

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
“ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ)

**УТВЕРЖДАЮ**

**Ректор СПбГЭТУ**

\_\_\_\_\_ / Кутузов В. М. /

### **Программа**

**краткосрочного повышения квалификации преподавателей и научных работников  
высшей школы по направлению**

**“ Нанотехнологии для систем безопасности ”**

**на базе учебного курса**

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ НАНОКОМПОЗИТЫ**

(наименование учебного курса)

Цель Изучение принципов формирования золь-гель нанокомпозиатов.

Категория слушателей преподаватели и научные работники высшей школы

Срок обучения 36 часов

Форма обучения с частичным отрывом от работы, дистанционно- очная

Режим занятий 8 часов в день

**Целью данного курса** является ознакомление с основными понятиями, принципами и особенностями получения нанокомпозиатов методами золь-гель технологии, а также подготовка обучающихся к освоения практических навыков для выполнения лабораторного практикума по формированию сетчатых оксидных нанокомпозиатов и исследованию их свойств. Изложение курса лекций проводится с учетом современных представлений об образовании фрактальных агрегатов и их эволюции. Освоение курса подготовит слушателей к решению актуальных задач по созданию и использованию нанокомпозиатов с иерархической структурой пор на практике. В лекциях использованы результаты оригинальных разработок, выполненных в СПбГЭТУ «ЛЭТИ», по получению и диагностики сетчатых наноструктур для газочувствительных датчиков.

Требования к уровню освоения учебного курса.

Преподаватели должны:

- Знать:
  - основные закономерности формирования нанокомпозиатов в золь-гель процессах;
  - способы получения золь и управления процессом гелеобразования;

- современные модельные представления о золь-гель процессах;
- основные понятия теории перколяции;
- Иметь навыки:
  - исследования и диагностики фрактальных структур и нанокompозитов;
- Иметь представление:
  - об основных моделях роста фрактальных агрегатов в золь-гель-процессах.

Научные работники должны:

- Знать:
  - основные закономерности формирования нанокompозитов в золь-гель процессах;
  - способы получения золь-гелей и управления процессом гелеобразования;
  - современные модельные представления о золь-гель процессах;
  - основные понятия теории перколяции;
- Иметь навыки:
  - исследования и диагностики фрактальных структур и нанокompозитов;
- Иметь представление:
  - об основных моделях роста фрактальных агрегатов в золь-гель-процессах.

Учебный курс «Золь-гель нанокompозиты» состоит из дистанционной и очной частей.

Дистанционная часть учебного образовательного курса обеспечивает слушателя необходимым объёмом знаний по выбранной тематике, включая подготовку слушателя к проведению лабораторного практикума. Задача дистанционной составляющей учебного курса – подготовить слушателя к очному посещению лаборатории в Санкт-Петербургском электротехническом университете.

В дистанционной (теоретической) части учебного курса изложены современные представления о нанокompозитах, синтезированных по золь-гель технологиям и анализу их свойств. Эти наноматериалы получили в последнее время широкое распространение и являются перспективными для применения во многих технических направлениях.

Теоретическая часть учебного курса состоит из шести лекций:

**Лекция 1 Основные закономерности формирования нанокompозитов в золь-гель процессах.** Основные термины и определения. Физико-химические основы формирования наноматериалов при золь-гель процессах. Золь-гель нанокompозиты

**Лекция 2 Способы получения золь-гелей и управления процессом гелеобразования.** Мицеллярная теория золь-гель процесса. Особенности получения химического и физического гелей. Типы химических реакций и способы получения золь-гелей. Синерезис

**Лекция 3 Современные модельные представления о золь-гель процессах.** Понятия о фрактальных системах. Классификация фракталов. Фрактальные агрегаты. Физические фракталы. Основные модели роста фрактальных агрегатов в золь-гель-процессах

**Лекция 4. Основные понятия теории перколяции. Нанокompозиты с фрактальной и перколяционной структурами.** Основные понятия теории перколяции. Реальные нанокompозиты с фрактальной и перколяционной структурами.

**Лекция 5. Гибридные золь-гель наноматериалы второго поколения.** Классификация продуктов золь-гель синтеза по степени взаимодействия между компонентами композитов. Синтез органо-неорганических композитных материалов и их свойства. Способы формирования органо-неорганических материалов из золей. Темплатный синтез

**Лекция 6. Методы исследования фрактальных структур. Сетчатые структуры.** Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (метод МУРРЛ). Диагностика структур на основе метода измерения внутреннего трения. Особенности формирования сетчатых структур. Перспективы создания трехмерных сетчатых структур.

#### **Методические рекомендации по реализации учебной программы**

На дистанционную и очную части учебного курса отводится по 18 часов соответственно. Полное содержание лекций в электронной дистанционной части учебного курса находится на сайте [www.nanoobr.ru](http://www.nanoobr.ru). Для контроля степени освоения теоретической части учебного курса (лекций) используются **тестовые вопросы** для самопроверки и **контрольные вопросы**.

#### **Тестовые вопросы и задания к курсу «Золь-гель нанокompозиты»**

**Лекция 1 Основные закономерности формирования нанокompозитов в золь-гель процессах .**

1. Какие силы необходимо учитывать в золь системах?

- |   |   |
|---|---|
| А) Ван-дер-ваальсовы силы   | Б) Силы гравитации  |
| В) Силы притяжения и отталкивания между<br>поверхностными зарядами. | Г) Ван-дер-ваальсовы силы и силы<br>притяжения и отталкивания между<br>поверхностными зарядами. |

Ответ:

2. В результате каких процессов происходит усадка «мокрого геля»?

- |                                   |                                |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| А) Испарения жидкой фазы          | Б) Продолжения поликонденсации |
| В) Присоединения мелких кластеров | Г) Всех перечисленных          |

Ответ:

3. Эффективным методом анализа физико-химических процессов, происходящих в золь-гель системах, является термогравиметрия. Какой аналитический отклик преобладает на стадии удаления растворителей, летучих продуктов деструкции и химически связанной воды?

- |   |   |
|---|---|
| А) Экзотермический процесс с<br>уменьшением массы | Б) Эндотермический процесс с увеличением<br>массы |
| В) Эндотермический процесс с<br>уменьшением массы | Г) Экзотермический процесс с увеличением<br>массы |

Ответ:

4. Эффективным методом анализа физико-химических процессов, происходящих в золь-гель системах, является термогравиметрия. Какой аналитический отклик преобладает на стадии образования кристаллитов в ксерогеле при получении нанокompозитов?

- |  |   |
|--|---|
| А) Экзотермический процесс с малым<br>изменением массы | Б) Эндотермический процесс с увеличением<br>массы |
| В) Эндотермический процесс с изменением<br>массы       | Г) Экзотермический процесс с увеличением<br>массы |

Ответ:

## Лекция 2 Способы получения золей и управления процессом гелеобразования

1. Ионы каких атомов являются основными в потенциалобразующем слое мицелл, возникших в ходе химической реакции между азотнокислым серебром ( $\text{AgNO}_3$ ) и иодистым натрием ( $\text{NaI}$ ) при избытке  $\text{AgNO}_3$  ?

- A) Na  
B) I
- Б) Ag  
Г)  $\text{NO}_3$

Ответ:

2. Как изменяются размеры мицелл при увеличении концентрации ионов в растворе?

- A) Увеличатся  
B) Не изменятся
- Б) Уменьшатся  
Г) Зависит от растворителя

Ответ:

3. Как изменяется агрегативная устойчивость гидрофобного золя с возрастанием температуры ?

- A) Возрастает  
B) Убывает
- Б) Не изменяется  
Г) Зависит от растворителя

Ответ:

4. При сольватации раствора и увеличении заряда катиона и значения pH раствора вероятность превращения аквакомплекса в гидроксо- и оксокомплексы ...?

- A) Возрастает  
B) Уменьшается
- Б) Не изменяется  
Г) Зависит от других факторов

Ответ:

## Лекция 3 Современные модельные представления о золь-гель процессах

1. В каких процессах, связанных с агрегационными явлениями, может происходить образование фрактальных кластеров?

- A) При осаждении  
B) При фильтрации  
D) При агрегации
- Б) При электролизе  
Г) При флокуации  
E) При всех перечисленных

Ответ:

2. Как изменится фрактальная размерность (размерность Хаусдорфа-Безиковича) регулярного фрактала Жюльена, если диаметр минимальных сфер увеличить в 3 раза?

- A) в 6 раз уменьшится  
B) останется неизменной
- Б) увеличится в 1,5 раза  
Г) уменьшится в 3 раза

Ответ:

3. При увеличении концентрации исходных частиц в системе какой из фракталов возникнет раньше?

- A) перколяционный кластер  
Б) фрактальный агрегат

В) одновременно ( перколяционный кластер и фрактальный агрегат)

Г) зависит от размерности пространства, в котором развивается система

Ответ:

4. В отличие от регулярных математических фракталов какие особенности характерны физическим фракталам?

А) Имеют нижний предел по размерам и не имеют верхнего предела

Б) Имеют верхний предел по размерам и не имеют нижнего предела

В) Не имеют ограничений по размеру сверху и снизу

Г) Ограничены по размеру сверху и снизу

Ответ:

#### **Лекция 4. Основные понятия теории перколяции. Наноконпозиты с фрактальной и перколяционной структурами**

1. В какой из решеток (задача узлов) значение порога протекания имеет минимальное значение?

А) квадратная

Б) примитивная кубическая

В) треугольная

Г) шестиугольная

Ответ:

2. В какой из решеток (задача узлов) значение порога протекания имеет максимальное значение?

А) квадратная

Б) примитивная кубическая

В) треугольная

Г) шестиугольная

Ответ:

3. Какие из систем не являются объектами исследований теории протекания?

А) Системы, в которых атомы не образуют кристаллической решетки с дальним порядком, но расположение ближайших соседей приблизительно упорядочено (аморфные материалы)

Б) монокристаллы с малой концентрацией остаточных примесей

В) Неупорядоченные сплавы и твердые растворы, в которых узлы образуют упорядоченную решетку, а атомы различных компонентов распределены по узлам случайным образом.

Г) Кристаллы, в решетке которых имеются примесные атомы и точечные дефекты, нарушающие периодичность решетки.

Ответ:

4. Используя представление о радиусе корреляции для континуальных задачах теории перколяции, ответьте, как изменяются размеры фрактальных областей при приближении к точке перколяционного перехода со стороны меньших концентраций и при дальнейшем увеличении концентрации?

А) Возрастают до перколяционного

Б) Возрастают до перколяционного

перехода и далее остаются постоянными  
В) Убывают до перколяционного перехода и  
далее остаются постоянными

перехода и далее убывают  
Г) Убывают до перколяционного перехода  
и далее возрастают

Ответ:

### Лекция 5. Гибридные золь-гель наноматериалы второго поколения

1. Охарактеризуйте керамеры по относительному содержанию органического и неорганического компонентов в объеме гибридного материала

А) Добавки органического компонента в неорганический компонент  
В) Сопоставимое содержание органического и неорганического компонентов

Б) Добавки неорганического компонента в неорганический компонент  
Г) Добавки неорганического компонента в органический компонент

Ответ:

2. К какому типу следует отнести **IPN** гибридные материалы?

А) керамика, модифицированная органическим веществом;

Б) гибридный материал, образованный взаимопроникающими сетками неорганического и органического полимеров

В) материал, синтезируемый смешением одновременно органического и неорганического компонентов

Ответ:

3. Какова цель модификации силикатной сетки органическими спейсерами?

А) Ограничение связности и снижение плотности  
В) Увеличение плотности

Б) Увеличение связности  
Г) Снижение пористости

Ответ:

4. Какой из гибридных материалов, продуктов золь-гель технологии второго поколения, имеет наибольшее содержание органического компонента

А) ОРМОСИЛ  
В) КЕРАМЕР

Б) ОРМОКЕР  
Г) ОРМОЛИТ

Ответ:

### Лекция 6. Методы исследования фрактальных структур. Сетчатые структуры

1. Выберите наиболее эффективный метод исследования фрактальных структур для систем, содержащих фрактальные агрегаты с размерами 10-100 нм.

А) Метод малоуглового рассеяния нейтронного излучения

Б) Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей

В) Метод малоуглового рассеяния  
оптического излучения

Ответ:

2. Какая область кривой малоуглового рассеяния наиболее информативна для исследования переходов массового фрактала в поверхностный фрактал?

А) Область Гинье

В) Область Брэгга

Ответ:

3. Каким методом возможно анализировать капсулированные жидкие нанофазы в сетчатых нанокompозитных структурах с иерархией пор?

А) Электронной микроскопией

Б) Малоугловым рассеянием рентгеновских лучей

В) Методом внутреннего трения

Г) Электрофизическими методами

Ответ:

### **Контрольные вопросы для проверки материала**

1. Каковы основные различия между золями и гелями?
2. Сколько фаз и сколько тел в золе?
3. Почему частицы дисперсной фазы в золе могут длительное время находиться в состоянии метастабильной устойчивости?
4. Каково строение частиц дисперсной фазы в золе?
5. Что понимают под золь-гель процессами?
6. При каких условиях золь-гель переход может быть обратим?
7. Перечислите возможные продукты золь-гель технологии.
8. Поясните схему образования органо-неорганических нанокompозитов в золь-гель процессах.
9. Чем определяется характер связи между органическими и неорганическими фрагментами в золь-гель процессе?
10. Каковы основные различия между золями и гелями?
11. Сколько фаз и сколько тел в золе?
12. Почему частицы дисперсной фазы в золе могут длительное время находиться в состоянии метастабильной устойчивости?
13. Каково строение частиц дисперсной фазы в золе?
14. Что понимают под золь-гель процессами?
15. При каких условиях золь-гель переход может быть обратим?
16. Перечислите возможные продукты золь-гель технологии.
17. Поясните схему образования органо-неорганических нанокompозитов в золь-гель процессах.
18. Чем определяется характер связи между органическими и неорганическими фрагментами в золь-гель процессе?
19. Приведите общую классификацию фракталов.
20. На примерах геометрических фракталов объясните основные свойства регулярных фракталов.

21. Какие физические явления приводят к образованию фрактальных агрегатов в золь-гель процессах.
22. Что понимают под термином «фрактальная размерность»?
23. Каковы отличия перколяционного и фрактального кластеров?
24. На примере регулярного фрактала Жульена объясните, почему плотность массового фрактала стремится к 0 при увеличении его размеров.
25. В чем принципиальные отличия физических фракталов от математических?
26. Дайте определения понятий массового и поверхностного фракталов. Какие методы определения фрактальной размерности Вы знаете?
27. Изучение природы каких явлений и в каких объектах является предметом теории перколяции ?
28. Почему образование перколяционного стягивающего кластера в неупорядоченных системах называют геометрическим фазовым переходом? Ответ аргументируйте с использованием понятий критических индексов.
29. В чем существенное отличие понятий «порог протекания» и «уровень протекания»? Подкрепите ответ конкретными примерами.
30. Дайте классификацию задач теории протекания. В чем особенности задачи узлов, задачи связей и смешанных задач? К какому классу объектов принадлежат продукты золь-гель технологии?
31. Укажите основные причины, из-за которых могут изменяться пороговые значения концентраций для образования перколяционных кластеров в реальных нанокompозитах.
32. В каких пределах значений пористости следует использовать для расчета проводимости приближение метода эффективной среды? Почему это приближение «не работает» вблизи порога возникновения перколяционного кластера?
33. Каким критерием теории перколяции можно оценить размеры фрактальных областей в нанокompозитах?
34. Классифицируйте основные органо-неорганические нанокompозиты. Выделите особенности таких материалов, как ОРМОСИЛы, КЕРАМЕРы, ОРМОКЕРы, ОРМОЛИТы, ВПС-структуры .
35. Чем определяется характер связи между органическими и неорганическими фрагментами в золь-гель процессе?
36. Рассмотрите особенности использования в золь-гель нанотехнологии телехелевых олигомеров и полимеров, которые содержат функциональные группы на концах цепей (-ОН, -СОН, -ОР и т.п.).
37. Охарактеризуйте основные методы темплатного синтеза. Сравните строение полимеров с линейной, разветвленной, сшитой и дендримерной архитектурами.
38. Почему при использовании дендримеров в качестве порогенного вещества можно получать пористые материалы с высокой однородностью пор по размерам?
39. В каких пористых материалах: органосиликатных стеклах или фторсиликатных стеклах эффективное значение  $\epsilon$  будет меньше при одинаковой пористости?
40. Предложите способы формирования нанокompозитов с анизотропными свойствами
41. Каковы достоинства и недостатки методов оценки фрактальной размерности в прямом и обратном пространствах?
42. Почему метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей наиболее часто используется при исследовании фрактальности золь-гель материалов? В каких случаях целесообразно применять малоугловые методы рассеяния нейтронов и оптического излучения?
43. Какую информацию может получить материаловед из характера кривой малоуглового рассеяния в области Гинье?
44. Как изменяется наклон кривой малоуглового рассеяния при переходе от массового фрактала к поверхностному фракталу в области Порода?



45. Изобразите в координатах  $\ln I = f(\ln q)$ , (где  $I$  - интенсивность рентгеновского излучения,  $q$  - волновой вектор), качественный характер кривых малоуглового рассеяния для массовых фракталов с фрактальными размерностями 2,5 и 2,8, а также для поверхностных фракталов с фрактальной поверхностной размерностью 2,0 и 2,5.
46. Как связано значение фрактальной поверхностной размерности с шероховатостью поверхности?
47. Рассмотрите перспективы применения нанокompозитов с фрактальной структурой для целей катализа и сенсорики.
48. Какие требования к протяженности области Порода предъявляются для повышения точности определения значения фрактальной размерности?
49. Какова природа образования многоуровневых фрактальных структур в золь – гель процессах?
50. В чем сущность методики Бьюкейджа, обеспечивающей анализ многоуровневых фрактальных структур?

В конце очной части учебного курса слушатели готовят отчеты по **темам контрольных рефератов**, которые используются для контроля степени усвоения всего учебного курса на базе экспериментальных результатов и их обработки с применением знаний из дистанционной части курса.

#### **Темы контрольных рефератов по курсу «Золь-гель нанокompозиты»**

1. Источники диффузии на основе золь-гель нанокompозитов
2. Золь-гель наноматериалы в технологии полупроводниковых газовых сенсоров
3. Силикатные легированные пленки в планарной технологии
4. Многоуровневые фрактальные объекты в золь-гель системах
5. Синтез органо-неорганических гибридных наноматериалов золь-гель методами
6. Структура и электрофизические свойства стеклокерамических золь-гель покрытий
7. Протонопроводящие мембраны на основе золь-гель нанокompозитов
8. Каталитические свойства наноразмерных стекловидных пленок
9. Золь-гель нанокompозиты для тонкослойной электроизоляции
10. Эволюция органо-неорганических золь-гель систем в процессе термообработки.
11. Влияние органических модификаторов и ультрадисперсных наполнителей на структуру и свойства золь-гель нанокompозитов.
12. Золь-гель нанокompозиты с пористой иерархической структурой

## Учебно-тематический план

№	Название учебного курса и лекций	Всего, час.	в том числе (указать часы)			Форма контроля
			Дистанционные лекции (самостоятельное изучение, дистанционное общение с преподавателем, вопросы-ответы через email, форум, чат и др.)	Самостоятельная работа. Подготовка ответов на контрольные вопросы	Очный практикум или другое практическое задание	
	«Золь-гель нанокompозиты»	36 ч.	15 ч.	3 ч.	18ч.	1. Тесты для самогестирования  2. Контрольные вопросы (электронная зачётка)
1.	Лекция 1: Основные закономерности формирования нанокompозитов в золь-гель процессах		2,5 ч.	0,5 ч.		
2.	Лекция 2: Способы получения золей и управления процессом гелеобразования		2,5 ч.	0,5 ч.		
3.	Лекция 3: Современные модельные представления о золь-гель процессах		2,5 ч.	0,5 ч.		
4.	Лекция 4: . Основные понятия теории перколяции. Нанокompозиты с фрактальной и перколяционной структурами		2,5 ч.	0,5 ч.		
5	Лекция 5. Гибридные золь-гель наноматериалы второго поколения		2,5 ч.	0,5 ч		
6	Лекция 6. Методы исследования фрактальных структур. Сетчатые структуры		2,5 ч	0,5 ч		
Итоговый контроль			1. Тесты для самогестирования	2. Контрольные вопросы (электронная зачётка)	3. Реферат	Реферат

**Список литературы (основной и дополнительной), а также других видов учебно-методологических материалов и пособий, необходимых для изучения (конспектов лекций, видеолекций, лазерных дисков и др.).**

Основная литература:

1. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов. СПб.: Элмор, 2008.
2. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, 1990.
3. Смирнов Б. М. Фрактальные кластеры // Успехи физических наук. 1986. Т. 149, № 2. С. 177–219.
4. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. 2-е изд. М.: Химия, 1976.
5. Жюльен Р. Фрактальные агрегаты // Успехи физических наук. 1989. Т. 157, № 2. С. 339–357.
6. Мошников В. А., Шилова О. А. Золь-гель-нанотехнология // В кн. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. М.: Физматлит, 2006. С.205–249.
7. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
8. Забродский А. Г., Немов С. А., Равич Ю. И. Электронные свойства неупорядоченных систем. СПб.: Наука, 2000
9. Пинес Б. Я. Лекции по структурному анализу. 3-е изд. Харьков: Изд-во Харьковск. гос. ун-та, 1957.
10. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Киев: Академперіодика, 2004.
11. Hosemann R., Bagchi S. N. Direct analysis of diffraction by matter. Amsterdam: North Holland P. C., 1962.
12. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. В. Новые направления физического материаловедения. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000.
13. Газочувствительные нанокристаллические пленки диоксида олова / В. П. Афанасьев, В. В. Голубков, С. В. Майоров и др. // Материалы II Межд. конф. "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", С.-Петербург, 3–5 июля 2000 / СПб.: ФТИ РАН, 2000. С. 55–57.
14. Beaucage G. Approximation leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering // J. Appl. Cryst. 1995. V. 28, P. 717–728.
15. Structure of flame-made silica nanoparticles by ultra-small-angle X-ray scattering / Н. К. Kammler, G. Beaucage, R. Mueller, S. E. Pratsinis // Langmuir. 2004. V. 20, N 5. P. 1915.
16. Fractal analysis of flame-synthesized nanostructured silica and titania powders using small-angle x-ray scattering / J. Hyeon-Lee, G. Beaucage, S. E. Pratsinis, S. Vemury // Langmuir. 1998. V. 14, N 20. P. 5751–5756.
17. Внутреннее трение в полупроводниковых тонких пленках, полученных методом золь-гель-технологии / А. С. Ильин, А. И. Максимов, В. А. Мошников, Н. П. Ярославцев // ФТП. 2005. Т. 39, № 3. С. 300–304.

**Дополнительные электронные источники информации:**

Перст - Перспективные технологии. (<http://perst.issph.kiae.ru/>)

Materials Today. (<http://www.materialstoday.com/home.htm>)