

Химические методы

Золь-гель метод

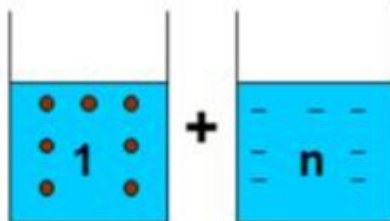
Золь-гель метод

Золь – дисперсная система с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой

Гель – структурированный золь – представляет собой студенистое тело, трёхмерную структуру из дисперсных частиц, в промежутках между которыми находится жидкая дисперсионная среда



Золь → Гель

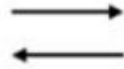


- Наиболее распространены следующие варианты золь-гель технологии:
- гидролиз солей металлов при повышенных температурах
 - частичная нейтрализация соли металла с образованием стабильного гидрозоля соответствующего водного оксида
 - полная нейтрализация соли металла с последующим промыванием и пептизацией осадка и образованием стабильного гидрозоля
 - гидролиз металлоорганических соединений

Золь-гель метод



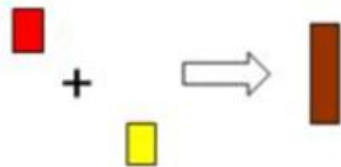
ЗОЛЬ



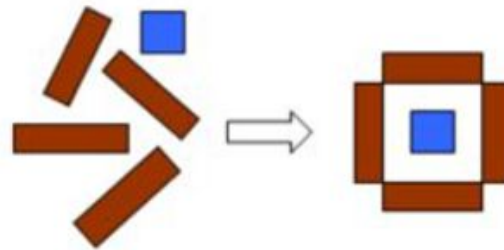
ГЕЛЬ



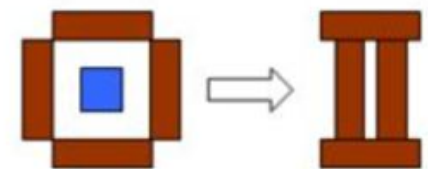
КСЕРОГЕЛЬ



формируется химический состав продукта, высокодисперсный коллоидный раствор-золь.
 $d = 10^{-9} - 10^{-6}$ м

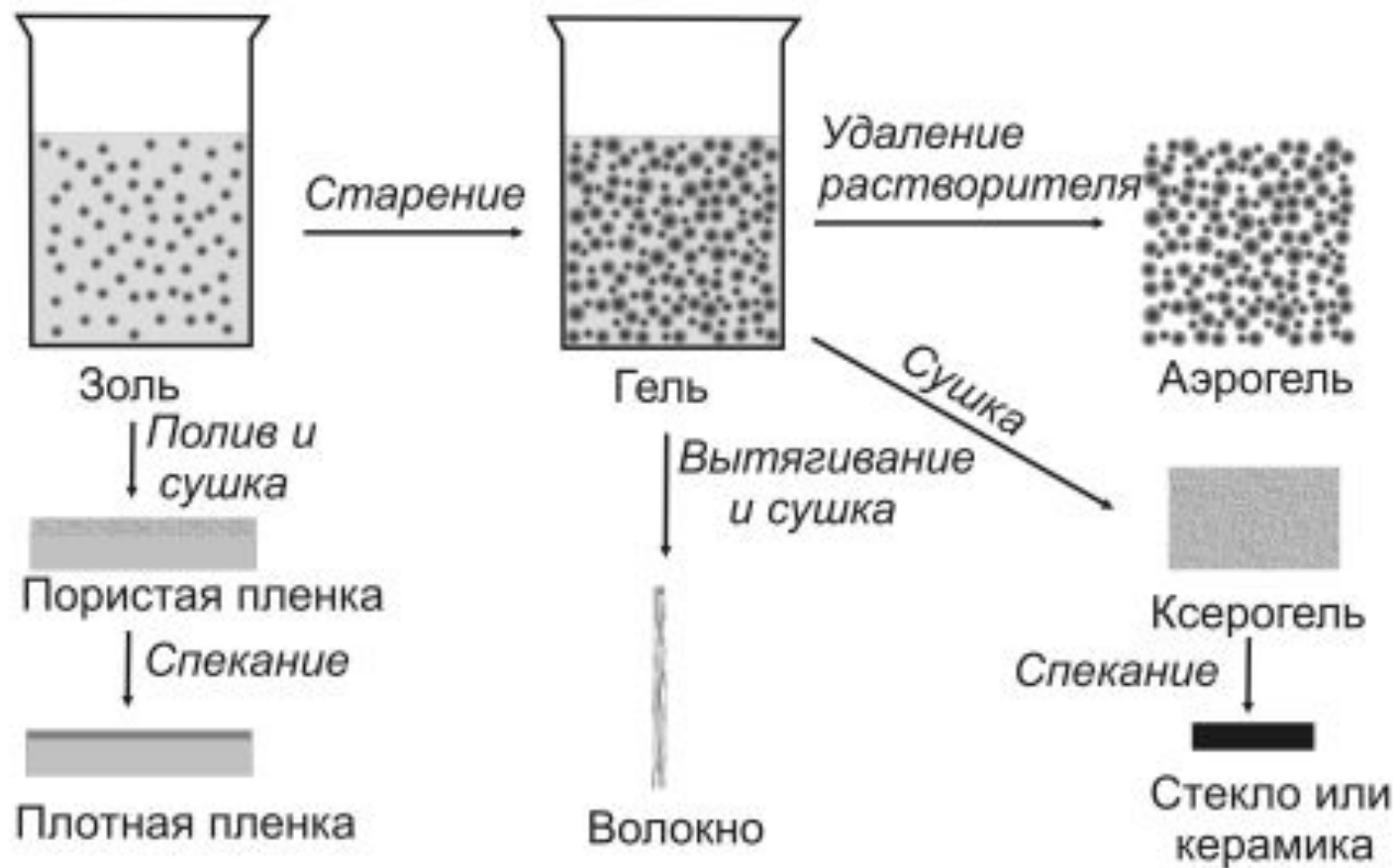


появление коагуляционных контактов между частицами и начало структурообразования



удаление дисперсионной среды → появление прочных фазовых контактов
~~ТИКСОТРОПИЯ~~

Золь-гель метод



Золь-гель метод: гидролиз алкоксидов Me

Преимущества:

- Высокая реакционная способность к нулеофильным частицам
- При гидролизе не образуются побочных продуктов
- Возможность влиять на скорость реакции
- Синтез при низкой температуре
- Легко реализуется в лаборатории

Недостатки:

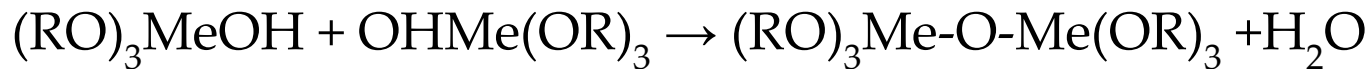
- Большой разброс по дисперсности
- Нельзя получить одномерные и двухмерные структуры
- Нельзя получить упорядоченные структуры
- Может идти взаимодействие с гелеобразующим агентом

Золь-гель метод: гидролиз алкоксидов Me

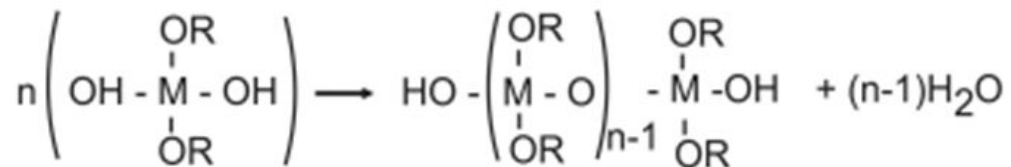
Основан на гидролизе алкоксидов



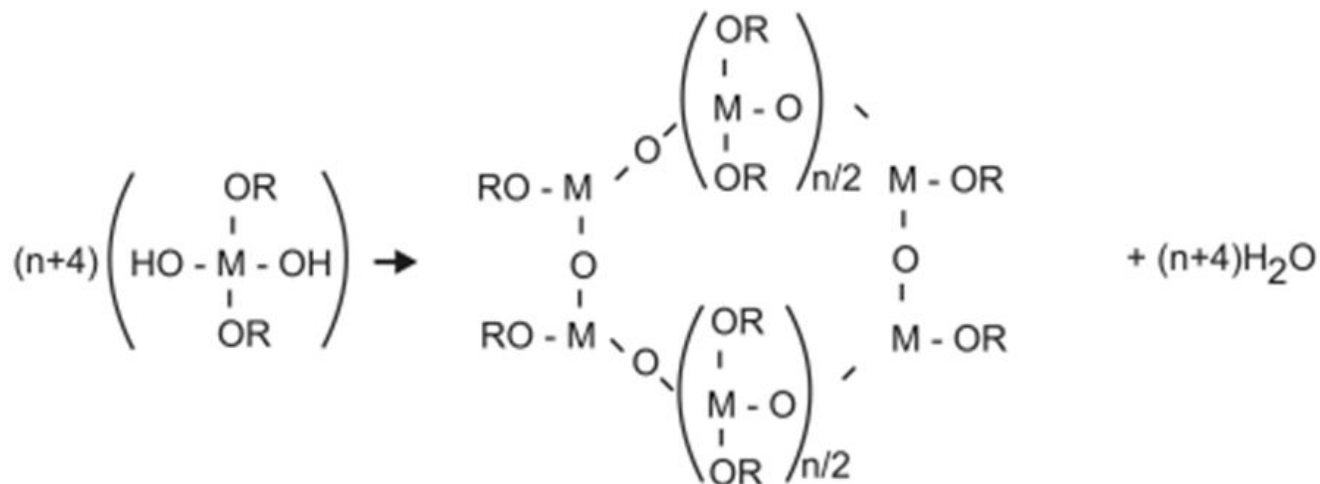
При гидролизе происходит образование димера



цепочечного полимера

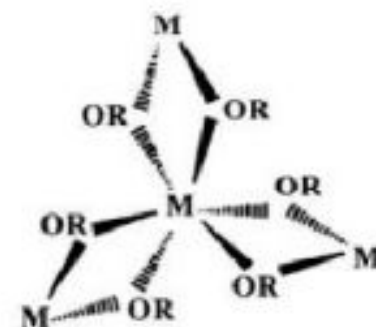
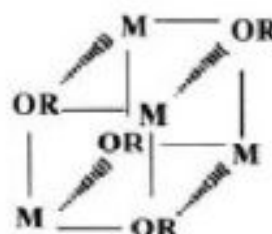
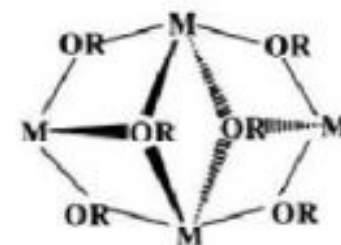
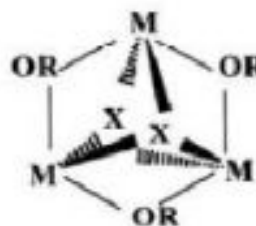
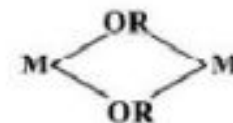


или сетчатого полимера



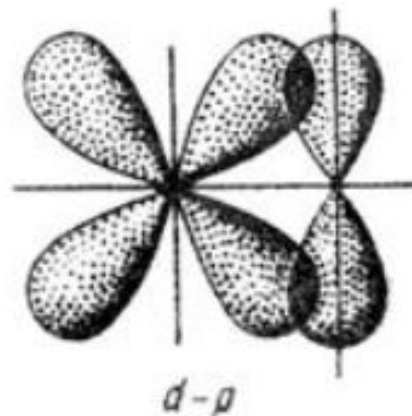
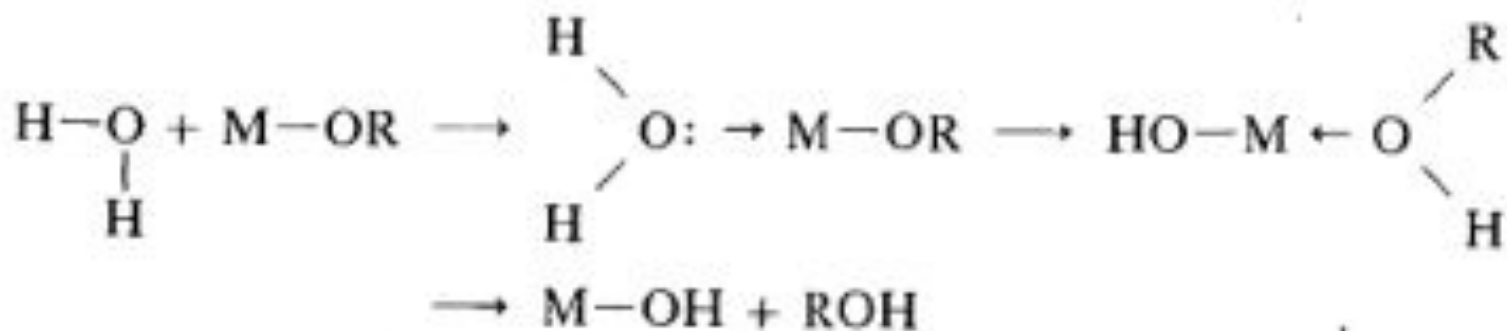
На скорость гидролиза и структуру получаемых частиц (размер, содержание гидроксильных групп, пористость) влияет:

- Природа атома металла
- Природа алкоксильной группы
- Кислотность среды
- Концентрации реагентов
- Температура



Природа металла:

Атомы переходных металлов более активны по отношению к реакциям нуклеофильного замещения, благодаря перекрыванию d- орбиталей Me с p- орбиталью кислорода. При увеличении заряда на Me, скорость реакции увеличивается.

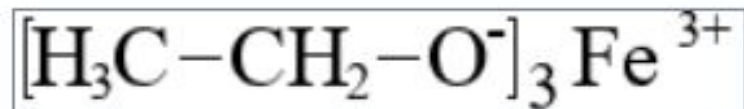


Природа алкоксильной группы:

Разветвленный углеводородный остаток молекулы алкоксида создает пространственные затруднения для образования олигомеров.

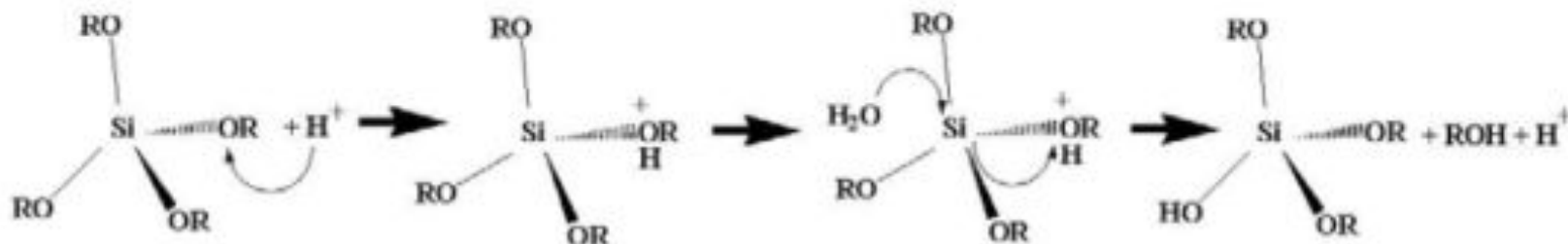


<

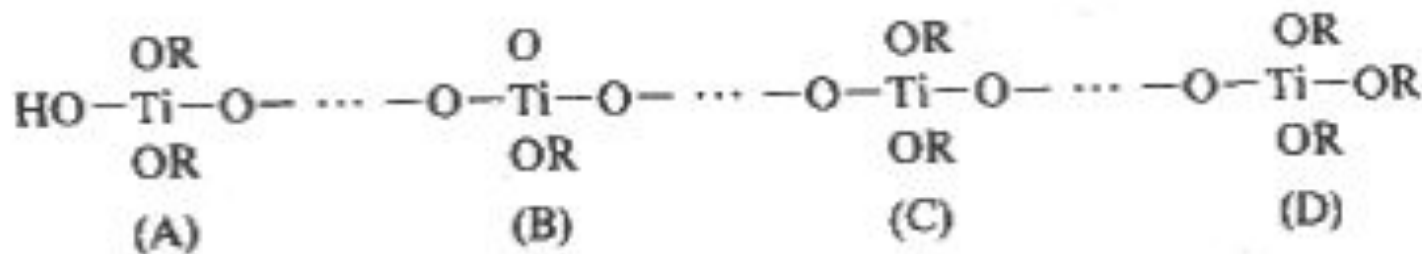


Кислотность среды:

Кислотный катализ



Чем более отрицательный заряд на кислороде, тем быстрее реакция

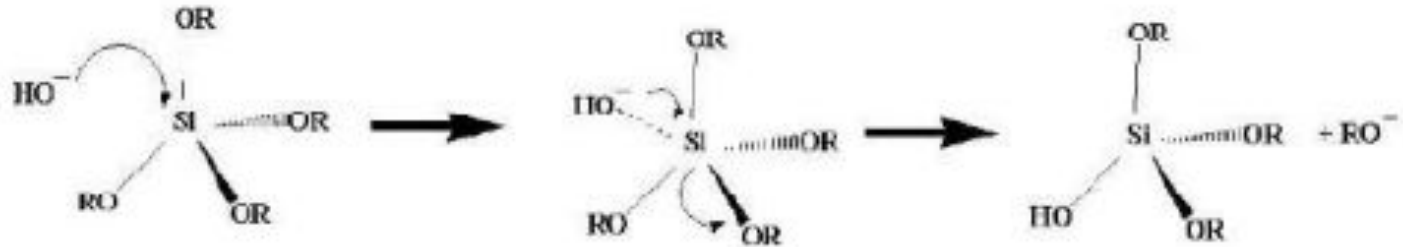


Положение	$\delta(\text{OR})$	$\delta(\text{Ti})$
A	-0,01	+0,70
B	+0,22	+0,76
C	+0,04	+0,71
D	-0,08	+0,68

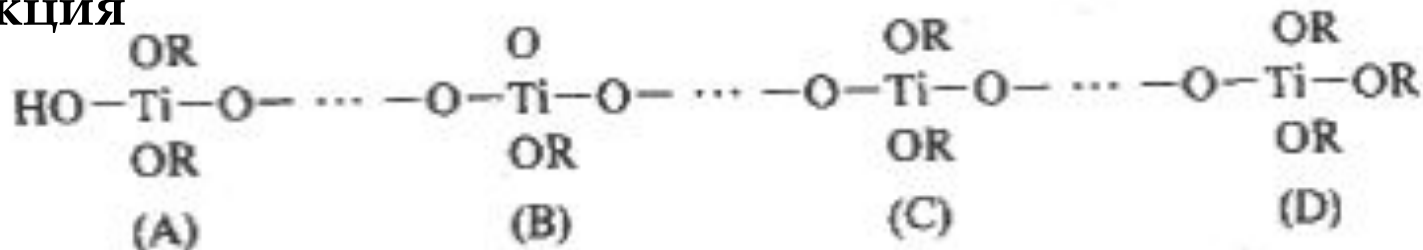
D >> A > C >> B.

При кислотном катализе больше увеличивается длина цепи, а не разветвленность

Кислотность среды: Основной катализ



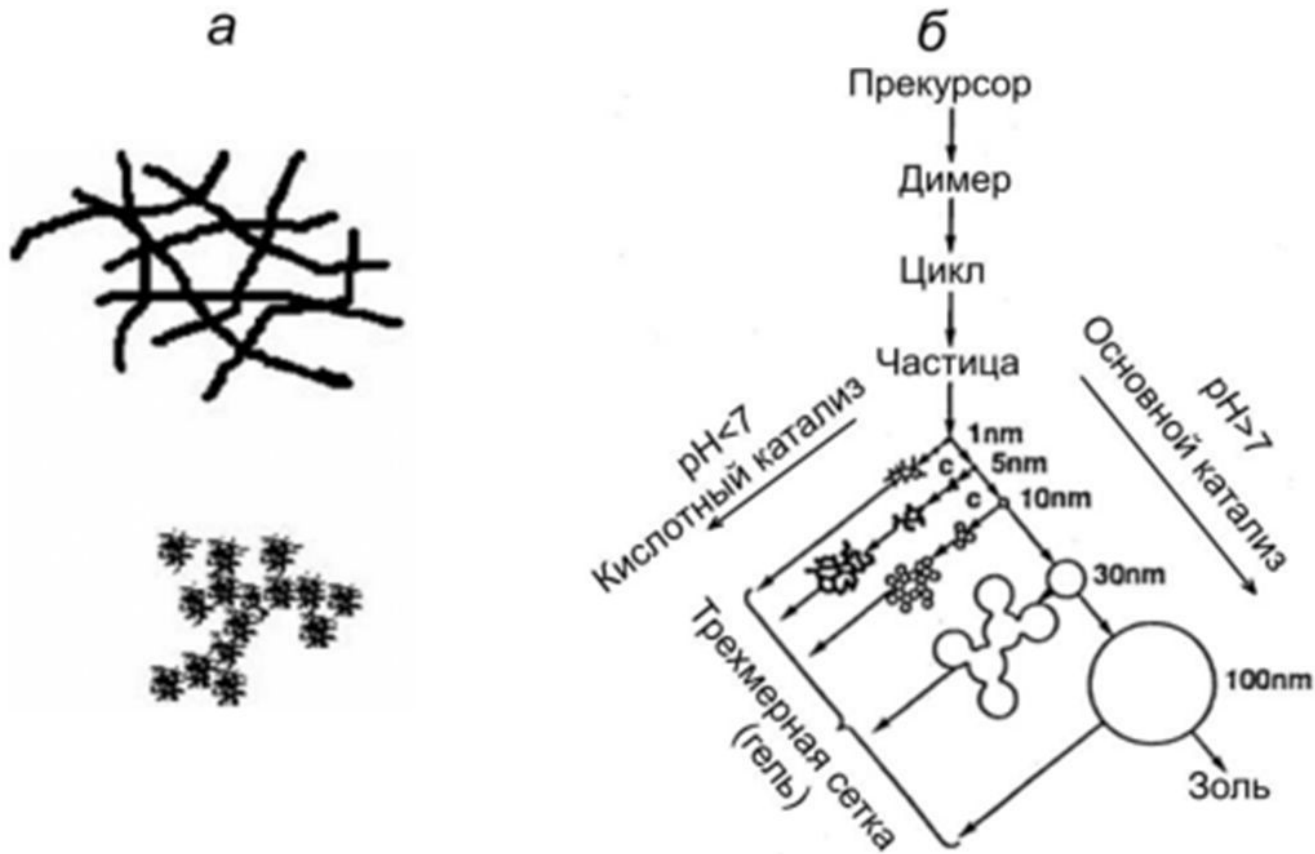
Чем более положительный заряд на металле, тем быстрее реакция



Положение	$\delta(\text{OR})$	$\delta(\text{Ti})$
A	-0,01	+0,70
B	+0,22	+0,76
C	+0,04	+0,71
D	-0,08	+0,68

$B > C = A > D.$

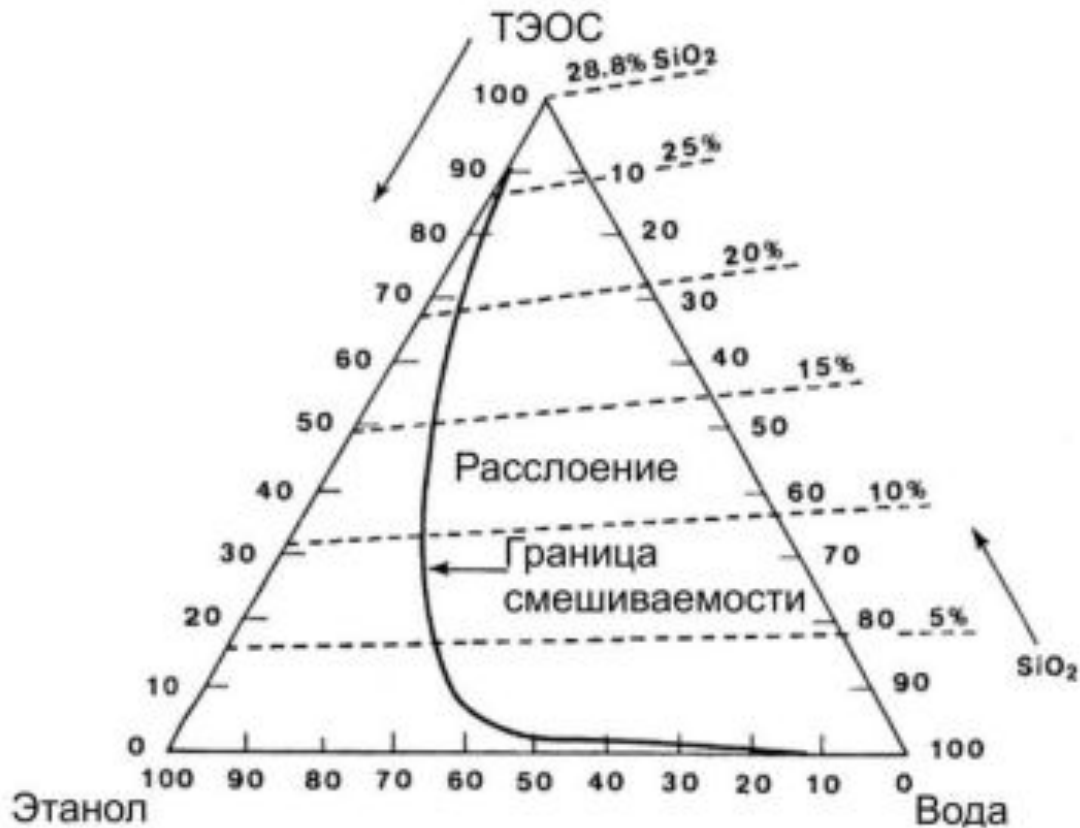
При основном катализе больше образуется разветвленных структур



Процесс гидролиза тетраэтоксисилана в разных средах; *а*-структура продукта, полученного гидролизом в кислой (верхнее изображение) и в щелочной среде (нижнее изображение); *б* – эволюция структуры в ходе золь-гель процесса.

Влияние растворителя:

Молярное соотношение $\text{H}_2\text{O}/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ в зависимости от целей синтеза меняется от 1:50 до 1:0,01.



Золь-гель метод: получение монолитных образцов

$$\Delta P = \frac{4\gamma \cos \theta}{D}$$

ΔP – капиллярное давление
 D – диаметр пор

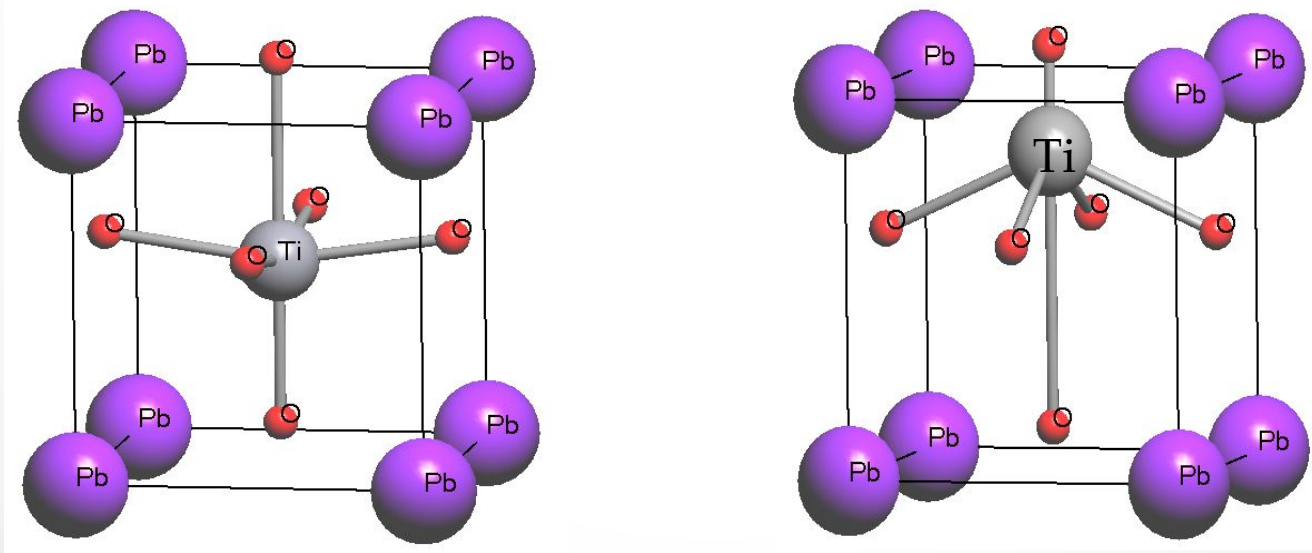
θ – краевой угол смачивания
 γ – поверхностная энергия

Основные методы получения ксерогеля без трещин.

Метод	Причина получения монолитного образца
Контроль условий гелеобразования	Большой размер пор
Применение специального растворителя	Низкое поверхностное натяжение на границе растворитель-стенка
Добавка к гелю крупных частиц	Большой размер пор
Сушка в сверхкритических условиях	Уменьшение поверхностного натяжения на границе растворитель-стенка до нуля

Золь-гель метод: использование солей металлов

Два раствора: (1) тетрабутоксид титана в пропаноле-2 и (2) ацетат свинца в ледяной уксусной кислоте. Растворы сливают вместе, тщательно перемешивают и для инициирования гидролиза добавляют водный раствор изопропанола-2. В некоторых случаях к образующемуся прозрачному золю добавляют порошок титаната свинца, который играет роль центров роста геля. Гель высушивается и после прокаливания при 400 °С в течение 20 часов получается полностью кристаллическая фаза.



Золь-гель метод: использование солей металлов

ВТСП

La-Cu-Ba-O
(ИОНХ 1970-е)

Y-Ba-Cu-O

R-Ba-Cu-O

R-редкоземельный
элемент

Hg-Ba-Ca-Cu-O

Критическая
температура

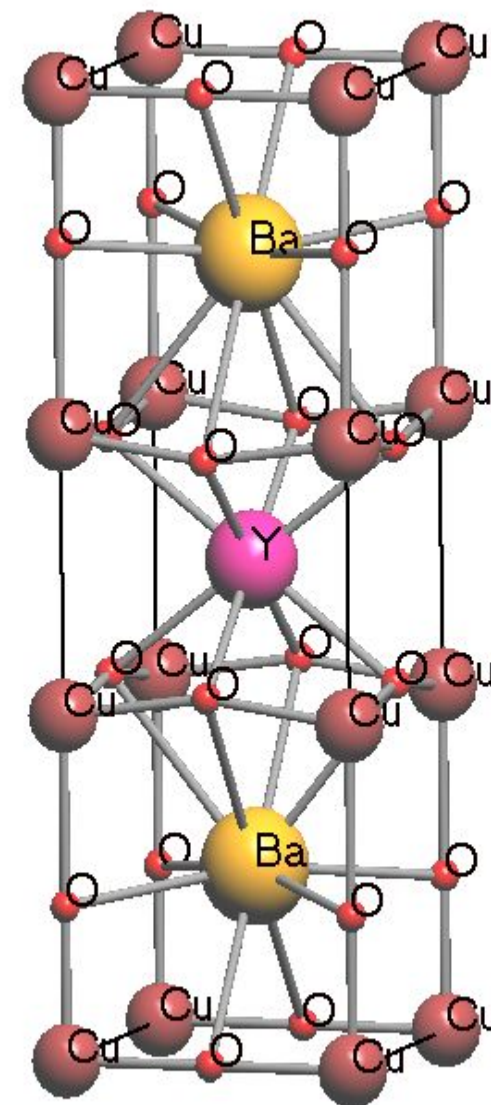
$T_K=35K$

$T_K=40-50K$

$T_K=90K$

$T_K>77K$

$T_K=135K$



Ацетаты иттрия, бария и меди (II), pH =6, на водяной бане при 60 °С. В течение 3 суток образуется голубой гель, при прокаливании которого при 900 °С получают образцы сверхпроводящей керамики.

Золь-гель метод: металл полимерные гели

Полимер увеличивает вязкость среды, замедляет реакции гидролиза солей и тем самым способствует образованию золь и их пептизации. Среди растворимых в воде полимеров наибольшее распространение получили поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленимин, полиэтиленгликоль.



Схема синтеза геля станната бария

Золь-гель метод: Метод Перчини

В результате реакции соли металла с лимонной кислотой образуется комплексное соединение металла. При добавлении этиленгликоля к полученному раствору в результате протекания реакции этерификации образуется полимер – густой прозрачный гель.

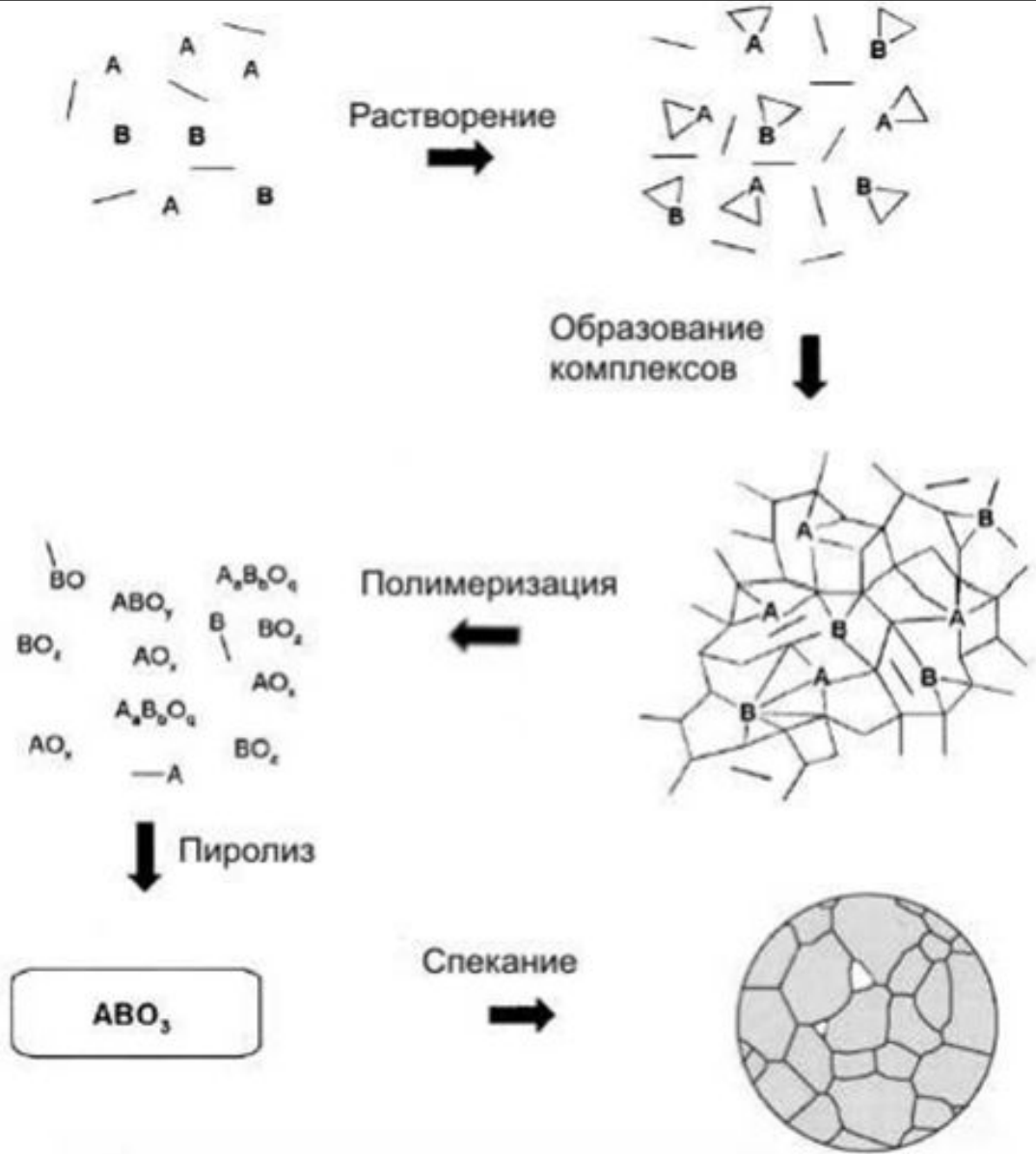
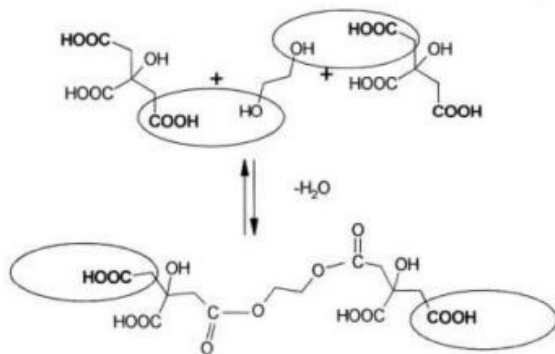


Схема процесса получения керамики методом Перчини

Получают:

сверхпроводниковую керамику систем типа Bi-Sr-Ca-Cu-O, ферромагнитные шпинели, люминесцентные материалы.

Преимущества:

- Метод позволяет синтезировать нанокристаллические порошки прокаливанием геля при более низкой температуре, чем при стандартном твердофазном спекании оксидов или карбонатов.
- Нанопорошки слабо агломерированы.
- Материалы характеризуются большим объемом пор.
- Прокаленный порошок хорошо размалывается

Ограничения:

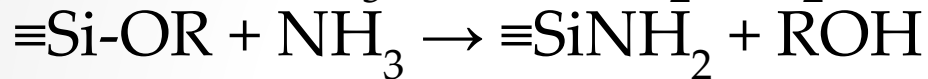
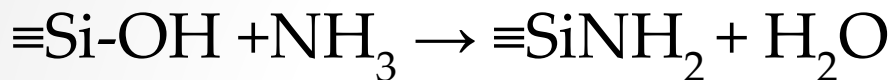
- Образование осадков из-за низкой растворимости исходных материалов или их склонность к гидролизу (Nb, Ta).
- ОВР между органическими компонентами геля и ионами металлов (Cu).
- Улетучивание одного из компонентов во время выгорания геля (Hg, Pb).
- Образование промежуточных термодинамически устойчивых фаз.

Золь-гель метод: синтез неоксидных наночастиц

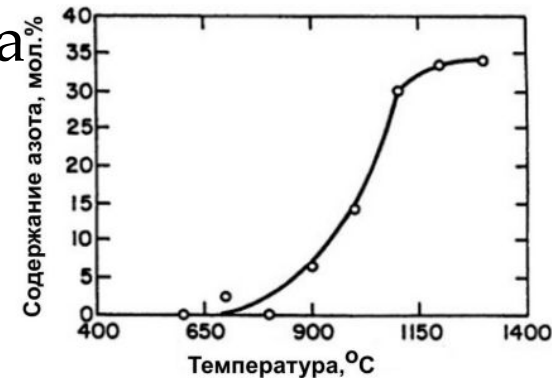
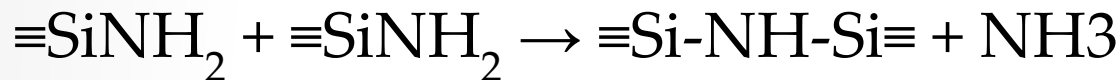
Реакции нитридации аммиаком ксерогеля SiO₂

1. Адсорбция аммиака NH₃ газ → NH₃ адс

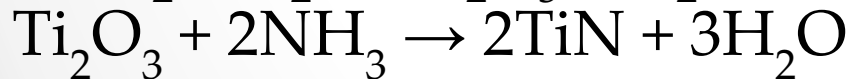
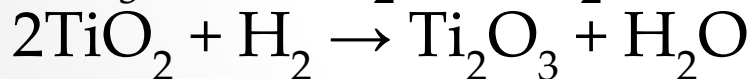
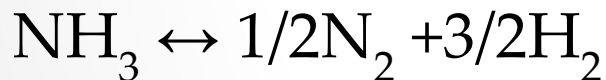
2. Диссоциативная хемосорбция аммиака



3. Конденсация аминогрупп



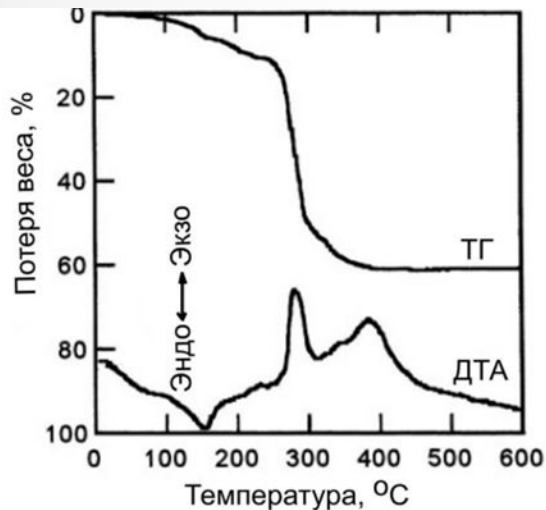
Получение нитридов титана:



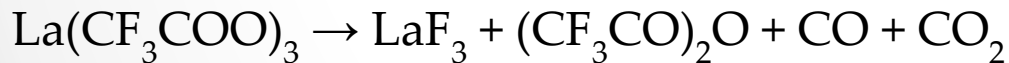
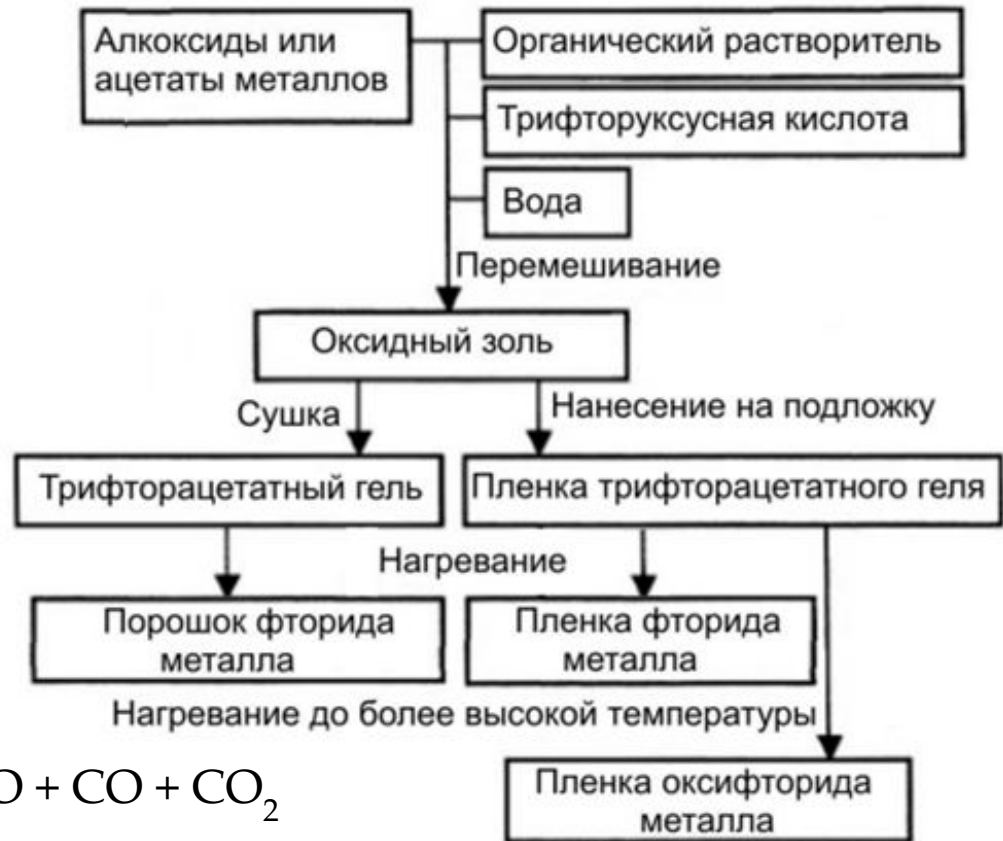
Нитриды Al, Nb, W

Получение волокна из нитридов в качестве наполнителей композитных материалов

Золь-гель метод: Синтез фторидов металлов



Кривые потери веса и дифференциально-термического анализа при нагревании трифторацетатного геля лантана трифторацетатного геля



Фториды щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, BaMgF_2 или SrAlF_5 . При нагревании от 500 до 800 °C образуются оксифториды, например LaOF .

Схема процесса получения фторидов металлов методом трифторацетатного геля

Золь-гель метод: нанесение тонких пленок центрифугирование

Важно избегать попадания на подложку крупных частиц - используют фильтр
Уменьшение толщины пленки жидкости замедляется, когда сила трения жидкости равна центробежной силе, процесс зависит от вязкости жидкости, ее поверхностного натяжения и скорости вращения подложки
На скорость испарения влияют концентрация золя, вязкость раствора и скорость вращения подложки.

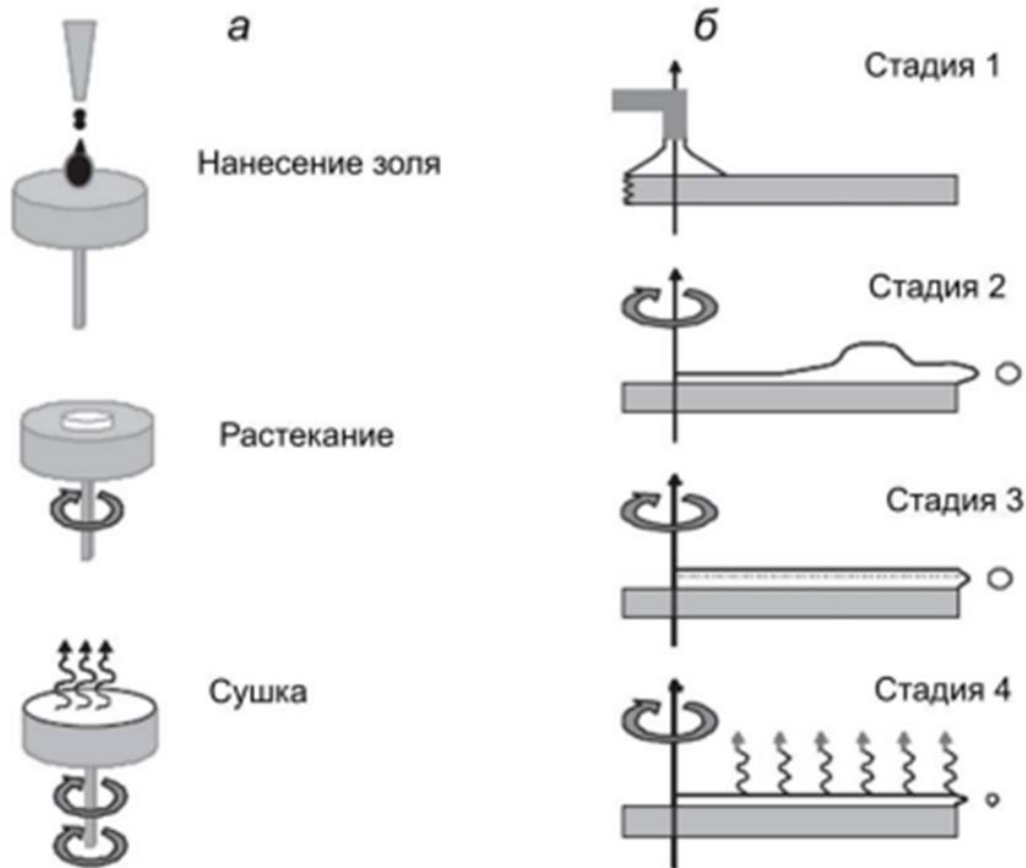


Схема нанесения пленок центрифугированием (а) и основные стадии процесса (б)

Золь-гель метод: нанесение тонких пленок

ВЫТЯГИВАНИЕ

Вытягивание. Чем выше вязкость раствора и концентрация наночастиц, тем больше толщина пленки.

Сушка. Структура пленки зависит от испарения, уплотняющего пленку, и реакции конденсации, которая приводит к упрочнению структуры пленки и повышает ее сопротивляемость

уплотнению.

Уплотнение пленки в зависимости от состава и назначения проводят при температуре от 200 до 600 °С в течение 30 – 60 мин. На этой стадии происходит кристаллизация пленки, удаление побочных продуктов и уплотнение структуры. Увеличение температуры отжига приводит к росту размеров нанокристаллов и уменьшению толщины пленки.

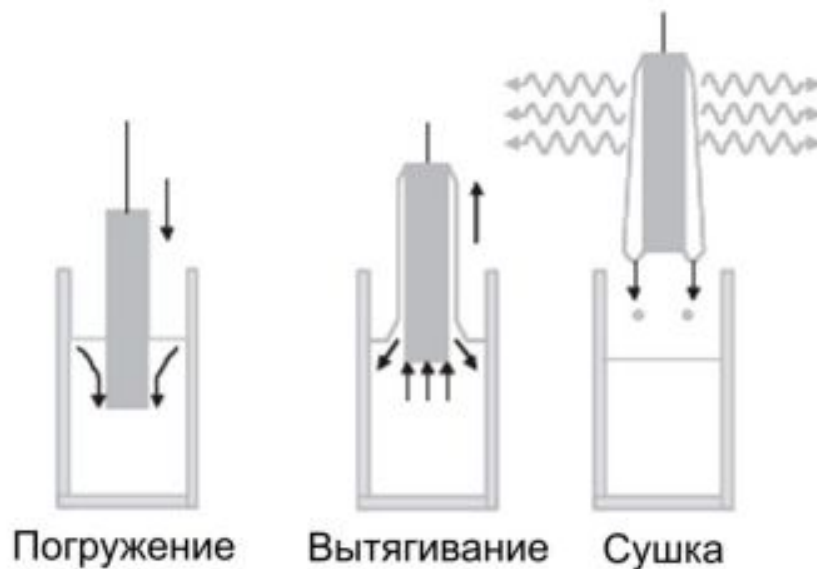


Схема получения пленок вытягиванием из раствора

Получают:

Плотные и пористые пленки, применяемых в качестве просветляющих покрытий, защитных и изолирующих слоев, газовых сенсоров, биосовместимых покрытий.

Преимущества:

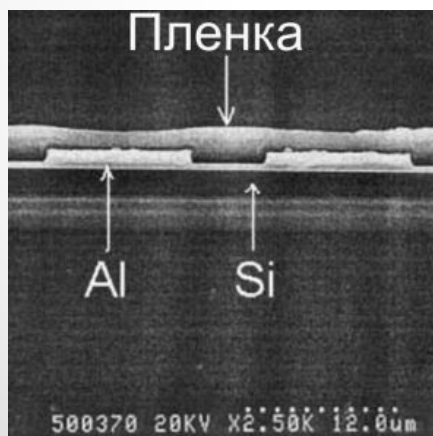
- Дешевый и простой.
- Пленки можно наносить на поверхности сложной формы,
- Можно создавать покрытия от сверхтонких до покрытий толщиной в десятки мкм.
- Состав пленки можно изменять, вводя в раствор требуемые добавки.
- Низкая температура процесса, можно наносить на кремниевые микросхемы.

Ограничения:

- Сложно получить стабильный золь, содержащий наночастицы заданного и воспроизводимого размера.
- Алкоксиды многих металлов достаточно дорогие
- Возникновение трещин на стадии гелеобразования и уплотнения. Без трещин могут быть получены лишь пленки субмикронной толщины, обычно менее 0,1 мкм.

Золь-гель метод: нанесение тонких пленок

Причиной возникновения трещин являются механические напряжения в образце при нагревании и изотермической выдержки геля. Пленка претерпевает структурные изменения, сопровождающиеся изменением объема, что вызывает появление напряжений в пленке, которые принято называть внутренними или структурными. На стадии охлаждения в пленке возникают механические напряжения, обусловленные разностью коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Эти напряжения принято называть термическими. В результате пленка после получения характеризуется остаточными напряжениями, которые могут быть столь велики, что вызовут ее растрескивание.



Один из подходов к решению этой задачи основан на использовании добавок к гелю, которые уменьшают скорость реакции конденсации геля, в результате чего процесс уменьшения объема пленки происходит в контролируемых условиях.