



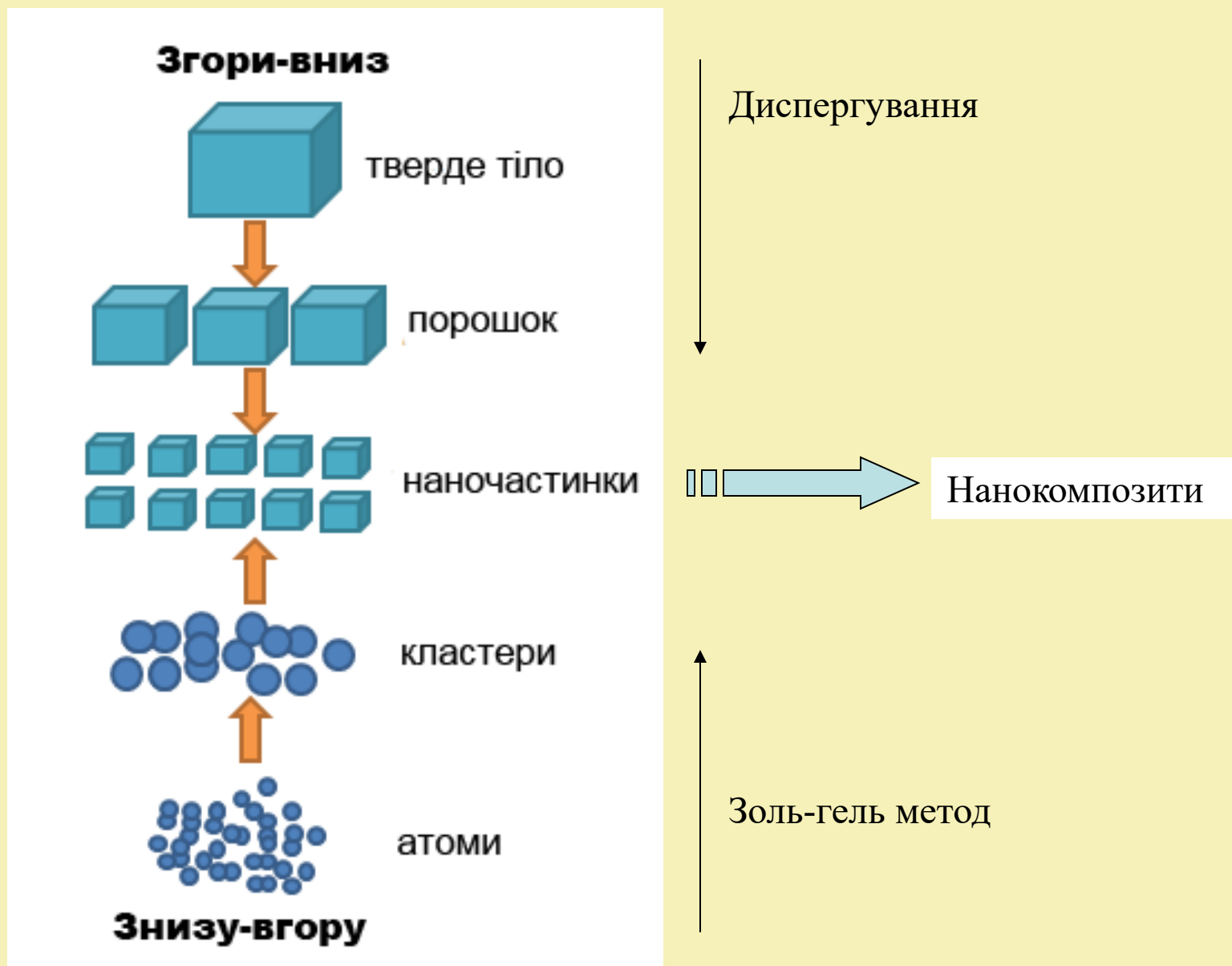
Тема 1

**Класифікація, основні методи отримання,
структурні особливості та властивості
гібридних наночасток та органо-
неорганічних нанокompозитів**

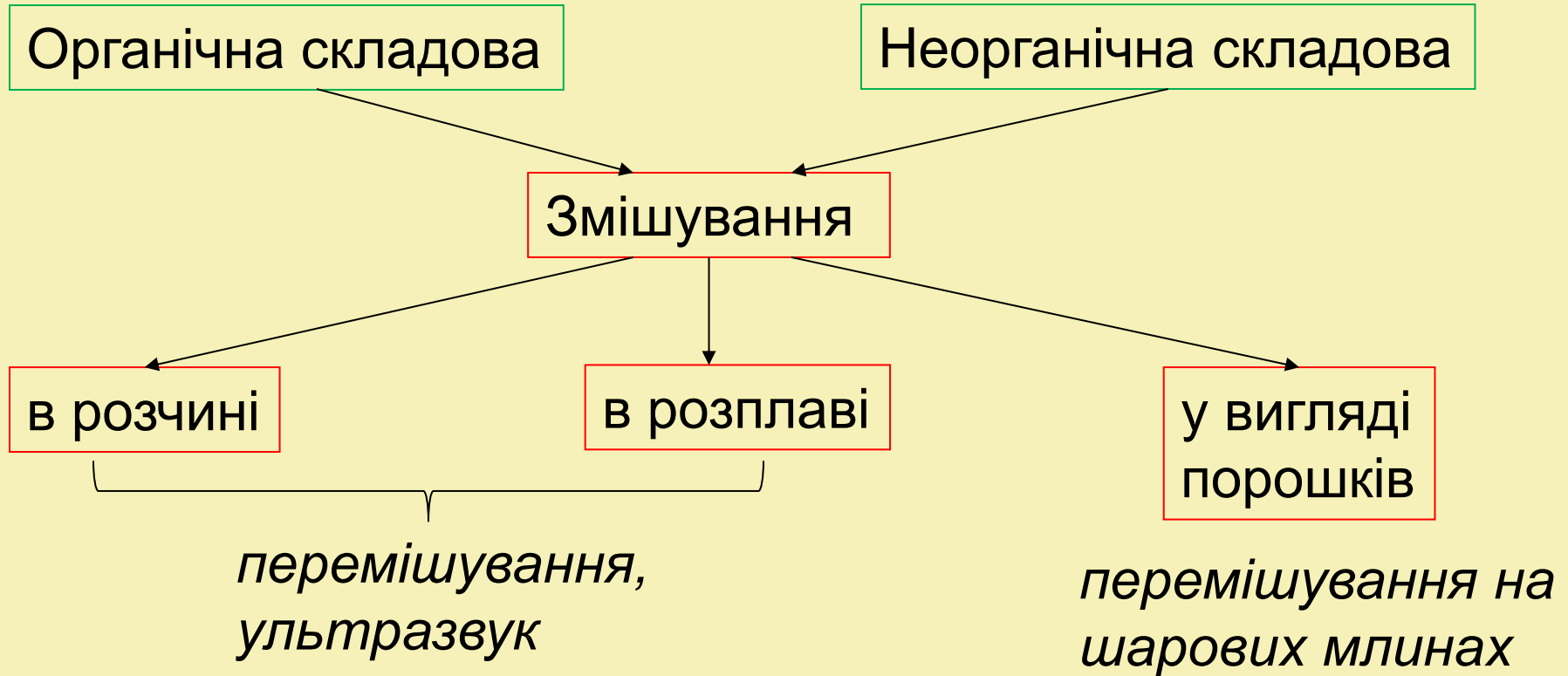
Загальна концепція дизайну органо-неорганічних нанокомпозитів через нанорозмірне поєднання складових



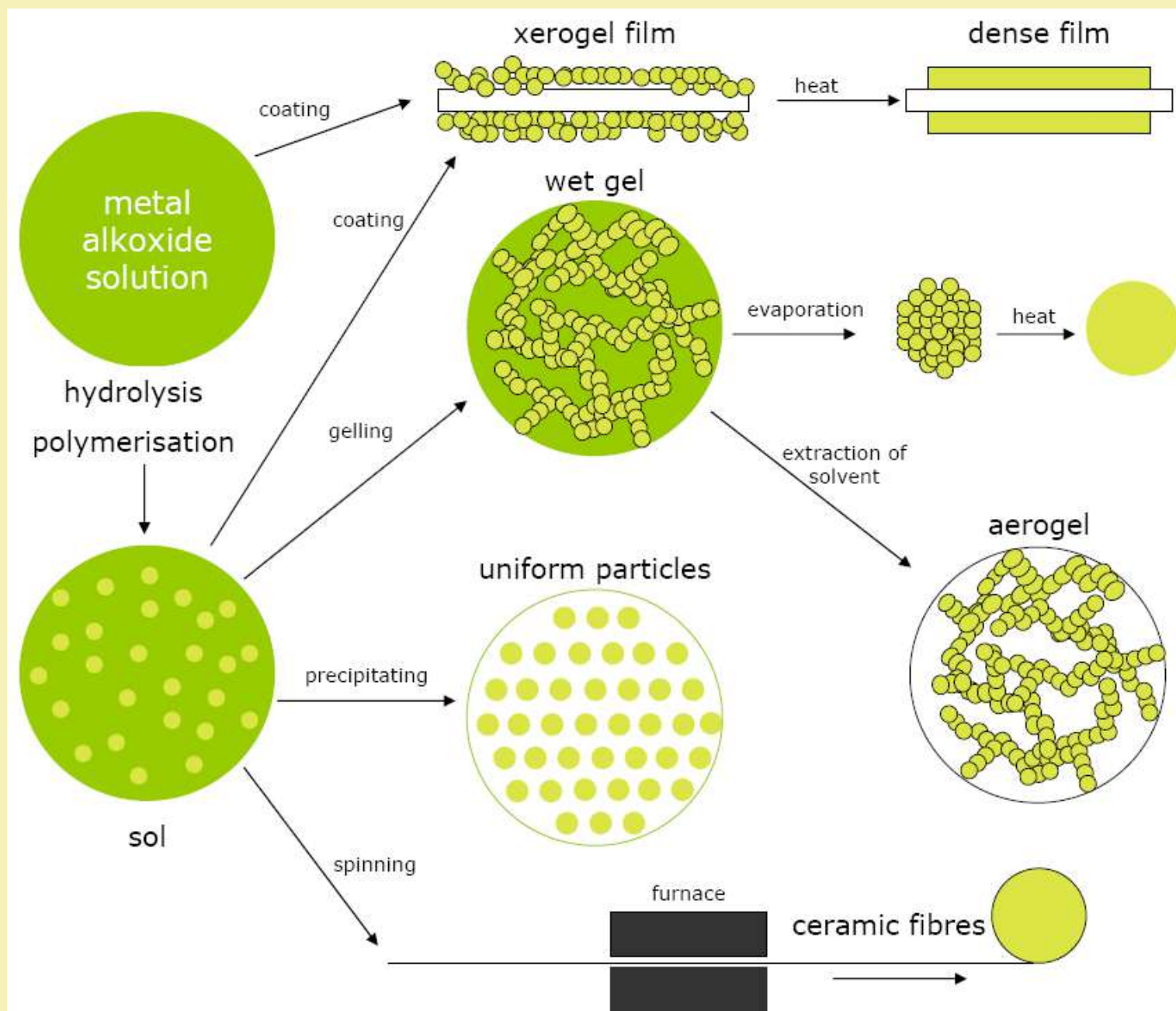
Методи отримання органо-неорганічних нанокompозитних систем



Способи реалізації отримання органо-неорганічних нанокompозитів методом «згори-вниз»



Золь-гель метод



Види нанокompозитів за типом взаємодії органічної та неорганічної складової

Polymer-based hybrids prepared by sol-gel



Class I

Physical interactions



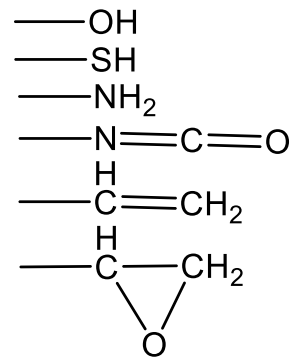
Class II

Chemical interactions

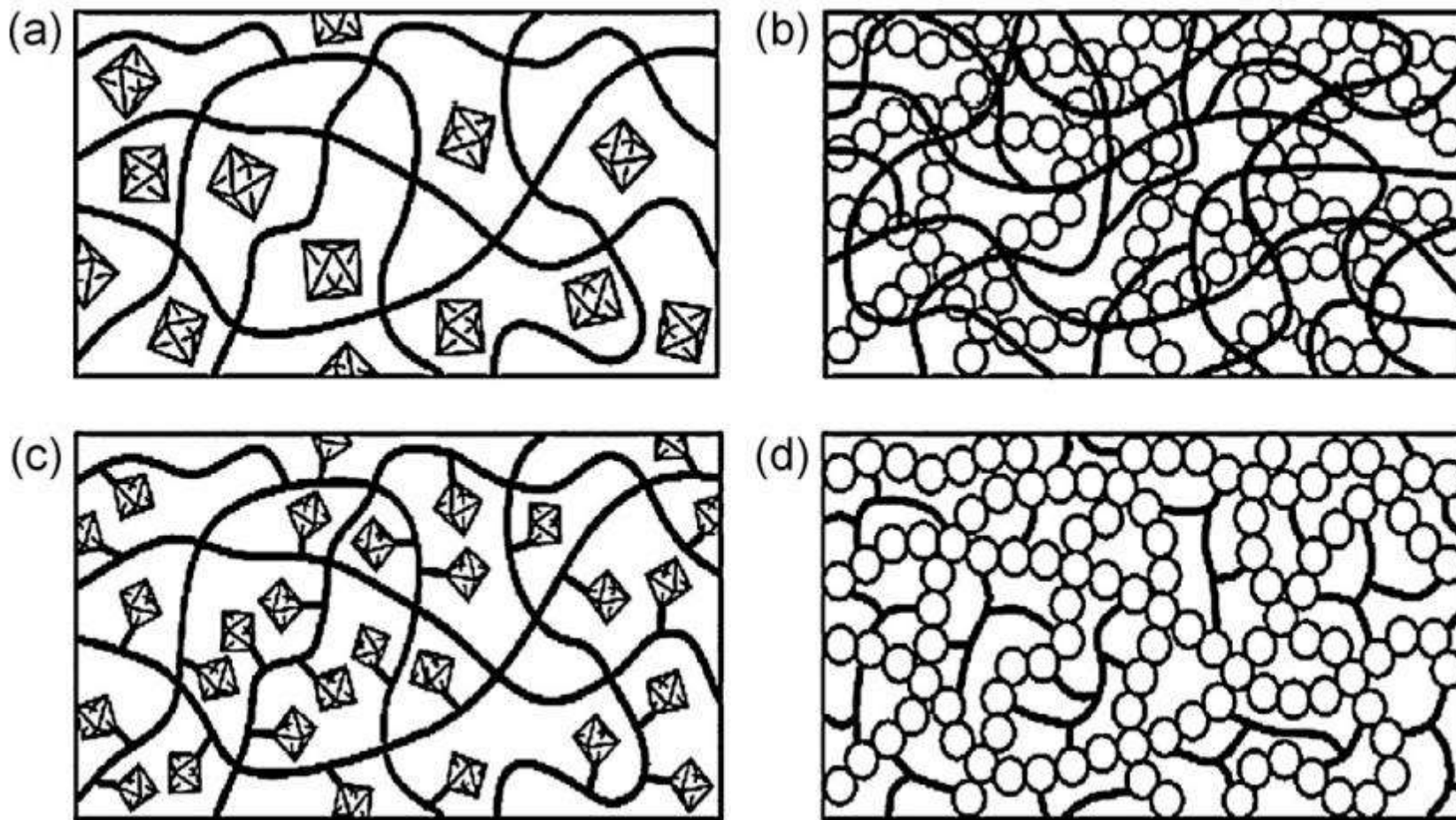
Додаються компатемілізатори для покращення сумісності компонентів

Функціоналізовані алкоксидами металів полімери;

Полімери та алкоксиди металів з реакційноздатними групами:



Види нанокompозитів з різним типом взаємодії органічної та неорганічної складової



(a) органічний полімер, що містить хімічно незв'язані неорганічні нановключення; (b) взаємнопроникні сітки, в тому числі хімічно зв'язані між собою; (c) органічний полімер, що містить хімічно зв'язані неорганічні групи або нановключення; (d) нанокompозит, отриманий одночасною полімеризацією та поліконденсацією органо-неорганічних мономерів.

**Золі —
ультрамікрогетерогенні
дисперсні системи з
рідким або газоподібним
дисперсійним
середовищем, розміри
частинок яких лежать в
інтервалі
від 1 до 100 нм.**

Золі займають проміжне
положення між істинними
розчинами та
грубодисперсними
системами (суспензіями,
емульсіями). Між
частинками переважають
короткодійчі сили (Ван-
дер-Ваальсові,
Кулонівські).

ЗОЛЬ – КОЛОЇДНИЙ РОЗЧИН



**ГЕЛЬ – ЗОЛЬ З КОЛОЇДНИМИ
ЧАСТИНАМИ, ЯКІ
УТВОРЮЮТЬ ПРОСТОРОВУ
СІТКУ ЗВ'ЯЗКІВ**



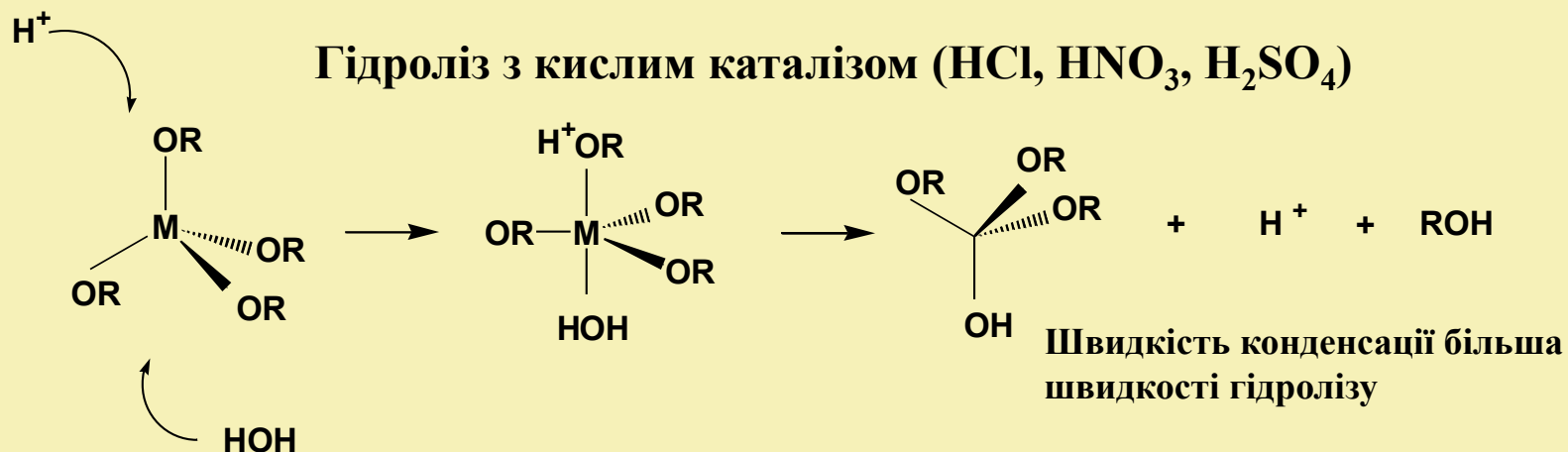
**КСЕРОГЕЛЬ - ВИСУШЕНИЙ
ГЕЛЬ**



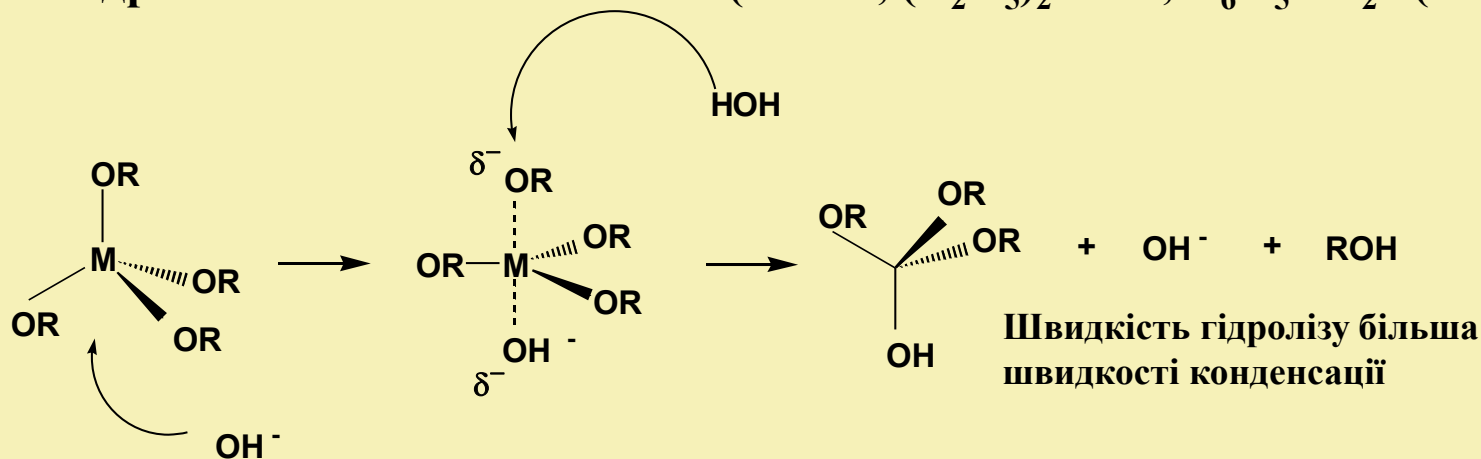
**АЕРОГЕЛЬ – ГЕЛЬ, З ЯКОГО
ВИДАЛЕНО РОЗЧИННИК ПРИ
*НАДКРИТИЧНИХ УМОВАХ***



Гідроліз алкоксидних прекурсорів



Гідроліз з основним каталізом (NaOH , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$)



Рідше проводять нейтральний каталіз з використанням солей
 $((\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOC}\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2, \text{NaF})$

Алкоксиди металів, використовувані для золь-гель процесу

<i>Alkyl</i>		<i>Alkoxy</i>	
methyl	•CH ₃	methoxy	•OCH ₃
ethyl	•CH ₂ CH ₃	ethoxy	•OCH ₂ CH ₃
<i>n</i> -propyl	•CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>n</i> -propoxy	•O(CH ₂) ₂ CH ₃
<i>iso</i> -propyl	H ₃ C(•C)HCH ₃	<i>iso</i> -propoxy	H ₃ C(•O)CHCH ₃
<i>n</i> -butyl	•CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	<i>n</i> -butoxy	•O(CH ₂) ₃ CH ₃
<i>sec</i> -butyl	H ₃ C(•C)HCH ₂ CH ₃	<i>sec</i> -butoxy	H ₃ C(•O)CHCH ₂ CH ₃
<i>iso</i> -butyl	•CH ₂ CH(CH ₃) ₂	<i>iso</i> -butoxy	•OCH ₂ CH(CH ₃) ₂
<i>tert</i> -butyl	•C(CH ₃) ₃	<i>tert</i> -butoxy	•OC(CH ₃) ₃

Найбільш застосовуваними є алкоксиди кремнію (Si(OC₂H₅)₄), алюмінію (Al(OCN(CH₃)₂)₃), олова (Sn(OCN₂CH(CH₃)₂)₄), а також алкоксидів d-елементів в найвищому ступені окиснення, таких як цирконій (Zr(OCN(CH₃)₂)₄) і титан (Ti(OCN₂CH(CH₃)₂)₂).

Рідше використовують хлориди даних металів.

Конденсація алкоксидних прекурсорів



КИСЛИЙ КАТАЛІЗ

Утворюється
сітчастий полімер



Золь з низькою
концентрацією



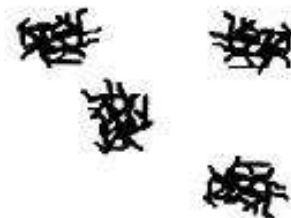
Золь з високою
концентрацією



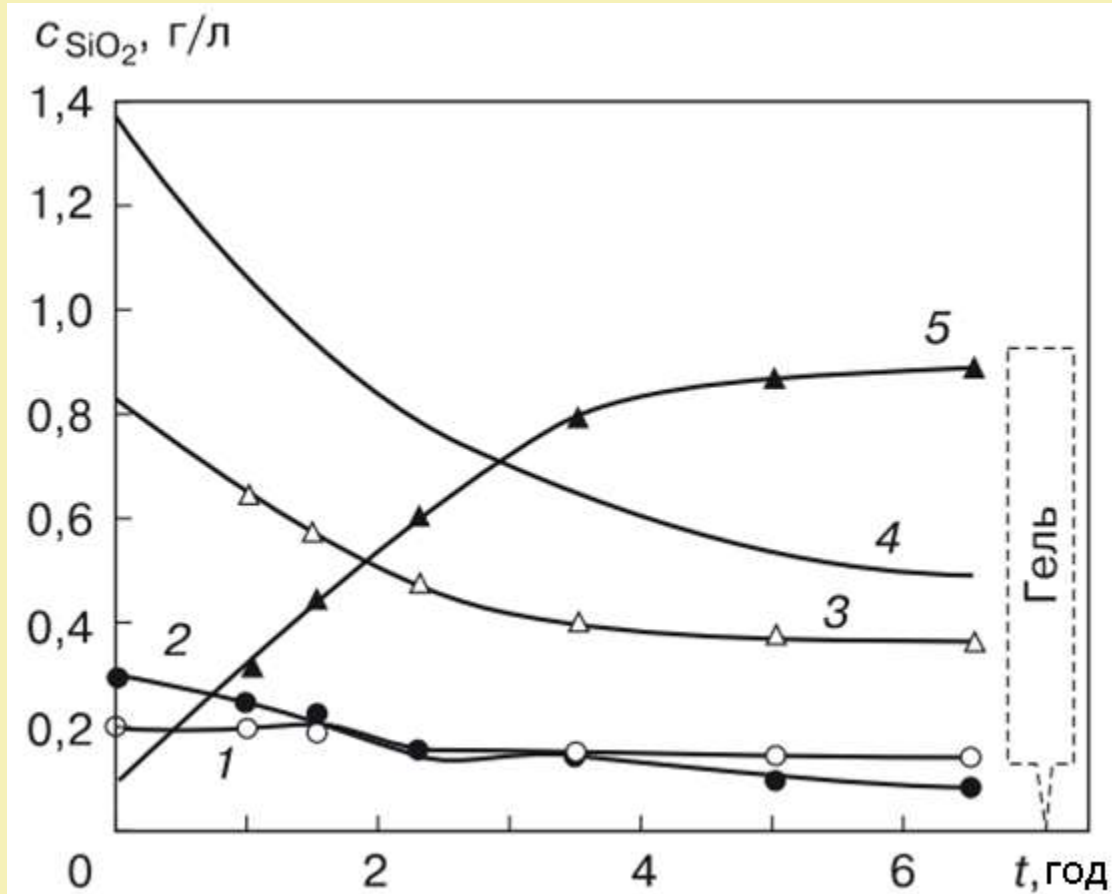
Гель

ОСНОВНИЙ КАТАЛІЗ

Утворюється високорозгалужений
полімер



Кінетика поліконденсації



Кінетичні криві старіння кремнієвої кислоти ($c_{\text{SiO}_2} = 33.8$ г/л;
 $\text{pH}_{\text{вихідне}} = 4.0$, 293 K):

1 – мономерна фракція;

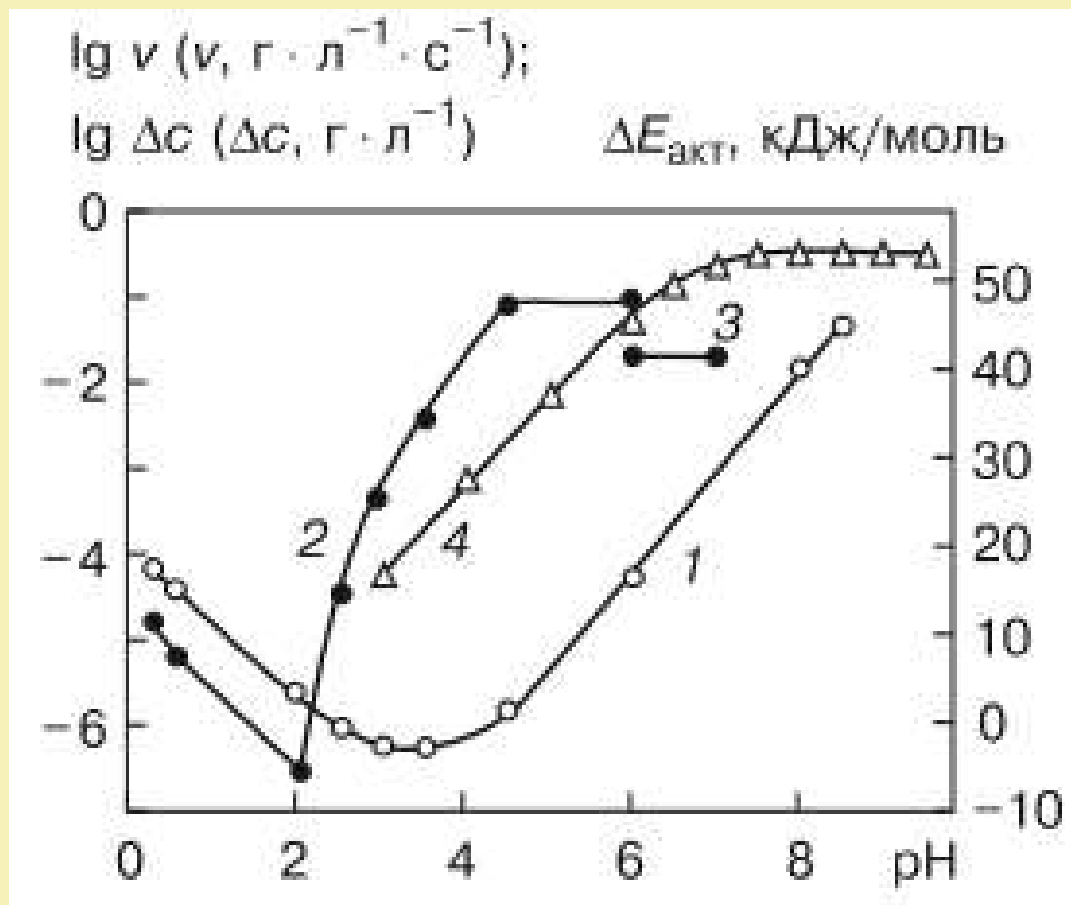
2 – низькомолекулярна фракція;

3 – вищі олігомери;

4 – сумарна концентрація «активних фракцій»;

5 – високомолекулярні кислоти.

Кінетика поліконденсації



Вплив рН на різні параметри процесу поліконденсації ($c_{\text{SiO}_2} = 1.45$ г/л; 293 К): швидкість v (1), енергію активації ΔE (2 – без перемішування, 3 – в умовах перемішування та буферного середовища); різницю «активної» (термодинамічної) концентрації мономеру Δc в об'ємі розчину та поверхневому шарі частинок (4)

Кінетика поліконденсації

Теорія Гіббса-Фольмера

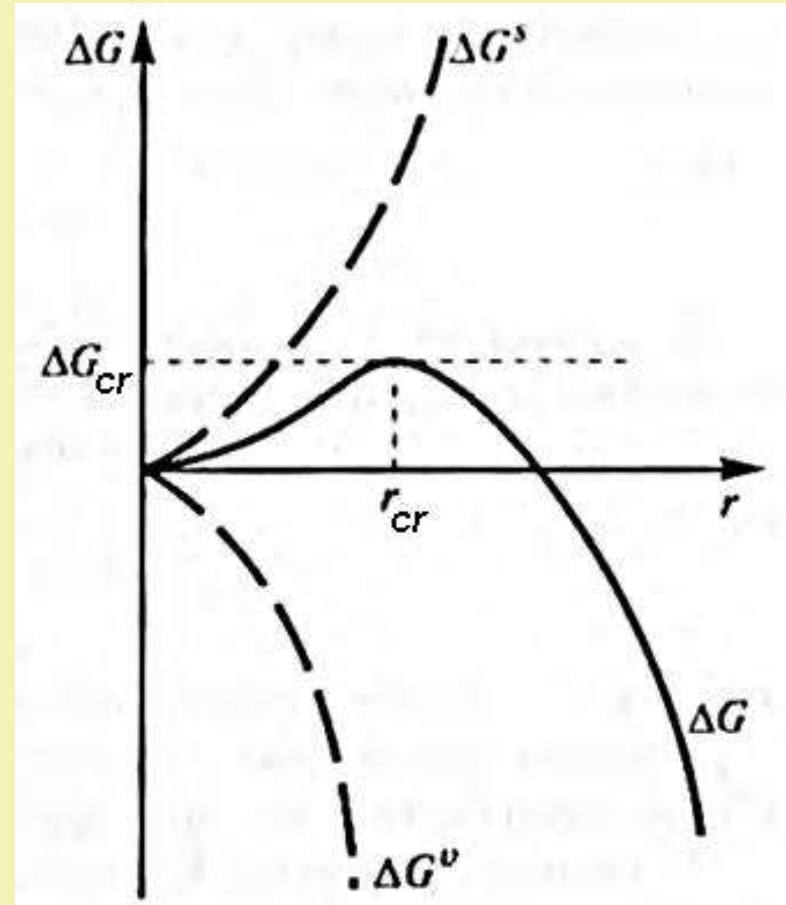
Утворення зародків з критичним радіусом $r_{кр}$ (при подальшому збільшенні радіусу, значення зміни вільної енергії Гіббса ΔG стає негативною, що вказує на їх **стабільність**) описується залежністю:

$$\Delta G_{кр} = \frac{4}{3} \pi r_{кр}^2 \sigma = \frac{1}{3} \sigma s_{кр},$$

де σ – поверхневий натяг на границі зародок/середовище; $s_{кр}$ – поверхня зародка.

Дану залежність можна виразити через рівноважну концентрацію (c_e) та критичну концентрацію пересиченого розчину ($c_{кр}$) кремнієвої кислоти з урахуванням об'єму молекули останньої V_m в складі зародку.

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(RT)^2 \ln^2(c_{кр}/c_e)},$$



Залежність енергії Гіббса утворення зародків ΔG від їх радіусу : ΔG^s – поверхнева складова; ΔG^v – об'ємна складова

Термодинамічна стійкість дисперсних систем

Сидемантаційна (кінетична) стійкість – здатність дисперсних систем до зберігання рівномірного розподілення частинок дисперсної фази дисперсного середовища



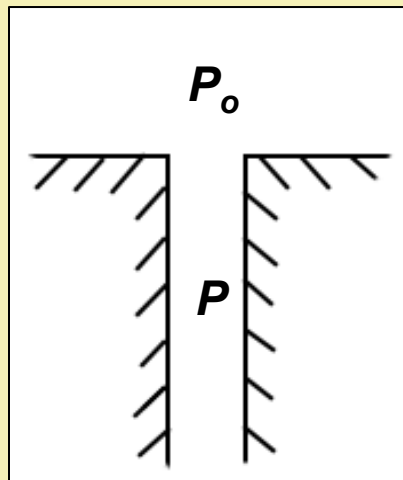
Протидія силі тяжіння

Агрегативна стійкість – здатність частинок системи зберігати степінь дисперсності, тобто не злипатись та не створювати агрегатів під дією різних факторів



Протидія злипанню частинок

Характеризується розклинюючим тиском: $\Pi = P - P_o$



Даний параметр характеризує поверхневі сили, які здійснюють роботу по приросту термодинамічного потенціалу Гіббса dG :

$$\Pi = \left(\frac{dG}{dh} \right)_{T, P, \mu}$$

Теорія стійкості дисперсних систем Дерягіна-Ландау-Фервея-Овербека

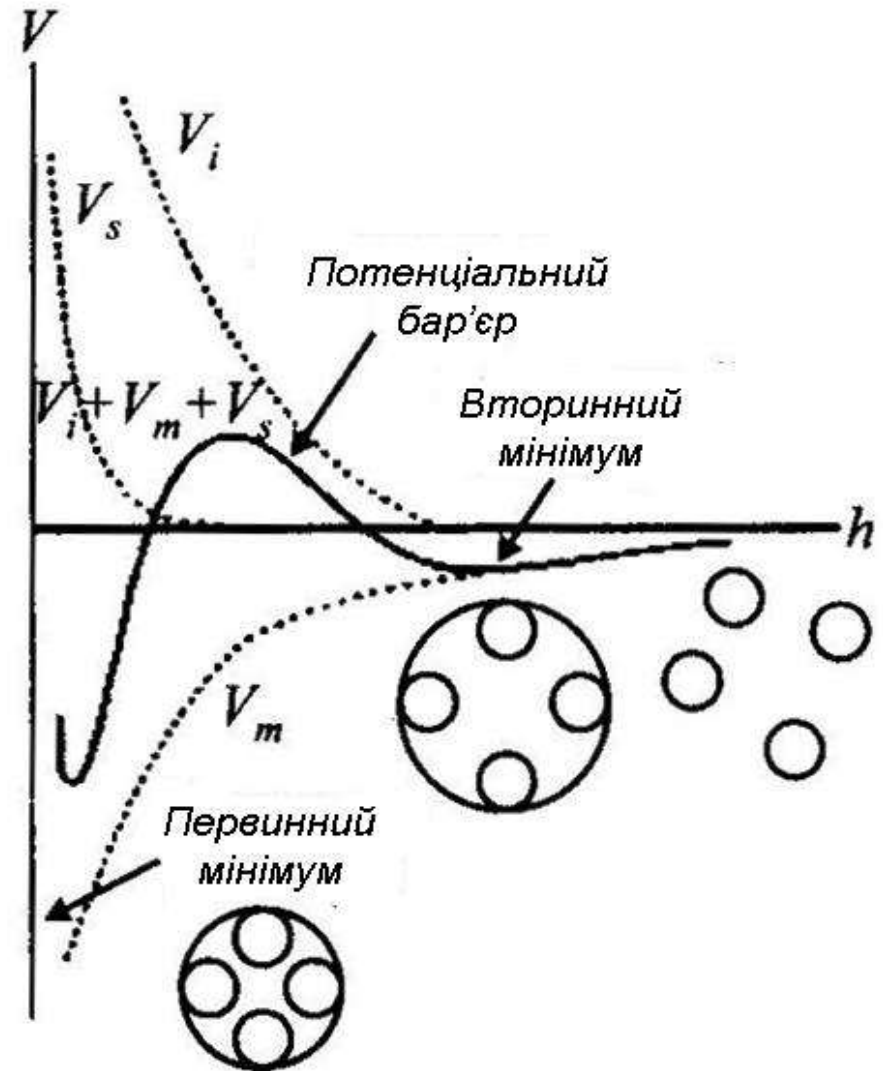
$$\Pi(h) = \Pi_i(h) + \Pi_m(h) + \Pi_s(h),$$

де $\Pi_i(h)$ – йонно-електростатична складова, пов'язана з перекриттям подвійного електричного шару; $\Pi_m(h)$ – молекулярна складова, пов'язана з силами Ван-дер-Ваальса; $\Pi_s(h)$ – структурна складова, пов'язана з перекриванням граничних шарів, в яких структура рідини відрізняється від об'ємної.

Повна потенційна енергія парної взаємодії частинок

$$V = V_i + V_m + V_s,$$

де V_i – йонно-електростатична складова; V_m – молекулярна складова; V_s – структурна складова

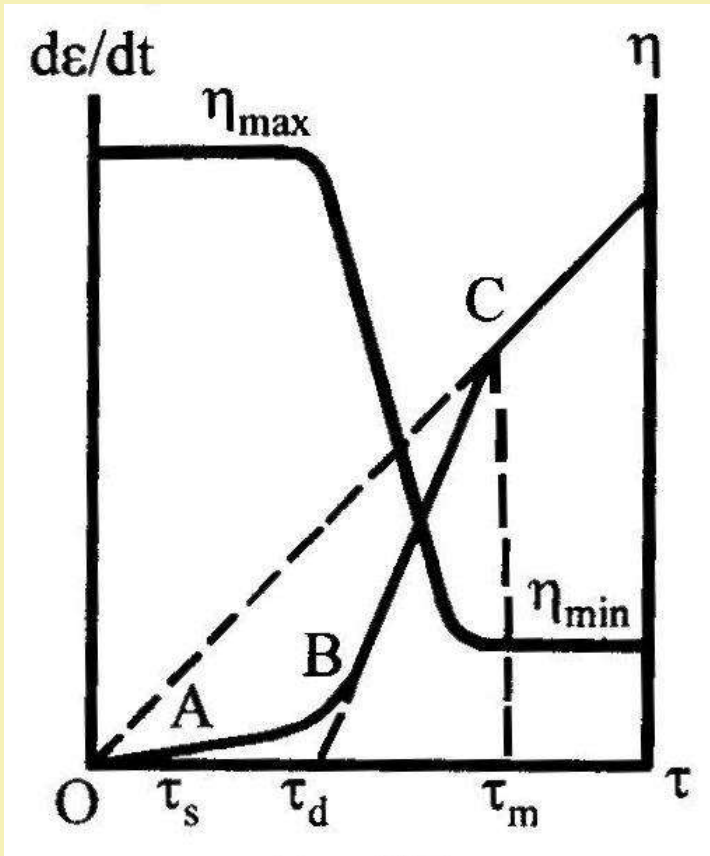


Залежність енергії парної взаємодії частинок (V) від відстані (h) між ними

Реологічні властивості дисперсних систем

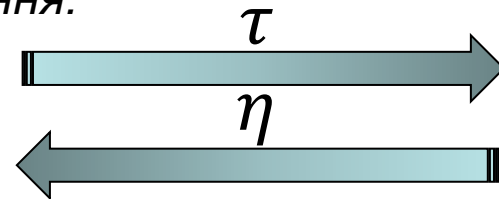
$$\tau = \tau_d + \eta^* \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}, \text{ (рівняння Шведова-Бінгама)}$$

де τ – напруга зсуву; τ_d – гранична напруга зсуву; η^* – пластична в'язкість, яка визначається кутом нахилу прямої ВС (на малюнку), та враховує частину опору деформації пропорційної швидкості зсуву; ε – диформація; t – час.

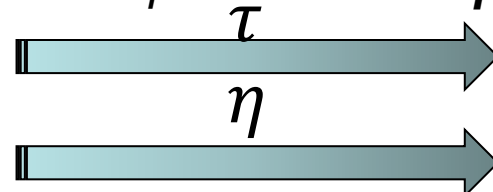


На рисунку: τ_s – гранична статична напруга зсуву, нижче якої система не тече; τ_d – гранична динамічна напруга зсуву (границя текучості за Бінгамом); τ_m – напруга зсуву, при якій повністю руйнується структура системи.

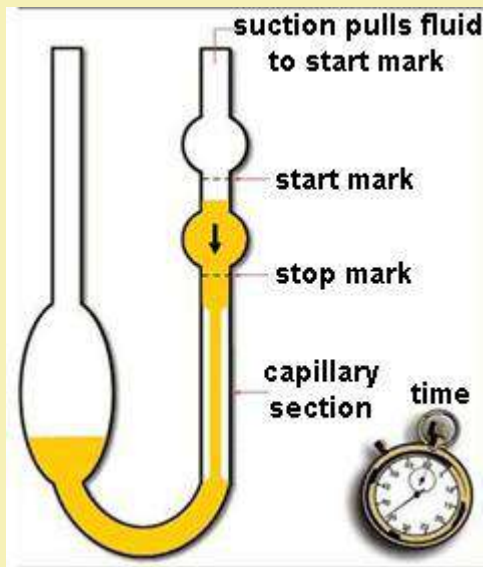
Тіксотропія – здатність системи до відновлення структури при знятті навантаження.



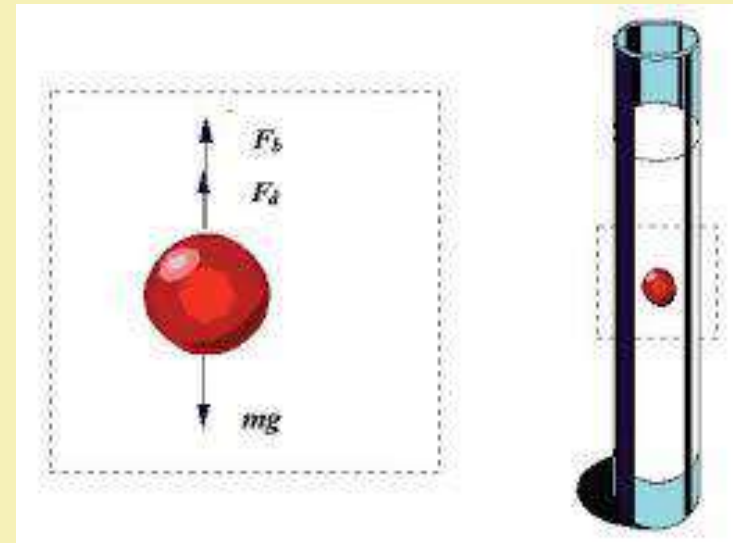
Дилатансія – обернене тіксотропії явище.



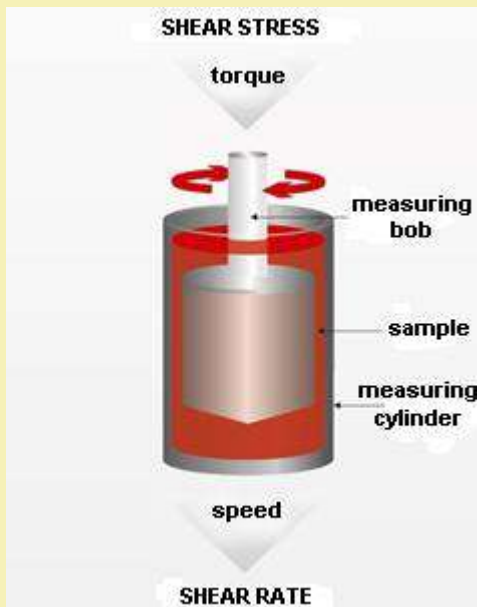
Методи вимірювання в'язкості



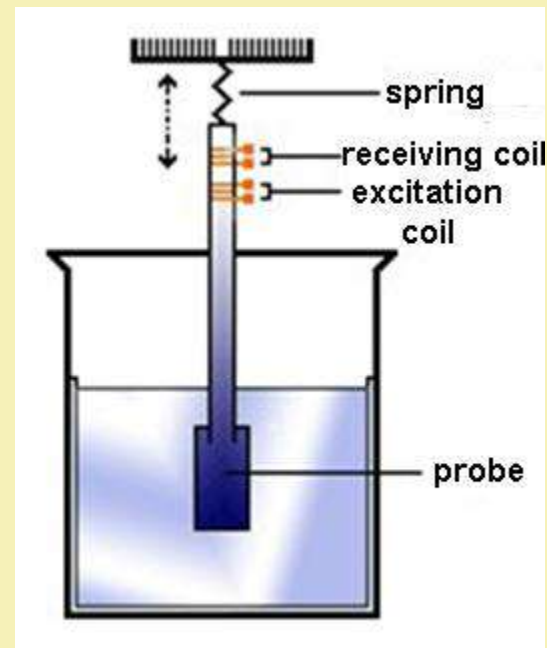
Капілярний метод



Метод падаючої кульки

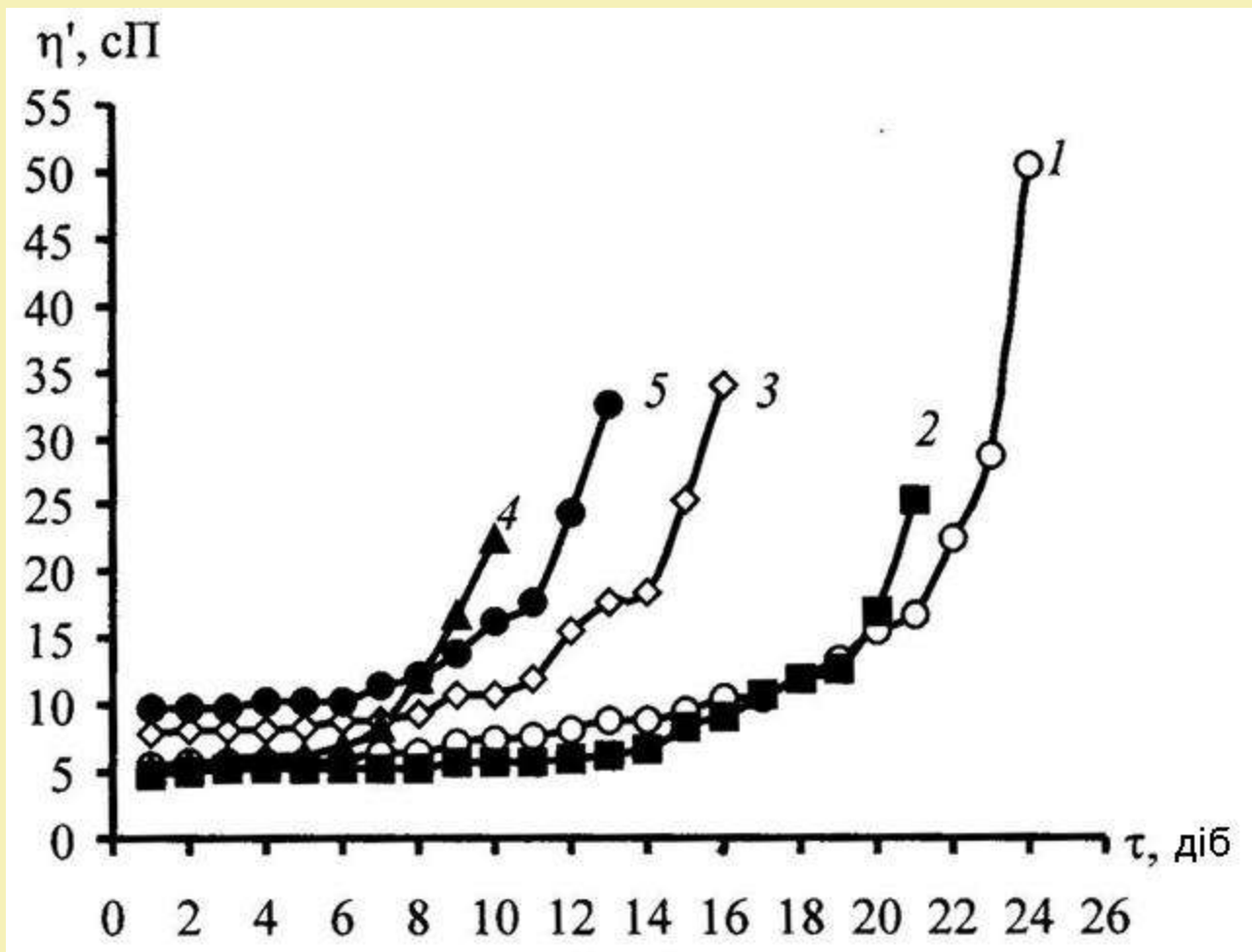


Ротаційний метод



Ультразвуковий метод

Кінетика структурної в'язкості кремнезолів в процесі дозрівання



Криві зміни структурної в'язкості кремнезолів на основі $\text{Si}(\text{OEt})_4$ в часі:

1 – кремнезоль, отриманий з еквівалентною кількістю води;

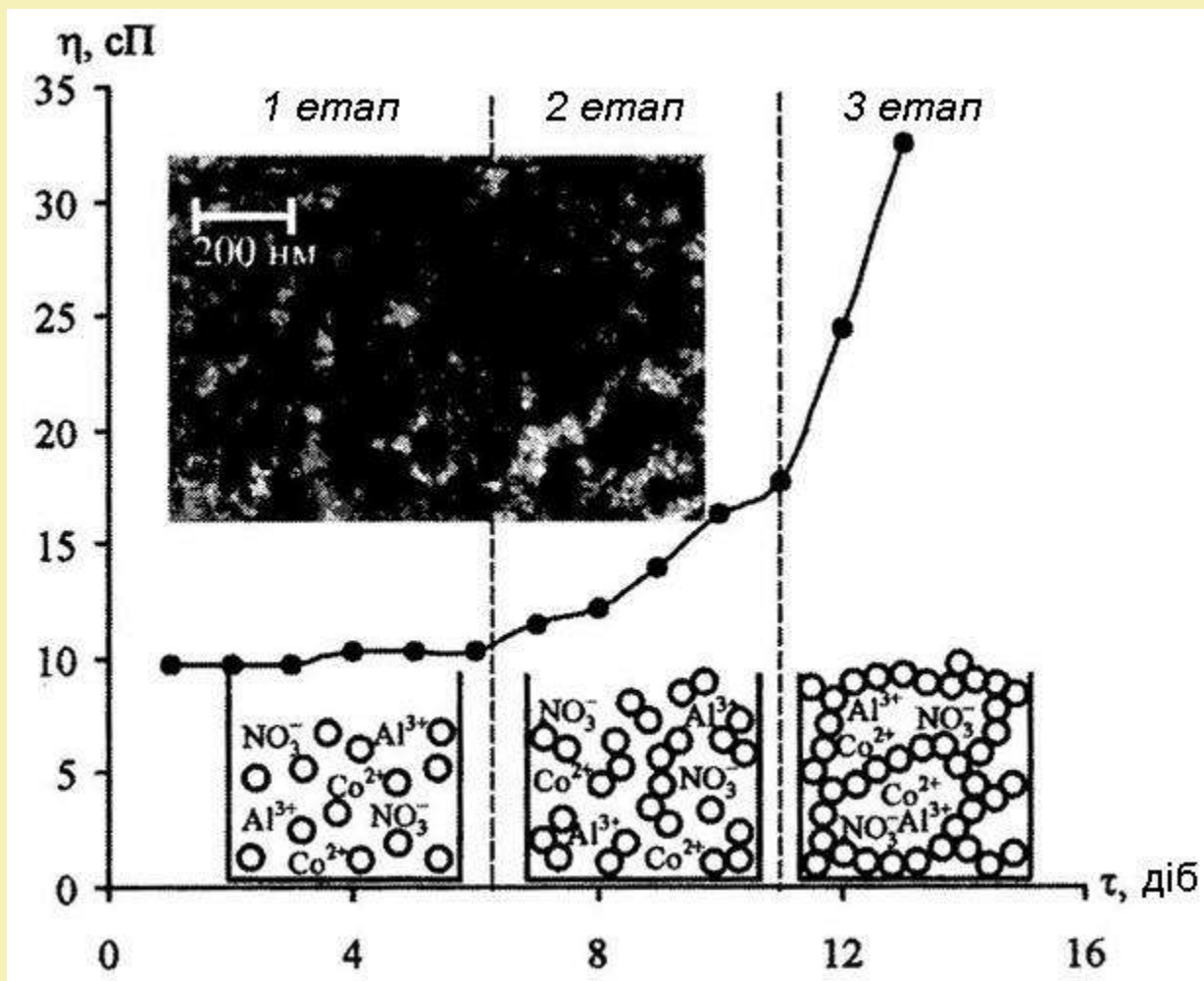
2 – кремнезоль, отриманий з надлишком води;

3 – кремнезоль модифікований $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;

4 – кремнезоль модифікований $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$;

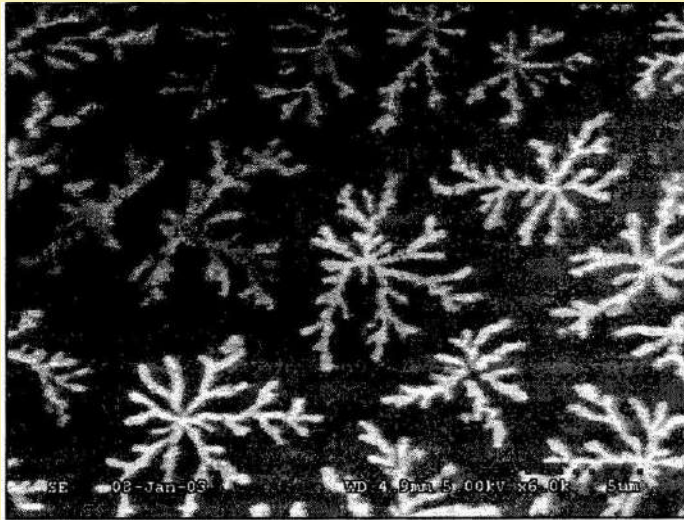
5 – кремнезоль модифікований $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Кінетика в'язкості кремнезоль при гелеутворенні

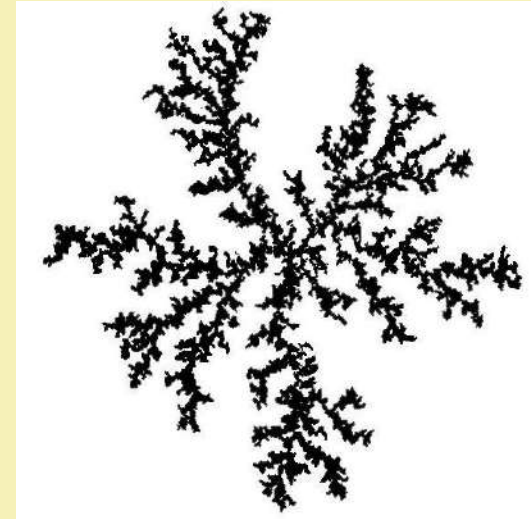


Схематичне зображення етапів гелеутворення кремнезоль на основі $\text{Si}(\text{OEt})_4$, модифікованого $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (приведено ТЕМ-зображення золь на 2-гу добу дозрівання)

Фрактальний підхід до оцінки структури дисперсних систем

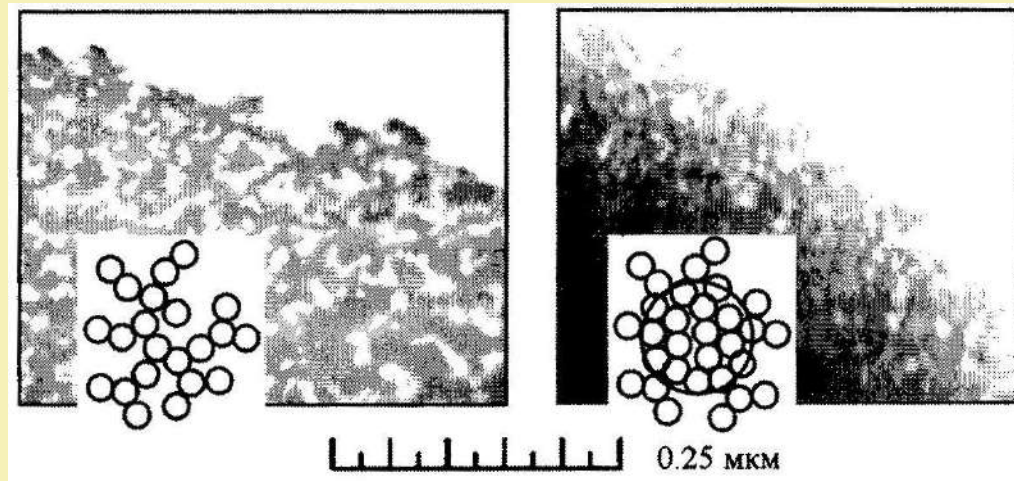


Фрактальні структури в склі
(зображення отримане методом
електронної мікроскопії)



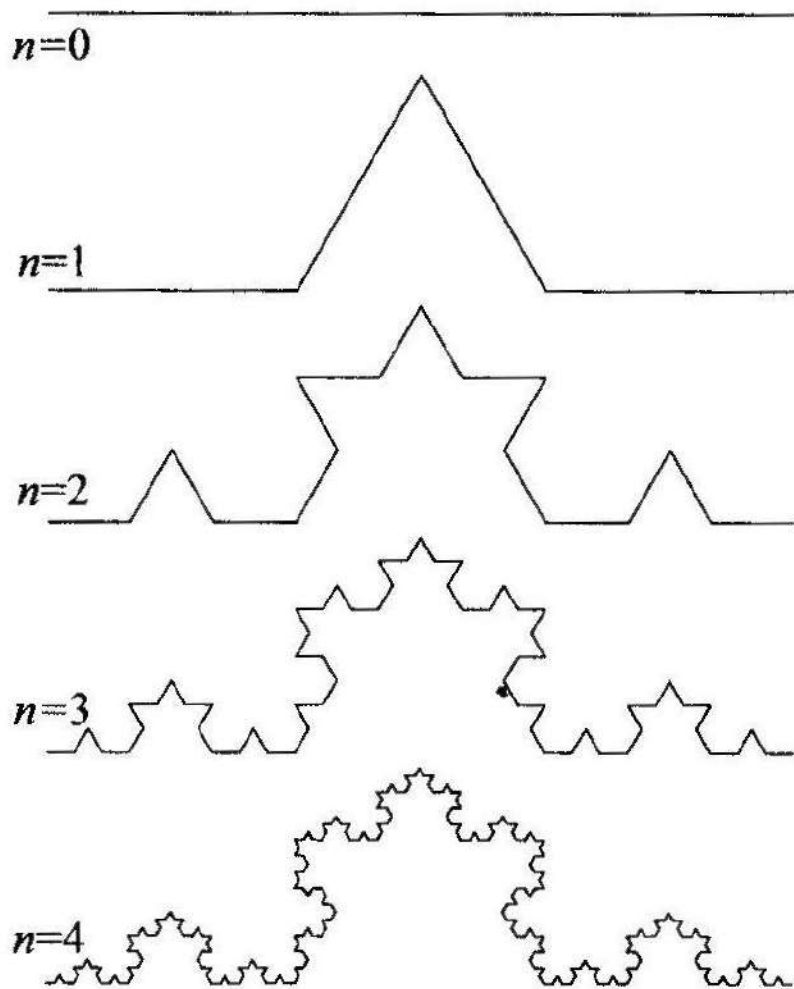
Фрактальний агрегат Віттена-
Сендера, отриманий
комп'ютерним моделюванням

*Brinker C.J., Scherer
G.W. Sol-gel science:
the physics and
chemistry of sol-gel
processing / London:
Academic Press., Inc.,
1990, 908 p.*



Схема, яка ілюструє формування фрактального агрегату по типу масового (ліворуч) та поверхневого (праворуч) фракталів в фосфоселікатному ксерогелі згідно з результатами малокутового розсіяння рентгенівських променів

Загальне поняття про фрактал



Приклад перших поколінь
триадної кривої Коха

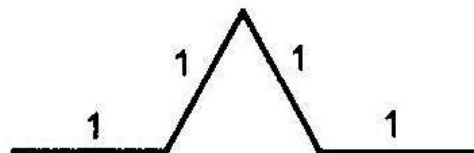
Довжина лінії складає: $L = a \cdot \left(\frac{R}{a}\right)^D$,

Де a – довжина елементарної ланки; R – відстань між кінцями лінії; **D – фрактальна розмірність.**

Фрактальна розмірність – відношення логарифмів відстаней між кінцевими точками утворюючого елемента вздовж ломаної лінії та прямої (для кривої Коха вона складає $\frac{\ln 4}{\ln 3} = 1,2618$)

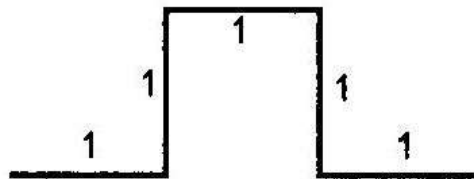
Приклади залежностей фрактальних розмірностей в залежності від будови утворюючого елементу кривих Коха

a) 



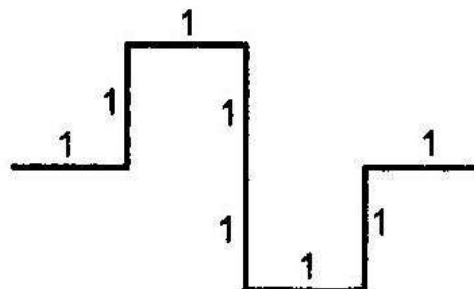
$$D = \frac{\ln 4}{\ln 3} \approx 1,262$$

б) 



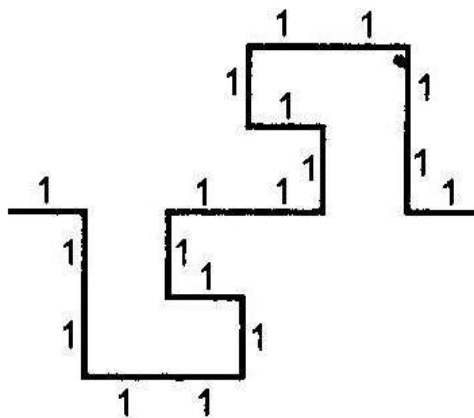
$$D = \frac{\ln 5}{\ln 3} \approx 1,465$$

в) 



$$D = \frac{\ln 8}{\ln 4} = 1,5$$

г) 



$$D = \frac{\ln 18}{\ln 6} \approx 1,613$$

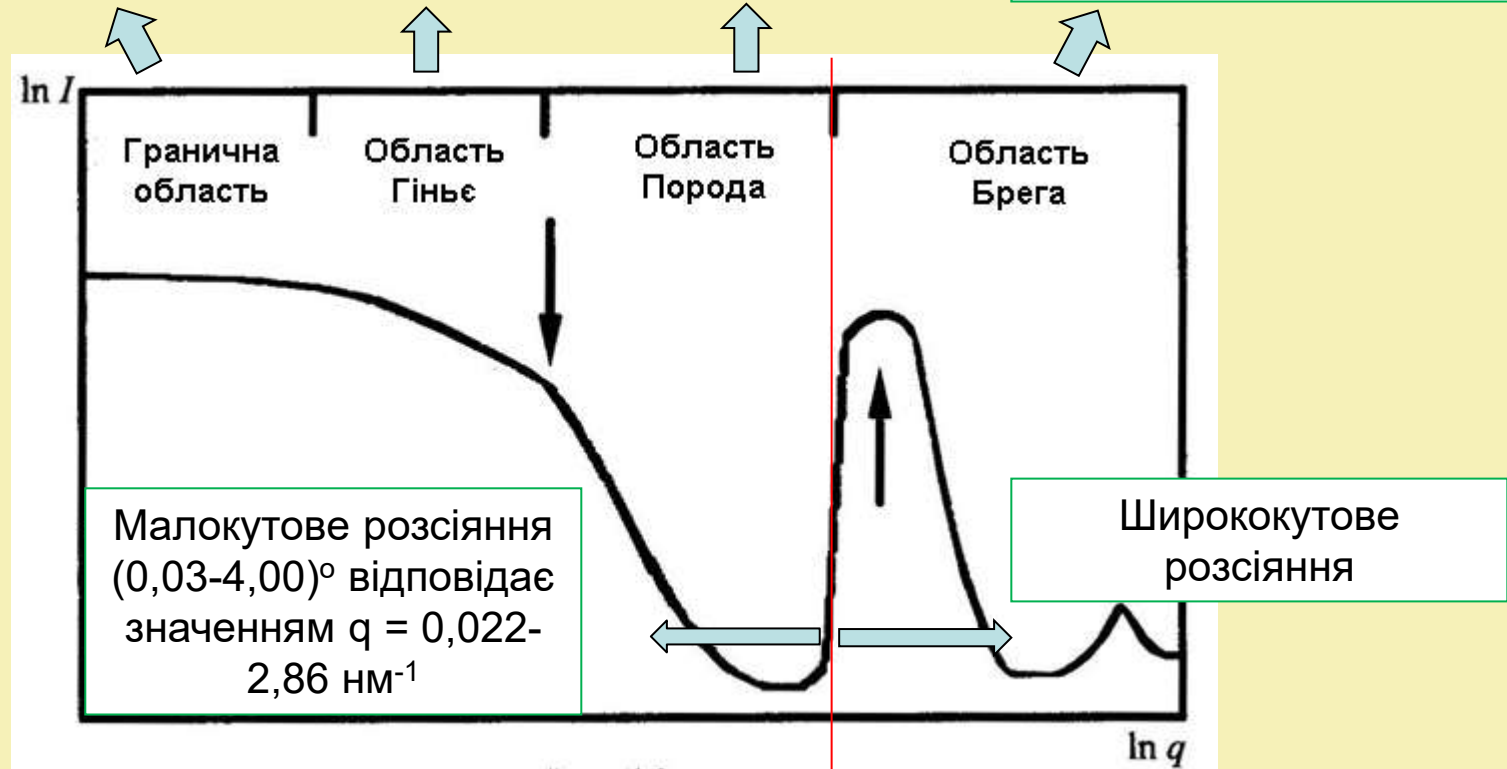
Дослідження структури фрактальних систем методом малокутового розсіювання рентгенівських променів

Середньочислова ММ
та концентрація
мономерів

Радіус інерції (R_g)
фрактальних
агрегатів

Фрактальна
розмірність

Характер упорядкованості
на відстанях, співставних
з довжиною хімічного
зв'язку



Крива малокутового розсіювання рентгенівських променів:
 I – інтенсивність розсіювання; q – хвильовий вектор

За тангенсом кута нахилу ($\text{tg } \alpha = \beta$) прямолінійної ділянки в області Порода визначається величина фрактальної розмірності

Дослідження структури фрактальних систем методом малокутового розсіяння рентгенівських променів

Область Гіньє

Радіус інерції (обертання) фрактальних агрегатів визначається з співвідношення

$$\alpha = \frac{-q^2 \cdot R_g^2}{3}$$

Область Порода

$$|\beta| = 1 \div 3$$

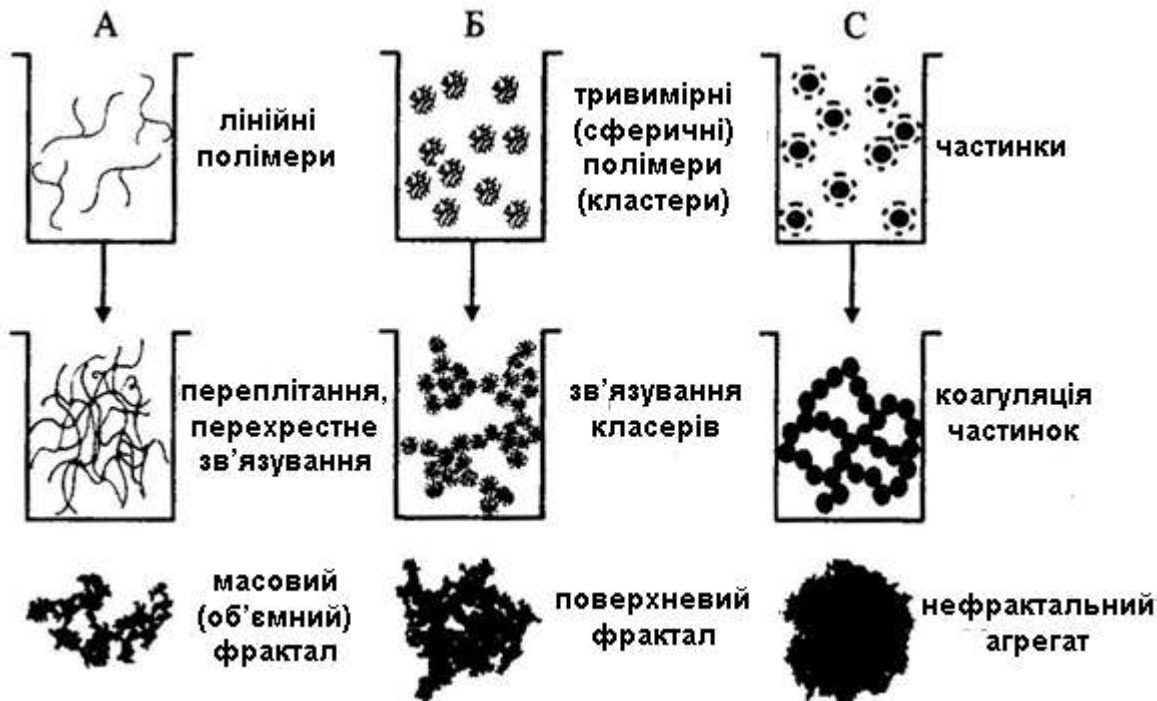


Масовий фрактал з фрактальною розмірністю $D_f = |\beta|$

$$|\beta| = 3 \div 4$$



Поверхневий фрактал з фрактальною розмірністю $D_s = 6 - |\beta|$



Типи полімерів, гелеутворення та фрактальна організація в полімерних золь-гель системах:

А – в кислому середовищі;
Б – в лужному середовищі;
В – в колоїдних золь-гель системах

Області застосування гібридних матеріалів

Покриття



Висока гомогенність, можливість отримання гібридних покриттів

Волокна



Можливість отримати витяжку із розчину, можливість запобігти високій температурі плавлення, можливість витяжки волокон з екстримально високотемпературних оксидів, чистота (оптичні волокна)

Порошки



Монорозмірні сферичні частинки, більш низька температура отримання спечених керамічних мас, виключення процесу подрібнення

Моноліти



Пластини (скло), стрижні, трубки, більш низькі температури процесу, чистота

Пустотілі
сфери



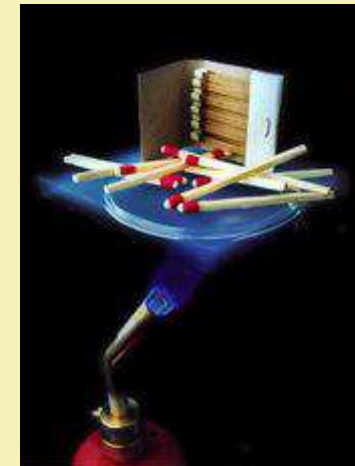
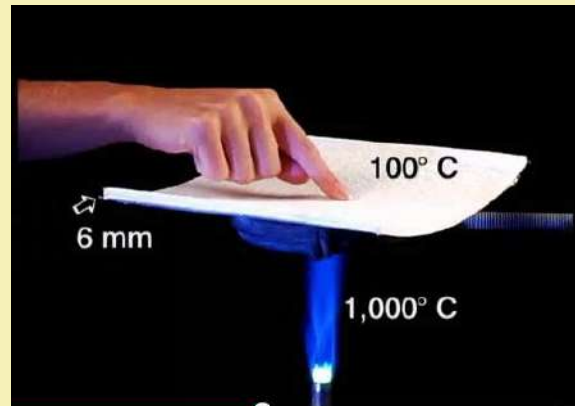
Спеціальні оболочки для ядерного палива (дейтерій, тритій)

Пористі
продукти



Підложки для каталізаторів, вузький розподіл за порами (тобто можливість отримання матеріалу з однаковим розміром пор)

Матеріали, отримані з використанням золь-гель технології



Дякую за увагу!