

## ВВЕДЕНИЕ

**В** XX в. золь-гель технология бурно развивалась: разрабатывались и внедрялись в производство процессы получения стекол, керамики, стеклокерамики, покрытий, волокон и других неорганических материалов (прежде всего, оксидных) [1]–[17]. В конце XX в. начался настоящий «бум» в области синтеза материалов нового типа — гибридных органо-неорганических, сочетающих полезные свойства керамики, стекла и органических полимеров. Сегодня золь-гель технология востребована в микро- и наноэлектронике, альтернативной энергетике, медицине, биотехнологиях и во многих других областях. Почему же золь-гель метод столь популярен?

Основное достоинство этого жидкофазного метода заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов — прекурсоров, благодаря их растворению в гомогенной среде золь-гель систем. Золь-гель технологию можно отнести к энергосберегающим технологиям, поскольку для ее реализации не требуются энергоемкие и экологически опасные процессы измельчения исходных компонентов. Кроме того, данный метод позволяет обеспечить высокую степень чистоты продуктов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат.

Эта технология относится к нанотехнологиям. Термин «золь-гель технология» и ряд связанных с ним терминов («золь», «гель», «золь-гель процесс» и др.) входят в «Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов», составленный ОАО «Роснано» [17]. Согласно этому словарю, золь-гель процесс — это технология материалов, в том числе наноматериалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, представляющую собой жидкую дисперсионную среду, заключенную в пространственную сетку, образованную соединившимися частями дисперсной фазы.

Используя золь-гель процесс, можно получать наночастицы, нанопористые материалы с регулируемым размером пор, тонкие наноразмерные пленки, а также формировать неорганоганические и органо-неорганические композиты, размер фаз которых находится в нанодиапазоне [5]–[16], [18]–[22]. Особенно стоит отметить осознанную к концу прошлого века возможность получения золь-гель методом органо-неорганических гибридов, обладающих достоинствами как органических, так и неорганических материалов [5], [13]–[16]. Многие исследователи относят органо-неорганические материалы к новому поколению

золь-гель материалов, появившемся после поколения оксидных стекловидных и керамических материалов.

Термин «золь-гель синтез» объединяет большую группу методов жидкофазного синтеза материалов из растворов, для которых характерен переход золя в гель. Правда, в ряде случаев стадии золя или, наоборот, геля могут быть весьма кратковременными или завуалированными (например, при получении нанопорошков). Структура композиционных материалов, получаемых золь-гель методом, может представлять собой матрицу (неорганическую — оксидную или органическую — полимерную), в которой равномерно распределены наноразмерные включения второй фазы (например, люминофоры, магнитные, каталитические и другие компоненты), придающие синтезируемым материалам необходимые свойства. Структура золь-гель композитов может быть организована по принципу взаимопроникающих и полу-взаимопроникающих сеток (ВПС и полу-ВПС, в иностранной литературе — IPN и semi-IPN). В последние десятилетия внимание исследователей приковано к материалам с фрактальной структурой, поскольку почти все некристаллические продукты золь-гель синтеза обладают именно такой структурой [5], [7], [9], [13], [19], [21], [23]–[26].

Золь-гель процесс управляется посредством температуры, ультразвука, магнитного поля и других факторов внешнего воздействия. В последнее время в золь-гель синтезе широко используются приемы темплатного синтеза [6], [7], [10], [11], [13], [20]. Эта технология реализуется путем введения в золи (как правило, вместе с исходными компонентами) структурирующих добавок — наночастиц, неорганических и органических соединений (часто это поверхностно-активные вещества), которые способствуют формированию определенных параметров: фазового состава, типа и формы кристаллитов, формы и размера пор и наночастиц, рельефа поверхности покрытий и т. п.

Несмотря на кажущуюся простоту технологических приемов, используемых в золь-гель синтезе, в золях происходят сложные процессы, а образующиеся материалы, как правило, являются наноконпозиционными и имеют сложную фрактальную структуру.

Классическими процессами, лежащими в основе золь-гель синтеза, являются процессы гидролиза алкоксидов металлов и кремния, а также кислот, солей металлов и щелочных силикатов [1]–[5], [9], [12], [27]–[32]. При этом продукты гидролиза очень отличаются по структуре и свойствам, в зависимости от условий проведения реакций гидролитической поликонденсации [1]–[6], [9], [12]–[14], [21]–[23], [27]–[33]. Так, при кислотном гидролизе солей на основе алкоксидов металлов и алкоксисоединений чаще всего приходится иметь дело с золями, которые называют поли-

мерными (в отличие от частикулярных золей). Согласно классикам золь-гель синтеза Бринкеру и Шереру [5], в полимерных золях образуются кластеры существенно менее плотные, чем частицы частикулярных золей. Последние можно получать из частиц, которые образуются непосредственно в растворах или, наоборот, осаждаются из газовой фазы и затем диспергируются в жидкости. При этом размер частиц частикулярных золей может быть очень мал (менее 5 нм), что делает различия между этими видами золей весьма условными. Авторы настоящего учебного пособия подчеркивают, что такой термин не относится к терминам коллоидной химии и его применение встречает возражения со стороны специалистов по коллоидной химии. Но разделение золей на коллоидные и полимерные часто встречается в англоязычной литературе по золь-гель технологии, поэтому, по нашему мнению, знакомство с этой терминологией будет полезно изучающим золь-гель процессы. Такая классификация будет применяться в данном издании, потому что она позволяет четко идентифицировать полимерные золь-гель системы, имеющие фрактальную структуру и образующиеся в процессе агрегации полимерных фрагментов продуктов гидролиза алкоксисоединений (изначально — димеров, тримеров и т. д., вплоть до гигантского кластера на основе макромолекул разветвленной структуры). В данном учебном пособии основное внимание уделено именно полимерным золям, полученным в результате кислого гидролиза алкоксисоединений и применяющимся в оптике и сенсорики, а также в микро- и наноэлектронике для получения пленок нанометровой толщины.

Особое внимание в книге уделено проблеме устойчивости золь-гель систем, и не только ультрагетерогенных систем — золей, но и микрогетерогенных систем — тонкодисперсных суспензий, получаемых смешиванием золей с высокодисперсными наполнителями (оксидами, углеродными частицами и т. п.) [14], [15], [22]. В рамках теории Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека изложены основы количественной характеристики устойчивости образующихся периодических коллоидных структур [22], [33].

Предлагаемое учебное пособие призвано помочь учащимся и специалистам разобраться в особенностях золь-гель синтеза, освоить практические приемы золь-гель технологии. С этой целью в структуру книги включены вопросы для самопроверки и лабораторный практикум. При подготовке материала авторы опирались, прежде всего, на результаты исследований советских и российских кремнийоргаников [2], [27]–[29], [31], практические разработки в области просветленной оптики Н. В. Суйковской [4], пионерские работы в области золь-гель синтеза тонкослойных покрытий А. И. Борисенко и его учеников, выпол-

ненные в Институте химии силикатов имени И. В. Гребенщикова [3], [8], [15], [30]. В книге используется понятийно-терминологический аппарат золь-гель технологии, впервые систематизированный в общепризнанной монографии Бринкера и Шерера [5]. Среди не слишком многочисленной русскоязычной литературы по золь-гель синтезу, авторы активно использовали публикации Н. А. Шабановой с соавторами [9], [12], материалы сайта ОАО «Роснано» [17] и нанотехнологического сообщества «Нанометр» [16], а также результаты собственных исследований [10], [13], [19], [21], [25]. При подготовке книги авторами учтен их многолетний опыт работы со студентами в Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова, Российской академии наук, чтения лекций в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ», Санкт-Петербургском государственном политехническом университете, а также на курсах повышения квалификации в Санкт-Петербургском центре научно-технической информации «Прогресс».

Авторы благодарят рецензентов данного учебного пособия профессоров Надежду Антоновну Шабанову и Анатолия Алексеевича Малыгина за ценные замечания и советы.

## ЛИТЕРАТУРА ПО ВВЕДЕНИЮ

1. *Гребенщиков, И. В.* Просветление оптики / И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов, Б. С. Непорент [и др.] — М. : Госхимиздат, 1946. — 211 с.
2. *Хрусталева, С. С.* Повышение водостойкости природного гипсового камня / С. С. Хрусталева, М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов // ЖПХ. — 1955. — Т. 28, № 9. — С. 916–921.
3. *Борисенко, А. И.* Тонкие стекломалева и стеклокерамические покрытия / А. И. Борисенко, Л. В. Николаева. — Л. : Наука, 1970. — 70 с.
4. *Суйковская, Н. В.* Химические методы получения тонких прозрачных пленок. — Л. : Химия, 1971. — 200 с.
5. *Brinker, C. J., Scherer, G. W.* Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. — Academic Press, 1990. — 908 p.
6. *Третьяков, Ю. Д.* Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. — 2003. — Т. 72, № 8. — С. 731–762.
7. *Шилова, О. А., Шилов, В. В.* Нанокмпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение // Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии: Сб. науч. тр./ Под ред. акад. А. П. Шпака. — Киев : Академперіодика, 2003. — Т. 1, № 1. — С. 9–83.
8. *Shilova, O. A., Hashkovsky, S. V., Kuznetsova, L. A.* Sol-gel preparation of Coatings for Electrical, Laser, Space Engineering and

- power // J. Sol-Gel Science and Technology. — 2003. — Vol. 26, N 1–3. — P. 687–691.
9. *Шабанова, Н. А., Саркисов, П. Д.* Основы золь-гель технологии кремнезема. — М. : ИКЦ «Академкнига». — 2004. — 208 с.
  10. *Жабре, В. А.* Золь-гель технология: Учеб. пособие / В. А. Жабре, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров [и др.]. — СПб. : Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. — 160 с.
  11. *Шилова, О. А.* Наноразмерные пленки, получаемые из золь на основе тетраэтоксисилана, и их применение в планарной технологии изготовления полупроводниковых газовых сенсоров // Физика и химия стекла. — 2005. — Т. 31, № 2. — С. 270–294.
  12. *Шабанова, Н. А., Попов, В. В., Саркисов, П. Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учеб. пособие. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. — 309 с.
  13. *Максимов, А. И.* Основы золь-гель технологии наноконструктов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров [и др.]. — СПб. : Изд-во «Элмор», 2008. — 255 с.
  14. *Шевченко, В. Я.* Институт химии силикатов РАН. Исследования в области наномира и нанотехнологий // Российские нанотехнологии. — 2008. — Т. 3, № 11–12. — С. 36–47.
  15. *Грачева, И. Е., Мошников, В. А., Шилова, О. А.* Новые материалы с фрактальной структурой // Физика и технология наносистем: Сб. научных трудов / Под общ. ред. В. В. Лучинина. — СПб. : Русская коллекция, 2011. — С. 87–105.
  16. Сайт нанотехнологического сообщества «Нанометр» — <http://www.nanometer.ru/>.
  17. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов // Сайт ОАО «Роснано» — <http://thesaurus.ru-snano.com/>.
  18. *Шевченко, В. Я.* Строение наночастиц // Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов / Под ред. В. А. Михлина. — М. : ГНЦ РФ НИИФХН им. Л. Я. Карпова, 2002. — Т. 2. — С. 185–207.
  19. *Шпак, А. П.* Диагностика наносистем. Многоуровневые наноструктуры / А. П. Шпак, В. В. Шилов, О. А. Шилова, Ю. А. Куницкий. — Киев : Академперіодика, 2004. — Ч. II. — 112 с.
  20. *Shilova, O.* Phenomena of a phase separation and crystallisation in nanosized spin-on glass films used in microelectronics // Glass Technology. — 2004. N 45. — P. 1–3.
  21. *Мошников, В. А., Шилова, О. А.* Золь-гель технология наноструктурированных материалов // Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. — М. : Физматлит, 2006. — С. 205–249.
  22. *Хамова, Т. В., Шилова, О. А., Голикова, Е. В.* Исследование структурообразования в золь-гель системах на основе тетраэтоксисилана // Физика и химия стекла. — 2006. — Т. 32, № 4. — С. 615–631.
  23. *Schaefer, D. W., Keefer, K. D.* Fractal geometry of silica condensation polymers // Phys. Rev. Lett. — 1984. — V. 53, N. 14. — P. 1383–1386.

24. Жюльен, Р. Фрактальные агрегаты. Усп. физ. наук. — 1989. — Т. 157, № 2. — С. 339–357.
25. Тарасюк, Е. В., Шилова, О. А., Хашковский, С. В. Золь-гель технология получения стеклокерамических и гибридных покрытий. — Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ». — 2010. — 102 с.
26. Moshnikov, V. A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V. A. Moshnikov, I. E Gracheva, V. V. Kuznezov [et] // J. Non-Cryst. Solids. — 2010. — Vol. 356, N 37–40. — P. 2020–2025.
27. Долгов, Б. Н. Химия кремнеорганических соединений. — Л. : Госхимтехиздат (ОНТИ), 1933. — 206 с.
28. Воронков, М. Г. Химия кремнийорганических соединений в работах русских и советских ученых. — Л. : Изд-во ЛГУ им. А. А. Жданова, 1952. — 103 с.
29. Андрианов, К. А. Кремнеорганические соединения. — М. : Госхимиздат, 1955. — 520 с.
30. Борисенко, А. И. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике / А. И. Борисенко, В. В. Новиков, Н. Е. Прихидько. — Л. : Наука, 1972. — 114 с.
31. Воронков, М. Г., Милешкевич, В. П., Южелевский, Ю. А. Силоксановая связь. — Новосибирск : Наука, 1976. — 413 с.
32. Yoldas, B. E. Introduction and effect structural variations in inorganic polymers and glass network // J. Non-Crystal. Solids. — 1982. — V. 51, N 105. — P. 105–121.
33. Ефремов, И. Ф. Периодические коллоидные структуры. — Л. : Химия, 1971. — 192 с.

# ГЛАВА 1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**З**оль-гель технология позволяет получать нанокomпозиционные, наноразмерные неорганические и органо-неорганические материалы. Ее предыстория такова. Французский химик J. Ebelmen в 1844 г. впервые получил тетраэтоксисилан (ТЭОС —  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ), а в 1846 г. обнаружил, что в присутствии влаги это вещество легко гидролизуется [1]–[4]. Синтез материалов из зольей на основе ТЭОС начали осуществлять уже в первой половине XX в. Одним из первых продуктов золь-гель синтеза были тонкие пленки для оптики и микроэлектроники [5]–[8]. Термины «золь-гель процесс», «золь-гель система», «золь-гель технология» появились гораздо позже. Первоначально золь-гель системы называли «коллоидными растворами» или «полуколлоидными растворами» [9], а сам метод называли «методом растворной керамики» или «химическим методом» [9]–[13].

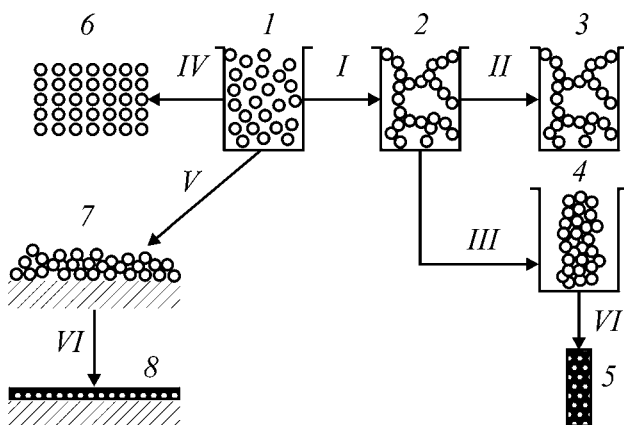
Становление золь-гель технологии в качестве самостоятельного научного направления связывают с проведением в 1981 г. первого международного симпозиума «Glasses and Glass Ceramics from Gels», который с того момента проводится через каждые два года вплоть до настоящего времени. Большую роль в развитии золь-гель технологии сыграл выход в 1990 г. монографии [14]. Она наиболее полно и системно обобщила основные представления о золь-гель процессе, научных концепциях и методах исследования, используемых для интерпретации наблюдаемых явлений. В 1993 г. появляется специальный между-

народный журнал (Journal of Sol-Gel Science and Technology), посвященный исключительно проблемам золь-гель науки и технологии. Большой вклад в становление научной базы золь-гель технологии внесли фундаментальные работы отечественных ученых К. А. Андрианова, М. Г. Воронкова, И. В. Гребенщикова [15]–[17].

Термином «золь-гель процесс» обозначают технологию получения материалов, включая получение золя и последующее превращение его в гель с целью приготовления катализаторов, адсорбентов, керамических и других композиционных материалов.

Процесс получения материалов золь-гель методом состоит из нескольких стадий (рис. 1.1) [14].

**Первая стадия** — это получение золя, т. е. высокодисперсной коллоидной системы с жидкой (лиоэль) или газообразной (аэроэль) дисперсионной средой. В ее объеме распределена другая (дисперсная) фаза в виде мелких твер-



**Рис. 1.1**  
Основные стадии золь-гель процесса получения различных материалов:

*I* — созревание золя и гелеобразование: золь (1) → гель (2); *II* — сушка в суперкритических условиях или промывание геля в растворителях: гель (2) → аэрогель (3); *III* — сушка в обычных условиях: гель (2) → ксерогель (4); *IV* — осаждение наночастиц: золь (1) → порошок (6); *V* — нанесение золя на подложку: золь (1) → покрытие ксерогеля (7); *VI* — обжиг: ксерогель (4) или покрытие ксерогеля (7) → монолитные стекло и керамика (5) или покрытие (8).



дых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа [18]. Золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами. Размеры частиц зольей составляют 1–100 нм, благодаря чему золи прозрачны на просвет. В противоположность гелям, в золях частицы дисперсной фазы не связаны в пространственную структуру, а свободно участвуют в броуновском движении. В зависимости от природы дисперсионной среды, лиозоли подразделяют на гидрозоли (вода) и органо-золи (органический растворитель).

Частицы дисперсной фазы лиозоля вместе с окружающей их сольватной оболочкой из молекул (ионов) дисперсионной среды называют **мицеллами**. К лиозолям относятся мицеллярные растворы различных типов, водные растворы биополимеров, органо- и гидрозоли металлов, синтетические латексы. Примером жидкостного аэрозоля является туман — взвесь капель воды в воздухе; примерами твердотельного аэрозоля являются содержащиеся в воздухе дым и пыль.

В золь-гель технологии термином «золь» обозначают коллоидные ультрадисперсные и микрогетерогенные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. В англоязычной литературе выделяют два основных типа зольей — коллоидные и полимерные [14], [19]–[21]. В данном учебном пособии используется именно эта классификация зольей, поскольку она, хотя и не является общепризнанной, но позволяет четко разграничить наблюдаемые процессы структурообразования и агрегации в золях.

**Коллоидные золи** представляют собой агрегативно устойчивые дисперсные системы различных соединений в воде (гидрозоли кремнезема, серебра, бемита, двуокиси титана, солей металлов), получаемые конденсационными или диспергационными методами. Так, в результате поликонденсации водных растворов кремниевых кислот получают гидрозоли кремнезема, имеющие чрезвычайно широкое применение [22], [23]. Они выпускаются в большом ассортименте: размер частиц может составлять от 5 до 25 нм, а концентрация дисперсной фазы — до 30–50 мас. %.

**Полимерные золи** образуются в результате гидролитической поликонденсации алкоксисоединений в спиртовой среде и представляют собой растворы, содержащие молекулы различной молекулярной массы (мономеры, димеры, олигомеры, полимеры). Наиболее широко в золь-гель технологии используются алкоксисоединения или эфиры ортокислот элементов IV группы и некоторых элементов III и V групп Периодической системы [24], которые в общем виде можно представить так:  $M(OR)_x$ , где  $M$  — катион (Si, Al, Ti, Ge, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Sb,);  $R$  — группы  $(-CH_3)$ ,  $(-C_2H_5)$  или  $(-C_3H_7)$ ;  $x$  — целое число, зависящее от валентности  $OR$ . Например, алкоксисоединением кремния является ТЭОС.

**Вторая стадия** золь-гель технологии — образование геля. В коллоидной химии гель — это дисперсная система с жидкой средой, в которой частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку. В химии полимеров гель — это неплавкий и нерастворимый продукт поликонденсации или полимеризации [18].

Классики золь-гель технологии [18] определяют гель как связнодисперсную систему, состоящую из непрерывных твердой и жидкой фаз, которые имеют коллоидные размеры (1–1000 нм). Образно говоря, можно «пройти» из одного конца геля в другой по твердой фазе или «проплыть» по жидкой фазе. Эти фазы являются непрерывными взаимопроницающими системами.

Переход коллоидных и полимерных золей в гель происходит по-разному. Коллоидные гели образуются в результате потери частицами золя агрегативной устойчивости, вызванной введением раствора электролита или изменением pH среды. В золе начинают проявляться силы молекулярного притяжения между частицами, приводящие к коагуляции и образованию пространственной структурной сетки (остова неорганического полимера). При этом в коллоидных системах эти связи могут быть обратимыми, т. е. могут разрушаться в процессе встряхивания, а затем восстанавливаться. Полимерные гели получают в результате реакции гидролитической поликонденсации алкоксисоединений. При гидролизе алкоксисоединений крем-

ния, в частности  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , связи  $\text{Si}-\text{OR}$  расщепляются с образованием силанолов  $\text{Si}-\text{OH}$ , которые очень неустойчивы и конденсируются с образованием силоксановых связей типа  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , являющихся основными структурными элементами полисилоксанов. Постепенно происходит связывание разветвленных полимерных молекул по объему золя с образованием гигантского кластера или трехмерной сетки (остова неорганического полимера). Когда этот кластер достигнет макроскопических размеров и распространится по всему объему золя, говорят, что произошел переход золя в гель. Для полимерных гелей характерно наличие ковалентных связей между молекулами и фрагментами молекул, образующих гигантский кластер. Эти связи являются постоянно действующими.

Согласно современным представлениям, формирование геля начинается с образования фрактальной структуры золя, роста фрактальных агрегатов до таких размеров, при которых они начнут сталкиваться и сцепляться между собой, как это описывает теория перколяции (теория протекания). Около точки гелеобразования случайно расположенные соседние кластеры, состоящие из полимеров или агрегатов частиц, соединяются вместе, образуя единую структурную сетку. Точка гелеобразования соответствует порогу перколяции, когда образуется единый стягивающий кластер, как бы распространившийся по всему объему золя. После прохождения точки гелеобразования золь теряет подвижность и застудневает, преобразуясь в «мокрый гель», поскольку жидкая фаза сохраняется в пространственной структуре. Мокрый гель обычно принимает форму того сосуда, в котором находился золь.

Формирование геля не прекращается в точке гелеобразования, в течение некоторого времени происходит старение (созревание) геля. Термин «старение геля» отражает структурные изменения, происходящие после точки гелеобразования в мокром геле. В образовавшемся продукте единый гигантский кластер сосуществует с золем, содержащим множество мелких кластеров, которые непрерывно присоединяются к общему остову — гигантскому кластеру. Кроме того, в гелях могут продолжаться не прошед-

шие до конца в золях реакции поликонденсации, сопровождаемые синерезисом (выделением воды); происходят также процессы переосаждения мономеров или олигомеров; имеют место и фазовые переходы типа «твердая фаза  $\leftrightarrow$  жидкость», а также уплотнение структуры.

**Третья стадия** золь-гель технологии — сушка, т. е. удаление жидкости из пространственной структуры геля, в результате чего образуется ксерогель (высушенный гель). Объем ксерогеля в 5–10 раз меньше объема мокрого геля. При удалении из геля свободной воды формируются смачивающие капиллярные мениски, что приводит к росту давления и растрескиванию структуры. Для снижения капиллярного давления сушку геля желательно проводить в вакууме, в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Сушка в суперкритических условиях, обеспечиваемых в автоклавах, позволяет получать пористые аэрогели.

**Четвертая стадия** золь-гель технологии — обжиг, в процессе которого формируется стеклообразный или керамический материал. На этой стадии происходит множество процессов, связанных с деструкцией органических фрагментов, встроенных в неорганическую сетку геля, с удалением растворителей, летучих продуктов деструкции и химически связанной воды. Происходит перестройка структуры неорганического полимера в результате процессов спекания, а в ряде случаев и кристаллизации.

В зависимости от целевого назначения материала процесс может быть закончен на любой стадии.

Золь-гель переход лежит в основе многих современных технологий, связанных с производством волокнистых материалов, световодов, стекол, покрытий, мембран, пленок, изоляционных материалов, катализаторов и адсорбентов, цеолитов, термо-, звукоизоляционных и пористых материалов, керамики, композиционных и лакокрасочных материалов, биоматериалов. Эти материалы находят применение в различных областях промышленности, в медицине, оптике. Достоинствами золь-гель технологии являются [14], [25]:

- высокая химическая однородность синтезируемых многокомпонентных систем на молекулярном уровне;
- возможность получения продуктов в виде волокон, порошков, покрытий и микросфер высокой чистоты и однородности;
- возможность осуществления непосредственного перехода из аморфного в кристаллическое состояние без введения минерализующих добавок;
- возможность получения принципиально новых материалов при существенном снижении температуры синтеза;
- возможность плавного управления свойствами материалов.

Благодаря перечисленным достоинствам золь-гель метод очень перспективен при разработке новых технологических решений.

## ВОПРОСЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Когда возник термин «золь-гель технология»?
2. Дайте определение золь-гель технологии.
3. Дайте определение золя.
4. Назовите и опишите основные стадии золь-гель синтеза материалов.

## ЛИТЕРАТУРА ПО ГЛАВЕ 1

1. Ebelmen Sur les éthers siliciques // Journ. de Pharm. — 1844. — V. VI. — P. 262–264.
2. Ebelmen Ueber die Kieselsäureäther // Annalen der Chemie und Pharmacie. — 1844. — B. LII. — P. 324–348.
3. Ebelmen Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers // Annales de Chemle et de Physique. — 1846. — Ser. 3. V. XVI. — P. 129–166.
4. Ebelmen Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether // Annalen der Chemie und Pharmacie. — 1846. — B. LVII. — P. 319–355.
5. Пат. Герм. № 128253 Siemens / A. G. Halske C., I. — 1902. — 448.
6. Гребенщиков, И. В. Просветление оптики / И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов, Б. С. Непорент [и др.]. — М. : Госхимиздат, 1946. — 211 с.
7. Cogan, H. D., Setterstrom, C. A. Properties of Ethylsilicates // Chem. Eng. News. — 1946. — V. 24, № 18. — P. 2499–2501.

8. Valverde, G. Photoconductivity in Mesostructured Thin Films / G. Valverde, J. Garcha Macedo, D. Cruz [et] // J. Sol-Gel Sci. and Tech. — 2003. — V. 26, N 1–3. — P. 605.
9. Николаева, Л. В., Борисенко, А. И. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. — Л. : Наука, 1980. — 88 с.
10. Шевченко, В. Я. Введение в техническую керамику. — М. : Наука (РАН. Межотрасл. н.-и. центр техн. керамики), 1993. — 113 с.
11. Шевченко, В. Я., Кингери, У. Д. Взгляд в будущее. Стекло и керамика — XXI. Перспективы развития (концепция). — СПб. : Янус, 2001. — 303 с.
12. Griffiths, J. S., Broadstreet, S. W. Solution Ceramic. New fields on coatings // Ceram. Ind. — 1954. — V. 63, N 4. — P. 77–82.
13. Broadstreet, S. W. Solution ceramic for enameling // Ceram. Age. — 1955. — V. 66, N 6. — P. 24–27.
14. Brinker, C. F., Scherer, G. W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego : Academic Press, Inc. — 1990. — 908 p.
15. Андрианов, К. А. Кремнеорганические соединения. — М. : Госхимиздат, 1955. — 520 с.
16. Воронков, М. Г., Милешкевич, В. П., Южелевский, Ю. А. Силоксановая связь. — Новосибирск : Наука, 1976. — 413 с.
17. Воронков, М. Г. Химия кремнийорганических соединений в работах русских и советских ученых. — Л. : Изд-во ЛГУ им. А. А. Жданова, 1952. — 103 с.
18. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов // <http://thesaurus.rusnano.com/>.
19. Mukherjee, S. P. Sol-gel processes in glass science and technology // J. Non-Cryst. Solids. — 1980. — V. 42, N 1–3. — P. 477–488.
20. Partlow, D. P., Yoldas, B. E. Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems // J. Non-Cryst. Solids. — 1981. V. 46, N 2. — P. 153–161.
21. Bailey, J. K., Nagase, T., Broberg, S. M. Microstructural evolution and rheological behavior during the gelation of ceramic sols / J. K. Bailey, T. Nagase, S. M. Broberg [et] // J. Non-Cryst. Solids. — 1989. — V. 109, N 2–3. — P. 198–210.
22. Шабанова, Н. А., Саркисов, П. Д. Основы золь-гель технологии кремнезема. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. — 208 с.
23. Шабанова, Н. В., Попов, В. В., Саркисов, П. Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. — 309 с.
24. Guglielmi, M., Carturan, G. Precursors for sol-gel preparation // J. Non-Cryst. Solids. — 1988. — V. 100, N 1–3. — P. 16–30.
25. Семченко, Г. Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. — Харьков : Наукова думка, 1997. — 144 с.

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

[e-Univers.ru](http://e-Univers.ru)