

КУРС ЛЕКЦИЙ

«Золь-гель технология микро- и наночастиц и НАНОКОМПОЗИТОВ»

О.А. Шилова, И.Ю. Кручинина

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской
академии наук

ЛЕКЦИЯ 1. ВВЕДЕНИЕ В ПОНЯТИЕ НАНОМИРА

Начать рассказ о получении наноматериалов хочется словами нобелевского лауреата, председателя Президиума Санкт-Петербургского научного центра Российской академии наук, академика Ж.И. Алферова: «Единственный способ успешно соревноваться с передовыми странами – это развитие науки и высоких технологий, в том числе, нанотехнологий, создание промышленности, основанной на научно-технических разработках. Другого пути нет! Важной задачей, которая перед нами стоит, – сделать науку востребованной». Когда наука востребована, всегда появляются средства на реализацию научных разработок и исследований» [1].

Таким образом, для развития науки нужна промышленность, а для развития промышленности необходима наука, высокие технологии, нанотехнологии (рис. 1). Одно без другого не может развиваться. Нанотехнологии чрезвычайно разнообразны – это физические, химические, биологические, медицинские и другие технологии, применяемые в различных отраслях промышленности. При этом для всех этих технологий нужны материалы и



Рис. 1. Неразрывная связь промышленности с наукой.

наноматериалы. Для успешной разработки и внедрения технологий наноматериалов необходима совместная работа специалистов разного профиля – химиков, физиков, технологов, инженеров. Более того, для внедрения наноматериалов в биологические, медицинские, геологические и другие специальные области применения, безусловно, понадобится участие биологов, медиков, фармацевтов, геологов и других специалистов, непосредственно заинтересованных в разрабатываемых материалах.

В связи с вышесказанным зададимся вопросом, что можно сделать для развития нанотехнологий? Прежде всего, первая задача – это дать знания, создать некий базис, который затем послужит фундаментом для дальнейшего специализированного обучения. В этой связи хотелось бы отметить недостаток таких базисных знаний. Ярким примером является незнание студентами технических вузов таких основ, как периодическая таблица элементов Д.И. Менделеева.

Между тем, знание таблицы, открытой нашим соотечественником, должно не только наполнять наши сердца гордостью за отечественную науку, но являться опорой, справочником как для студентов при изучении целого ряда предметов, так и для специалистов во время их научной или производственной деятельности. Однако этого не происходит. И студенты технических вузов, и специалисты, их окончившие, очень плохо знают и практически не пользуются периодической таблицей элементов. Требуется обратить внимание специалистов по разработке школьных программ на необходимость восполнения этого пробела, включение дисциплин по изучению истории науки, достижений российских, советских ученых и инженеров; формированию мотивации для занятий наукой в своей стране. При этом надо учитывать, что современную науку отличает междисциплинарность, которая предполагает наличие широкого кругозора и знаний целого ряда естественных наук. Однако в последние годы, не только в нашей стране, но и в мире наблюдается перепроизводство экономистов, юристов и нехватка высококвалифицированных технологов и инженеров.

Осознание своего призвания для многих людей – это сложный процесс. Поэтому желательно, чтобы этот процесс начинался как можно раньше, уже со школьных времен.

Наномир – это пятое состояние вещества между атомами и макровеществом. Изучать его можно исходя из концепции, существования в этой области диапазона размеров (1-100нм) конвергенции неорганического, органического и биологического мира.

Как из атомов формируется вещество? Атомы образуют фундаментальные кластеры на основе действия принципа глобального минимума энергии. Начинает действовать правило плотнейшей упаковки пространства. Благодаря развитию компьютерной техники сегодня можно произвести расчеты по образованию из атомов фундаментальных конфигураций – т.н. «building blocs». Понятие «building blocs» ввел в 19 веке еще до открытия рентгеновских лучей французский минеролог Гуи. Он установил закон кратных отношений на множестве минералов, увидев, что многие минералы состоят из более мелких блоков. Минералогия всегда привлекала исследователей правильными углами, точными гранями, уникальными качествами. Оказалось, что в составе минералов имеются и строительные блоки. Идея существования строительных блоков позволяет визуализировать очень многие структуры наночастиц. Микрокластеры не образуются случайно из любой комбинации атомов, а только некоторые количества атомов собираются вместе, организуя микрокластер. Эта сложная задача стала реализуемой при развитии электронной микроскопии – микроскопии высокого разрешения микроскопы HREMB ТИТАН (до 0.7 Å – субангстремное разрешение), когда появилась возможность визуализации объектов размерами 10-20нм [5].

Таким образом, две концепции положены в основу структурной химии наномира – принцип максимального заполнения пространства веществом и принцип «строительных блоков», фундаментальных конфигураций, из которых создаются структурные элементы наночастиц любого типа.

Исходя из этих концепций решается ряд важнейших проблем:

1. конвергенция неорганических, органических и биологических объектов в наномире.
2. исследование и визуализация наноструктур различной размерности.
3. создание функциональных и конструкционных наноструктурных материалов и покрытий.
4. Принцип самоорганизации наноразмерных систем и фрактальных структур.
5. Разработка математических методов структурной кристаллохимии наноразмерных структур и принципов коллоидной химии в наномире.

В наномире много особенностей. Нет понятия «фаза», на котором основан весь физико-химический анализ[5].

Метрический интервал нанопространства (0.5-100нм) определяется исходя из анализа сил, приводящих к агрегированию. Эти силы могут иметь разную природу, в соответствии с этим наночастицы будут различаться по своему строению. Силы ковалентных связей стремятся к установлению жестких углов между связями. Связи металлического характера приводят, как правило, к максимально возможной взаимной координации атомов. Строение наночастиц может определяться действием ионных, ионно-ковалентных сил, или более слабых водородных связей, сил Ван-дер-Ваальса (диполь-дипольное взаимодействие). Эффективный радиус действия этих сил (близкодействующих или дальнедействующих) и будет определять характерный масштаб структурирования. Радиус действия близкодействующих сил имеет величину порядка межатомного расстояния и приводит к упорядочиванию в масштабе от долей нанометра до нескольких нанометров. Радиус действия сил, стабилизирующих коллоидные частицы, имеет величину порядка сотен нанометров [5].

Врнемся к наукам о материалах и к технологиям материалов. Прежде всего, поговорим о материаловедении. Г. Готтштайн, автор одного из лучших

зарубежных учебников: «Физико-химические основы материаловедения» [2], переведенного на несколько языков, дает следующее определение материаловедению. *Материаловедение – это совокупность знаний о взаимосвязях между микроскопической структурой и макроскопическими свойствами конструкционных материалов.* Исходя из современных представлений, например, согласно классификатору Российского фонда фундаментальных исследований 2013 года, для научных направлений по химии и инженерным наукам, помимо конструкционных материалов, следует говорить и о функциональных материалах, а также о покрытиях. Таким образом, материаловедению можно дать следующее, расширенное определение: *материаловедение – это совокупность знаний о взаимосвязях между микроскопической структурой и макроскопическими свойствами функциональных и конструкционных материалов, а также покрытий.*

Вышеприведенное определение отражает взаимосвязь микроструктуры материала и технически ценных свойств макрообъектов. Вы спросите: а где же «нано»? Действительно, до недавнего времени наноструктуру макрообъектов отдельно не выделяли. Осознание особенности и важности нанопространства для синтеза материалов с заданными свойствами пришло лишь в конце XX столетия.

Что же такое нанотехнология? В научно-популярной книге «Нанотехнологии. Азбука для всех» [3], подготовленной сотрудниками факультета наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, приведен ответ на этот вопрос нобелевского лауреата 1981 года по химии Роальда Хофмана (Roald Hoffmann), физика по образованию, получившему премию за разработку теории протекания химических реакций. Он сказал: «Рад тому, что для химии люди нашли новое название. Теперь у них появился стимул изучать то, что они не желали изучать в школе». Таким образом, химики занимаются нанотехнологиями уже на протяжении двух с половиной столетий (XIX, XX, XXI века). При этом, как отмечает во введении редактор книги академик Ю.Д. Третьяков:

«Отличием современной нанотехнологии является то, что она соединяет талант химика-синтетика и физика-теоретика с мастерством инженера».

Итак, химический синтез нанопродуктов – одна из важнейших нанотехнологий. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова имеет богатые традиции в области химического синтеза наноматериалов. Институт носит имя академика Ильи Васильевича Гребенщикова (рис. 2). Он является организатором ИХС АН СССР и первым его директором. Изначально Илья Васильевич мечтал организовать институт одного элемента – кремния. Он предвидел особую роль этого элемента для человечества. Однако во главу угла ставилось народно-хозяйственное значение института и поэтому его называли Институтом химии силикатов. Силикаты имеют огромную практическую значимость. Большая часть цементной, стекольной и керамической промышленности, а также промышленности огнеупоров базируется на силикатном сырье. Изучение химии силикатов и физико-химических основ технологии силикатов обеспечивают прогресс в этих отраслях промышленности.

И.В. Гребенщиков уже в те далекие годы имел непосредственное отношение к нанотехнологиям, а именно, к золь-гель технологии, хотя тогда



Рис. 2. Академик И.В. Гребенщиков – директор ИХС АН СССР с 1948 по 1953 год.

она так не называлась. Он являлся известным специалистом в области просветления оптики. В 30-40 годы у него появилась пионерская идея использовать тонкие стекловидные слои, нанесенные из золь, в качестве просветляющих покрытий, например, посредством формирования на поверхности стекла тонких пленок, имеющих показатель преломления, отличный от стеклянной подложки [4].

В настоящее время Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,

успешно развивает нанотехнологии – жидкофазные способы получения наночастиц, гидротермальный синтез силикатных нанотрубок, золь-гель синтез стекловидных и мембранных материалов, функциональных и защитных покрытий. Директор ИХС РАН с 1998 года академик В.Я. Шевченко является одним из пионеров в области исследования



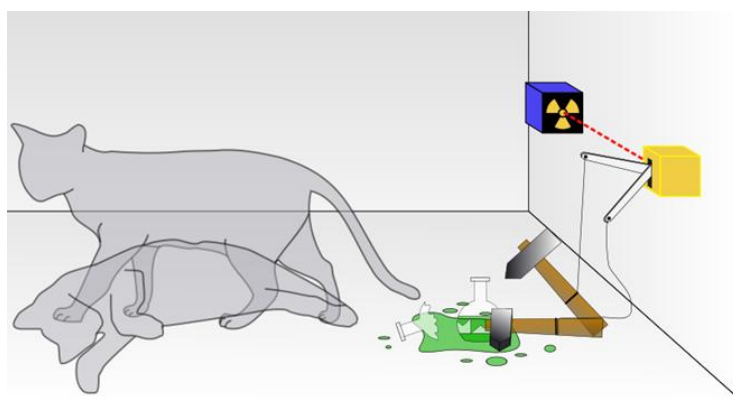
Рис.3. Академик В.Я. Шевченко – директор ИХС РАН с 1998 года

наномира (рис. 3) [5]. Он неоднократно высказывал мнение, что, наряду с общепризнанными важными задачами физики и биологии XXI века «Как возникла Вселенная?» и «Как возникла жизнь?», для химии XXI века достойной ее проблемой является поиск ответа на вопрос: «Что такое вещество? Как оно образуется?» и ответ на этот вопрос надо искать в наномире [6,7]. Что же такое наномир?

ЧТО ЖЕ ТАКОЕ НАНОМИР, В ЧЕМ ЕГО ОСОБЕННОСТЬ?

Наномир (по определению В.Я. Шевченко) – это область пространства, в котором из атомов, путем самоорганизации, образуется вещество, живое или неживое» [5]. Ключевое слово здесь – самоорганизация: самоорганизация атомов в точные конфигурации, а затем по принципу клеточного автомата в более сложные по иерархии структуры – вначале в наночастицы, в макромолекулы, а затем в макрообъекты. При этом граница между микромиром и макромиром не определена, и ее существование есть предмет оживленных дискуссий [8]. Рассмотрим это на примерах

Законы макромира не действуют в микромире и наоборот. Яркий

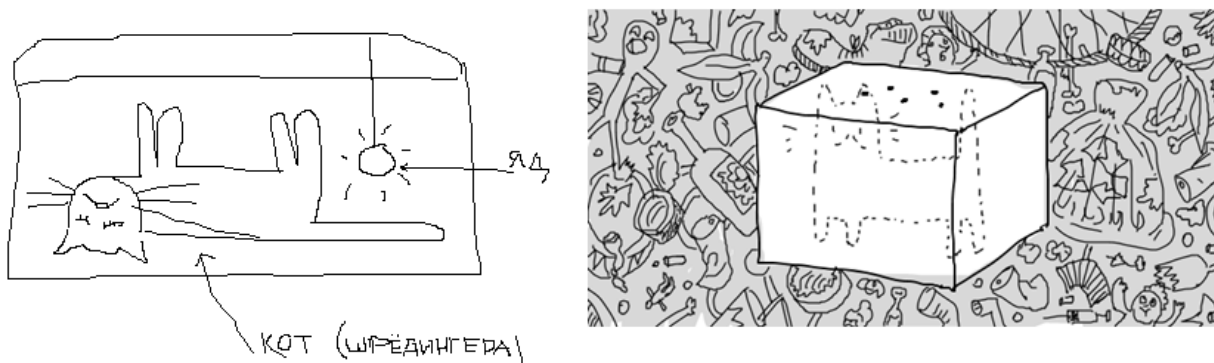


пример этого имеет давнюю историю – это, так называемый, кот Шредингера (рис. 4, 5). Мысленный эксперимент, предложенный австрийским физиком Эрвином Шредингером (Erwin Schrödinger), заключается в следующем [9-10]. Есть ящик и кот. В ящике имеется механизм, содержащий радиоактивное атомное ядро и ёмкость с ядовитым газом. Параметры эксперимента подобраны так, что вероятность распада ядра за 1 час составляет 50%. Если ядро распадается, открывается ёмкость с газом и кот погибает. Если распада ядра не происходит, то кот остается жив здоров. Закрываем кота в ящик, ждём час и задаёмся вопросом: а жив ли кот?

Рис. 4. Иллюстрация к постановке опыта «Кот Шредингера».

Согласно представлениям квантовой механики атомное ядро (а, следовательно, и кот) находится во всех возможных состояниях одновременно (описывается квантовой суперпозицией – смешением двух состояний). До того, как мы открыли ящик, система «кот-ядро» находится в состоянии «ядро распалось – кот мёртв» с вероятностью 50%, и в состоянии «ядро не распалось – кот жив» – вероятностью 50%. Получается, что кот, сидящий в ящике, и жив, и мёртв одновременно (рис. 5).

Рис. 5. Иллюстрация к мему «кот Шредингера»: кот жив – кот мертв.



Дело в том, что, как и Эйнштейн, Шрёдингер был противником квантовой механики, с её вероятностями, неопределённостями и квантовыми флуктуациями. Потому вся эта «котовасия» предполагалась для указания на несовершенство квантовой механики, на то, что мы, дескать, ещё чего-то не понимаем. Действительно, во времена Эйнштейна и Шредингера не было еще речи о наномире, который может быть мостиком между микромиром и

макромиром. В наном мире проявляются свойства и микромира, и макромира. Яркий пример тому – наночастицы «кентавры» [8].

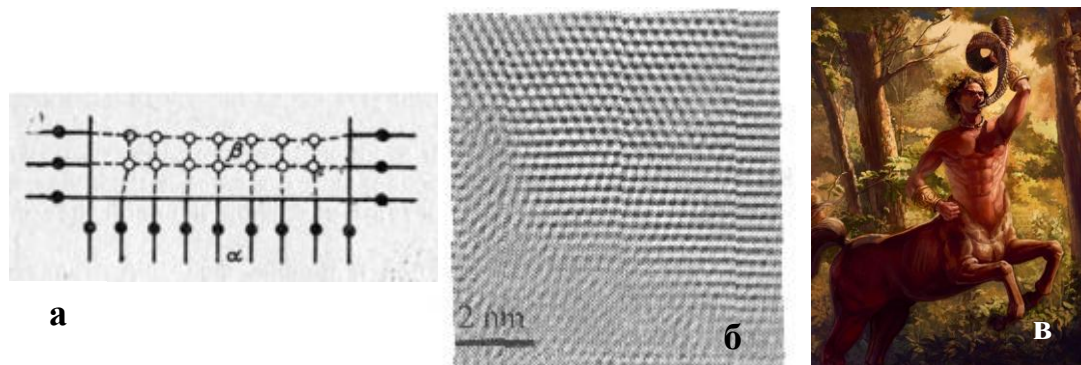


Рис. 6. Схематическое изображение плавного перехода между фазами α и β , который характерен для наночастиц-кентавров (а); изображение наночастицы-кентавра ZrO_2 с когерентной границей между двумя разными фазами, полученное с помощью просвечивающего микроскопа высокого разрешения (б); изображение мифического существа, гармонично сочетающего в себе торс человека на теле лошади (в).

В одной наночастице присутствуют сразу две разные фазы, например, α и β (рис. 6 а). При этом между этими фазами нет четкой границы, одна фаза плавно переходит в другую. Для макромира это невозможно. В.Я. Шевченко с соавторами обнаружили наночастицы-кентавры в порошке ZrO_2 , полученном золь-гель способом (рис. 6 б). Исследования показали, что в этих наночастицах-кентаврах органически связаны фазы $t-ZrO_2$ и $m-ZrO_2$, как у мифического существа кентавра органически связаны торс человека с туловищем лошади (рис. 6 в). Частицы кентавры обладают когерентной границей между различными фазами (рис. 6 а, б).

Ключевое слово в наном мире – самоорганизация! Можно представить себе самоорганизацию, как последовательность следующих процессов: самоорганизация атомов в точные конфигурации, а затем по принципу клеточного автомата в более сложные по иерархии структуры – вначале в наночастицы, в макромолекулы, а затем в макрообъекты [8].

Самоорганизацию, иерархический принцип организации можно проследить на примере образования продуктов золь-гель синтеза.

ЛЕКЦИЯ 2. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ – НАНОТЕХНОЛОГИЯ

Термином «Золь-гель технология» обозначают технологию получения технически ценных неорганических и органо-неорганических материалов (катализаторы, адсорбенты, мембраны, керамика и другие композиты) на основе перехода гомогенного раствора в золь и затем в гель [11].

Можно проиллюстрировать процессы, происходящие в золь-гель системе, с помощью элементарной схемы (рис. 7).

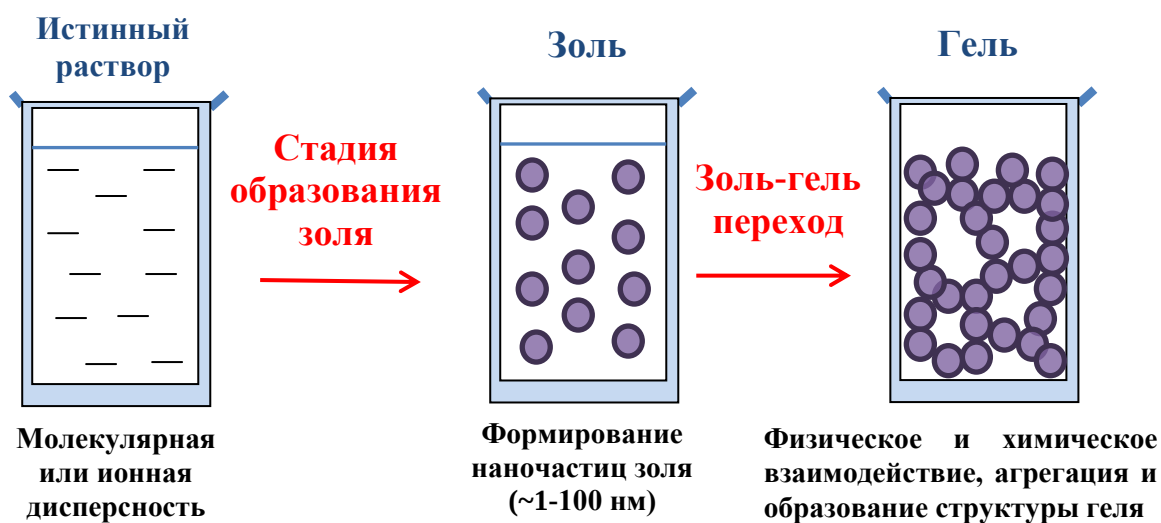


Рис. 7. Схема перехода истинного раствора в золь и далее в гель

В золь-гель технологии прекурсор – это вещество, которое при определенных условиях может образовывать полимолекулы, полисольватированные группы, мицеллы, из которых будут формировать зародыши наночастиц золь. В качестве прекурсоров могут использоваться практически любые, как правило, гидролизующиеся соединения – алкоксиды кремния $\text{Si}(\text{OR})_4$ и ряда других металлов (Me – Al, Ti, Sn, Zr и др.), соли металлов (например, хлориды титана, оксохлориды ванадия).

Для того чтобы осуществить процессы гидролиза и поликонденсации (часто говорят: гидролитической поликонденсации), в реакционную среду вводят воду. Для того чтобы инициировать гидролиз и регулировать его скорость, добавляют катализаторы. Это чаще всего кислоты или щелочи.

Поэтому в золь-гель технологии принято подразделять гидролиз на кислый и щелочной.

Можно вводить в золи и модифицирующие добавки, которые придадут новые полезные свойства получаемым материалам и покрытиям. Это могут быть водо-спирторастворимые соли и кислоты, органические низко- и высокомолекулярные соединения. Обычно перед введением в реакционную смесь соли растворяют в воде или органическом растворителе. Изначально, в момент смешивания исходных компонентов друг с другом, они, как правило, представляют собой истинные растворы. В результате гидролитической поликонденсации молекул прекурсора образуется наночастицы (твёрдая фаза), размер которых обычно находится в диапазоне 1-100 нм (рис. 7). Наночастицы золя реально могут выглядеть так, как показано на рис. 8а,б.

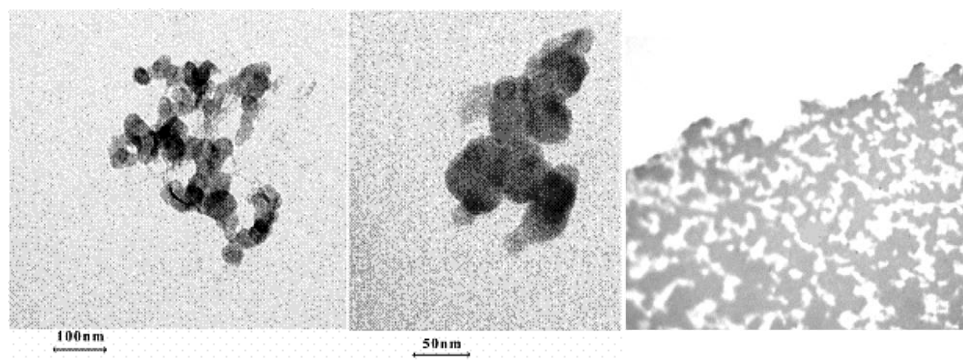
В золь-гель технологии *золь* – это дисперсная система¹ с жидкой дисперсионной средой² и твёрдой нанодисперсной фазой³.

По мере «созревания» или старения золя начинается процесс агрегации частиц, который постепенно приводит к образованию трехмерной структуры (гигантского кластера) – геля (рис. 7). Пример такой структуры можно видеть на рис. 8в [12].

¹ **Дисперсная система** – гетерогенная система, в которой частицы одной фазы (дисперсной) распределены в другой однородной фазе (дисперсионной среде).

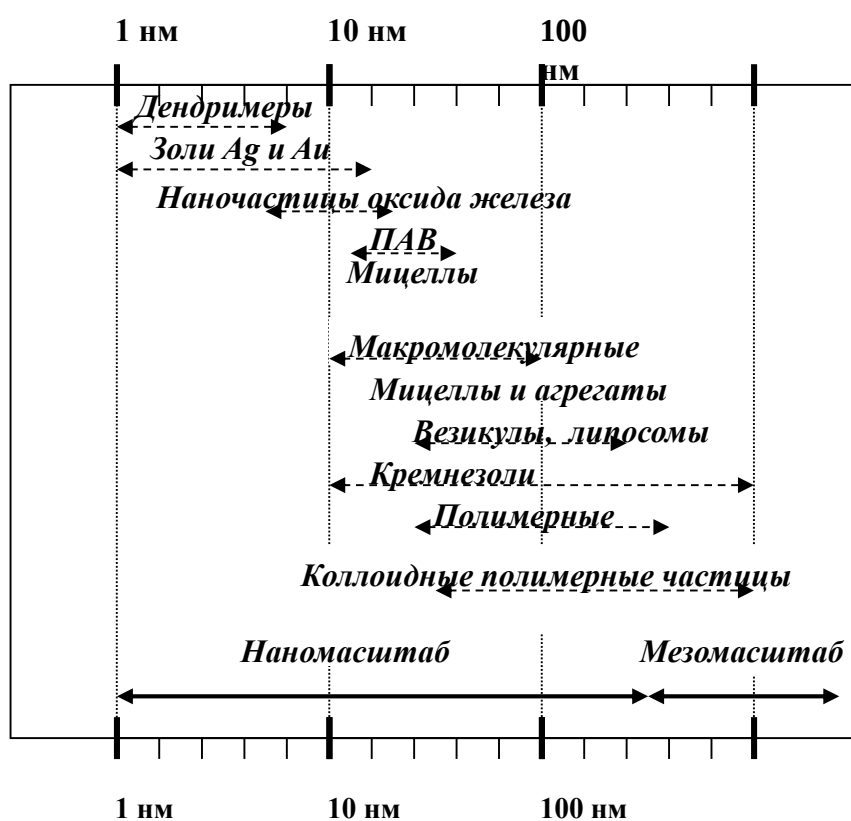
² **Дисперсионная среда** – непрерывная фаза, в объёме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде мелких твёрдых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа; дисперсионная среда может быть твёрдой, жидкой или газообразной.

³ **Дисперсная фаза** – совокупность мелких однородных твёрдых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа, равномерно распределённых в окружающей (дисперсионной) среде.



**Рис. 8. Частицы кремнезоля, образовавшиеся в результате кислого гидролиза тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (а,б);
Сетка геля, образовавшаяся из золя на основе $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и H_3PO_4 (в)**

Рис. 9. Размерный диапазон частиц различных коллоидных⁴ систем



Гель — это композиционный материал, структура которого представляет собой

⁴ Коллоидные системы (коллоиды) — двухфазные дисперсные системы с предельно высокой степенью дисперсности, при которой еще сохраняется гетерогенность, т. е. наличие между дисперсной фазой и дисперсионной средой поверхности раздела; они являются промежуточными между молекулярно-дисперсными (истинными растворами) и грубо дисперсными (суспензиями, эмульсиями).

взаимопроникающие твёрдую и жидкую фазы. Наглядный пример дается в известной монографии американских исследователей Бринкера (Brinker) и Шерера (Scherrer) [13], вышедшей в свет в конце прошлого века, и в значительной степени способствующей пониманию и популяризации этого метода жидкофазного синтеза материалов. Так, путешественник, захотевший изучить структуру геля, мог бы обойти его по суше или, наоборот, проплыть на лодке. Глядя на рис. 8 в, можно согласиться с этим. Лучше осознать размеры зольей, гелей, а также других объектов наномира можно, воспользовавшись схемой, изображенной на рис. 9 [14].

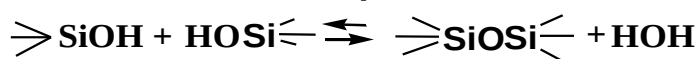
О ХИМИИ ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ – ЗОЛЕЙ И ТРЕХМЕРНОГО КЛАСТЕРА - ГЕЛЯ

Рассмотрим химические реакции, лежащие в основе золь-гель синтеза на примере гидролитической поликонденсации алкоксисиланов $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R чаще всего метильный CH_3 или этильный C_2H_5 радикалы. Ниже приведены три основные реакции, в результате которых образуется структура кремнезоля.

Гидролиз с образованием силанолов:



Реакция ангидроконденсации:



Гетерофункциональная конденсация:



R - алкил, предпочтительно CH_3 , C_2H_5

В результате протекания этих реакций начинают формироваться фрагменты полисилоксановой сетки золя, а затем и геля. Примеры образующихся структур, удачно изображенные Йолдасом [15], можно видеть на рис. 10.

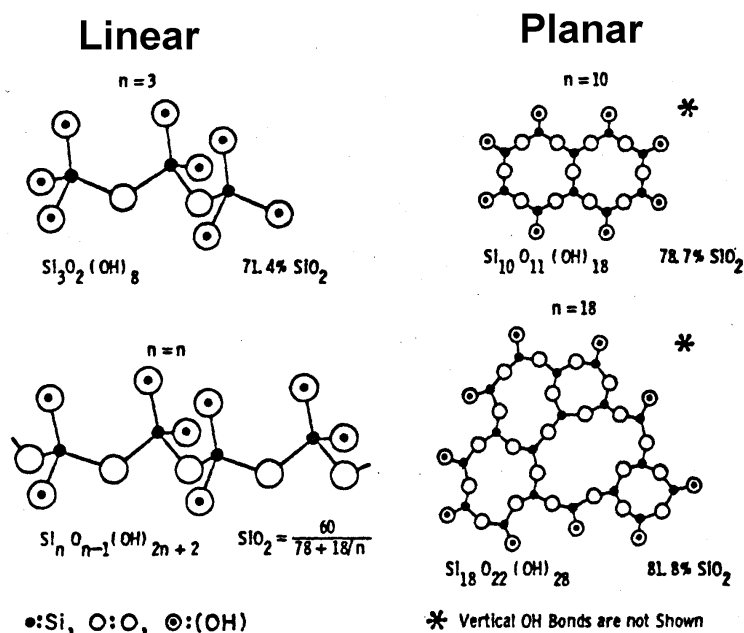


Рис. 10. Структура фрагментов полисилоксановых структур (неорганических полимеров), образующихся в кремнезольях

Если алкоксисоединение помимо алкоксигрупп (OR) будет содержать какие-либо органические радикалы или функциональные группы, это существенным образом скажется на структуре не только формирующегося золя и геля, но и свойствах получаемых материалов. Например, если при синтезе кремнезоля часть тетраэтоксисилана⁵ заменить на метилтриэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$, в котором одна из алкоксигрупп замещена метильным радикалом, то можно получить кремнезоль, из которого при нанесении на подложку получаются менее хрупкие покрытия [16]. Такие покрытия можно подвергать прессованию, выдавливая в них канавки. Эти покрытия, в отличие от полученных из кремнезольей только на основе тетраэтоксисилана, не растрескиваются вплоть до 400-450°C, пока не начнут разрушаться органические радикалы CH_3 , обеспечивающие повышенную пластичность этим покрытиям. Благодаря введению в структуру кремнийорганического полимера органических радикалов такой материал становится органо-неорганическим. Более подробно на этом новом

⁵ тетраэтоксисилан – алкоксисоединение с четырьмя алкоксигруппами (OC_2H_5), другое название этиловый эфир ортокремневой кислоты $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_4$, наиболее широко используется в золь-гель технологии.

классе материалов, которые получают золь-гель синтезом, остановимся несколько позже. Сначала рассмотрим, какие еще возможности предоставляет золь-гель технология по модификации свойств получаемых материалов.

Например, вводить легирующие добавки в получаемые материалы можно *in situ* в процессе золь-гель синтеза. Для этого в раствор прекурсора (например, тетраэтоксисилана) добавляют расчетное количество раствора солей или кислот, в которых содержатся интересующие нас **элементы** (например, H_3BO_3 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, нитраты и хлориды целого ряда **металлов**). Соединения этих элементов, или, как их еще называют, допанты в молекулярной или ионной форме встраиваются в решетку структурной сетки золя и геля (рис. 11а). Получаемые материалы или покрытия будут представлять собой нанокomпозиты, в которых наночастицы допантов статистически равномерно распределены в структуре покрытия, как это можно видеть в силикатной пленке, полученной из кремнезоля, содержащего соединения платины (12б).

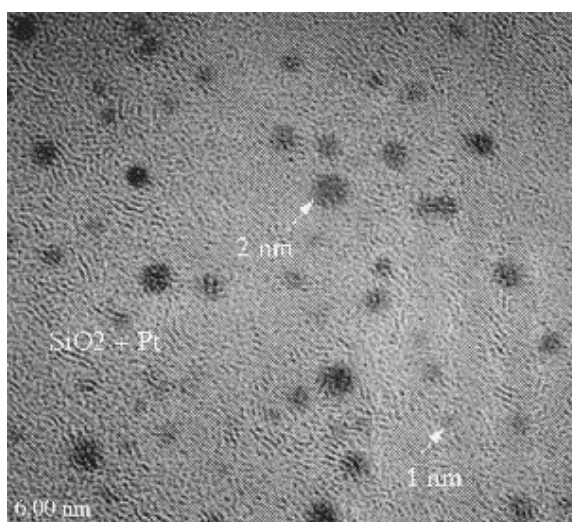
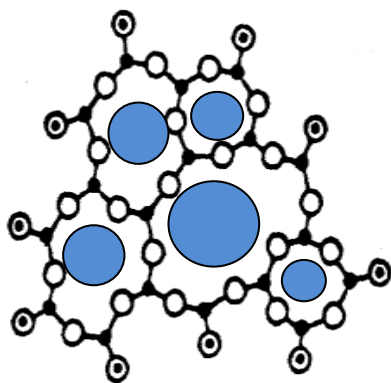


Рис. 11. Схематическое изображение структурной сетки геля с распределенными в ее петлях наночастицами допанта (а); изображение поперечного сечения пленки, нанесенной на полупроводниковый материал, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (б)

Рассмотрим более подробно особенности структуры получаемых материалов.

ЛЕКЦИЯ 3.

ЗОЛИ, ГЕЛИ И КСЕРОГЕЛИ – ФРАКТАЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ

Кристаллические материалы имеют свой «паспорт», который они получают после исследования методом рентгеноструктурного анализа. Метод позволяет определять атомную структуру вещества, а именно: пространственную группу элементарной ячейки, её размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла. Для аморфных материалов это невозможно. Поэтому уже более двух десятков лет для характеристики структуры некристаллических материалов успешно используют фрактальный подход. Однако необходимо подчеркнуть, что понимание фрактальных свойств физического объекта только помогает понять его природу, но не подменяет изучение его основных физических и химических свойств.

Термин «фрактал» предложен Бенуа Мандельбротом в 1975 г.[17]. Слово *фрактал* образовано от латинского *fractus* и в переводе означает *состоящий из фрагментов, дробный*. Мандельброт стал называть фракталом структуры, состоящие из частей, которые в каком-то смысле подобны целому. Таким образом, одно из основных свойств фрактальных объектов – *самоподобие*⁶. Слово «фрактал» употребляется не только в качестве математического термина. Фракталы разделяют на детерминированные (геометрические и алгебраические) и недетерминированные (стохастические)⁷. Если смотреть на физический фрактальный объект в микроскоп, то при любом увеличении мы будем видеть очень похожую структуру. Можно сказать, что в простейшем случае небольшая часть фрактала (фрагмент) содержит информацию обо всем фрактале. Это утверждение можно проиллюстрировать на примере «снежинок» [11,18] (рис. 12).

⁶ Самоподобная структура – это структура, элементы которой подобны всей структуре в целом.

⁷ Слово стохастический (от греч. *ΣΤΟΧΑΣΤΙΚΌΣ* — «умеющий угадывать») используется во многих терминах из разных областей науки, и в общем означает неопределённость, случайность чего-либо

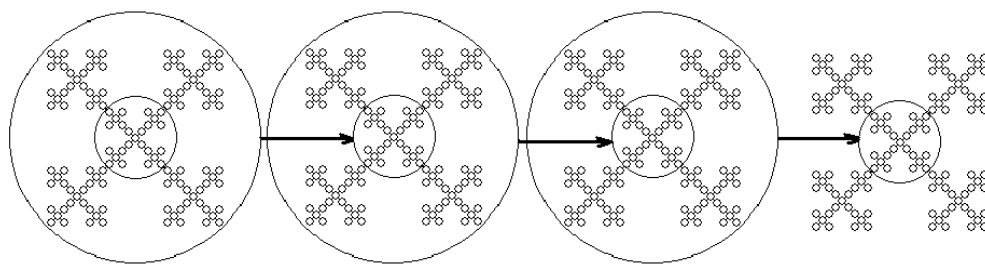


Рис. 12. Иллюстрация свойства самоподобия «идеальной снежинки», которую можно назвать двухмерным неупорядоченным агрегатом

В живой природе многие объекты обладают фрактальными свойствами: кораллы, морские раковины, растения (например, различные виды капусты, ананас), кроны деревьев и листья растений, кровеносная система и бронхи людей и животных. В неживой природе – границы географических объектов (контуры береговых линий, границы стран, областей, городов), горные хребты, снежинки, облака, молнии, морозные узоры, кристаллиты, сталактиты, сталагмиты и многое другое. Продукты золь-гель синтеза: золи, гели, ксерогели также – фрактальные объекты. Это впервые обнаружили в 1984 году Шафер (D.W.Schaefer) и Кифер (K.D.Keefer) [19]. В нанокompозитах, полученных золь-гель методом, обычно рассматривают фрактальную структуру физических объектов, возникающих в процессе агрегации наночастиц золя. Эти образования получили названия *фрактальных кластеров* или *фрактальных агрегатов*. Они имеют рыхлую и ветвистую структуру, поскольку образуются в результате протекания большого количества разнообразных физических процессов, сопровождающихся ассоциацией твердых частиц близких размеров.

Рассмотрим упрощенную схему процесса образования структуры геля (рис. 13). Сначала формируется, так называемый, мокрый гель, в петлях структурной сетки которого еще находится золь. Постепенно золь внутри нанопространства также превращается в гель, и так далее, то есть образуется некая иерархическая структура.

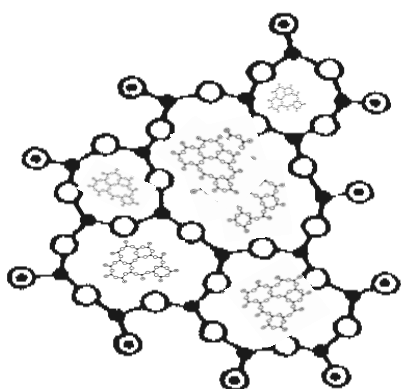


Рис. 14. Схема образования субструктуры геля.

Большое внимание фрактальному поведению зольей и гелей уделено в вышеназванной монографии Бринкера и Шерера [13]. Авторы анализируют различные типы фрактальных агрегатов в зависимости от условий золь-гель синтеза и их фрактальной размерности (рис. 14). Фрактальная размерность – основная характеристика фрактальных объектов. Не вдаваясь в подробности ее определения и сущности (это выходит за рамки этой публикации), можно констатировать, что именно эта характеристика позволяет оценить либо плотность агрегатов, либо развитость их поверхности.

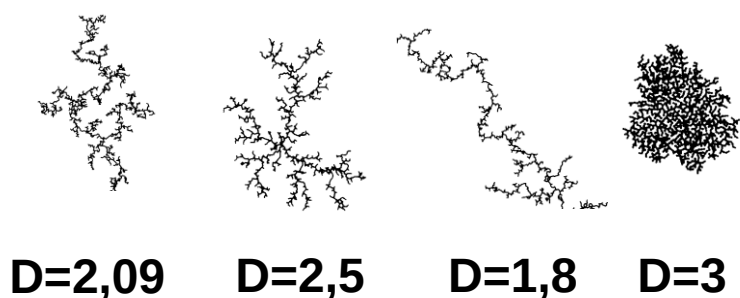


Рис. 14. Модели фрактальных агрегатов с фрактальной размерностью $1 < D < 3$ и нефрактальный плотный агрегат $D=3$

Продукты золь-гель синтеза агрегируют, как правило, по типу *массовых* или *поверхностных* фракталов (рис. 15).

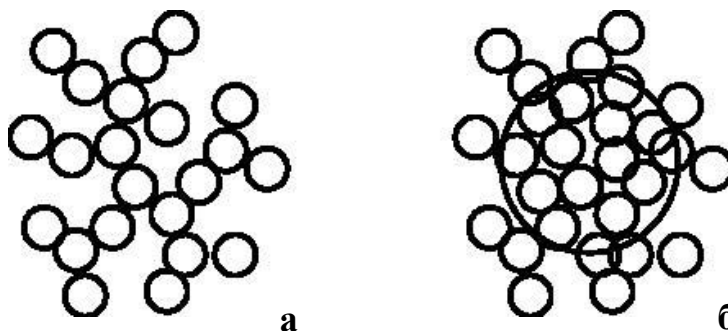


Рис. 15. Типы фрактальных агрегатов: массовый (а) и поверхностный (б)

Реальные фрактальные объекты – агрегаты, полученные в результате гелирования золя, синтезированного на основе тетраэтоксисилана и ортофосфорной кислоты, показаны на рис. 16 [12]. В зависимости от условий золь-гель синтеза: количества воды, ортофосфорной кислоты, порядка их смешивания, присутствия добавок органических модификаторов и других факторов, – зависит тип фрактальной агрегации [12,20,21]. Тип фрактальной агрегации и фрактальная размерность могут меняться на разных масштабных

уровнях агрегата [12, 20-22]. При этом фрактальные агрегаты нижнего уровня (более мелкие) могут служить кирпичиками более крупных агрегатов верхнего уровня (рис. 18). Как видно из рис. 17, при образовании структуры геля сначала формируются первичные частицы, агрегированные по типу поверхностного фрактала с высоко развитой поверхностью. Затем эти частицы на втором уровне образуют более крупный агрегат по типу массового фрактала, последние, в свою очередь, на третьем уровне агрегации образуют еще более крупные агрегаты по типу массового фрактала.

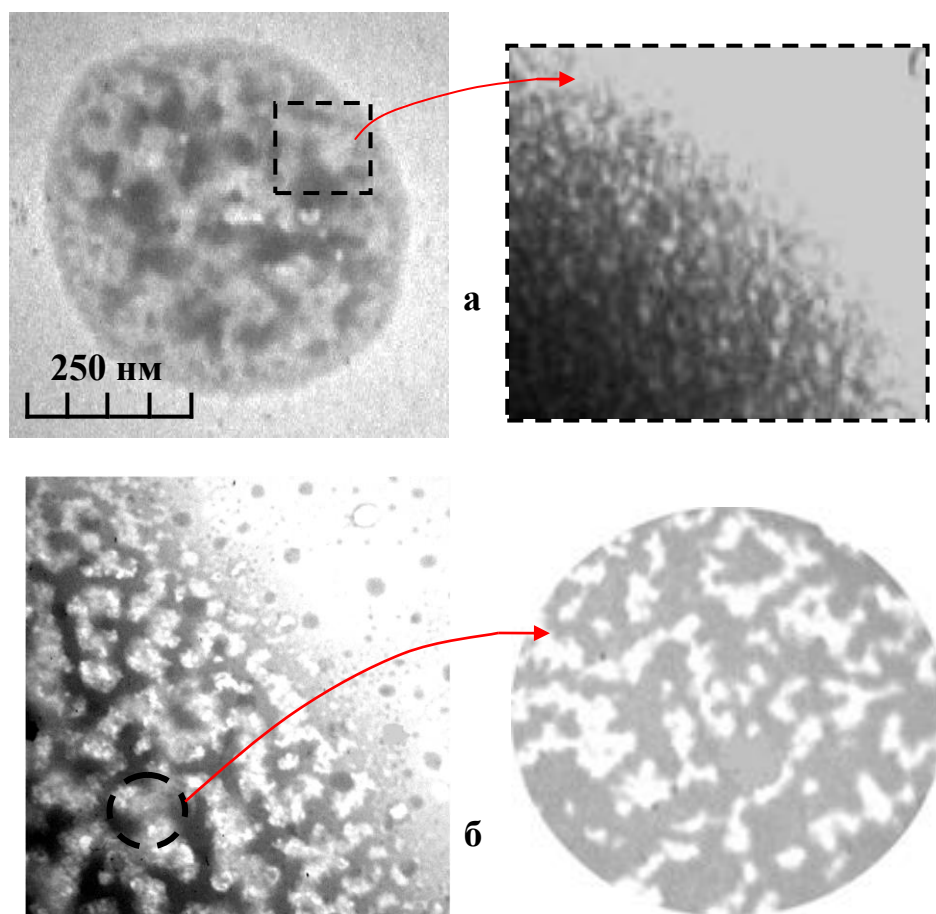
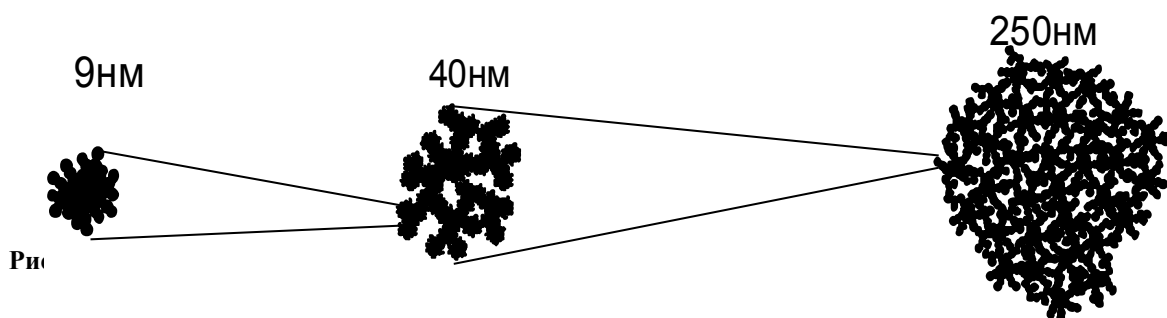


Рис. 16. Агрегация силикофосфатного нанокompозита по типу поверхностного фрактала (а) и по типу массового фрактала (б)



Итак, мы в первом приближении познакомились с тем, в результате каких химических реакций образуются нанокomпозиты в процессе золь-гель синтеза и какую они могут иметь структуру. Как уже говорилось выше, регулировать структуру и свойства получаемых материалов можно, меняя условия золь-гель синтеза, в том числе вводя на стадии синтеза зольей неорганические допанты или органические модификаторы. В следующем разделе остановимся несколько подробнее на роли добавок органических веществ в золи.

ЛЕКЦИЯ 4.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ – НОВЫЙ КЛАСС МАТЕРИАЛОВ

Классификация золь-гель процессов и материалов. Известный специалист в области золь-гель процессов, американский исследователь Маккензи (John D. Mackenzie) предложил классифицировать золь-гель материалы по процессам их получения [23]. *Золь-гель процессы, в результате которых получают неорганические стекловидные и керамические материалы он отнес к «процессам первого поколения» “First Generation Process”* (рис. 18). Соответственно, неорганические оксидные композиты, получаемые золь-гель методом, он назвал *первой генерацией материалов*.

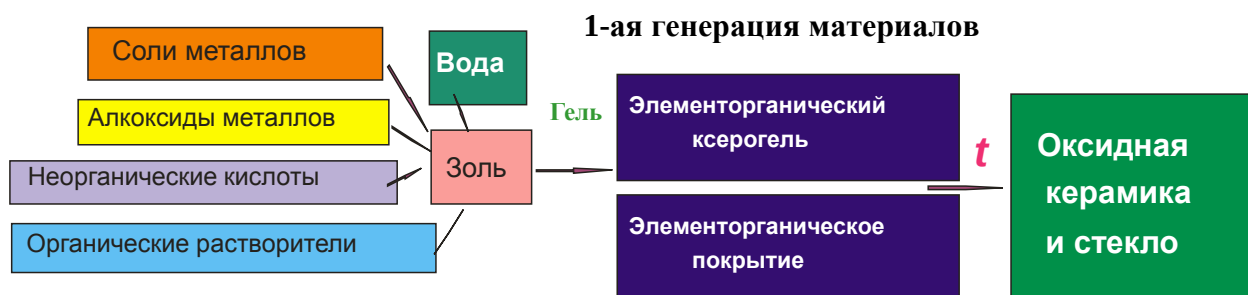


Рис. 18. Схема золь-гель процессов первого поколения для синтеза оксидных нанокomпозитов.

В 1984-19886 г.г. появились пионерские исследования [24-28] показавшие возможность получения золь-гель методом, так называемых, органо-неорганических – гибридных материалов. Они формировались инкорпорацией неорганических фрагментов в органические матрицы или,

наоборот – органических мономеров или олигомеров в неорганические сетки. Так появилась *вторая генерация органо-неорганических материалов*, получаемых с использованием *золь-гель процессов второго поколения* (рис. 20).

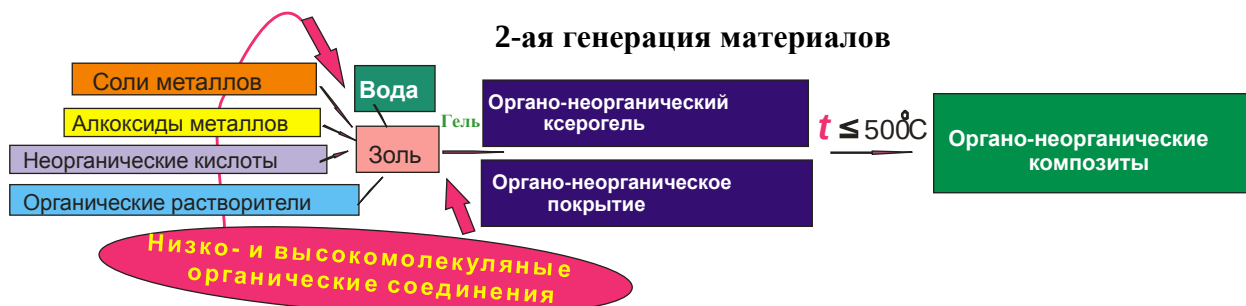


Рис. 19. Схема золь-гель процессов второго поколения для синтеза новой генерации нанокompозитов – органо-неорганических гибридов.

До настоящего времени общепринятая классификация золь-гель гибридных органо-неорганических нанокompозитов отсутствует. Тем не менее, можно перечислить некоторые, наиболее часто используемые названия органо-неорганических гибридов, отличающихся соотношением органической и неорганической фаз, структурой, исходными компонентами синтеза и функциональными свойствами.

- **ОРМОСИЛ (ORMOSIL)** – материал, синтезируемый смешением расчетных количеств алкоксисилана $\text{Si}(\text{OR})_4$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, CH_3) с полиэтиленгликолем (ПЭГ) и его производными;
- **ОРМОКЕР (ORMOCER)** – керамика, модифицированная органическим веществом;
- **КЕРАМЕР (CERAMER)** – стекловидные или керамические материалы, содержащие сопоставимые количества органического и неорганического компонентов в объеме гибридного материала (рис. 20) [29];
- **ВПС (IPN – interpenetrate networks)** – гибридный материал, образованный взаимопроникающими сетками неорганического и органического полимеров (рис. 30) [30];
- **ОРМОЛИТ (ORMOLYT)** – модифицированный кремнийорганический электролит [20,21,31].

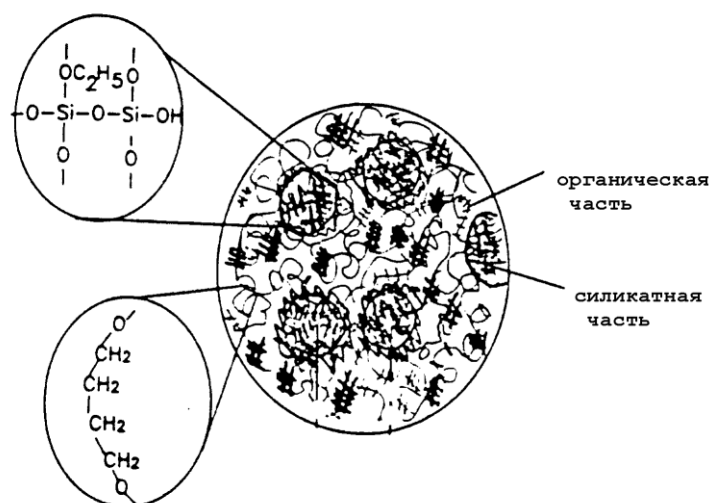


Рис. 20. Схематическое изображение керамера

Гибридные органо-неорганические материалы и покрытия также разделяются на две разновидности по типу химических связей, а именно [32]:

1) Органические и неорганические группировки связаны стабильными химическими связями: ковалентными, координационными, ионными.

2) Органические макромолекулы включены в неорганические сетки формируемого геля, или наоборот, неорганические молекулы или их агрегаты захвачены в органические макроструктуры. При этом органические и неорганические фрагменты могут быть связаны лишь слабыми физическими связями.

Характер взаимодействия между органическими и неорганическими фрагментами во многом определяется условиями синтеза гибридных органо-неорганических композитов.

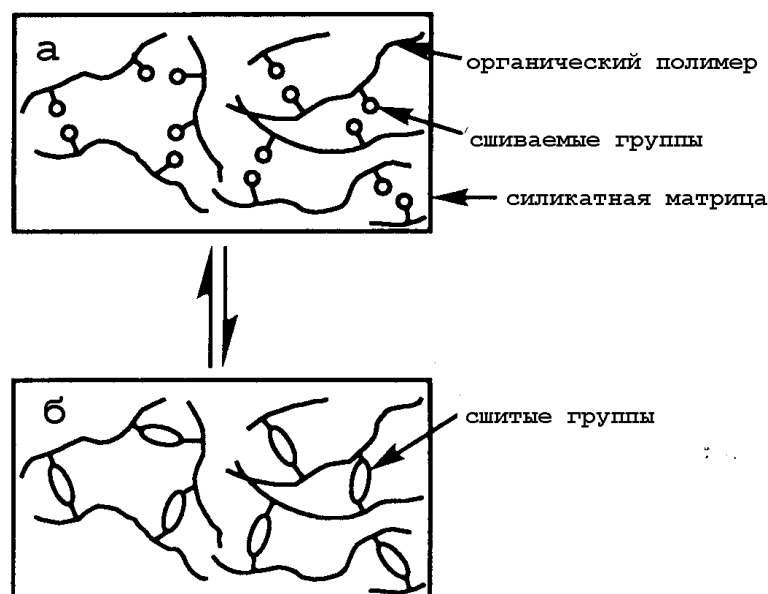
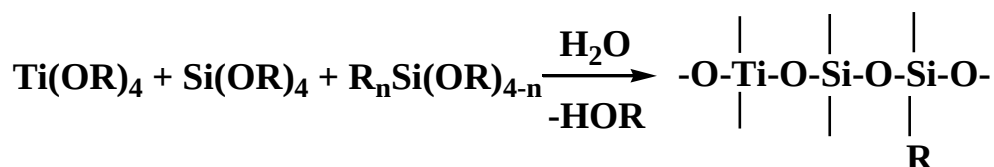


Рис. 21. Схематическое изображение органо-неорганического гибрида с различным типом IPN-структур (взаимопроникающих сеток): а – полу-взаимопроникающая сетка (semi IPN); б – взаимопроникающая сетка (IPN).

Пути формирования органо-неорганических материалов из золь. В настоящее время разработано несколько путей золь-гель синтеза органо-неорганических материалов, а именно:

1) Исторически первый метод получения гибридных органо-неорганических нанокомпози́тов – органически модифицированных силикатов (ормосилов) основан на взаимодействии пералкоксипроизводных Si, Ti, B, Al, Ge, Sn и др. с органилтриалкоксисиланами общей формулы $R_{4-m}Si(OR')_m$ ($m=3,2$). Оормосилы – это наиболее многочисленный класс наногибридов, формируемых за счет реакции гидролитической поликонденсации алкоксидов [24,25]:



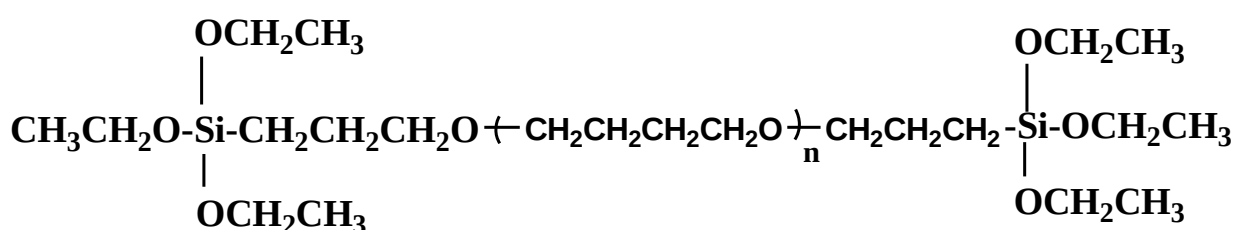
К гибридным нанокомпози́там также относятся полиалкилсилсесквиоксанные структуры $(RO)_3Si(H_2)_nSi(OR)_3$ ($n=2-14$) на основе α,ω -бис(триалкоксисилил)алканов [32].

Наряду с группами $(\text{CH}_2)_n$ в ормосилмономерах могут использоваться и другие органические «спейсеры» – фрагменты (например, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), в том числе содержащие гетероатомы в основной цепи или в обрамлении (O,N,S и др.) [33]. Цель модификации силикатной сетки органическими спейсерами заключается в ограничении ее связности (за счет включения мономеров более низкой функциональности) и снижении плотности структуры (за счет повышения пористости или создания свободных объемов). Изменение природы органических групп у атомов кремния и пористости ормосилов позволяет эффективно регулировать уровень газо- или жидкостной проницаемости.

2) Для формирования органо-неорганических ассоциативных систем, в которых отсутствуют ковалентные связи между органическим компонентом и неорганической сеткой, используются неорганические алкоксиды и органические мономеры, олигомеры или полимеры, содержащие функциональные группы (ОН, СОН, NH_2 и др.), способные специфически взаимодействовать с неорганической матрицей. Такие системы способны обладать и свойствами, типичными для ковалентно связанных систем. Ассоциативное связывание проявляется в органо-неорганических гибридах со специфическими взаимодействиями между органической и неорганической составляющими (водородные связи, ионные, π - π , π - π , диполь-дипольные взаимодействия, вандерваальсовы силы и др.). В большинстве случаев интенсивность таких взаимодействий недостаточна для гомогенизации системы и в органо-неорганическом композите может осуществляться фазовое разделение с выделением органической фазы. Однако в ряде случаев смешение органического и неорганического компонента происходит на микроуровне с формированием прозрачных гибридных нанокомпозитов [33]. К сожалению, до настоящего времени явно недостаточно экспериментальных данных для установления принципов направленного изменения фазовой структуры гибридных нанокомпозитов ассоциативного типа. Для решения этой задачи необходимы исследования

систем, включающих органические полимеры с изменяющейся природой, содержанием и расположением функциональных групп. Имеющиеся единичные исследования в этой области не могут дать ответа на этот вопрос.

3) Этот метод получения смыкается с первым и со вторым. Он основан на использовании телехелевых олигомеров и полимеров, которые содержат функциональные группы на концах цепей (ОН, СОН, ОР и т.п.). Ниже приведена структурная формула телехелевого полимера – типичного прекурсора для синтеза органо-неорганических гибридов с высоким содержанием органического фрагмента.



Конденсация алкоксигрупп телехелевого полимера с алкоксигруппами прекурсора (например, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) обеспечивает формирование гибридной органо-неорганической сетки. Подобные системы практически невозможно приготовить первым способом, который используется для синтеза ормосилов. Этим путем получают органо-неорганические сетки строго определенной архитектуры на основе телехелевых прекурсоров различной природы. Они открывают хорошие возможности для сопоставления структуры и свойств гибридных нанокомпозиов с идентичной молекулярной структурой органических фрагментов, но с разной степенью связности органической и неорганической сеток.

4) Создание органо-неорганических нанокомпозиов типа взаимопроникающих неорганических и органических полимерных сеток (ВПС) [30, 34], см. рис. 21. Разделение фаз, как в ковалентных, так и в нековалентных ВПС, обычно останавливается на наноуровне в результате чего формируются наноразмерные области различных фаз.

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ

Темплатный синтез – это один из наиболее успешных приемов золь-гель технологии, позволяющий получать нанокпозиционные материалы, отвечающие следующим требованиям: 1) Определенный размер и форма кристаллитов или кристаллов; 2) Узкое распределение размера пор в заданном диапазоне; 3) Формирование на молекулярном уровне специфической структуры нанокпозита, например, материала с анизотропной организацией на мезоуровне (10-1000 нм).

Использование *темплетов* издавно известно в металлургии. Одно из давних направлений – это изменение формы кристаллитов, образующихся из растворов и расплавов различной природы. В золь-гель технологии, где наиболее часто пользуются термином *темплаты* или *темплиты* (от английского template – шаблон, трафарет), *темплатный синтез* осознанно стали применять относительно недавно.

Так, например, введение NaH_2PO_4 в наноразмерные дисперсии гидроксида железа способствует изменению формы растущих частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, [35]. При этом было обнаружено, что на форму образующихся кристаллов влияет как природа аниона введенной соли, так и ее количество.

Использование приемов темплатного золь-гель синтеза стало широко применяться для создания силикатных материалов с регулируемой пористостью. Силикатные нанокпозиты, полученные золь-гель методом, отличаются химической инертностью, твердостью и высокой степенью сшивки силикатного скелета. Такие материалы также обладают способностью инкорпорировать органические вещества, которые можно затем удалять, химическим или термическим путем.

Шребник (S. Srebnik) и Лев (O. Lev) [36] рассматривают три основных метода для введения темплатного агента в сетку силиката. Самый общий из них основан на формировании геля в присутствии нековалентно связанного темплата, который удаляется после гелеобразования (рис. 22).

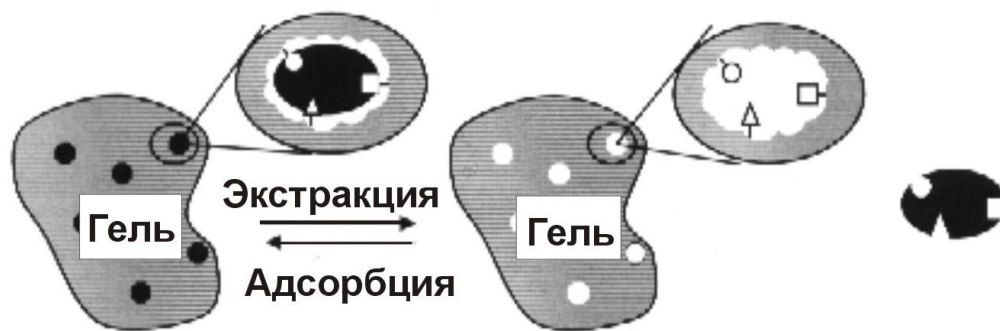


Рис. 22. Молекулярный дизайн силикатного геля при введении в его структуру нековалентно связанного темплатного агента.

В этом варианте синтеза размер темплатов может варьироваться в широких пределах: от нескольких ангстрем до нескольких микрон. Для генерации молекулярных включений или создания контролируемой пористости в силикатных нанокompозитах, получаемых золь-гель методом, могут использоваться сравнительно небольшие молекулы, такие как метилоранж, или большие образования, например, шарики латекса или бактерии.

Другой подход заключается в сополимеризации двух прекурсоров с последующим селективным удалением одного из них (рис. 23) [36]. Этот класс темплатных агентов гораздо более широк, поскольку обобщает весь

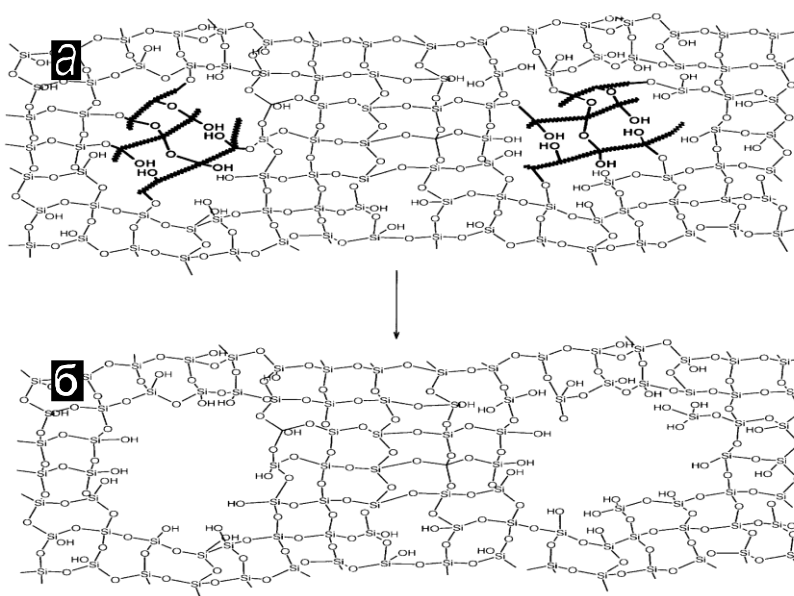


Рис.23.Схема темплатного золь-гель синтеза, включающего этап сополимеризации двух прекурсоров (а) и селективное удаление одного из них (б).

диапазон мономеров, обладающих взаимным сродством. В частности, весьма успешными являются синтезы макропористых материалов посредством сополимеризации поливинилового спирта или полиэтиленоксида с тетраэтоксисиланом. Фазовая сегрегация введенной заполимеризовавшейся второй фазы и ее удаление термообработкой приводит к формированию макропористых материалов с широким распределением пор по размерам.

Третий метод основан на гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана с органил- или органохлорсиланом. При этом структура связанной с атомом кремния органил- или органохлоргруппы (после ее выжигания или гидролиза) определяет размер и форму пор [36]. В качестве пороформирующих агентов, в частности, могут быть использованы борнилхлорсилан или фенилхлорсилан.

Под влиянием молекулярных темплатов может изменяться морфология поверхности покрытий. Например, введение разветвленных олигомеров в кремнезоли вызывает существенное увеличение развитости рельефа поверхности (рис. 24) [11].

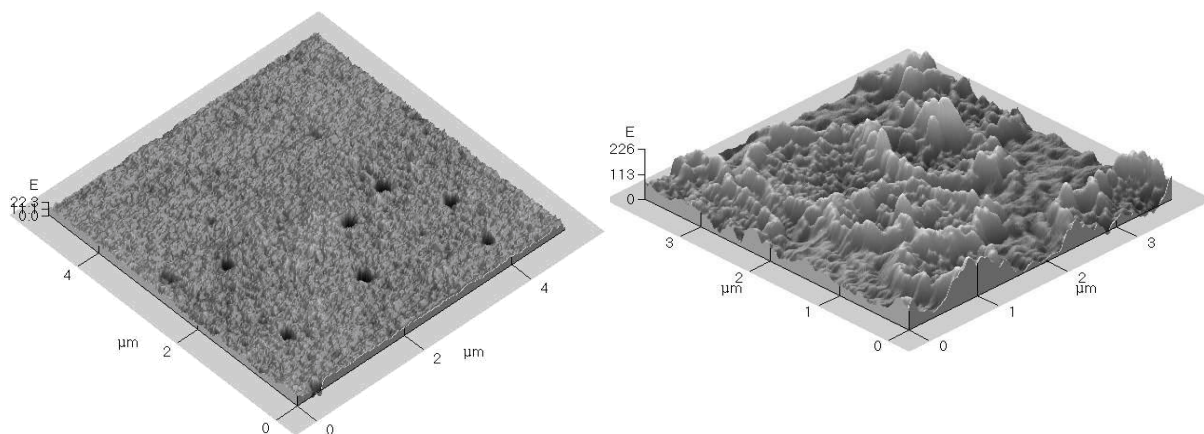


Рис. 24. Состояние поверхности силикатных пленок, полученных из кремнезоль без органических модификаторов (слева) и с добавкой разветвленного олигомера (справа). Изображения получены с помощью атомно-силового микроскопа

Механизм формирования такой структуры можно представить следующим образом (рис. 25) [11]. Кремнеземная сетка может формироваться вокруг органической молекулы или органических фрагментов структуры.

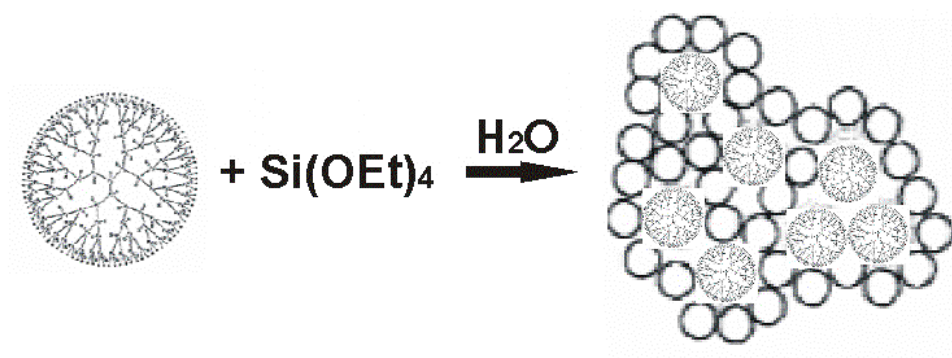


Рис. 25. Схема темплатного действия гиперразветвленной молекулы органического модификатора при формировании кремнезоля

ЛЕКЦИЯ 6.

НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ НАНООБЪЕКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Пористые наноматериалы.

Особенности методов синтеза и свойств нанокompозитов в данной лекции было показано на примере золь-гель технологии. Помимо золь-гель технологии можно привести массу примеров нанотехнологий. Например, нанопористые материалы получают методами электрохимического травления (рис. 26).

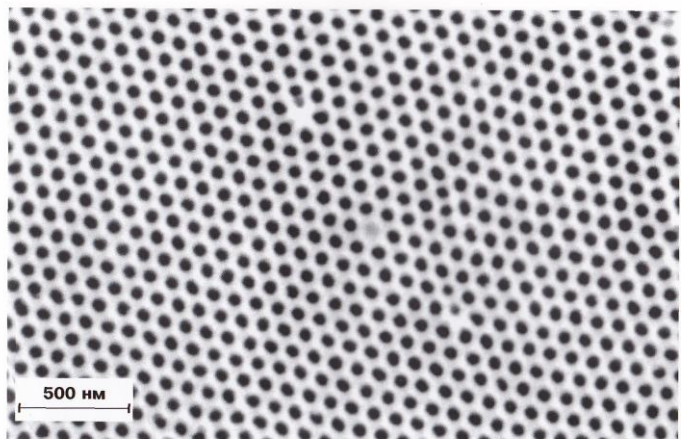
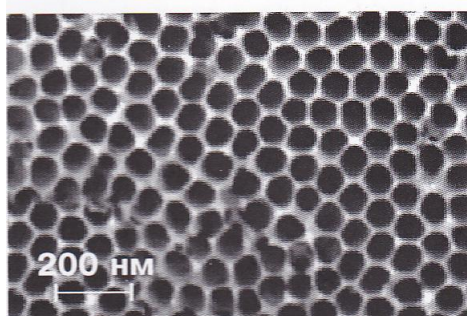
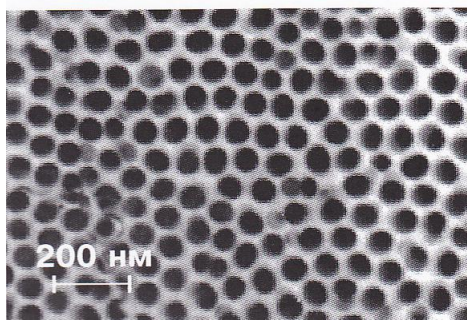
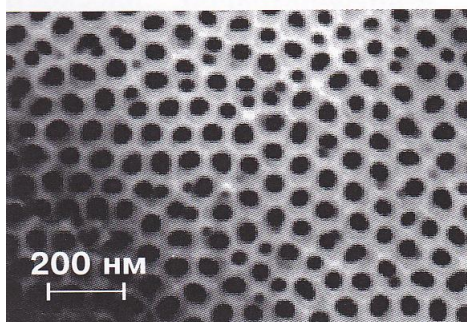
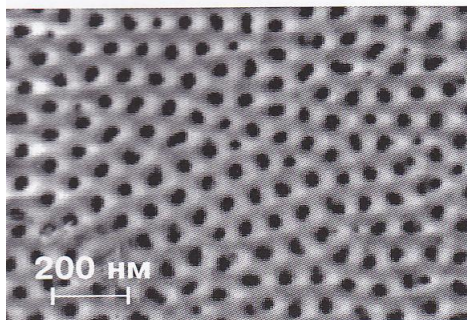
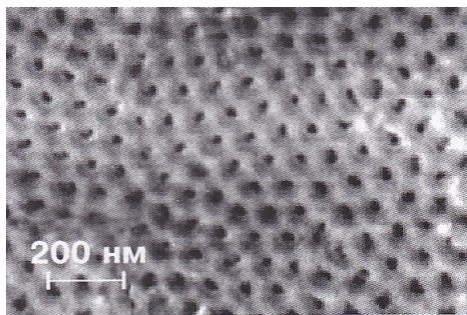


Рис. 26. Пленки пористого оксида алюминия, полученные из обычного алюминия (слева), где поры расположены хаотично и высокочистого алюминия (справа), где поры расположены упорядочено.

Пленки анодного оксида алюминия с различным диаметром пор. Средний размер пор можно контролируемо варьировать с целью изменения характеристик конечного пористого

материала. Упорядоченность расположения пор зависит, в первую очередь, от чистоты исходного материала.

Оксид алюминия сам по себе не проявляет каких-либо магнитных или полупроводниковых свойств. В то же время он отличается очень высокой химической и термической устойчивостью. Это делает его превосходной инертной матрицей различных технически ценных нанокomпозиционных материалов.

Помимо оксида алюминия электрохимическим путем получают и другие нанопористые материалы, например, пористый кремний (рис. 27). При этом согласно номенклатуре IUPAC (Международного Химического Союза) все пористые материалы делятся на 3 класса: микропористые ($R < 2$ нм), мезопористые ($2 < R < 50$ нм) и макропористые ($R > 50$ нм).

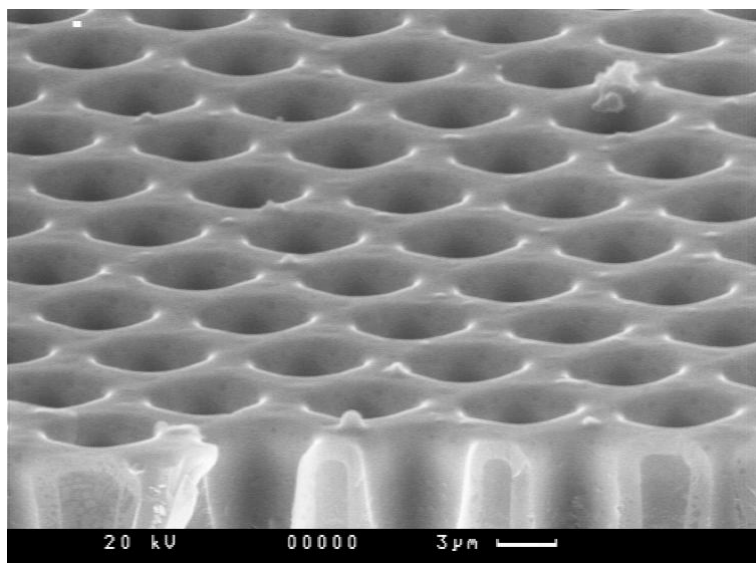


Рис. 27. Изображение пластины пористого кремния, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Нанопористый кремний можно использовать в качестве конструкционного материала, например, в процессе получения ячейки водородного топливного элемента. Для повышения эффективности работы

ячейки в пористый материал можно инкорпорировать протонпроводящий золь [39].

Почему мы изучаем нанотехнологии?! Нанотехнологии позволяют получать материалы с новыми полезными свойствами, которые нельзя получить при использовании традиционных технологических процессов!

Наноконтейнеры для лекарств. Например, чрезвычайно важно для человечества улучшить свойства лекарственных материалов. В своем докладе на конференции НАНО-2012 директор института Гrippa академик РАМН О.И. Киселев привел следующий рисунок (рис. 28) [40].

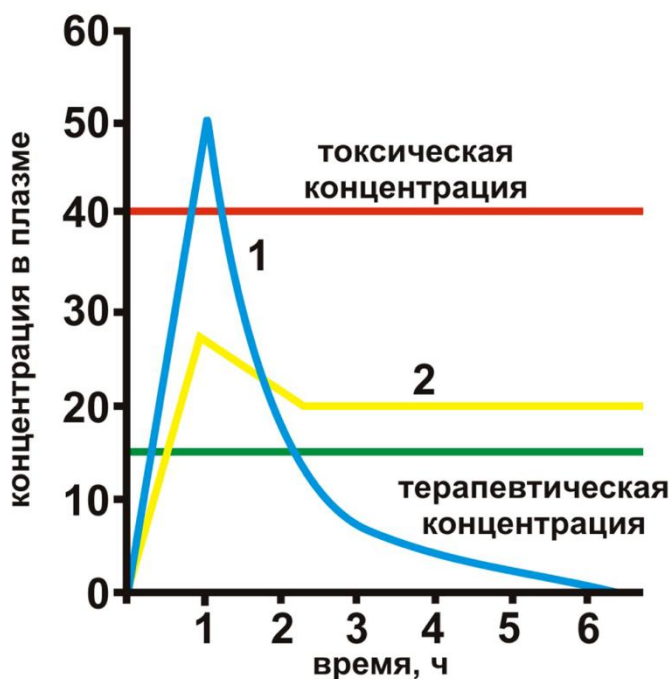


Рис. 28. Фармакокинетика лекарств

Для того чтобы равномерно распределить необходимую концентрацию лекарства в течение необходимого времени, можно воспользоваться наночастицами, «нагруженными лекарствами» [40].

К преимуществам лекарственных контейнеров является следующее:

- Адресная доставка препаратов непосредственно к пораженному участку,
- Минимальная дозировка (побочные токсические эффекты исключаются),

- Локальное лекарственное воздействие за счет медленной диффузии,
- Длительное градуальное введение веществ,
- Возможность последовательного введения ряда фармакологических средств.
- Наноконтейнеры могут быть легко адаптированы под практически любое лекарство, в том числе и гидрофобное.

Анти-фунгицидные свойства наночастиц. Многие наночастицы обладают бактерицидными и антифунгицидными свойствами. Например, детонационный наноалмаз (ДНД), то есть нанопорошок, полученный в результате взрыва, обнаружил ингибирующий эффект ДНД против роста микромицетов ряда плесневых грибов: *Cladosporium herbarum*, *Penicillium spinulosum*, *Ulocladium chartarum* и др. [41].

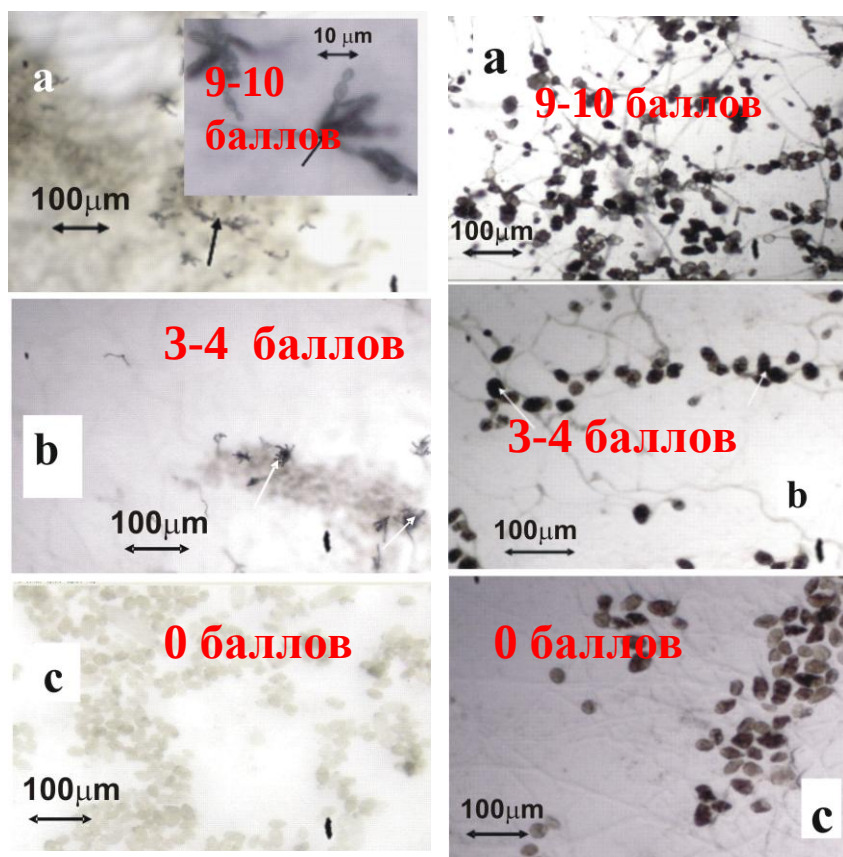


Рис. 29. Стеклоная пластинка без покрытия (а) и с защитным зол-гель покрытием, содержащим 0,1 мас. % ДНА (b) и 0,25 мас. % ДНА (с).

Как видно из рис. 29, введение всего 0,25 мас. % ДНА подавляет рост двух видов плесневых грибов (см. табл.).

Таблица: Оценка роста плесневых грибов

Признаки роста и спороношения отсутствуют	0
От 3-х до 6-ти конидиеносцев со спороношением	1-2
От 7-ми до 12-ти конидиеносцев с конидиями	3-4
От 13-ти до 18-ти	5-6
От 19-ти до 24-х конидиеносцев	7-8
От 25-ти до 30-ти и более конидиеносцев	9-10

Композиции на основе кремнезоль и 0,25 мас. % ДНА были нанесены на мраморные памятники в Некрополе XVIII века (Санкт-Петербург). По сравнению с покрытиями на основе «жестких» оловосодержащих биоцидов, которыми традиционно защищают мраморные скульптуры, покрытия с «мягкими» биоцидами не вызывают рост агрессивных штаммов грибов.

Антифрикционные свойства нанокompозитных покрытий

Разработка антифрикционных нанокompозитных покрытий поверхности ротора предназначена для повышения показателей эффективности высокооборотных электромеханических преобразователей энергии, применяющихся в современных малоразмерных микрогазотурбинных установках децентрализованной энергетики.

Механические потери от трения бочки ротора о воздух пропорциональны частоте вращения генератора в третьей степени и могут составлять до 1% полезной мощности в высокооборотных генераторах с частотой вращения порядка 70000 об/мин. Проблема снижения величины этих потерь решается применением нанокompозитных покрытий на поверхность ротора, используя золь-гель технологию. Возможны три исходных принципа формирования покрытий: гипотеза гладкой, гипотеза супергидрофобной и гипотеза пьезоэлектрической поверхностей. Использование золь-гель технологии (простой и энергосберегающей),

оптимизация режимов синтеза, позволяют создать нанокompозит, в котором неорганическая и органическая фазы находятся в наноразмерном состоянии, позволяет варьировать параметры получаемой пленки, что и обеспечивает прочность и однородность структуры, а также гладкость поверхности [42,43].

Гипотеза гладкой поверхности основана на повышении класса по шероховатости поверхности. Гипотеза супергидрофобной поверхности основана на способности улучшения аэродинамических свойств, т.е. увеличения расстояния между поверхностью ротора и потоком воздуха за счет влияния «кратероподобной» поверхности, характерной для покрытий данного типа, на воздушный поток, путем разбивания его на более мелкие завихрения. Гипотеза пьезоэлектрической поверхности - на создании дополнительного слоя ионов на поверхности ротора. Этот эффект достигается за счет внедрения в пленку покрытия частиц пьезоэлектрика.

По каждой из гипотез исследованы синтезированные покрытия. Серия экспериментов проводилась с композициями на основе эпоксисилоксанового и эпоксититанатного зольей. Выбор органо-неорганических покрытий обусловлен тем, что неорганическая силоксановая или титанатная составляющая обеспечивает высокую гладкость и твердость покрытия, а эпоксидная составляющая позволяет добиться хорошего сцепления с поверхностью металла, исключая необходимость проведения высокотемпературных термообработок (недопустимых вследствие опасности размагничивания магнитных материалов, находящихся в сборке вместе с покрываемым ротором). Результаты испытаний покрытий на испытательном стенде, созданной для сравнительной оценки влияния типа покрытий поверхности ротора на уменьшение величины механических потерь от трения о воздух в режиме холостого хода модельного высокооборотного синхронного генератора в диапазоне линейных скоростей на поверхности ротора 34–51 м/с, показали, что гладкость покрытия можно увеличить на 2 класса по шероховатости поверхности. Снижение механических потерь составило от 3 до 5% от потерь на поверхности исходного ротора [42,43,45].

Введение в золи фторсодержащего полимера в виде раствора в тетрагидрофуране, позволяет повысить гидрофобность формируемых на их основе покрытий. При этом покрытия на основе модифицированного эпоксисилоксанового золя более гидрофильны (угол смачивания $\sim 80-82^\circ$), чем покрытия на основе модифицированного эпоксититанатного золя (угол смачивания $\sim 88-91^\circ$) [45]. При этом по результатам эксперимента было установлено, что на снижение механических потерь оказывает влияние степень гидрофобности. Применение модифицирующих добавок аэросила повысило гидрофобность покрытия до 150° , и привело к еще большему снижению механических потерь. В целом, диапазон снижения величины потерь при применении супергидрофобного покрытия составил 7.5–17.5% [46]. Следовательно, особенности поверхности влияют на антифрикционные свойства, не смотря на более гладкую исходную поверхность ротора. Для проверки гипотезы пьезоэлектрической поверхности в качестве источника заряженных частиц использован пьезоэлектрик (титанат бария с размером частиц 40–60 нм), который был внедрен в матрицу пленкообразующего золя на основе винилтриэтоксисилана и нанесен на ротор распылением до получения равномерного слоя. Шероховатость непокрытого ротора соответствует 10 классу, покрытого супергидрофобным покрытием – 9 классу. Покрытия с пьезоэлектриком не меняют класс шероховатости поверхности ротора и соответствуют 10 классу. Покрытия, основанные на использовании пиро- и пьезоэффекта, дают снижение потерь на 11–14% [46].

Совершенствование характеристик изоляционных материалов, протонпроводящих органо-нерггоранических мембран топливных элементов; новых эффективных каталитических систем, электролизеров, электродов и электролитов суперконденсаторов – актуальные материаловедческие задачи сегодняшнего дня, основа дальнейшего развития высокоэффективной энергетики и экологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Из вышесказанного можно заключить следующее:

- ✓ Нанообъекты подчиняются законам микромира и макромира.
- ✓ Нанотехнологии придают материалам особые свойства, которые нельзя обеспечить традиционными методами.
- ✓ Принципы получения наноматериалов – самоорганизация и иерархическая структура.
- ✓ Золь-гель технология – распространенный метод жидкофазного синтеза наноматериалов (нанотехнология).
- ✓ Золи – коллоидные объекты.
- ✓ Органо-неорганические нанокомпозиты – новый класс материалов.
- ✓ Теория фракталов успешно используется для описания структуры наноматериалов.
- ✓ Темплатный синтез – современный подход к синтезу нанокомпозиционных материалов.
- ✓ Пористые наноматериалы – матрицы для получения нанокомпозитов с уникальными свойствами.
- ✓ Углеродные нанопорошки – находка XX века.
- ✓ Нанопорошки – перспективные материалы для применения в медицинских и биотехнологиях.
- ✓ Множество нанообъектов и процессов, заслуживающих внимания – нанотрубки, ПАВ, в т.ч., мицеллы, дендримеры, микрометрика и многое другое!!!

- ✓ Главный прорыв, прогнозируемый в области нанотехнологий, ожидается в медицине, биологии, электронике.

Британский физик Д. Портер сказал, что «все научные исследования — прикладные, только одни приложения возникают быстро, а другие реализуются через несколько десятилетий». А начинается все с фундаментальных исследований. Их результаты лежат в основе разработок прорывных технологий, создания приборов и устройств.

Междисциплинарность – содружество физиков, химиков, медиков, фармацевтов, биологов, инженеров – залог создания прорывных технологий XXI века.

Курс лекций разработан при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, Соглашение от 06 августа 2012 г. № 8198

Тема проекта: «Разработка нового поколения энергетических микротурбогенераторных установок с применением инновационных технологий получения керамики на основе наноразмерных ортофосфатов редкоземельных элементов для турбин и антифрикционных покрытий для снижения потерь трения высокооборотных микротурбогенераторов»

(руководитель проекта к.т.н. Кручинина И.Ю.)

Список цитируемой литературы:

1. Алферов Ж.И. Приветствие участникам конференции. Наноструктурированные материалы: Россия – Украина – Беларусь (НАНО-2012). СПб.: ЛЕМА, 2012. С. 3.
2. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения / пер. с англ. под ред. В.П. Зломанова/ – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009, 400с. (Лучший зарубежный учебник).
3. Нанотехнологии. Азбука для всех / под ред. Ю.Д. Третьякова/ – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.- 308 с.
4. Гребенщиков И.В., Власов А.Г., Непорент Б.С., Суйковская Н.В. Просветление оптики. М.: Госхимиздат, 1946. 211 с.
5. Шевченко В.Я. Институт химии силикатов РАН. Исследования в области наномира и нанотехнологий // Российские нанотехнологии. 2008. Т 3. № 11-12. С. 36-45.
6. Шевченко В.Я. Наноструктурированные материалы: Россия – Украина – Беларусь (НАНО-2012). СПб.: ЛЕМА, 2012. С. 3.
7. Шевченко В.Я. Что такое химическое вещество и где оно образуется? Тезисы пленарных докладов Санкт0Петербургского научного форума «Наука и общество» VII Петербургская встреча лауреатов Нобелевской премии «Наука и прогресс человечества» СПб.Изд-во Политехнического университета.- 2012, с.41
8. Шевченко В.Я. Строение наночастиц /Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. Под ред. В.А. Михлина/ Т. 2. М.: ГНЦ РФ НИФХН им. Л.Я. Карпова. 2002. С. 185-207.
9. <http://ru.wikipedia.org/wiki/%CA%E2%80%92%D8%B8%E4%E8%ED%E3%E5%E0>
10. <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/984219>
11. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2008. 255 с.
12. Цветкова И.Н., Шилова О.А., Дроздова И.А., Гомза Ю.П. Исследование фрактальной структуры гибридных фосфоросиликатных и боросиликатных материалов, полученных золь-гель методом протонпроводящих нанокompозитов // Перспективные материалы. Спец. Выпуск (13), октябрь, 2011, с. 888-894.
13. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, Inc. 1990, 908.
14. Мошников В.А., Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. Золь-гель технология микро- и нанокompозитов: Учебное пособие / Под ред. О.А. Шиловой. – СПб.: Изд-вл «Лань», 2013. – 304 с.: (Учебники для вузов. Специальная литература).

15. 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.
16. Matsuda A., Malsuno Y., Tatsumisago M., Minami T. Fine patterning and characterization of gel films derived from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. N 11. P.2849-2852.
17. Mandelbrot B. The Fractal Geometry of Nature. Freeman. 1982.
18. Жюльен Р. Фрактальные агрегаты. Усп. физ.наук. 1989. Т. 157. №2. С. 339-357. (Перевод С.А. Виткалова: Jullien R. Fractal aggregates // Comm. Cond. Mat. Phys. (Comm. Mod. Phys. Pt. B). 1987. V.13. N 4. P. 177-205.).
19. Schaefer D.W., Keefer K.D. Fractal geometry of silica condensation polymers // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. N. 14. P. 1383-1386.
20. Шилова О.А., Шилов В.В. Нанокпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение. (Обзор)// Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии. Сборник научных трудов под ред. акад. А.П. Шпака. Т. 1. № 1. Киев: Академперіодика. 2003. С. 9-83.
21. Цветкова И.Н., Шилова О.А., Воронков М.Г., Гомза Ю.П., Сухой К.М. Золь-гель синтез и исследование гибридного силикофосфатного протонпроводящего материала // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 1, с. 88-98
22. Shilov V.V., Kobuljak I.M., Gray G. et al. Structure, dielectric properties and functional features of silica-polyviologen nanocomposites // Polymers of special applications, Radom: Radom University of Technology, 2007, Poland, p.198-204.
23. Mackenzie J.D. Sol-Gel researches– achievements since 1981 and prospects for the future // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2003. Vol. 26, N 1-3, P. 23-27.
24. Schmidt H., New type of the non-crystalline solids between inorganic and organic materials // J. Non-Crystall. Solids, 1985, Vol. 73. P. 681-691.
25. Schmidt H., Scholze H. and Tünker G., Adhesives for Glass Containers by the sol-gel process // J. Non-Crystall. Solids, 1986 Vol. 80. P. 557-563.
26. Huang Hao-Hsin, Raymond Glaser H. and Wilkes Garth L.. Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric species into sol-gel glasses. IV. Characterization of structure and extent of reaction // Polymer Preprints (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.). 1989. V. 30, N 2. P. 434-436.
27. Avnir D., Levy D., Reisfeld R. The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of rhodamin 6G// Phys. Chem. 1984. V.88 P. 5956.
28. Wilkes G.L., Orler B., Huang H.-H. "CERAMERS": hybrid materials incorporating polymeric/oligomeric species into inorganic glasses utilizing a sol-gel approach // Polymer. Prep. 1985. V. 26, N 2, P. 300-302.
29. Rodrigues D.E., Wilkes G.L. Structure properties behavior of sol-gel derived hybrid creamer materials using microwave processing // Polymer. Prep. 1989. V. 30, N 2, P. 227-228.

30. Imai Y., Naka K., Chujo Y. Reversible formation of Penetrating Polymer Network Structure in Organic-Inorganic Polymer Hybrid // *Polymer Journal*. 1998. V. 30. N 12. P. 90-95.
31. Dahmouche K., Atik M., Mello N.C., Bonagamba T.J., Panepucci H., Judeinstein P., Aegerter M.A. New Li⁺ ion-conducting ormolytes // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998. V. 54. P. 1-8.
32. Schubert U. Silica-based and transition metal-based inorganic-organic hybrids materials – a comparison // *Sol-Gel Sci. Tech*. 2003. V. 26. N 1-3. P. 47-55.
33. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents // *J. Appl. Organometal. Chem*. 2000. V. 14. P. 287-303.
34. Липатов Ю.С. Фазоворазделенные взаимопроникающие сетки.: Днепропетровск: УГХТУ. 2001. 326 с. (англ.) [Lipatov Yuri S. Phase-separated interpenetrating polymer networks. Dnepropetrovsk: USChTU. 2001. 326 p.]
35. Sugimoto Tadao, Wang Yinsheng, Itoh Hiroyuki, Muramatsu Atsushi. Systematic control of size, shape and internal structure of monodisperse α -Fe₂O₃ particles // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998, Vol. 134. P. 265-279.
36. Srebnik S., Lev O. Theoretical investigation of imprinted crosslinked silicates // *J. Sol-Gel Sci. Tech*. 2003. V. 26. N 1-3. P. 107-113.
37. Loy Douglas A. Bridget polysilsesquioxanes. Molecular engineering of hybrid organic-inorganic materials // *Abstracts of "11th International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels"* (Sol-Gel 1981-2001). Padova: University of Padova. 2001. P. 20.-21.
38. Никольский К.С. ФНМ МГУ
39. Пат. 2358359 РФ, МПК H01M4/88, H01M8/10. Способ получения каталитического слоя топливного элемента / Нечитайлов А.А., Хамова Т.В., Звонарева Т.К., Шилова О.А., Астрова Е.В., Сресели О.М. / заявл. 26.12.2007; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 16. – 8 с.
40. Киселев О.И. Наноструктурированные материалы: Россия – Украина – Беларусь (НАНО-2012). СПб.: ЛЕМА, 2012. С. 3.
41. Khamova T V, Shilova O A, Vlasov D Yu, Ryabusheva Yu V, Mikhal'chuk V M, Ivanov V K, Frank-Kamenetskaya O V, Marygin A M, Dolmatov v Yu Bioactive coatings based on nanodiamond-modified epoxy siloxane sols for stone materials // *Inorgan Mater*. 2012. V. 48, N 7. P. 702-708.
42. Перспективный турбогенератор для децентрализованной (локальной) энергетики / Данилевич Я.Б., Антипов В.Н., Кручинина И.Ю. и др. // *Изв. РАН. Энергетика*. – 2009. – №4. – С. 89–97.
43. Перспективные электромеханические преобразователи энергии на основе новых материалов и покрытий / Данилевич Я.Б., Антипов В.Н., Кручинина И.Ю. и др. // *Электротехника*. – 2010. – №9. – С. 2–9.

44. Кручинина И.Ю. Проблемные вопросы создания высокоскоростных минитурбогенераторов и пути их решения./И.Ю. Кручинина, В.Н. Антипов// Информационно-управляющие системы.-2012.№4-С.25-34.
45. Кручинина И.Ю. Автореферат диссертации на соискание учён. степ. докт. техн. наук Высокоиспользованные электрические машины для современной энергетики: проблемы создания и исследований. СПб.-2012-34с.
46. Проскурина О.И., Шилова О.А., Антипов В. Н., Кручинина И.Ю., Московская В.В. Синтез и исследования антифрикционных покрытий для роторов высокоскоростных микротурбогенераторов. Тезисы конференции «Высокотемпературная химия оксидных наносистем» 7-9 октября 2013г. СПб.Изд0во «Лемма».С.159