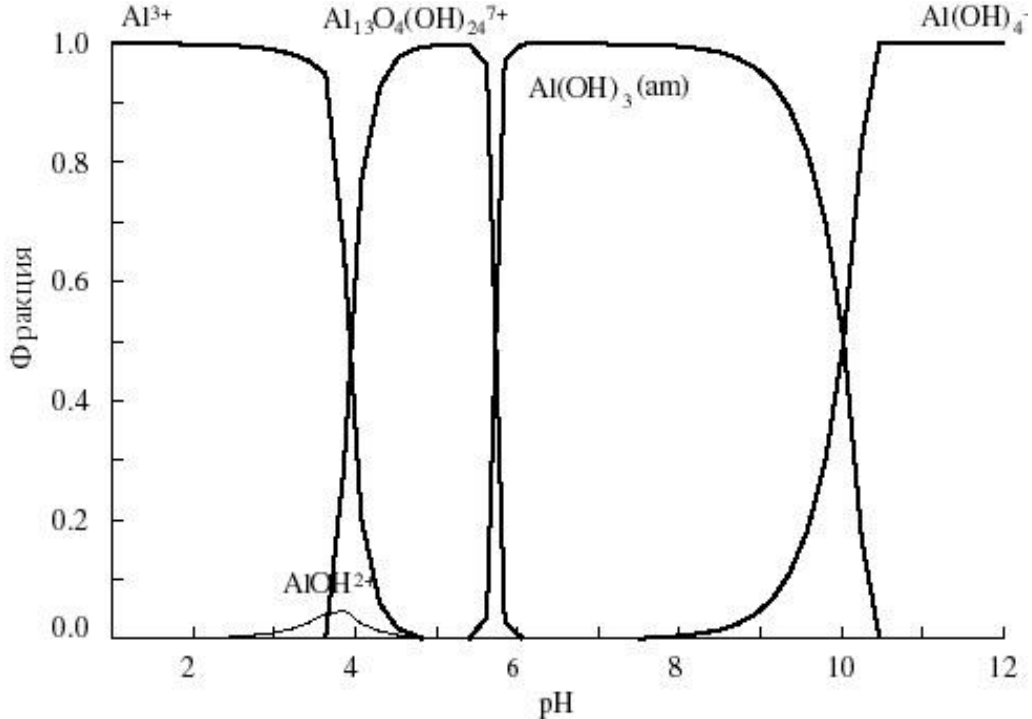
Гидролиз многозарядных катионов является многоступенчатым и его продукты одновременно присутствуют в растворе

2. $Al^{+3} + H_2O = Al(OH)^{2+} + H^+$ K_1

3. $Al^{+3} + 2H_2O = Al(OH)_2^{+} + 2H^+$ K_2

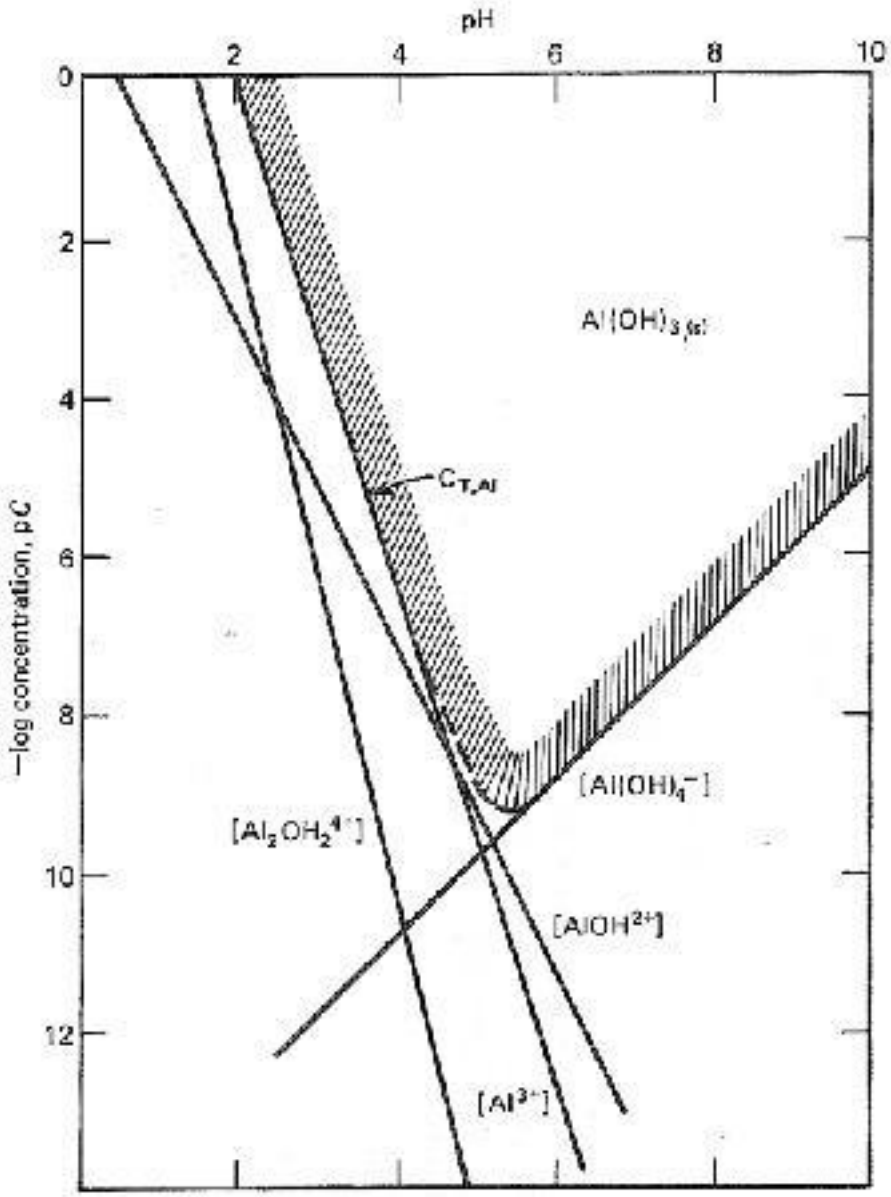
4. $Al^{+3} + 3H_2O = Al(OH)_3^{0} + 3H^+$ K_3

5. $Al^{+3} + 4H_2O = Al(OH)_4^{-} + H^+$ K_4



Изменение состава раствора $Al(NO_3)_3$ с конц. 0,01 М в зависимости от pH

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ



Состав гидроксокомплексов в растворе над осадком гидратированного оксида алюминия - гиббсита,

$t = 25^oC$

РАСТВОРИМОСТЬ НАНОЧАСТИЦ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ РАЗМЕРА

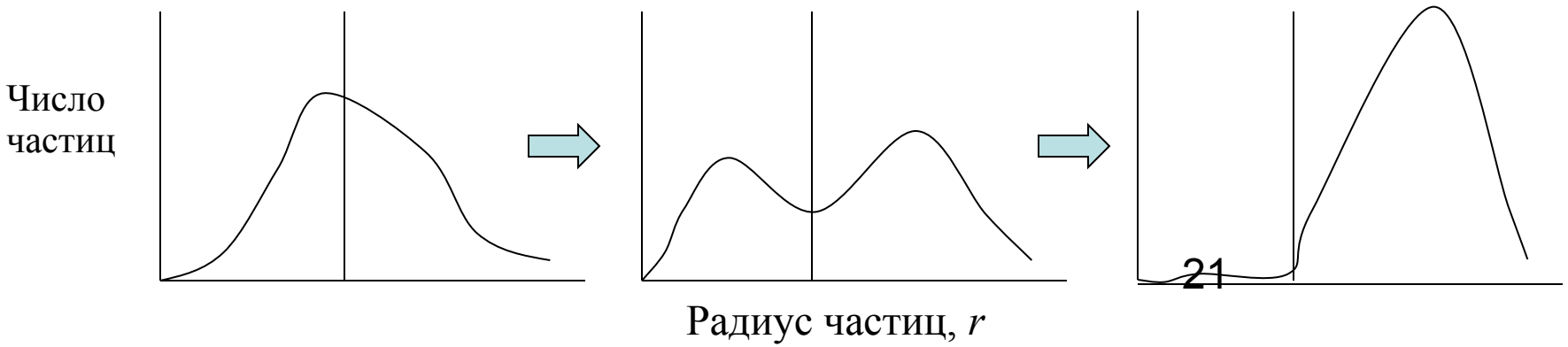
Вычисление размера частиц

$$S = S_0 \exp (2\gamma_{sl} V_m / R_g T r)$$

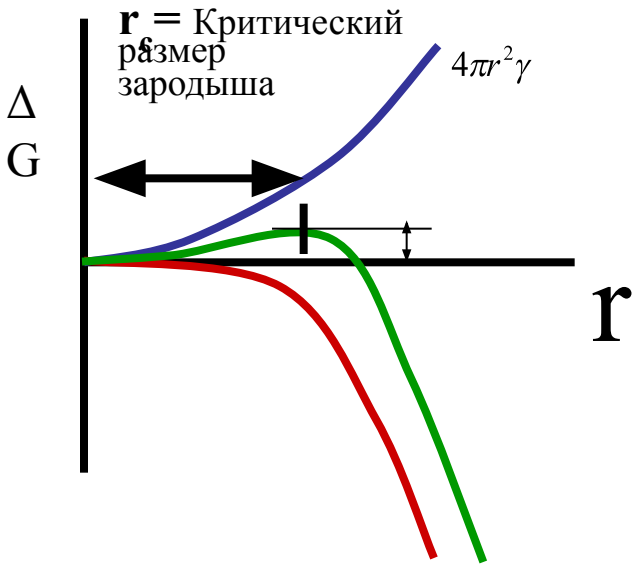
- S_0 = *Растворимость [M] для большой частицы,*
- S = *Растворимость [M] для частиц данного радиуса,*
- V_m = *Молярный объем твердой фазы,*
- r = *Радиус частиц,*
- R_g = *Константа для идеального газа,*
- T = *Температура,*
- γ_{sl} = *Поверхн. натяжение*

$$r = R_g T / 2\gamma_{sl} V_m \ln (S/S_0)$$

Эффект ***Оствальда*** - частицы меньшего размера имеют большую растворимость и за счет этого в растворе в условиях равновесия происходит их укрупнение



КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ



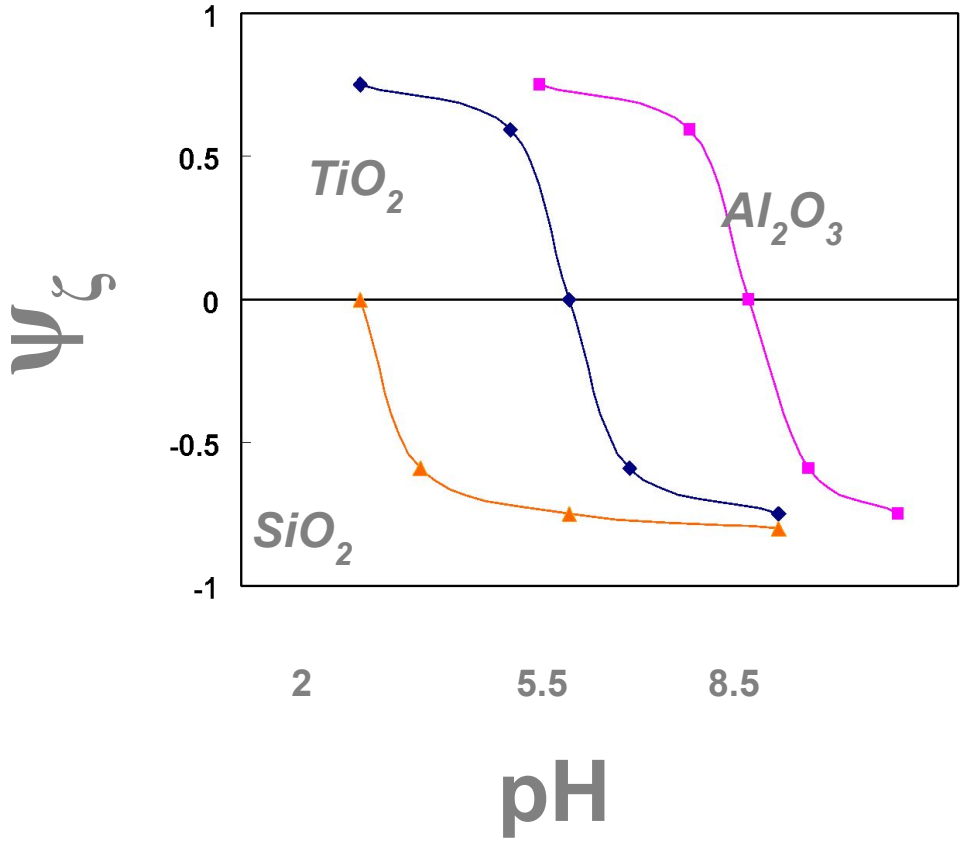
$$\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \qquad \Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

$$\Delta G^*_{\text{critical}} = \frac{16\pi\gamma^3}{3\left(\Delta G_V\right)^2}$$

$$r_{\text{critical}} = \frac{-2\gamma\Omega}{kT\ln\left(1+S\right)}$$

ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ОКСИДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH

$$\psi_o = 2.3RT/F \{(Z.P.C.) - pH\}$$



Точки нулевого заряда различных веществ

Вещество	*Точка нулевого заряда*
аморф. SiO_2	2,5
δ-MnO_2	1,5
SnO_2	4,5
ZrO_2	6,7
Al_2O_3	9,0
Fe_2O_3	8,6
FeOOH	6,7
ZnO	8,0
MgO	12,0

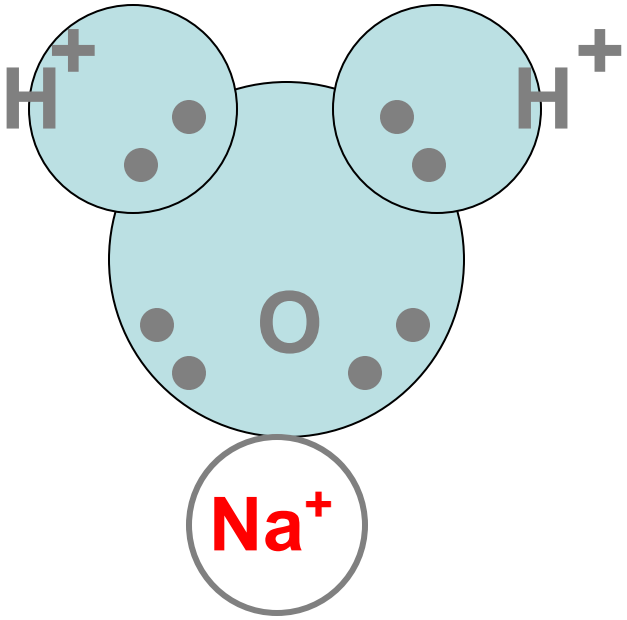
ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

НАИБОЛЕЕ ЧАСТО В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ИСПОЛЬЗУЮТ ВОДУ

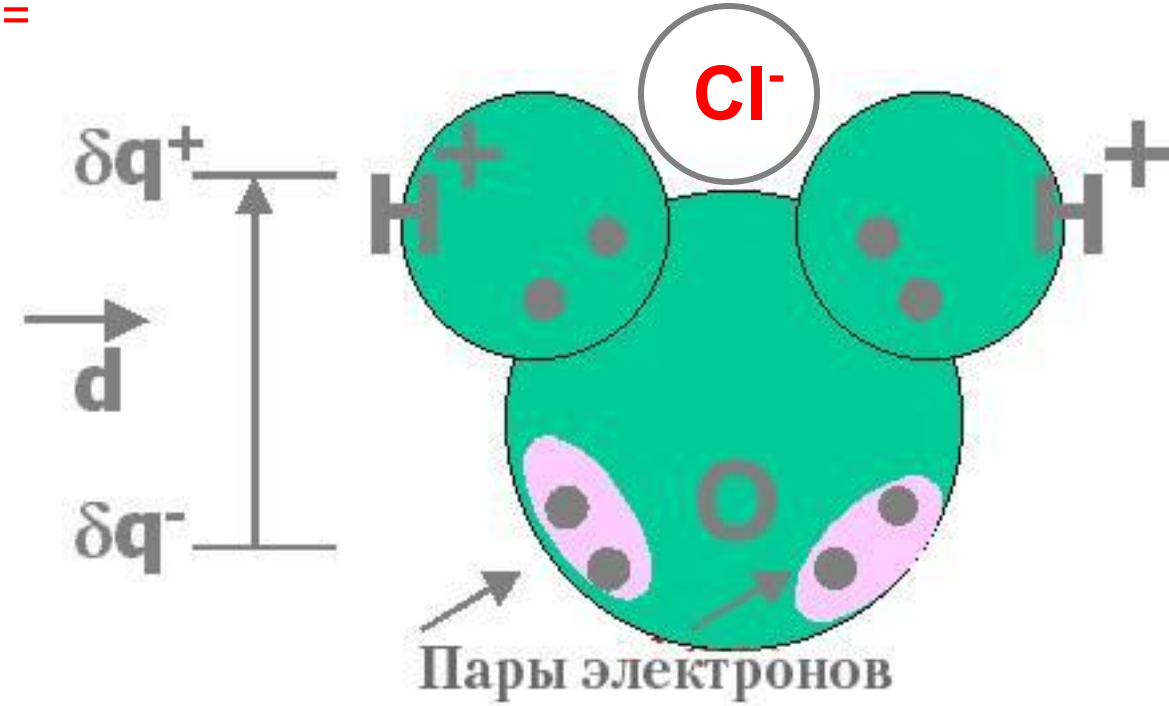
Для веществ, которые реагируют с водой без образования золя и геля, используют органические растворители

We Are H2O

H_2O...



- **Диэлектрические св-ва**
  - $F = (1/(4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0)\}\ qq'$
- Где q и q' заряды ионов
- ε_0 = Диэлектрическая проницаемость вакуума $8.85x10^{-12}\ F{\cdot}m^{-1}$
  - ε_r = Относительная диэл. проницаемость воды = *78.4*



F =481.4KJ в вакууме

F =4.2 в H_2O

Свойства растворителей

Растворитель	ε_r	μ (D)	Тип
Acetone C_3H_5O	20.7	3.00	aprotic
Acetic acid $C_2H_4O_2$	6.2	0.99-1.51	protic
ammonia NH_3	16.9	0.90	protic
Benzene C_6H_6	2.3	0.00	aprotic
chloroform $CHCl_3$	4.8	1.11	aprotic
dimethylsulfoxide $(CH_3)_2SO$	45	3.90	aprotic
dioxanne 1,4 $C_4H_8O_2$	2.2	0.39	aprotic
water H_20	78.5	1.85	protic
Methanol CH_3OH	32,6	1.70	protic
ethanol C_2H_5OH	24.3	1.71	protic
formamide CH_3ON	110.0	3.39	protic
Dimethylformamide C_3H_7NO	36.7	3.86	aprotic
nitrobenzene $C_6H_5NO_2$	34.8	3.99	aprotic
Tetrahydrofuran C_4H_8O	7.3	1.63	aprotic
Carbon tetrachloride CCl_4	2.2	0.00	aprotic
Diethyl ether $C_4H_{10}O$	4.3	1.15	aprotic
Pyridine C_5H_5N	14.2	2.19	aprotic

Синтез многокомпонентных материалов золь – гель методом

ПРИ СИНТЕЗЕ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИСПОЛЬЗУЮТ ГЕТЕРО- И ОКСО- АЛКОКСИДЫ

Например, при синтезе $LiNbO_3$ используют $[LiNb(OEt)_6]$, а при синтезе $MgAl_2O_4$ - $Mg(Al(OR)_4)_2]$

При синтезе многокомпонентных материалов, содержащих Pb, Bi, Y, Nb используют следующие оксо-алкоксиды

$Pb_4O(OEt)_6$, $Pb_6O_4(OEt)_4$, $Bi_4O_2(OEt)_8$, $Y_5O(OPr^i)_{13}$, $Nb_8O_{10}(OEt)_{20}$

ПРИМЕРЫ БИНАРНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

$AlBO_x$

$TiBO_y$

ZrW_2O_8

$Sn_xTi_{1-x}O_2$

$Ce_xTi_{1-x}O_2$

SAPO --- $Si_xAl_yPO_4$

M_zSAPO (M = V, W, Sn, In, Ca, Mn, Fe, Co, Ni)

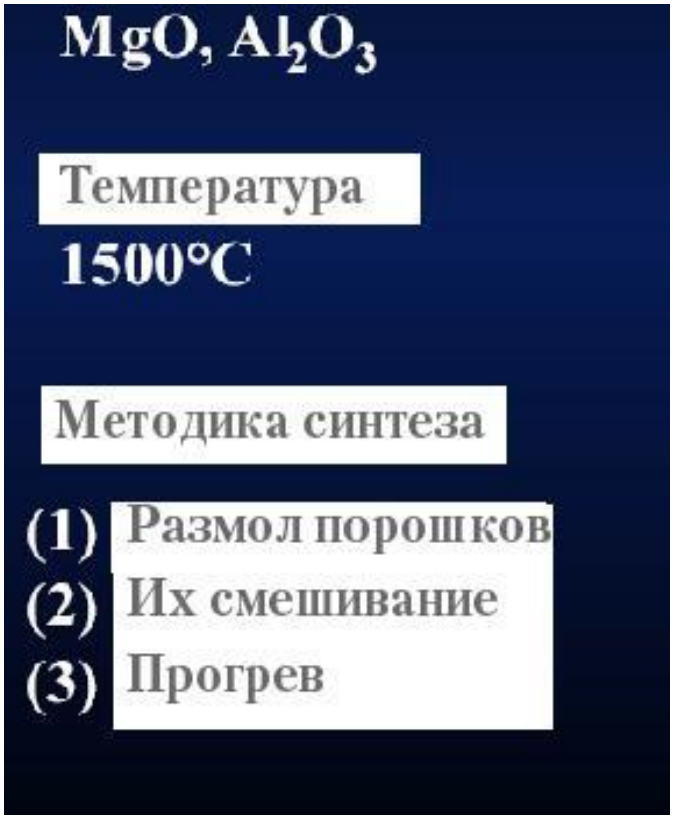
$Ti_xZr_{1-x}PO_4$

$LiTi_2(PO4)_3$

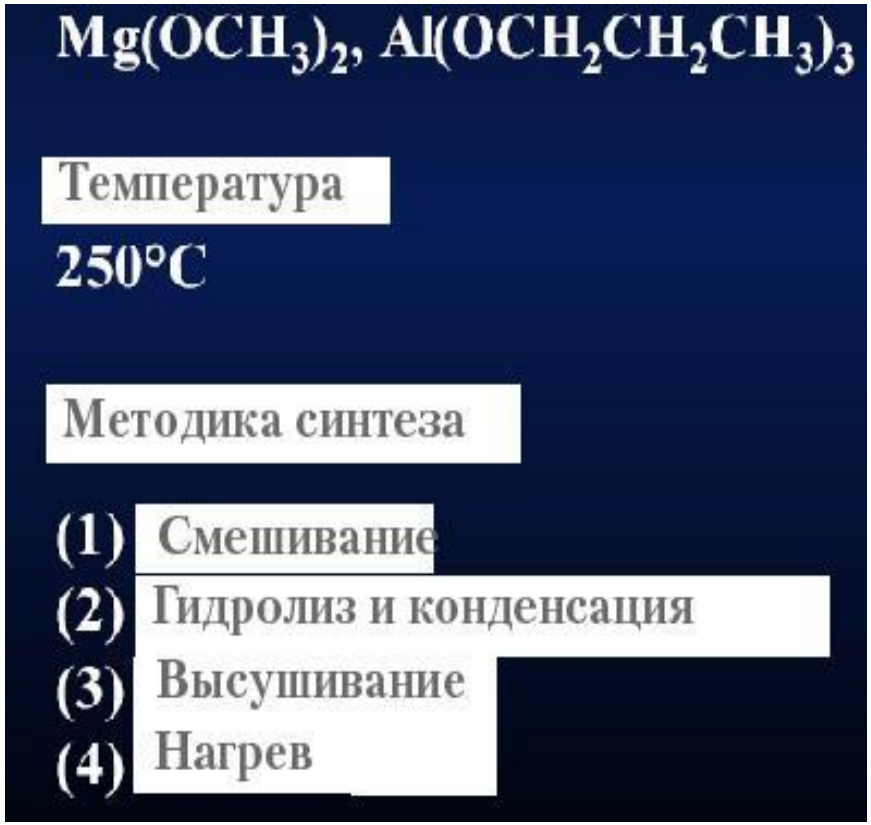
$Si_xAl_yP_zB_wO_q$

СРАВНЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА $MgAl_2O_4$ ЗОЛЬ -ГЕЛЬ МЕТОДОМ И МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ ОКСИДОВ

МЕТОД СПЕКАНИЯ



ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД



СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛОВ $ScMnO_3$

На первом этапе синтеза Sc_2O_3 и $MnCO_3$ переводят в соответствующие. формиаты:

$$Sc_2O_3 + 6HCOOH \rightarrow 2Sc(HCOO)_3 + 3H_2O$$

$$MnCO_3 + 2HCOOH + 2H_2O \rightarrow Mn(COOH)_2 \cdot 2H_2O + H_2CO_3$$

Далее формиаты металлов добавляют в расплав лимонной кислоты и получают Sc, Mn цитратный полимер.

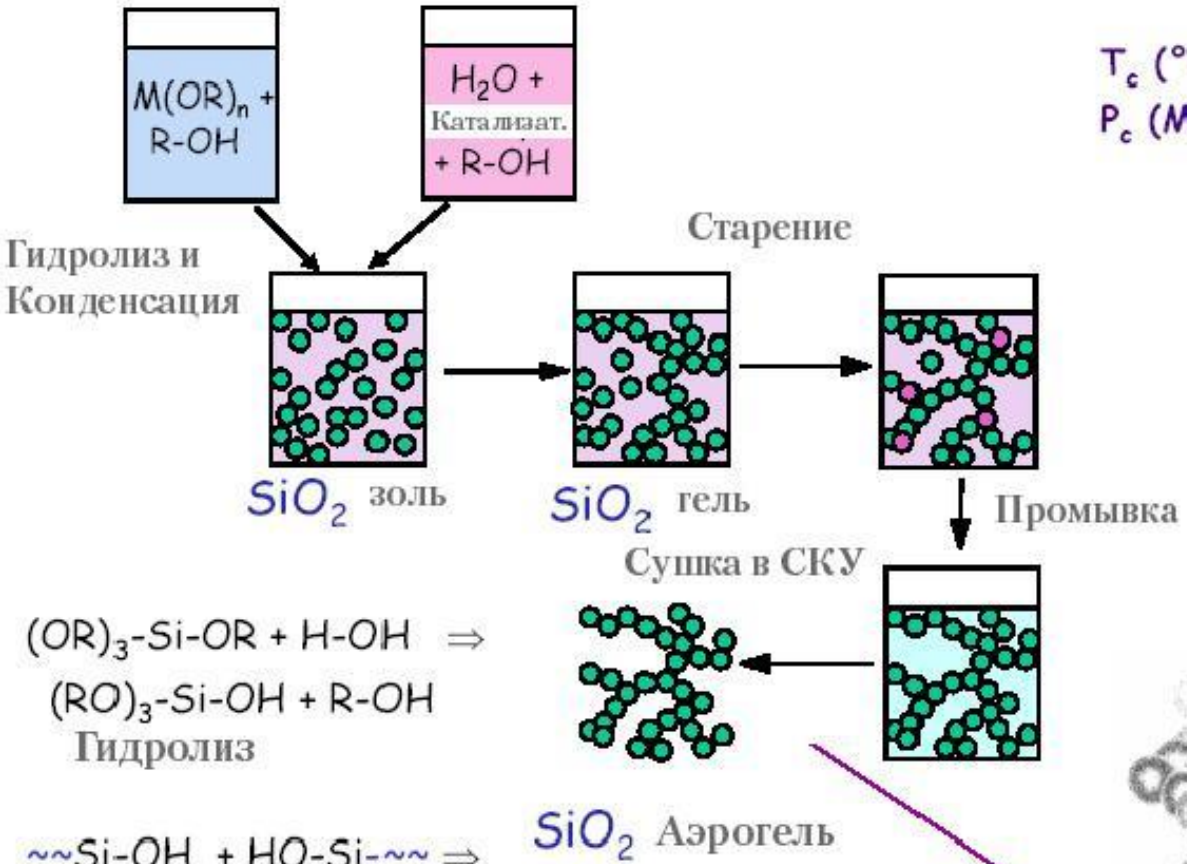
Затем прогревают при температуре 180°C для удаления избытка воды и органических соед., далее при температуре 450°C - для получения аморфного продукта и при температуре 690°C - для получения кристаллов $ScMnO_3$

Прямой синтез спеканием исходных прекурсоров при температуре 700°C дает смесь оксидов:

$$2Sc(HCOO)_3 + 2Mn(COOH)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Sc_2O_3 + Mn_2O_3 + 5CO_2 + 2H_2O + H_2$$

ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ

	CO_2 (l)	Этанол	Вода
T_c (°C)	31.1	243	374
P_c (MPa)	7.36	6.36	22.0



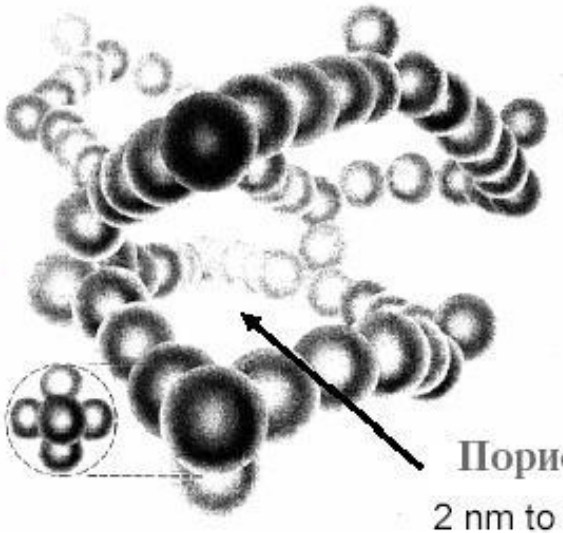
$(OR)_3$-Si-OR + H-OH ⇒ $(RO)_3$-Si-OH + R-OH

Гидролиз

~~Si-OH + HO-Si-~~ ⇒ ~~Si-O-Si~~ + H_2O

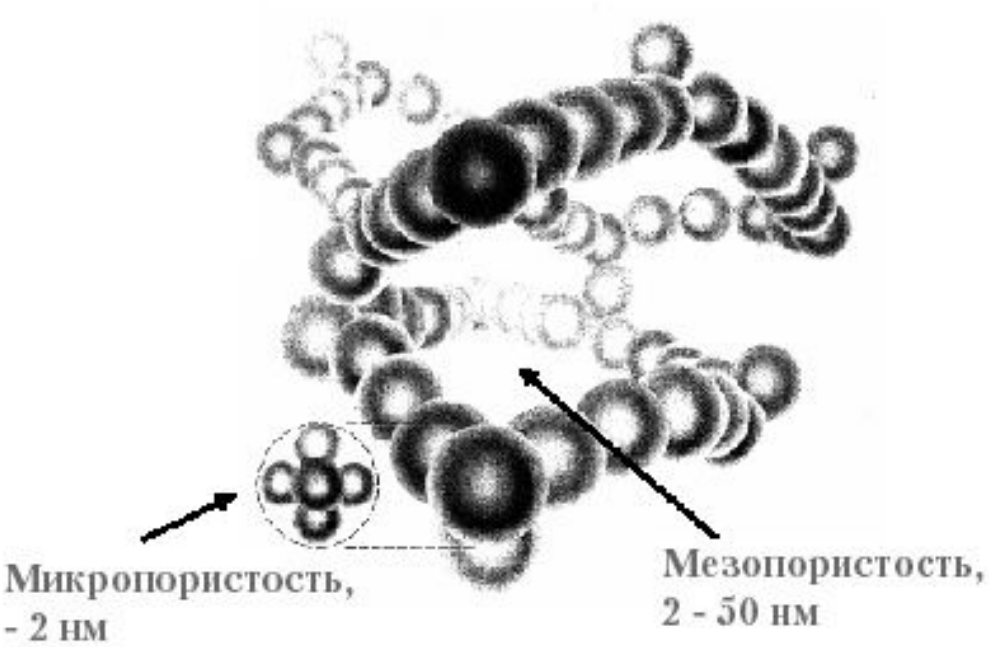
Конденсация

В условиях сверхкритической сушки отсутствует граница раздела жидкость-пар, нет поверхностного натяжения в жидкости, находящейся между отдельными частицами, а значит нет коллапса микро- и мезопор



- C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, 1990

АЭРОГЕЛИ ИМЕЮТ НАИМЕНЬШУЮ ПЛОТНОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СРЕДИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ



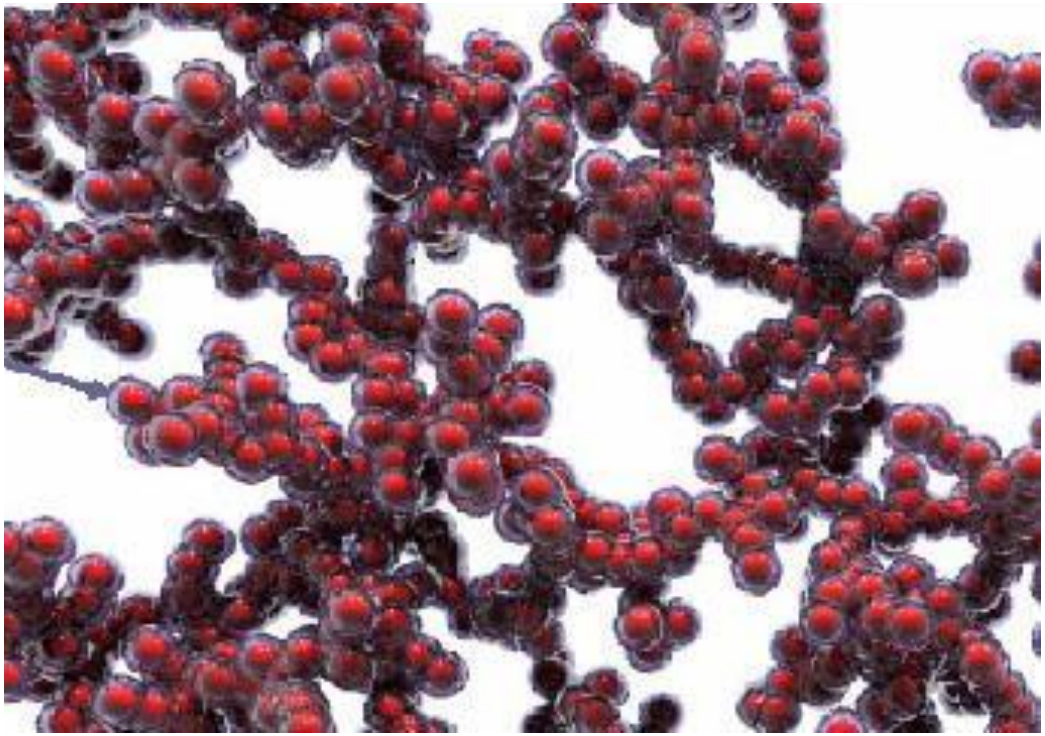
МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ АЭРОГЕЛЯ

Уникальные свойства аэрогелей

1. Аэрогели относятся к самым легким в мире веществам и имеют самую низкую плотность упаковки молекул.
2. Вплоть до 99% его объема занимает воздух, а остальное – это кварц, углерод, металлы и другие элементы.
3. Некоторые составы выдерживают нагрузку, превышающую собственный вес почти в 2000 раз.
4. Аэрогели имеют наименьшую теплопроводность среди твердых веществ
5. Температура плавления аэрогелей составляет порядка 1200 градусов Цельсия. В частности, аэрогель используют для защиты частей космических кораблей
6. Кварцевые и углеродистые аэрогели - прекрасные теплоизоляторы, потому что они чрезвычайно пористы
7. Поры могут образовывать лабиринт, через которые не проходят звуковые волны. Поэтому кварцевый аэрогель может приглушить гул.

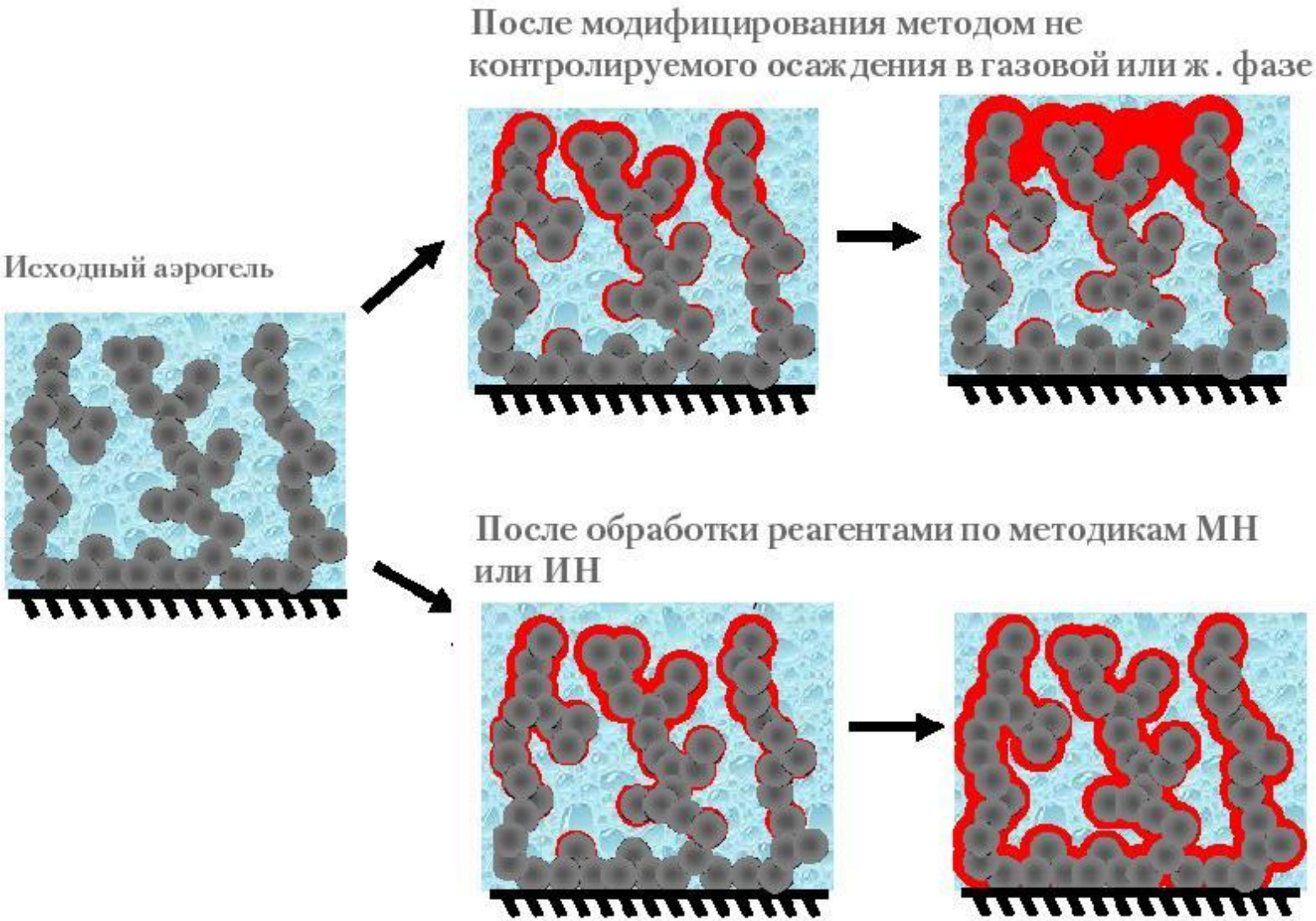
СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЕЙ

На поверхности частиц аэрогеля могут быть получены слои других веществ методами пропитки из растворов, осаждения из газовой фазы и т.д.



10 нм

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ АЭРОГЕЛЯ



Области применения нанокомпозитных материалов на основе аэрогелей

1. В качестве теплоизоляторов.
2. Аэрогели могут использоваться в качестве газовых и жидкостных фильтров.
3. В качестве диэлектрика в конденсаторах.
4. Развитая поверхность углеродных аэрогелей позволяет хранить огромный заряд электричества – несравнимо больший по сравнению с традиционными батареями.
5. Исследователи смогли создать аэрогель на основе окиси железа с алюминиевыми наночастицами, которые, забирая у железа кислород, высвобождают огромное количество энергии. Подобная взрывчатка может найти применение в пиротехнике, а также в твердотопливных ускорителях ракет.
6. Нанокомпозиты на основе аэрогелей и наночастиц драгоценных металлов – эффективные катализаторы.

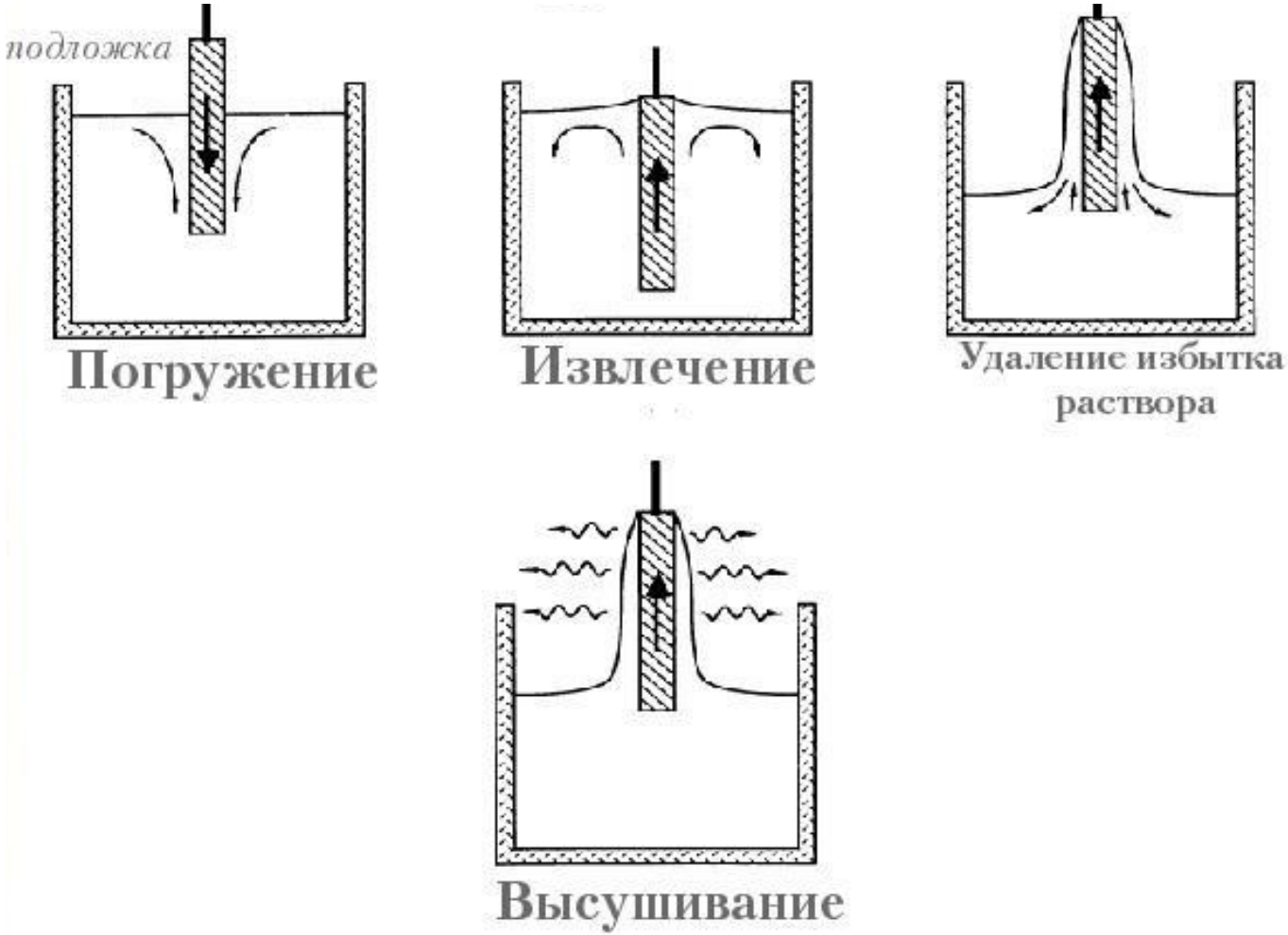
СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Синтез включает следующие шаги:

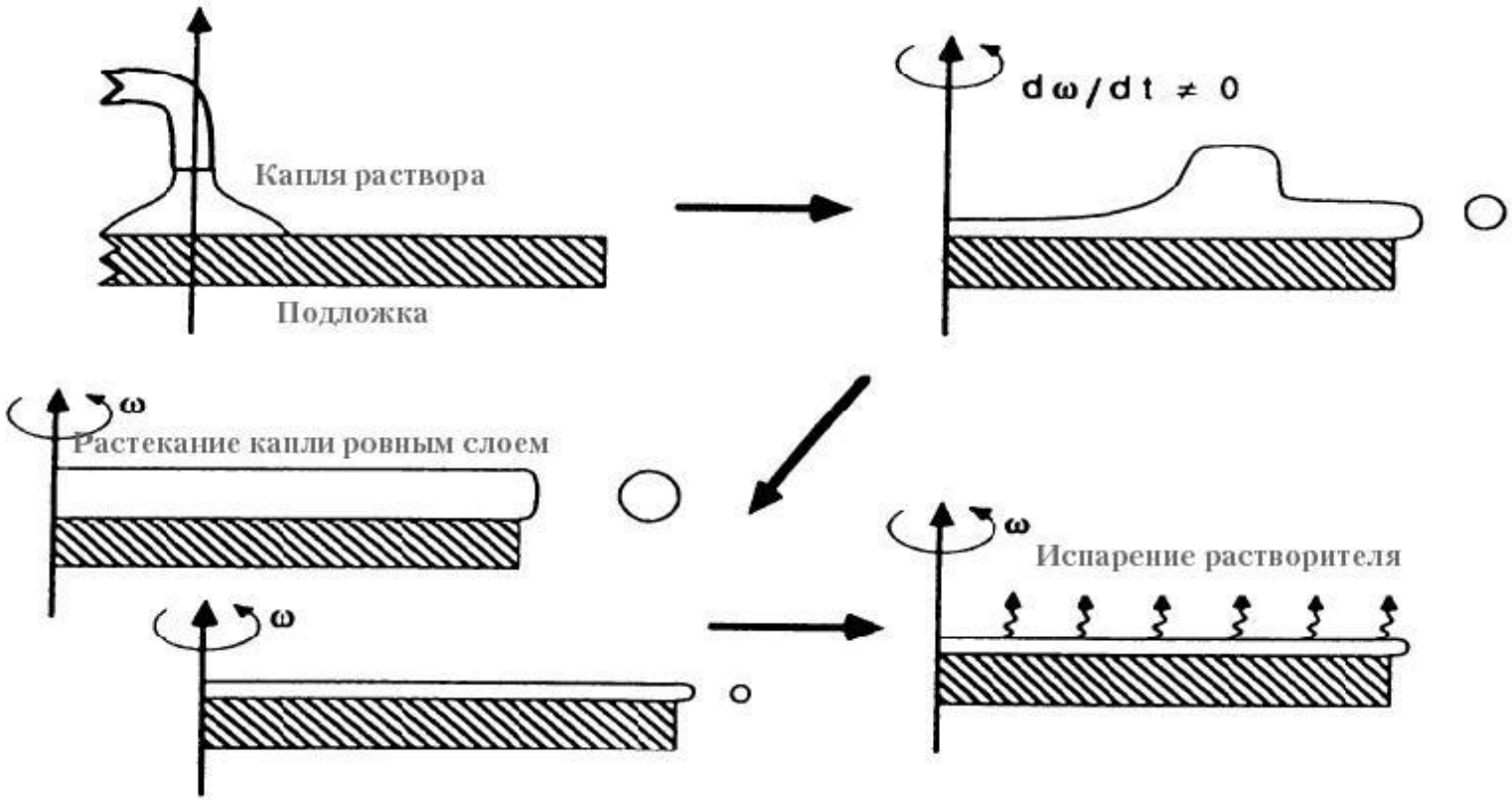
1. Приготовление растворов металл-алкоксидов и их созревание.
2. Нанесение растворов на подложку.
3. Высушивание подложек со слоем и их отжиг.

По сравнению с другими методами золь-гель метод характеризуется простотой и низкой себестоимостью.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ПО МЕТОДИКЕ ПОГРУЖЕНИЯ ПОДЛОЖКИ



ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПУТЕМ НАНЕСЕНИЯ ЗОЛЯ НА ВРАЩАЮЩУЮСЯ ПОДЛОЖКУ



После растекания золя по поверхности вращающийся подложки наблюдается испарение растворителя и гидролиз связей $M(OR)_4$.

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \longrightarrow SiO_2 + C_2H_5OH$$

В результате на поверхности образуется равномерный слой оксида