

Методи одержання нанорозмірних порошків, основані на утворенні та переробці гідроксидів (карбонатів, оксалатів)

- **Осадження (сумісне осадження)**
- **Золь-гель процес**
- **Гідроліз**
- **Термогідролізліз**
- **Гідротермальний синтез**

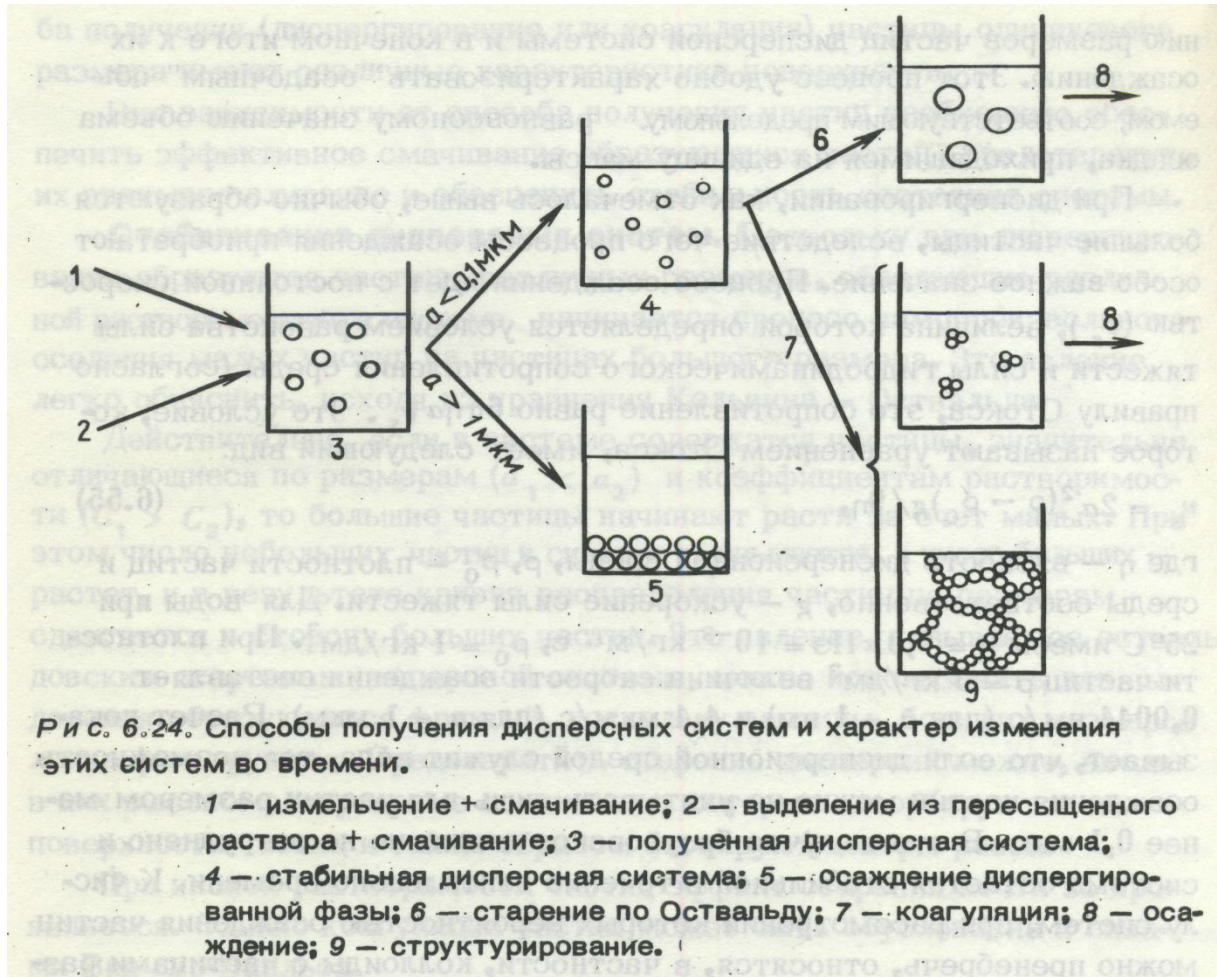
Технологічні стадії і фізико-хімічні процеси, що супроводжують одержання оксидів з гідроксидів (карбонатів, оксалатів)

Технологічні стадії					
Приготування розчинів	Осадження гідроксидів	Розділення продуктів осадження	Спеціальне оброблення гідроксидів	Сушіння, термічне оброблення	Помел

Фізико-хімічні процеси методу сумісного осадження гідроксидів

Фізико-хімічні явища в розчинах гідратація, Комплекс утворення, полімеризація	Осадження: фізико-хімічні процеси осадження і сумісного осадження $B \cdot B$ $T \cdot B$	Фільтрація: виділення продуктів осадження старіння гідроксидів $T \cdot B$ $T \cdot B$	Інформація відсутня	Дегідратація: формування мікро-і макро структури кристалічної фази ZrO_2 $T \cdot B$ $T \cdot B$	Процеси дезагрегації, подрібнення $T \rightarrow T$
---	---	--	---------------------	--	---

Поведінка дисперсних систем в часі



Получение материалов в золь-гель технологии



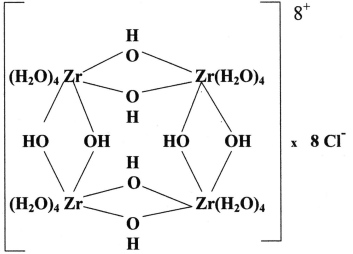
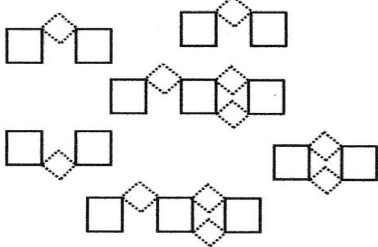
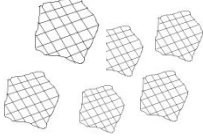
Рис. 1.2. Принципиальная схема получения различных материалов, покрытий и порошков методами золь-гель-технологии

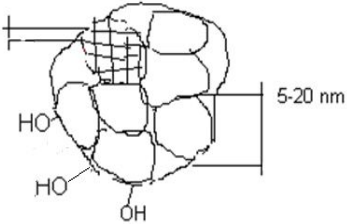
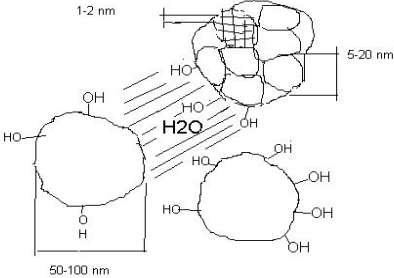
Все основные процессы, протекающие во время золь-гель-перехода, и продукты, получаемые золь-гель-синтезом, схематически изображены на рис. 1.2, где обозначены: I – созревание золя и гелеобразование: золь (1) → гель (2); II – сушка в суперкритических условиях или промывание геля в растворителях: гель (2) → аэрогель (3); III – сушка в обычных условиях: гель (2) → ксерогель (4); IV – осаждение наночастиц: золь (1) → порошок (6); V – нанесение золя на подложки: золь (1) → пленка ксерогеля (7); VI – обжиг: ксерогель (4) или пленка ксерогеля (7) → монокристаллическое стекло и керамика (5) или пленки и покрытия (8).

Понятия геля

- **Гель из полимерного золя** образуется в процессе полимеризации мономеров и полимеров, находящихся в золе. Постепенно из полимеризующихся разветвленных олигомеров образуется гигантский кластер. Когда этот кластер достигнет макроскопических размеров и распространится на весь объем золя, говорят, что произошел переход золя в гель. При этом гель будет состоять, с одной стороны, из непрерывной структурной сетки - твердого скелета (остова), а с другой - из непрерывной жидкой фазы.
- **Гель из коллоидного золя** образуется по другому механизму. Частицы дисперсной фазы (мицеллы) под воздействием дисперсионных сил притяжения взаимодействуют друг с другом, образуя остов неорганического полимера.
- Дать определение геля, исходя из типа химических связей и взаимодействий, не представляется возможным[^] поскольку в зависимости от типа золя в золь-гель-системе происходят совершенно разные химические и физические процессы. Для полимерных гелей характерно наличие ковалентных связей между молекулами и фрагментами молекул, образующих гигантский кластер. Коллоидные гели создаются, как правило, за счет ван-дер-ваальсовых сил притяжения между агрегатами. При этом в коллоидных системах эти связи могут быть обратимыми, то есть могут разрушаться в процессе встряхивания, а затем восстанавливаться. В полимерных системах ковалентные связи являются постояннодействующими.

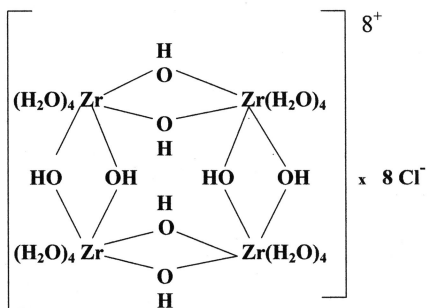
Узагальнена схема формування структури часток діоксиду цирконію на мікро- і макрорівні

Структура оксихлориду цирконію	Первинні структури (полімеризації)	Структури другого рівня
 <p style="text-align: center;">8^+ $\times 8 \text{ Cl}^-$</p>		 <p style="text-align: center;">3-8 нм</p>

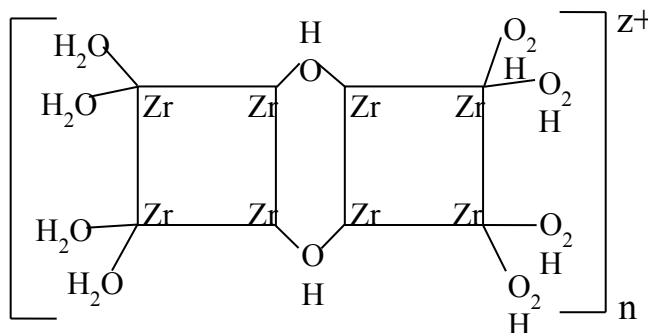
Структури третього рівня	Макроструктура аморфного ZrO_2
 <p style="text-align: right;">5-20 nm</p>	 <p style="text-align: center;">1-2 nm 5-20 nm 50-100 nm</p>

Структура гідроксокомплексів Zr(IV) в водних розчинах (аналіз літературних даних)

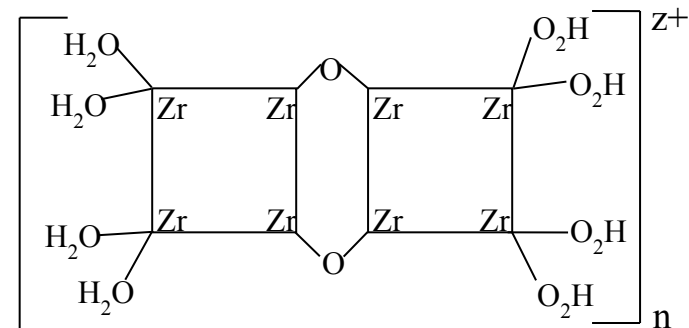
Тетрамір Zr(IV)



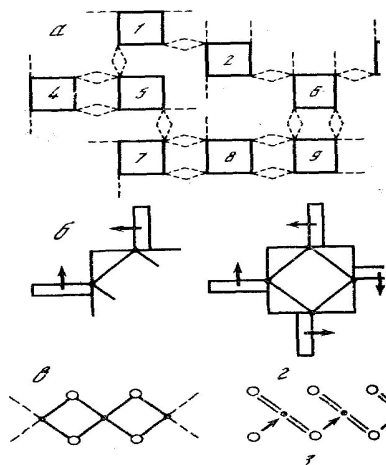
Оляція



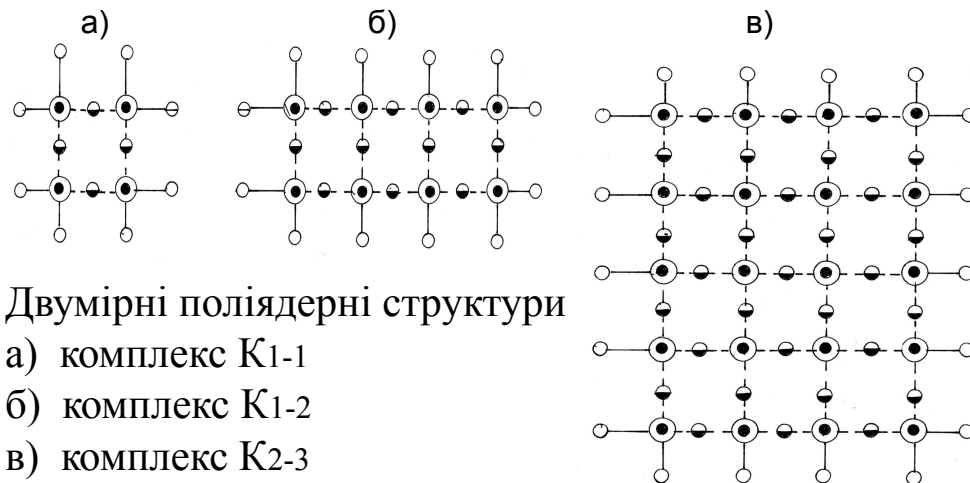
Оксоляція



Процеси полімеризації



Моделі полімеризації тетрамірних комплексів: Клірфілда- а); Рейнтена -б); Блюменталя -в),г).



Двумірні поліядерні структури

а) комплекс К1-1

б) комплекс К1-2

в) комплекс К2-3

Дані розшифровки структури аморфного діоксиду цирконію

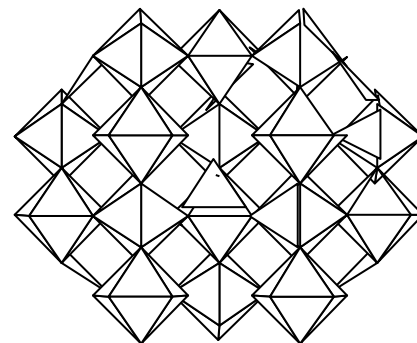
Дані розшифровки структури аморфного діоксиду цирконію отриманого із гідроксиду цирконію з домішками Скандію(III) і Ітрію(III)

№ п/п	R-O-O	R-Zr-Zr	R-Zr-O	N	L, A°
Zr-Sc-10%	4.32	3.41	2.40	12.44	35
Zr-Y-3%	4.09	3.17	2.02	10.91	45

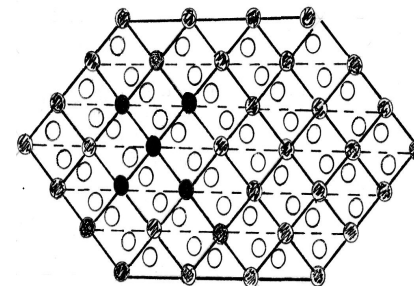
Дані розшифровки структури аморфного діоксиду цирконію отриманого із сумісно кристалізованих $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ і YCl_3

№ зразка	R-O-O	R-Zr-Zr	R-Zr-O	N	L, A°
1	4.28	3.45	2.38	12.14	45
2	4.33	3.44	2.25	13.69	52
3	4.26	3.43	2.25	11.25	48

Октаедрична модель аморфного діоксиду цирконію



Структура аморфного діоксиду цирконію вигляд перпендикулярний площині розташування атомів цирконію



Узагальнена схема структурно-хімічних перетворень водних розчинів цирконію (IV) при одержанні нанорозмірних порошків стабілізованого діоксиду цирконію

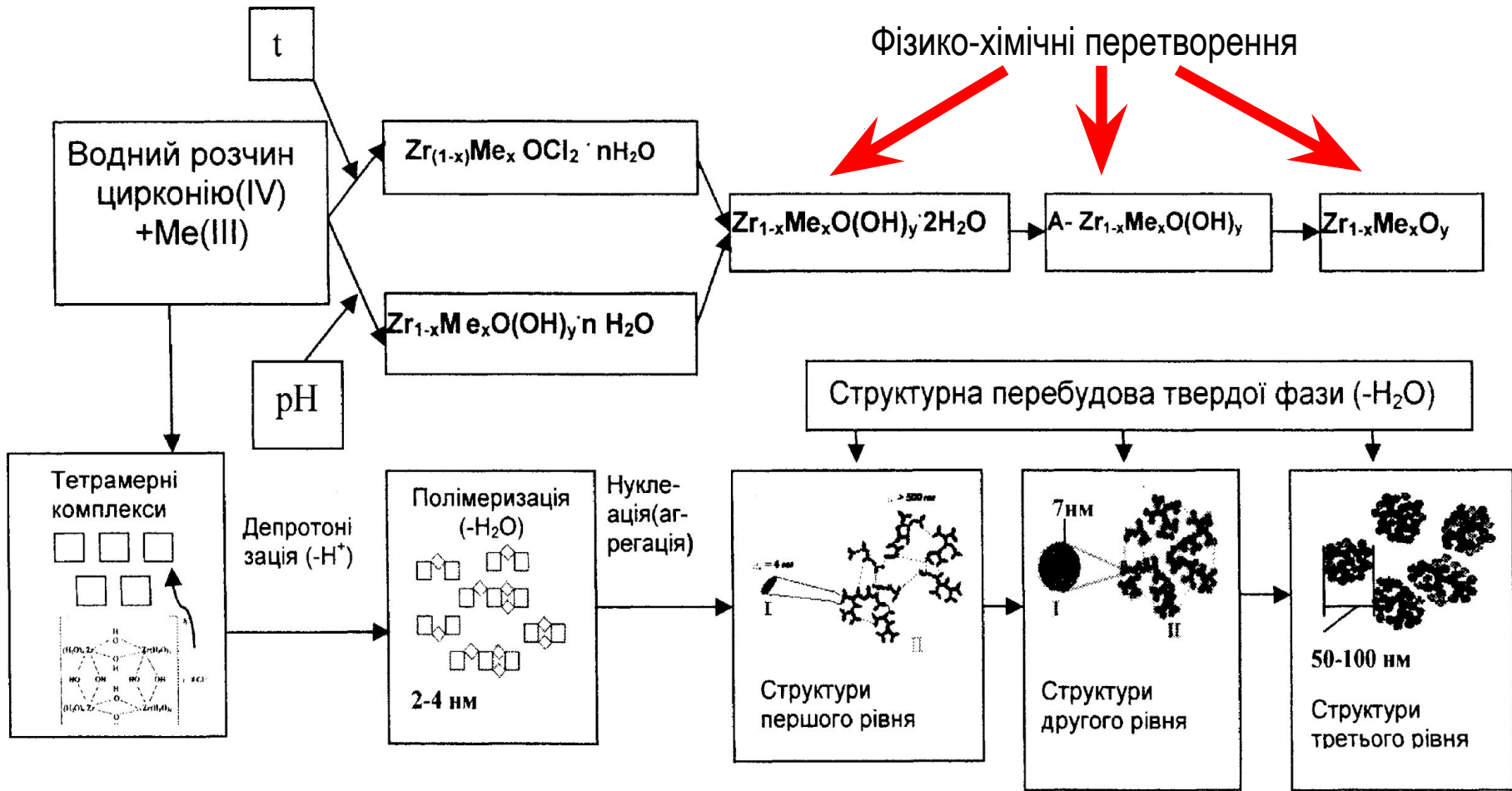
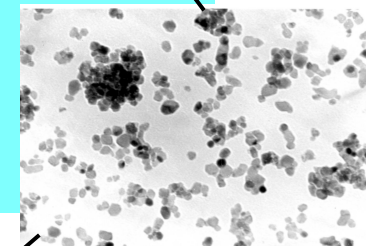
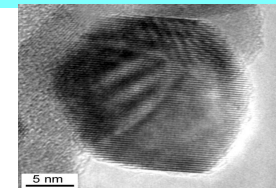
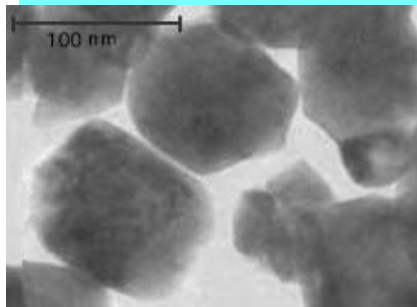
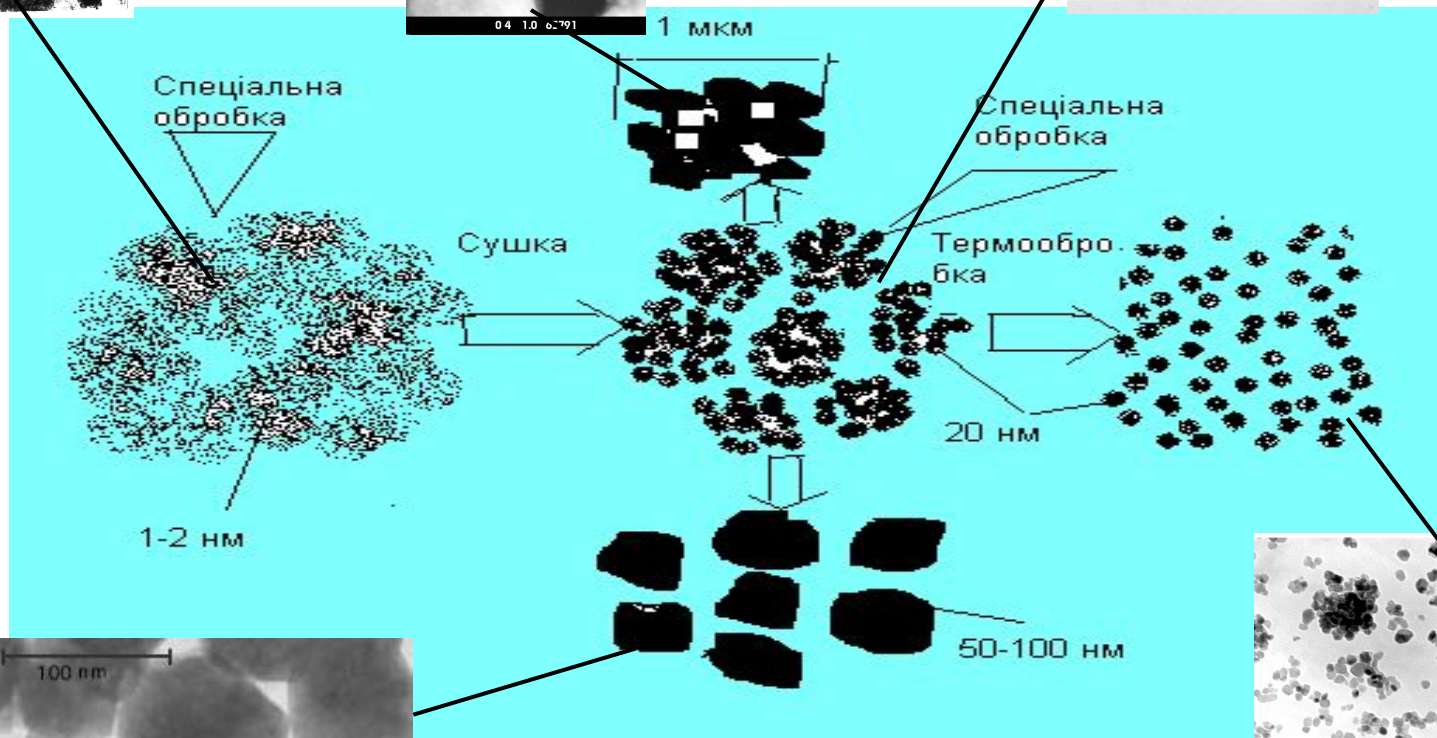
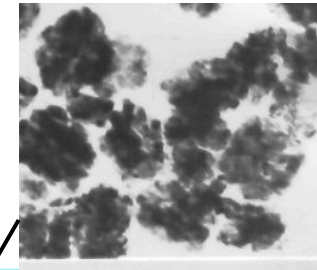
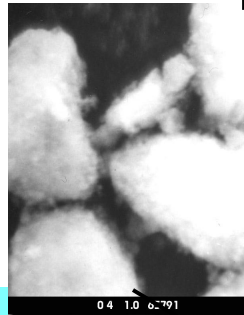
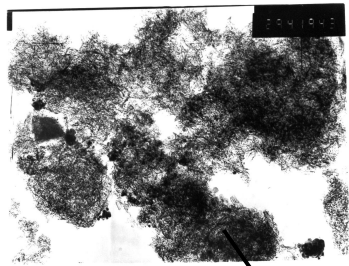


Схема шляхів формування мікроструктури нанорозмірних порошків стабілізованого діоксиду цирконію при одержанні їх із гідроксидів



Технологічна схема формовки мікросфер

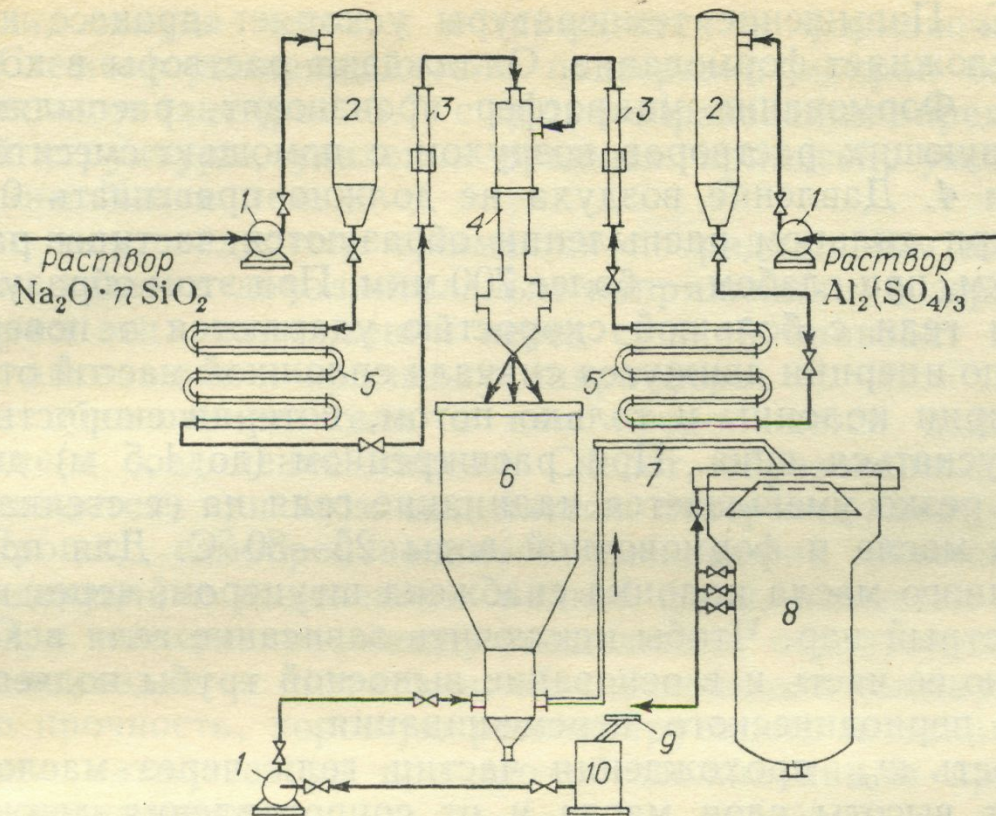


Рис. 3.5. Схема формовки мікросфер:

1 — насосы; 2 — напорные бачки; 3 — ротаметры; 4 — смеситель-распылитель; 5 — холодильники; 6 — формовочная колонна; 7 — транспортирующий желоб; 8 — промывочный чан; 9 — распределительный желоб; 10 — емкость для воды

Алкоксидный метод золь-гель синтеза

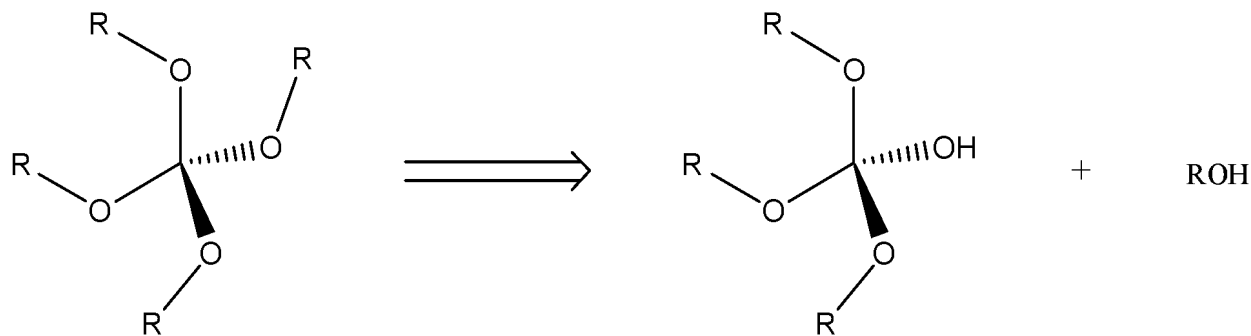
Основные химические реакции, протекающие при золь-гель процессе в водном растворе.

Как правило, в качестве исходного сырья для осуществления золь-гель процесса используются алкоксиды соответствующих химических элементов.



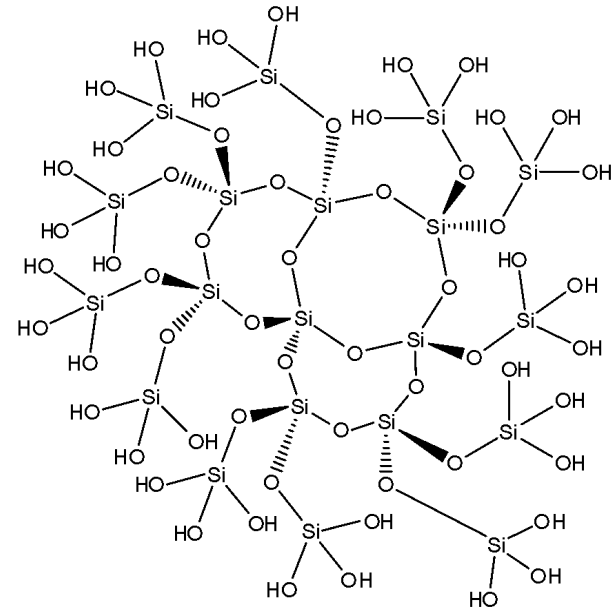
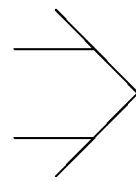
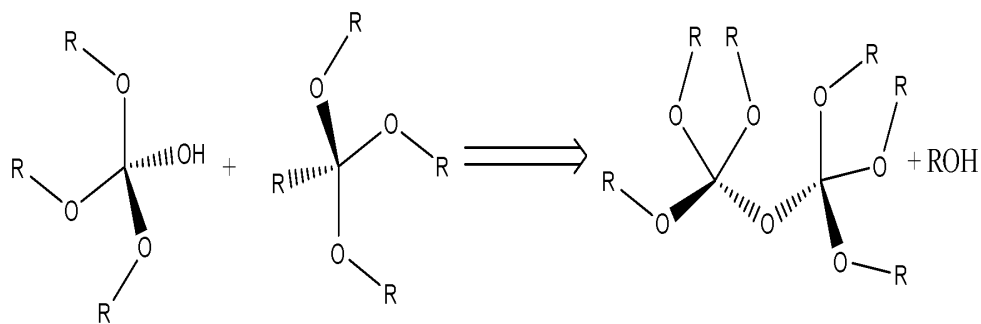
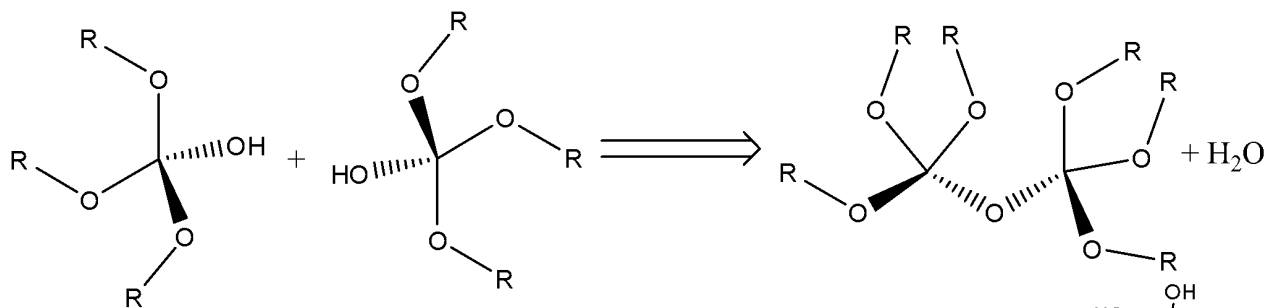
В случае **кремния**, наиболее известны следующие алкоксиды: тетраметоксисилан $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (TMOS) и тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ (ТЭОС)

Гидролиз:

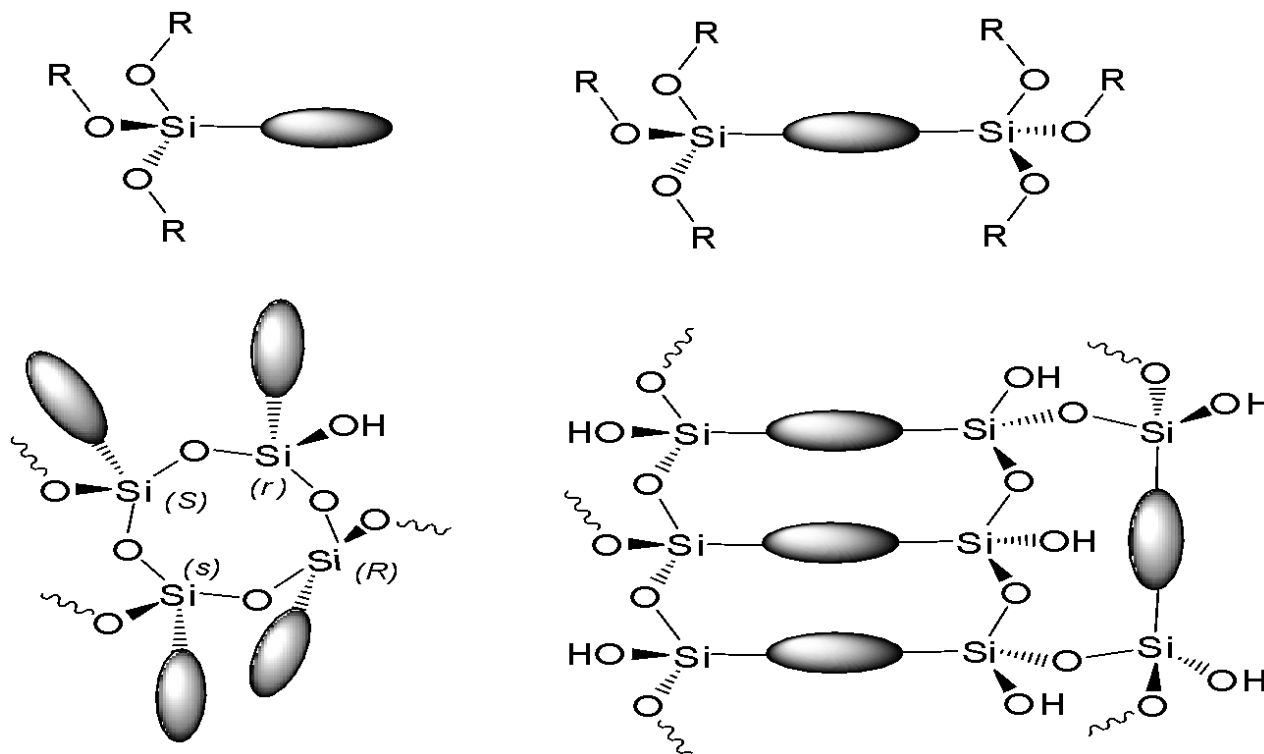


Основные химические реакции, протекающие при золь-гель процессе в водном растворе

Конденсация:



Реакции образования силоксаново-органической сети между органосиланами типа $(RO)_3SiR^0$ и $(RO)_3Si-R^0-Si(OR)_3$



Молекулы, которые содержат более одной алкоксиднокремниевой группы, например, системы, содержащие две или более алкоксигруппы (триалкоксид $(RO)_3Si-R^0-Si(OR)_3$), также используются в золь-гель процессах [34]. Эти исходные вещества позволяют включать органическую функциональную группу непосредственно в решетку твердого материала, а это значит, что органические функциональные группы являются частью решетки, в то время как молекулы типа $(RO)_3SiR^0$ присоединяют функциональную группу R^0 к сети (рис. 4).

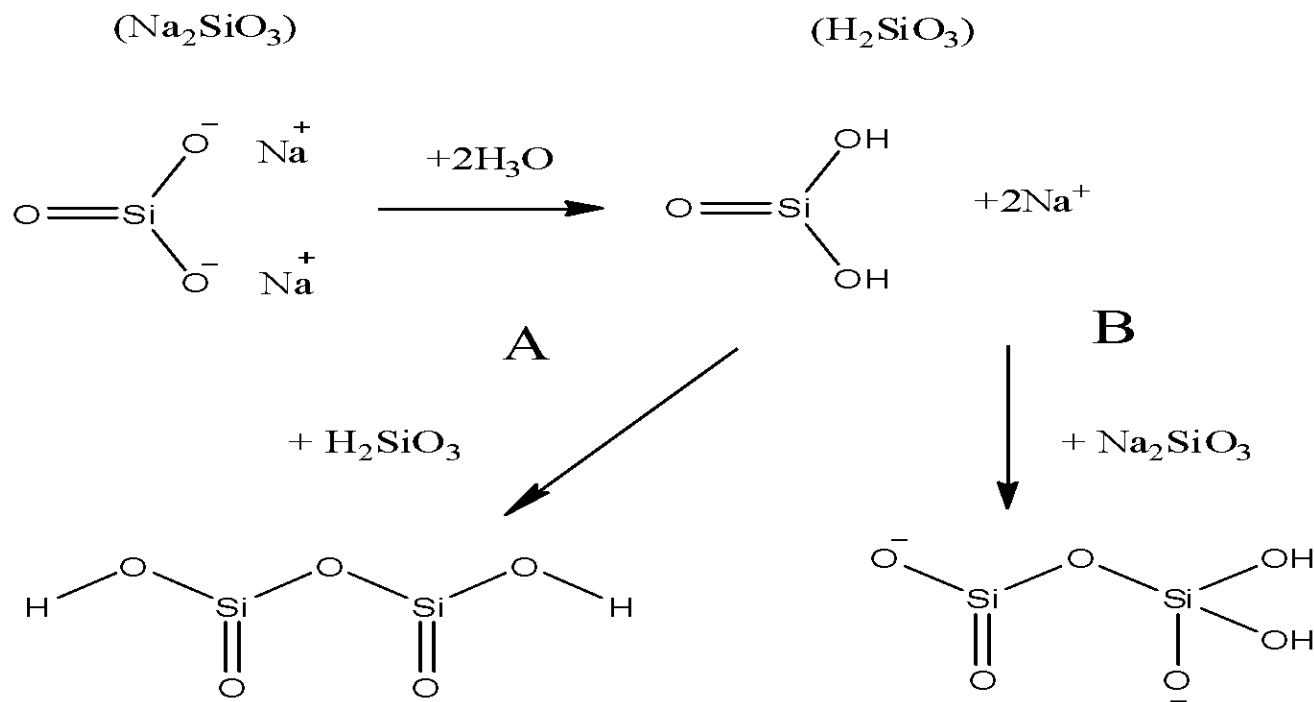
Коллоидный метод золь–гель синтеза

Коллоидный метод золь–гель синтеза включает в себя как совместное связывание коллоидных частиц, так и формирование трехмерных сеток. Преимущества коллоидного метода по сравнению с алкоксидным заключаются в следующем:

- использование готовых агрегативно устойчивых золь поликремниевой кислоты с разными размерами частиц от 5 до 100 нм;
- низкая стоимость кремнийсодержащего прекурсора
- возможность использования различных модифицирующих агентов, способствующих изменению адгезионных, прочностных, электрических и других свойств получаемого материала.

Термин «коллоидный кремнезем» относится к стабильным дисперсиям, состоящим из дискретных частиц аморфного кремнезема (SiO_2). Его обычно считают гидрофильным золем, поскольку частицы стабилизируются посредством «сольватации» или «гидратации». Такое определение исключает растворы поликремниевых кислот, в которых полимерные молекулы или частицы настолько малы, что оказываются нестабильными. В водном растворе кремнезем при $t=25$

Подкисление молекулы силиката натрия с получением кремниевой кислоты и реакции с другой молекулой (А) кремниевой кислоты или (В) силиката натрия



ТЕКСТ

Основная стадия в процессе образования геля в коллоидном методе— **столкновение двух кремнеземных частиц**, обладающих достаточно низким зарядом поверхности. Когда частицы вступают во взаимный контакт, между ними образуются силоксановые связи, необратимо удерживающие частицы вместе. Для формирования подобной связи необходимо либо каталитическое действие гидроксил-ионов, либо дегидратация поверхности частиц при более высоких значениях рН. Это доказывается тем фактом, что скорость образования геля в области рН 3-5 возрастает с повышением значения рН и пропорциональна концентрации гидроксил-ионов. При рН<6 недостаток гидроксил-ионов уже не является фактором, ограничивающим скорость гелеобразования. Однако скорость агрегации понижается из-за более редкого числа столкновений между частицами вследствие возросшей величины заряда на их поверхности. Суммарным результатом одновременного действия этих двух эффектов оказывается наибольшая скорость гелеобразования при рН 5. Как только между частицами образуются силоксановые связи, происходит дальнейшее осаждение кремнезема в точке контакта благодаря отрицательному радиусу кривизны