

Лекция 5.

**СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ  
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Первенство в изобретении аэрогеля признано за химиком

**Стивен**

**Кистлером,**

опубликовавшего 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°C).

Метанол уходил из

геля, а гель

«высыхал», не

изменяясь в объеме.

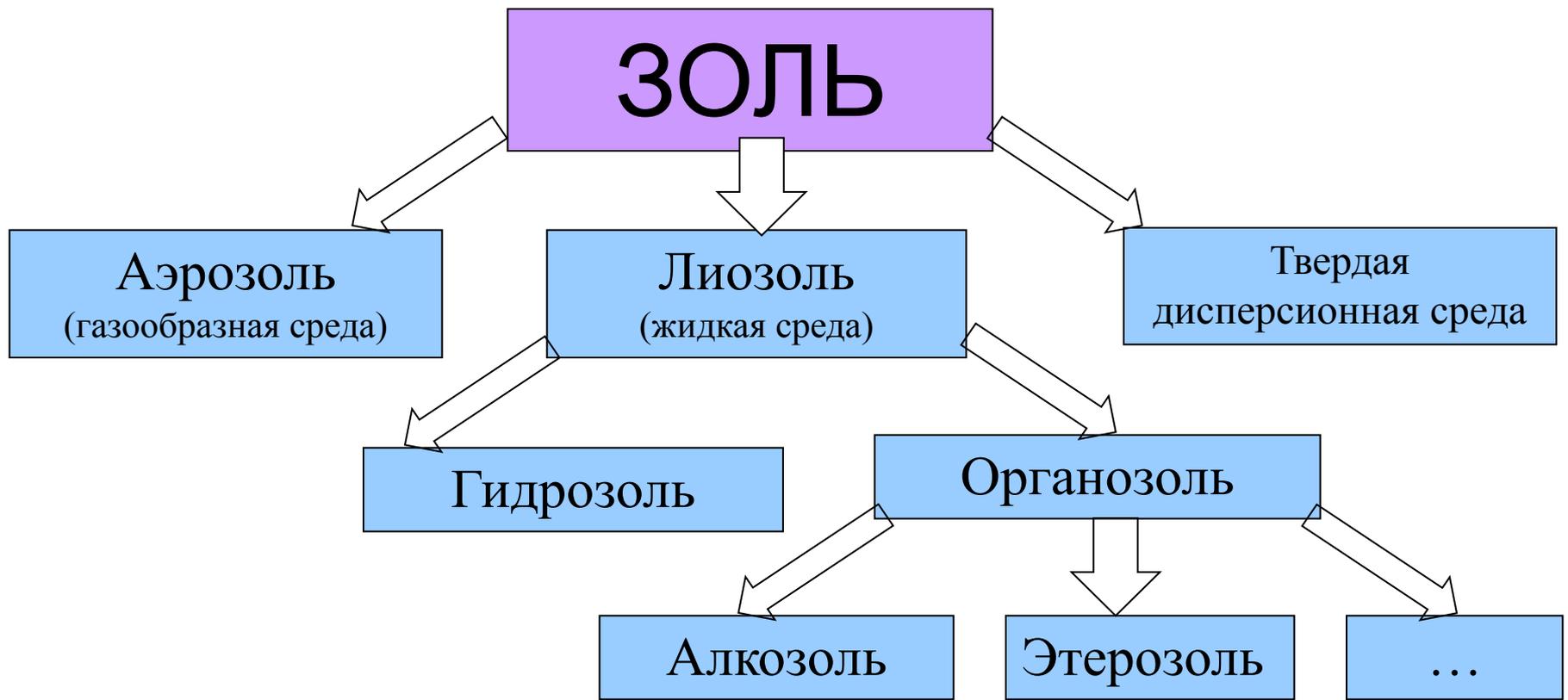
ЗОЛЬ - КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР,

ГЕЛЬ - ЗОЛЬ С КОЛЛОИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИ ПРОСТРАНСТВЕННУЮ СЕТКУ СВЯЗЕЙ

КСЕРОГЕЛЬ - ВЫСУШЕННЫЙ ГЕЛЬ

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





**Золи — это ультрамикроретерогенные дисперсные системы, размер частиц которых лежит в пределах 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

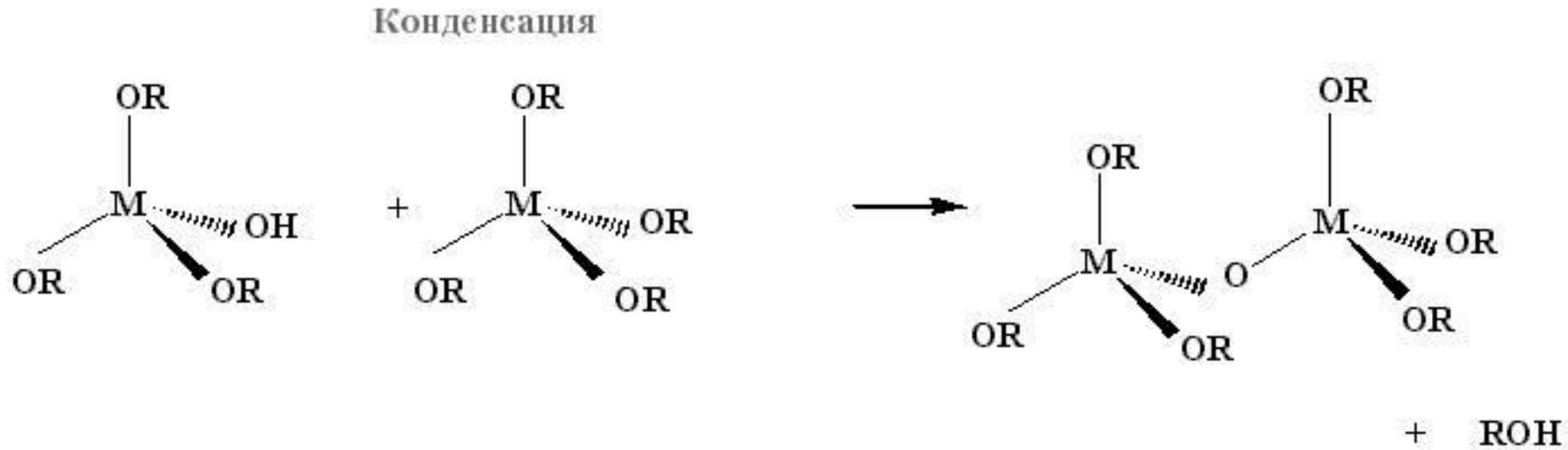
Кремнезёмные аэрогели  
используются в качестве  
катализаторов

Ультрадиные аэрогели

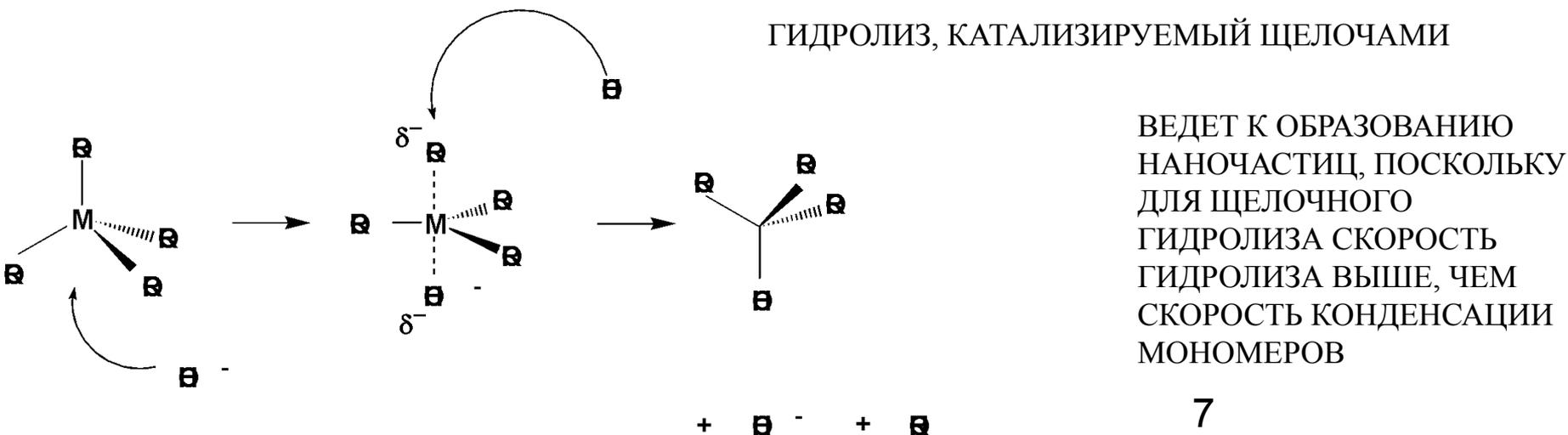
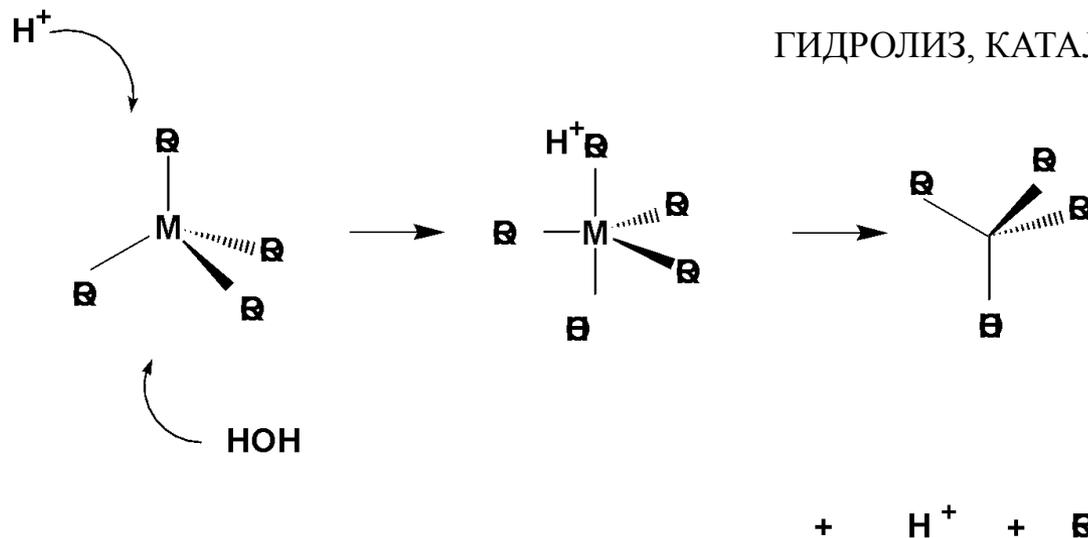
состоят из наночастиц, ковалентно  
связанных друг с другом. Они  
электропроводны и могут  
использоваться в качестве  
электродов в конденсаторах.  
Ультрадиные аэрогели отражают  
всего 0,3% излучения в диапазоне  
длин волн от 0,25 до 14,3 мкм, что  
делает их эффективными  
поглопителями солнечного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

Кварцевые аэрогели  
— рекордсмены (самая малая плотность у  
твёрдых тел — 1,9 кг/м<sup>3</sup>, 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  
теплоизолярующих и  
теплоудерживающих материалов.  
Температура плавления кварцевого  
аэрогеля составляет 1200°C.

# РЕАКЦИИ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ И АЛКОКСИДОВ

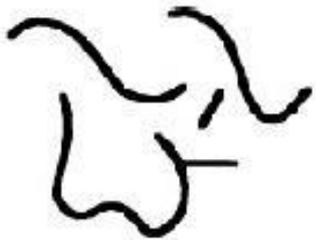


# ГИДРОЛИЗ КАТАЛИЗИРУЕТСЯ КИСЛОТАМИ И ЩЕЛОЧАМИ



# КАТАЛИЗ КИСЛОТОЙ -

ОБРАЗУЕТСЯ ПОЛИМЕР С  
ЛИНЕЙНЫМ СТРОЕНИЕМ



Золь с низкой  
концентрацией



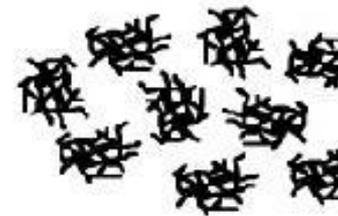
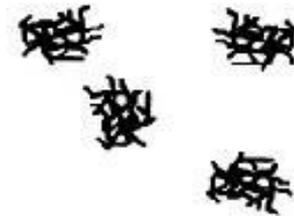
Золь с высокой  
концентрацией



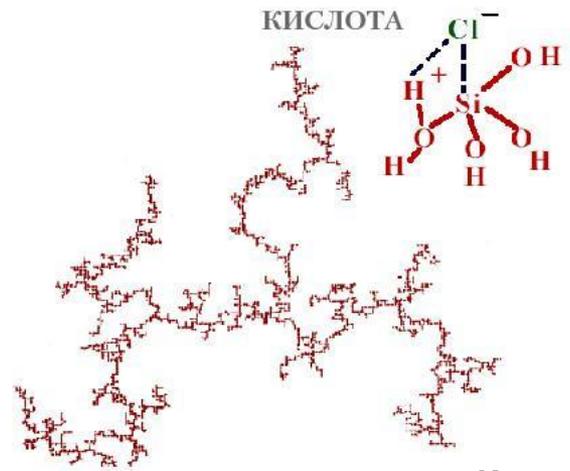
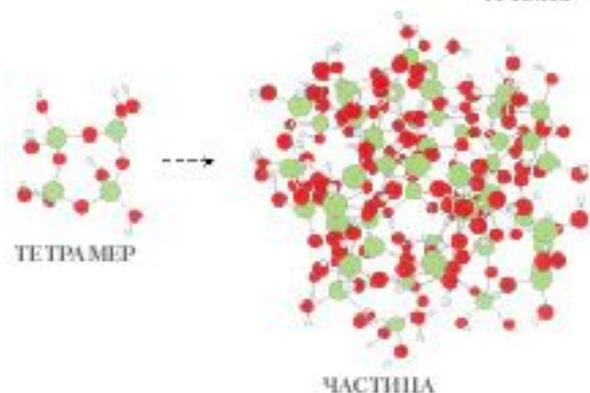
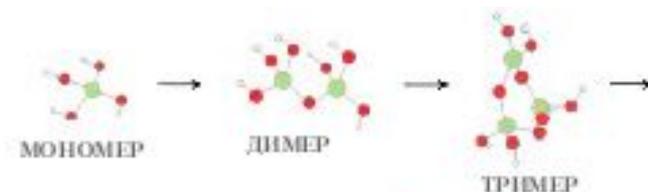
Гель

# КАТАЛИЗ ЩЕЛОЧЬЮ-

ОБРАЗУЕТСЯ ПОЛИМЕР С  
ГЛОБУЛЯРНЫМ СТРОЕНИЕМ



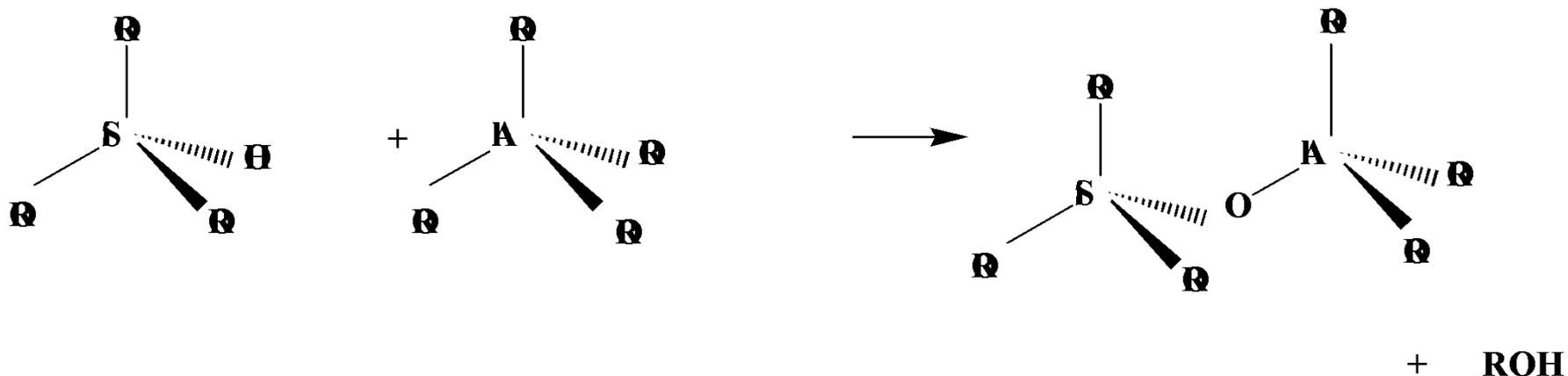
# ПРИМЕР ОБРАЗОВАНИЯ ГЛОБУЛ СИЛИКАГЕЛЯ



# Особенности синтеза нанокompозитов 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 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



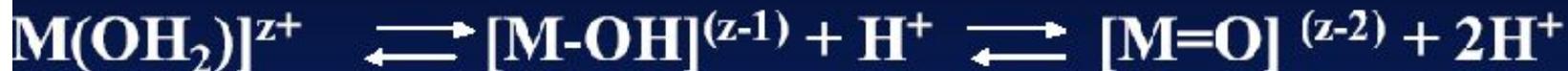
## ДВА ТИПА ПРЕКУРСОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ СИНТЕЗЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

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

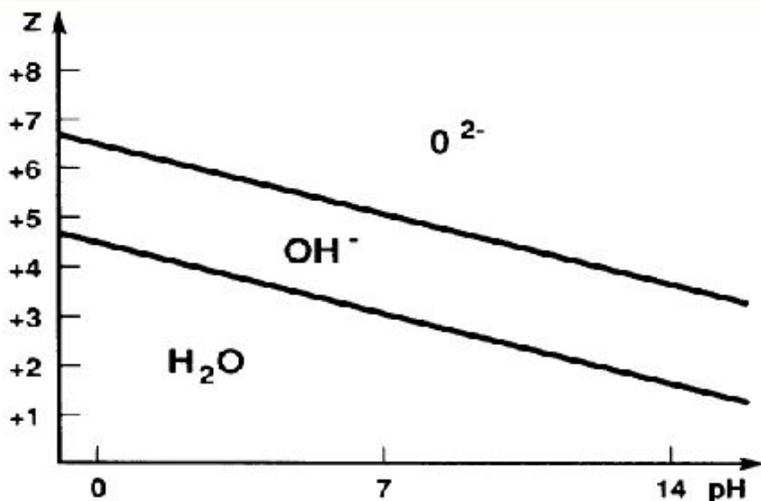


M-(OH<sub>2</sub>) аква-

M-OH гидроксо-

M=O оксо-

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

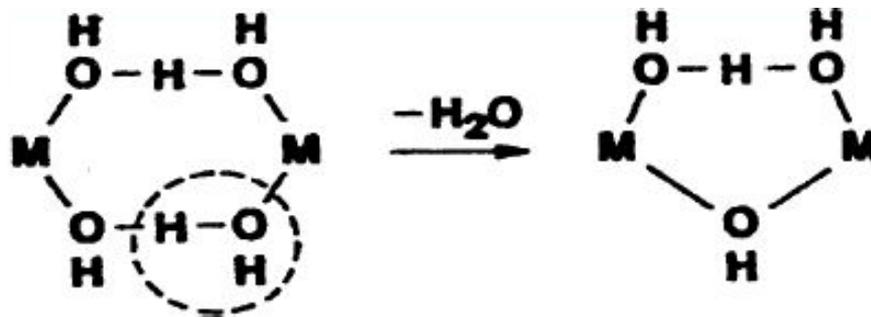


Области наиболее устойчивых форм продуктов гидролиза катионов в координатах “заряд катиона - pH раствора”

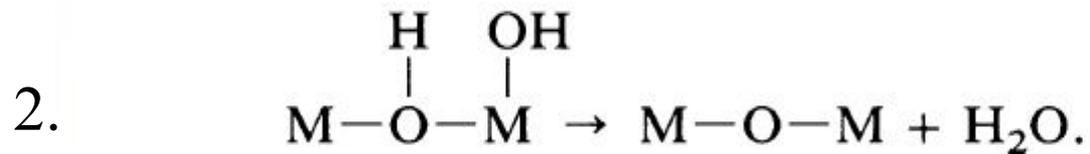
# Неорганические прекурсоры

Два этапа конденсации:

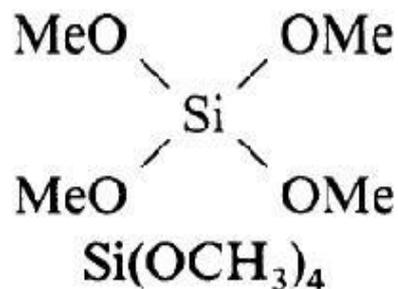
## 1. Формирование гидроксильного мостика



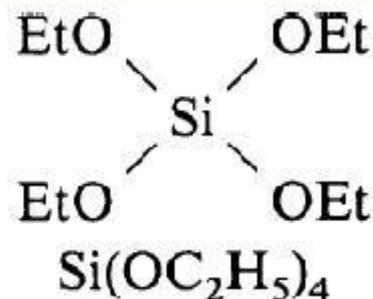
## 2. Формирование кислородного (-O-, оксо-) мостика



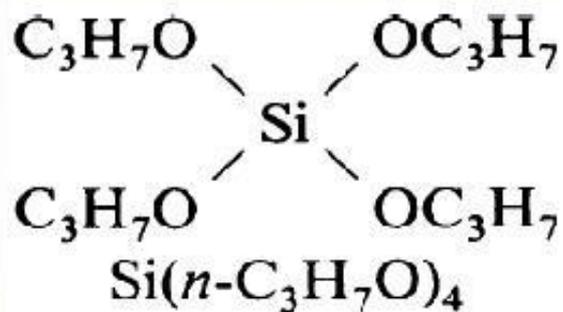
# ПРИМЕРЫ ПРЕКУРСОРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ СИНТЕЗЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ



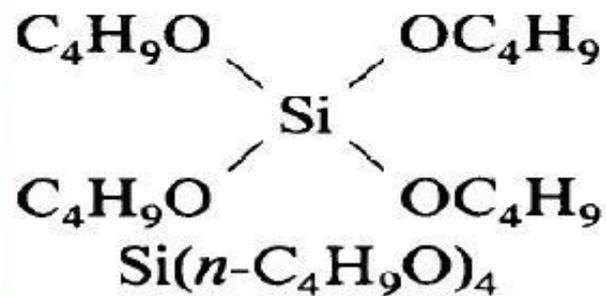
tetramethoxysilane TMOS



tetraethoxysilane TEOS



tetra-*n*-propoxysilane



tetra-*n*-butoxysilane

# ПРИ СИНТЕЗЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ИСПОЛЬЗУЮТСЯ СЛЕДУЮЩИЕ ЛИГАНДЫ АЛКОКСИДОВ

## *Alkyl*

methyl	•CH <sub>3</sub>
ethyl	•CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -propyl	•CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<i>iso</i> -propyl	H <sub>3</sub> C(•C)HCH <sub>3</sub>
<i>n</i> -butyl	•CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<i>sec</i> -butyl	H <sub>3</sub> C(•C)HCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<i>iso</i> -butyl	•CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<i>tert</i> -butyl	•C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

## *Alkoxy*

methoxy	•OCH <sub>3</sub>
ethoxy	•OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<i>n</i> -пропоxy	•O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<i>iso</i> -пропоxy	H <sub>3</sub> C(•O)CHCH <sub>3</sub>
<i>n</i> -бутоxy	•O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
<i>sec</i> -бутоxy	H <sub>3</sub> C(•O)CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<i>iso</i> -бутоxy	•OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<i>tert</i> -бутоxy	•OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

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



# ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛКОКСИДОВ

## ЧАСТИЧНЫЙ ГИДРОЛИЗ АЛКОКСИДОВ



## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ СЕТКИ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

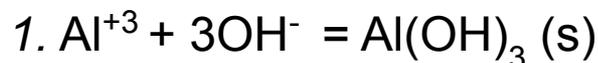


# ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ pH РАСТВОРА

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

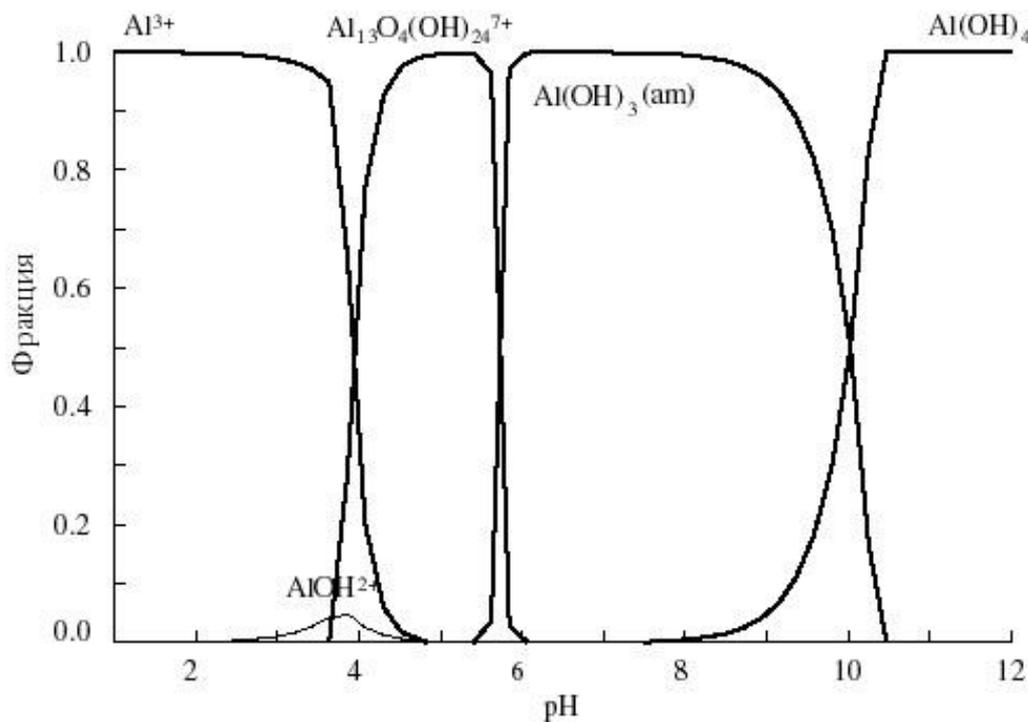
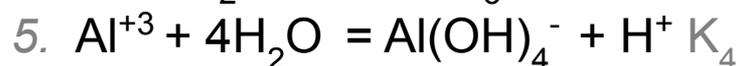
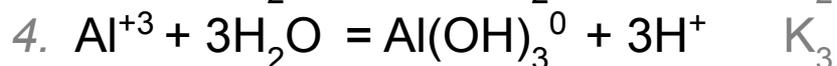
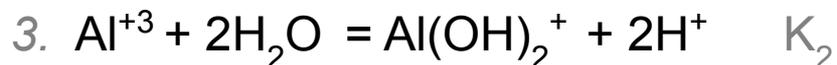
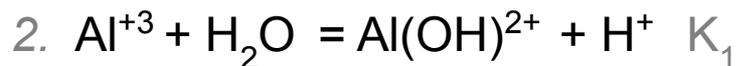
Изменяются также взаимодействие наночастиц между собой и, как следствие, - реологические свойства (вязкость и текучесть) золя и геля, т.е. время “созревания” геля.

# РАСТВОРИМОСТЬ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА И КОНДЕНСАЦИИ



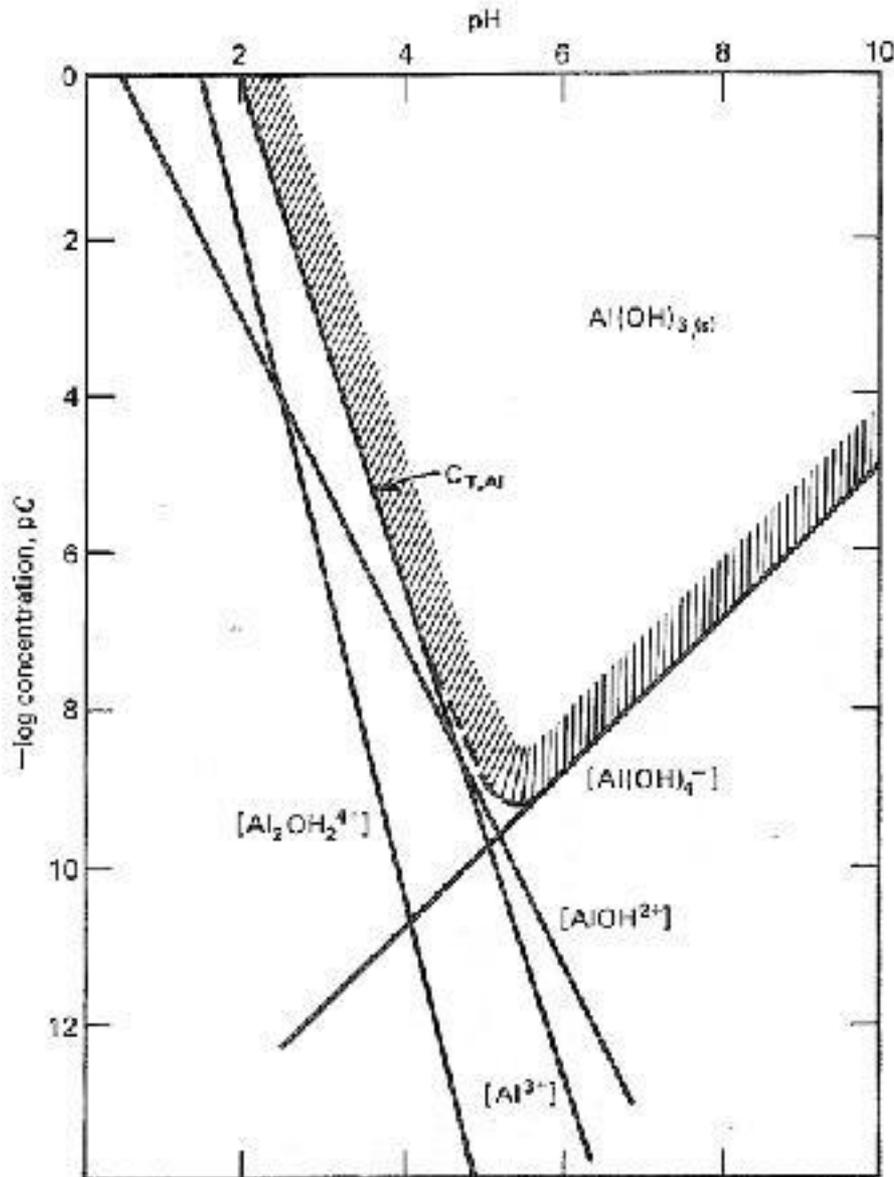
$$K_{\text{sp}}^0 = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

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



Изменение состава раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  с конц. 0,01 М в зависимости от рН

# РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ



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

$$t = 25^{\circ}\text{C}$$

# РАСТВОРИМОСТЬ НАНОЧАСТИЦ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ РАЗМЕРА

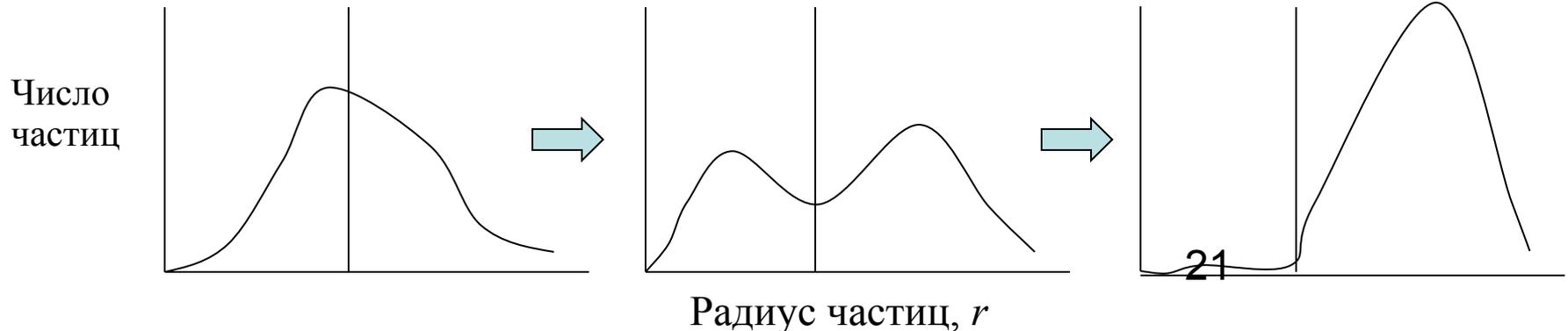
Вычисление размера частиц

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

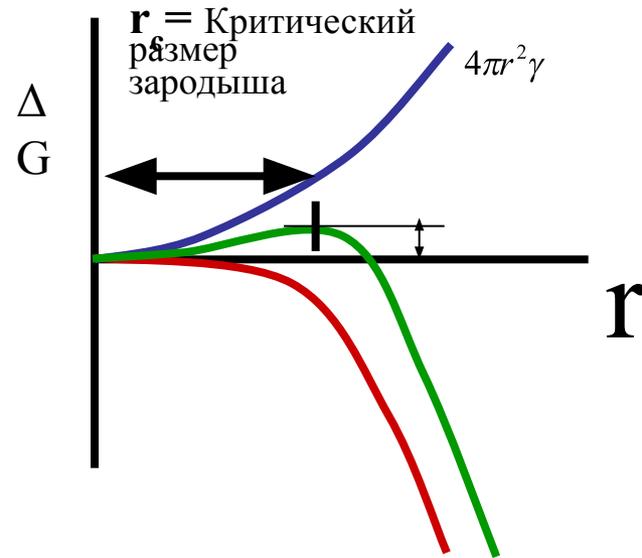
- $S_0$  = Растворимость [М] для большой частицы,
- $S$  = Растворимость [М] для частиц данного радиуса,
- $V_m$  = Молярный объем твердой фазы,
- $r$  = Радиус частиц,
- $R_g$  = Константа для идеального газа,
- $T$  = Температура,
- $\gamma_{sl}$  = Поверхн. натяжение

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

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



# КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ



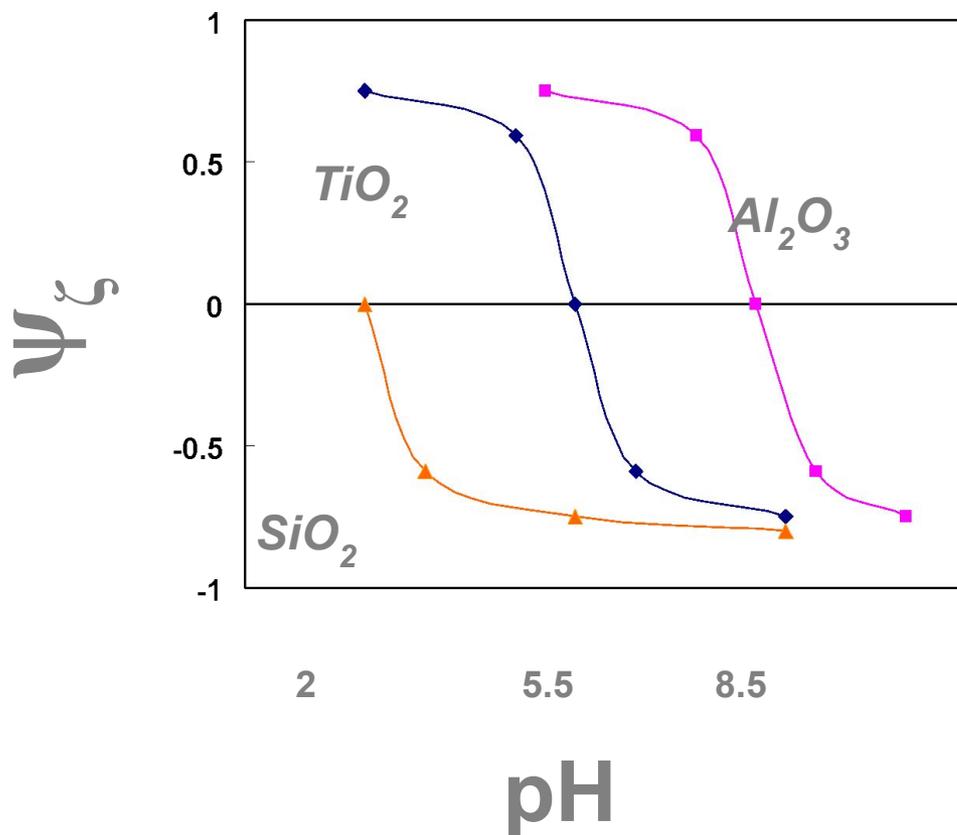
$$\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad \Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

$$\Delta G_{\text{critical}}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2}$$

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

# ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТОЧКИ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ОКСИДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH

$$\psi_0 = 2.3RT/F \{(\text{Z.P.C.}) - \text{pH}\}$$



# Точки нулевого заряда различных веществ

<i>Вещество</i>	<i>Точка нулевого заряда</i>
аморф. SiO <sub>2</sub>	2,5
δ-MnO <sub>2</sub>	1,5
SnO <sub>2</sub>	4,5
ZrO <sub>2</sub>	6,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,6
FeOOH	6,7
ZnO	8,0
MgO	12,0

# ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

НАИБОЛЕЕ ЧАСТО В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИТЕЛЯ  
ИСПОЛЬЗУЮТ ВОДУ

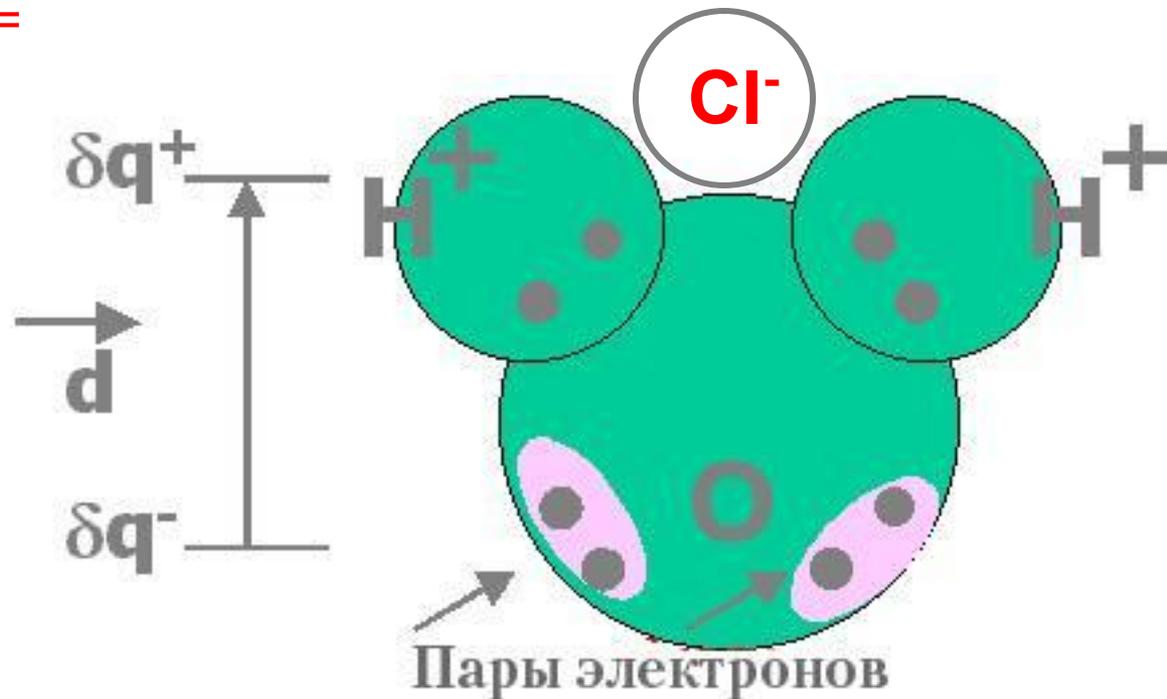
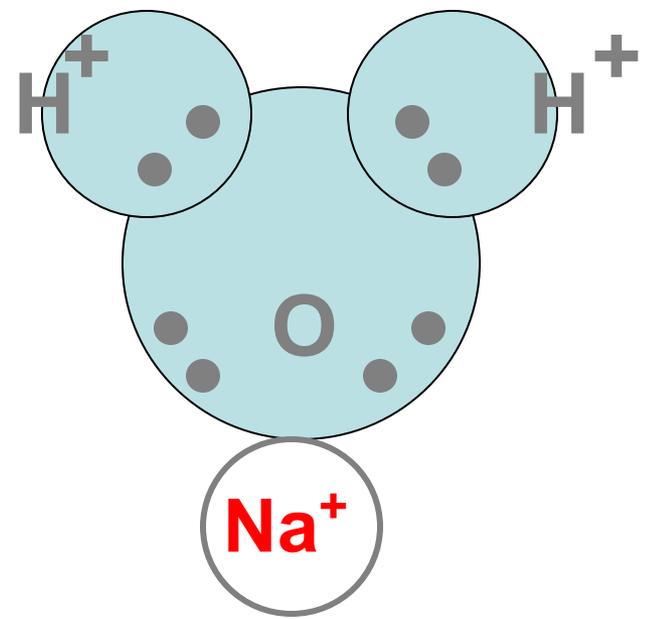
Для веществ, которые реагируют с водой без  
образования золя и геля, используют органические  
растворители

We Are H<sub>2</sub>O



- Диэлектрические св-ва
  - $F = (1/(4\pi\epsilon_r\epsilon_0))\{qq'\}$
- Где  $q$  и  $q'$  заряды ионов
- $\epsilon_0$  = Диэлектрическая проницаемость вакуума  $8.85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ 
  - $\epsilon_r$  = Относительная диэл. проницаемость воды = **78.4**

**F = 481.4 КДж** в вакууме  
**F = 4.2** в H<sub>2</sub>O



# Свойства растворителей

Растворитель	$\epsilon_r$	$\mu$ (D)	Тип
Acetone $C_3H_6O$	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
dioxane 1,4 $C_4H_8O_2$	2.2	0.39	aprotic
water $H_2O$	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

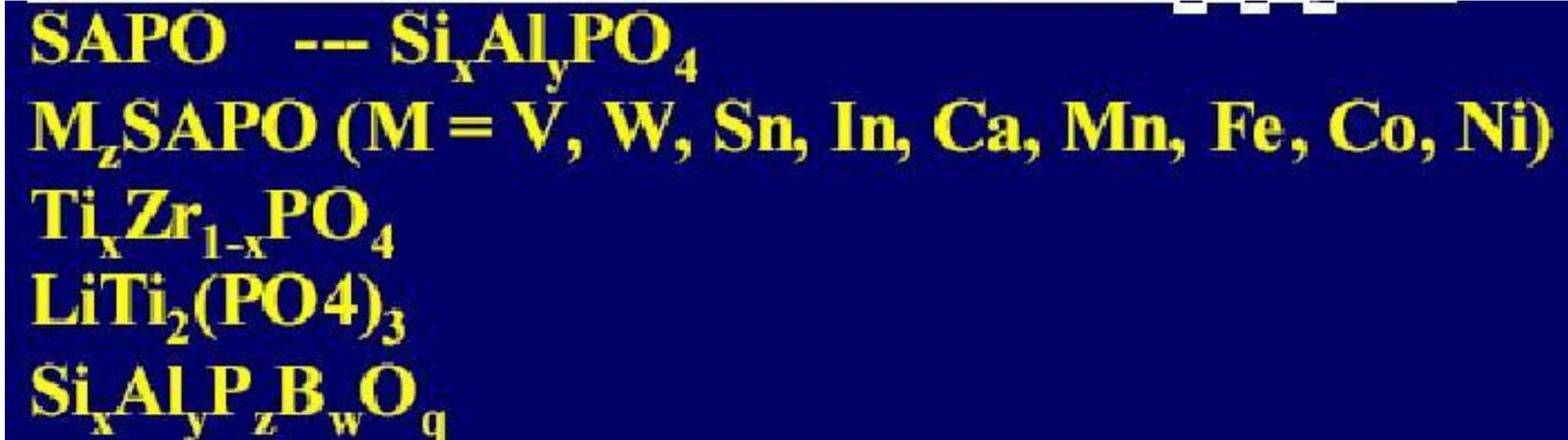
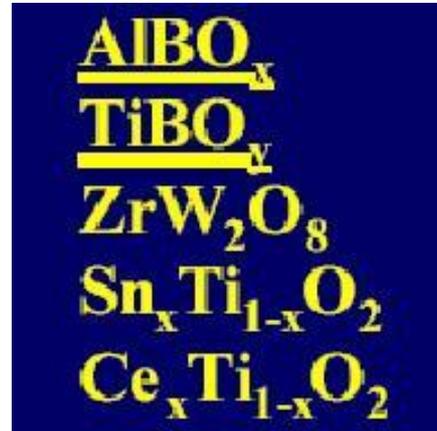
ПРИ СИНТЕЗЕ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИСПОЛЬЗУЮТ ГЕТЕРО- И ОКСО- АЛКОКСИДЫ

Например, при синтезе  $\text{LiNbO}_3$  используют  $[\text{LiNb}(\text{OEt})_6]$ ,  
а при синтезе  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  -  $[\text{Mg}(\text{Al}(\text{OR})_4)_2]$

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



# ПРИМЕРЫ БИНАРНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ



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

МЕТОД СПЕКАНИЯ

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД

$MgO, Al_2O_3$

Температура

1500°C

Методика синтеза

- (1) Размол порошков
- (2) Их смешивание
- (3) Прогрев

$Mg(OCH_3)_2, Al(OCH_2CH_2CH_3)_3$

Температура

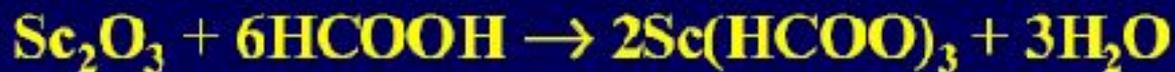
250°C

Методика синтеза

- (1) Смешивание
- (2) Гидролиз и конденсация
- (3) Высушивание
- (4) Нагрев

# СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛОВ $\text{ScMnO}_3$

На первом этапе синтеза  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnCO}_3$  переводят в соответствующие. формиаты:



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

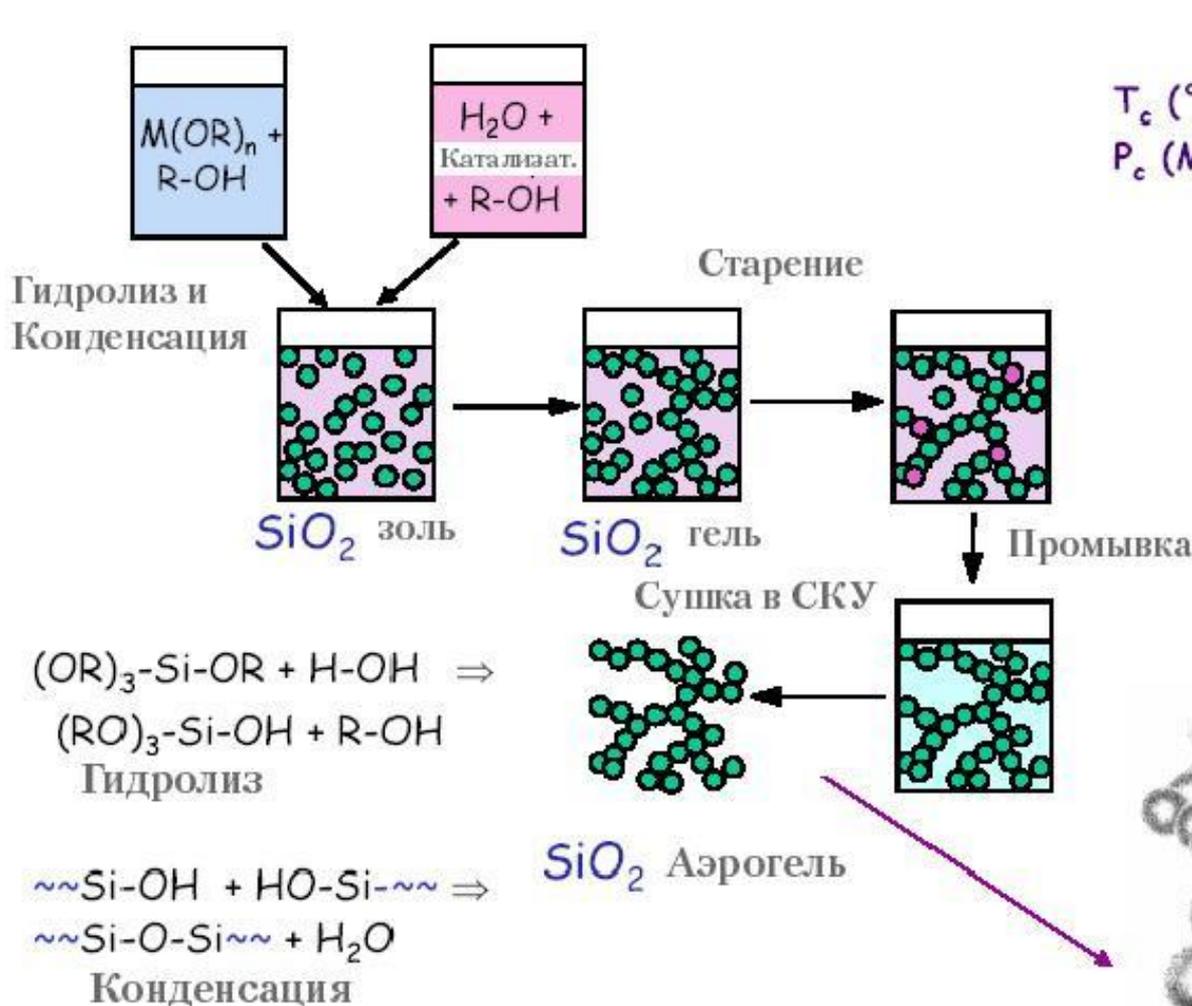
Затем прогревают при температуре  $180^\circ\text{C}$  для удаления избытка воды и органических соед., далее при температуре  $450^\circ\text{C}$  - для получения аморфного продукта и при температуре  $690^\circ\text{C}$  - для получения кристаллов  $\text{ScMnO}_3$

---

Прямой синтез спеканием исходных прекурсоров при температуре  $700^\circ\text{C}$   
дает смесь оксидов:

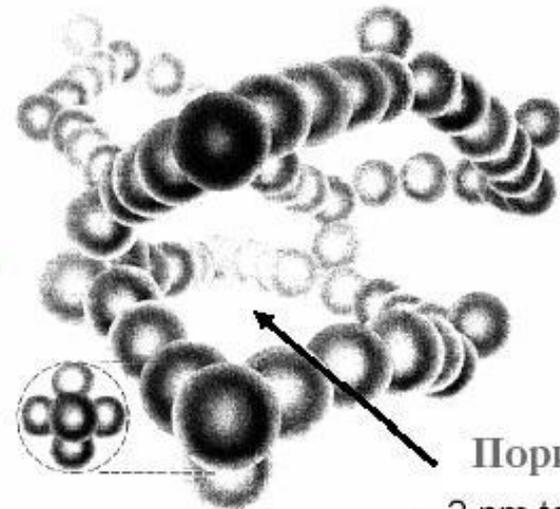


# ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ



	$CO_2$ (l)	Этанол	Вода
$T_c$ ( $^{\circ}C$ )	31.1	243	374
$P_c$ (MPa)	7.36	6.36	22.0

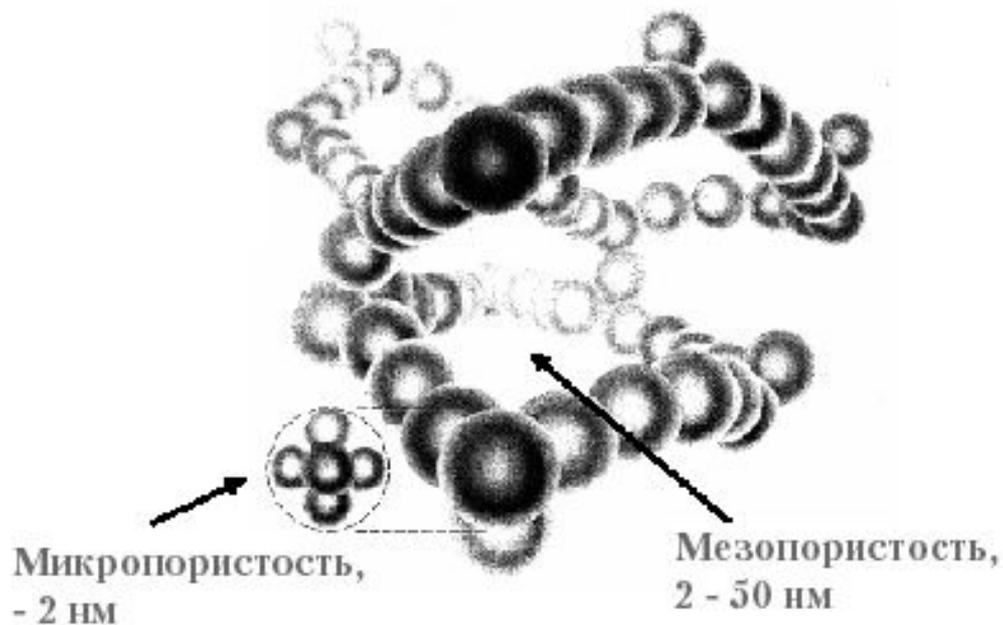
В условиях сверхкритической сушки отсутствует граница раздела жидкость-пар, нет поверхностного натяжения в жидкости, находящейся между отдельными частицами, а значит нет коллапса микро- и мезопор



Пористость  
2 nm to 50 nm

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

АЭРОГЕЛИ ИМЕЮТ  
НАИМЕНЬШУЮ ПЛОТНОСТЬ И  
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СРЕДИ  
ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ



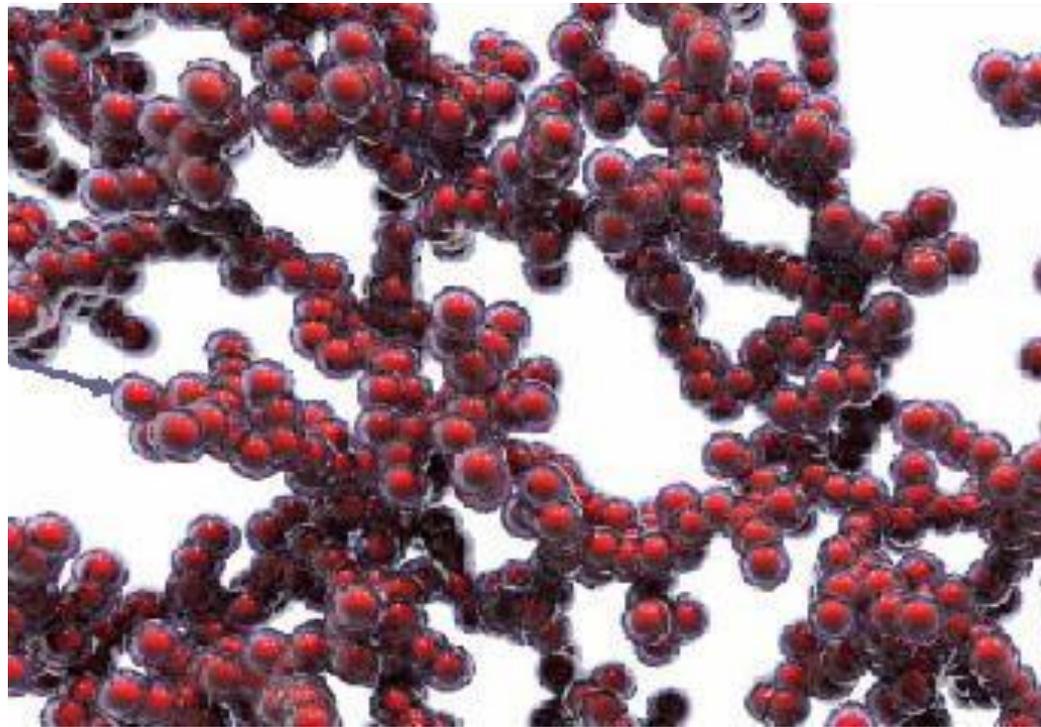
МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ  
АЭРОГЕЛЯ

# 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.

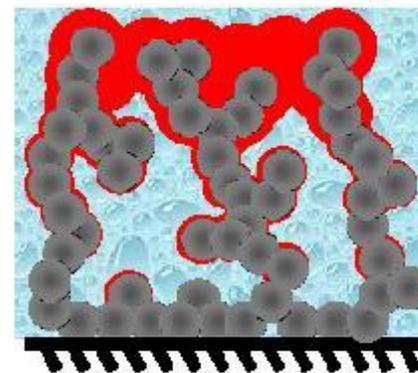
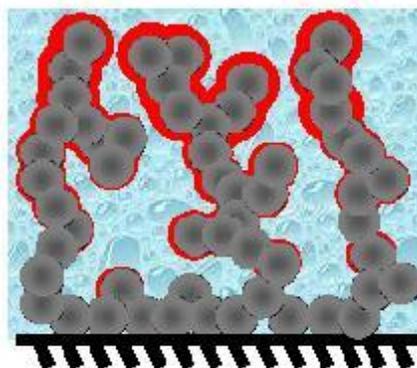
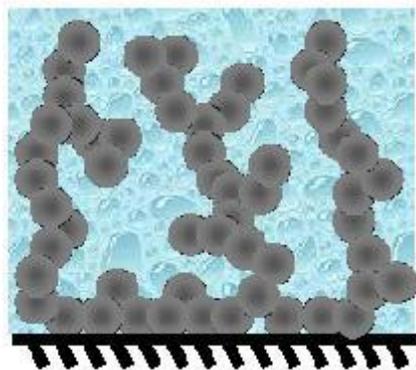


—  
10 нм

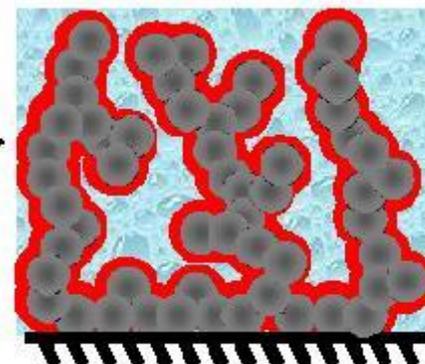
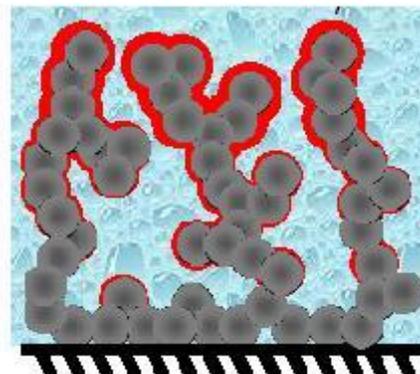
# СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ АЭРОГЕЛЯ

После модифицирования методом не контролируемого осаждения в газовой или ж. фазе

Исходный аэрогель



После обработки реагентами по методикам МН или ИН



# Области применения нанокompозитных 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. Нанокompозиты на основе аэрогелей и наночастиц драгоценных металлов – эффективные катализаторы.

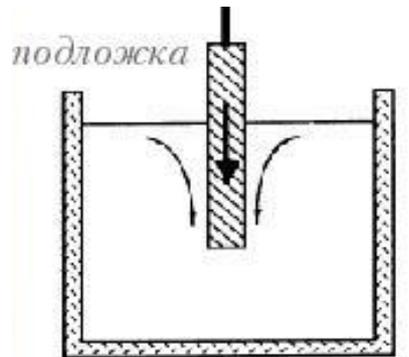
# СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*Синтез включает следующие шаги:*

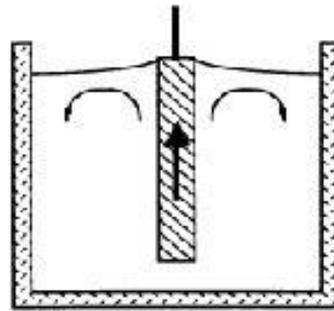
1. Приготовление растворов металл-алкоксидов и их созревание.
2. Нанесение растворов на подложку.
3. Высушивание подложек со слоем и их отжиг.

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

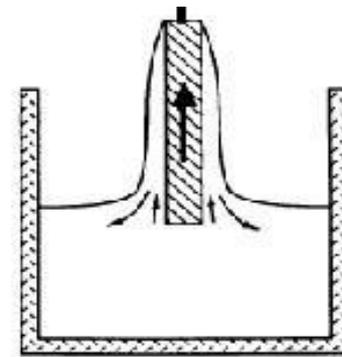
# ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ ПО МЕТОДИКЕ ПОГРУЖЕНИЯ ПОДЛОЖКИ



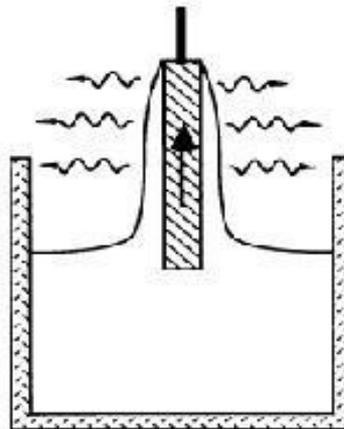
Погружение



Извлечение

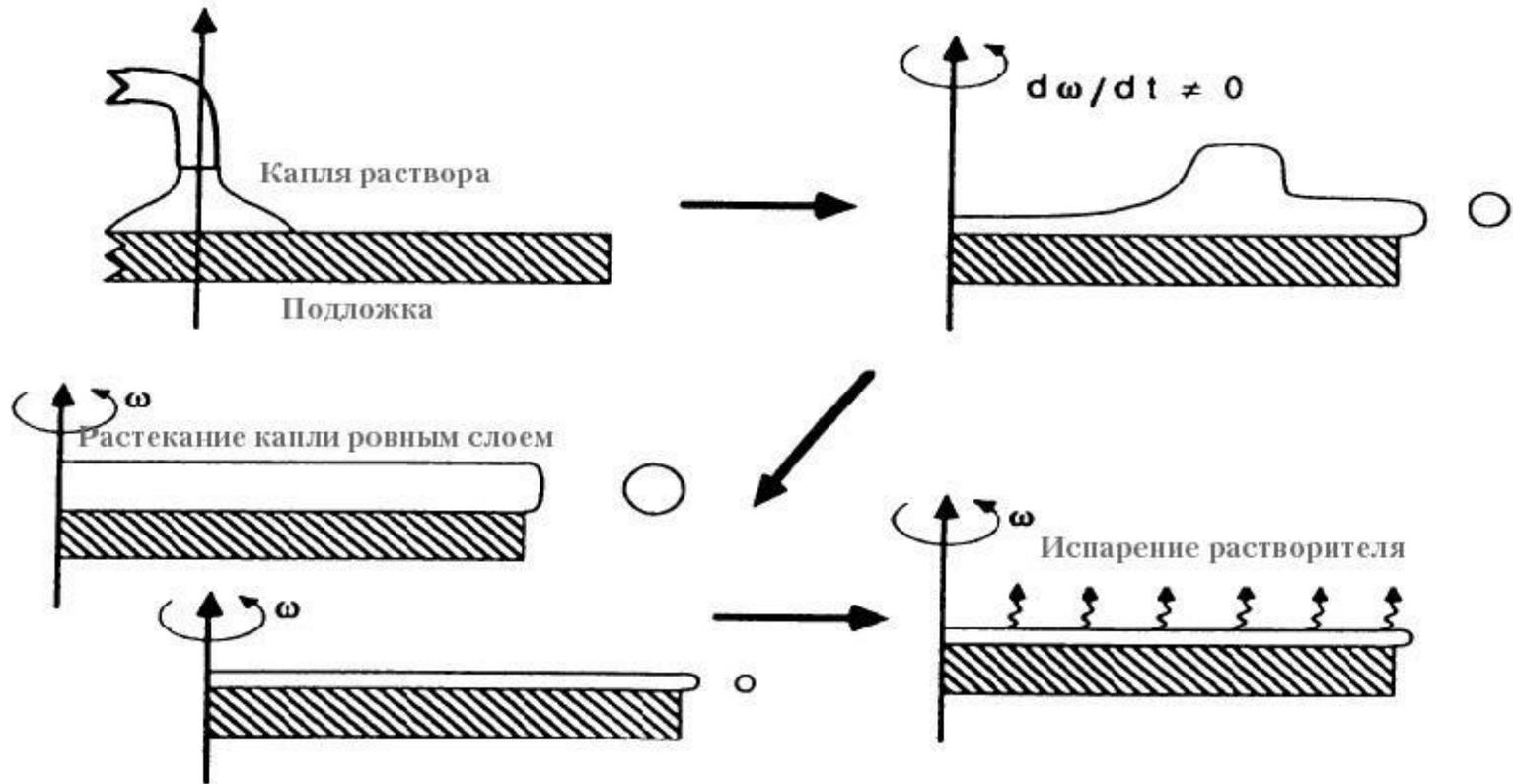


Удаление избытка  
раствора

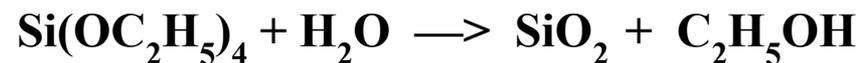


Высушивание

# ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПУТЕМ НАНЕСЕНИЯ ЗОЛЯ НА ВРАЩАЮЩУЮСЯ ПОДЛОЖКУ



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



В результате на поверхности образуется равномерный слой оксида