



51-я Школа ПИЯФ  
по Физике Конденсированного Состояния  
11-16 марта 2017, Санкт-Петербург

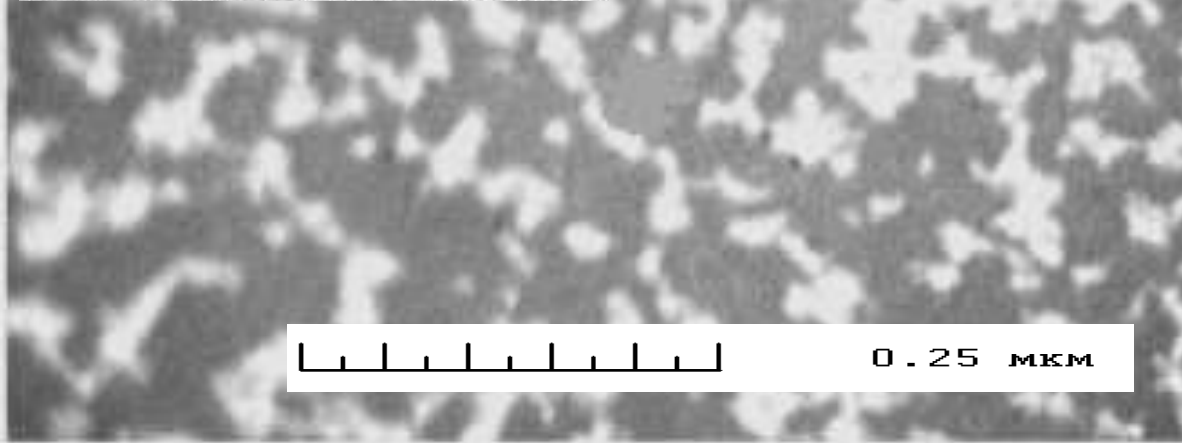
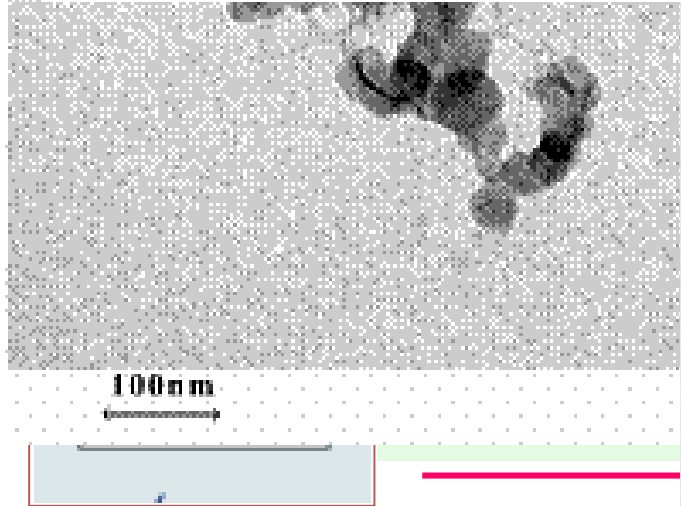
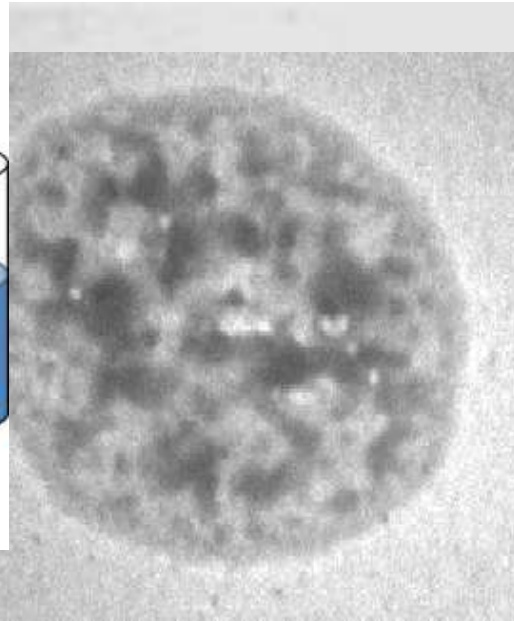
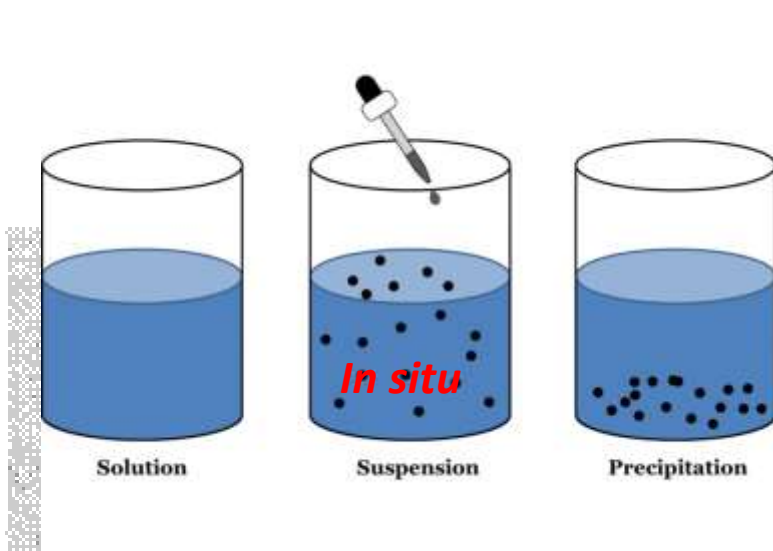
Анализ фрактальной структуры  
нанокомпозитов,  
полученных золь-гель методом  
(по данным малоуглового рентгеновского исследования)

О.А. Шилова

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



# Золь-гель технология

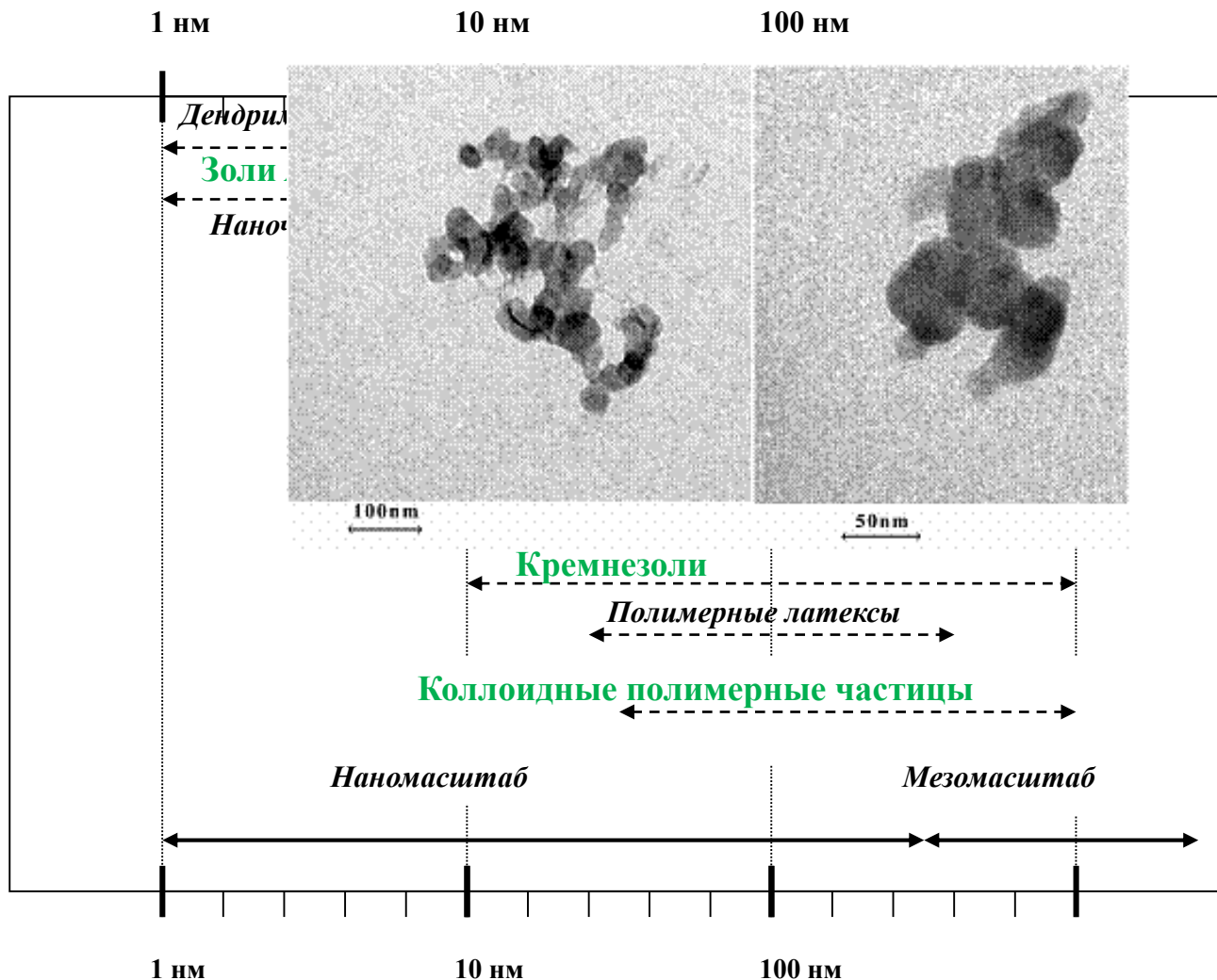


Исходя из молекул и атомов...

... формирование наночастиц - золя (~1-100 нм)...

...и затем их взаимодействие химическое или физическое, агрегация и образование структуры геля

# Размерный диапазон частиц различных коллоидных систем

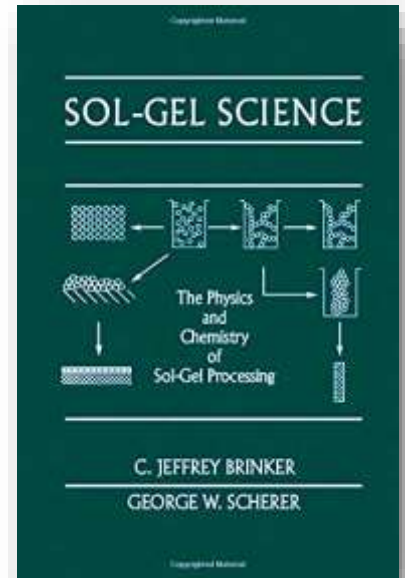


# Некоторые определения:

Определение золя (C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Academic Press, 1990. – 908 p.

**Золь- это коллоидная суспензия твердых частиц в жидкости.**



- Коллоиды – это суспензии, в которых дисперсная фаза так мала (~1-1000 нм), что гравитационные силы не принимаются в расчет.
- Доминирующими являются такие, как короткодействующее ван-дер-Ваальсовское притяжение, и поверхностный заряд (электростатическое взаимодействие).
- Инерция дисперсной фазы достаточно мала, поэтому существует Броуновское движение (Броуновская диффузия), случайное блуждание, обусловленное импульсом, передаваемым столкновением с молекулами дисперсионной среды.



Дисперсные системы состоят как минимум из **двух компонентов**:

1. **дисперсионной среды**, которая играет роль растворителя и, следовательно, является непрерывной фазой;
2. **дисперсной фазы**, играющей роль растворённого вещества.



 дисперсная фаза  
 дисперсионная среда

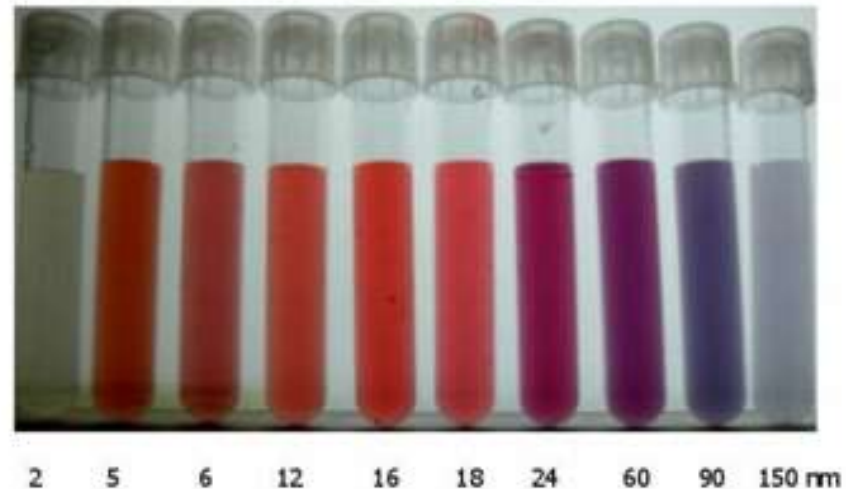
# Два типа золь: (1) частикулярные (коллоидные) и (2) полимерные

## (1) Частикулярные (коллоидные) золи

Агрегативно устойчивые дисперсные системы различных соединений в воде:



Different sizes of colloidal gold particles



Гидрозоли кремнезема (наночастицы  $\text{SiO}_2$  ~5-25 нм, конц.  $\text{SiO}_2$  = 30-50 мас. %)

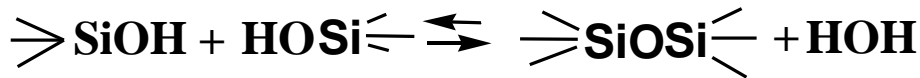
## (2) Полимерные золи

Полимерные золи образуются в результате гидролитической поликонденсации алкоксисоединений в спиртовой среде и представляют собой растворы, содержащие молекулы различной молекулярной массы (мономеры, димеры, олигомеры, полимеры).

Гидролиз с образованием силанолов:



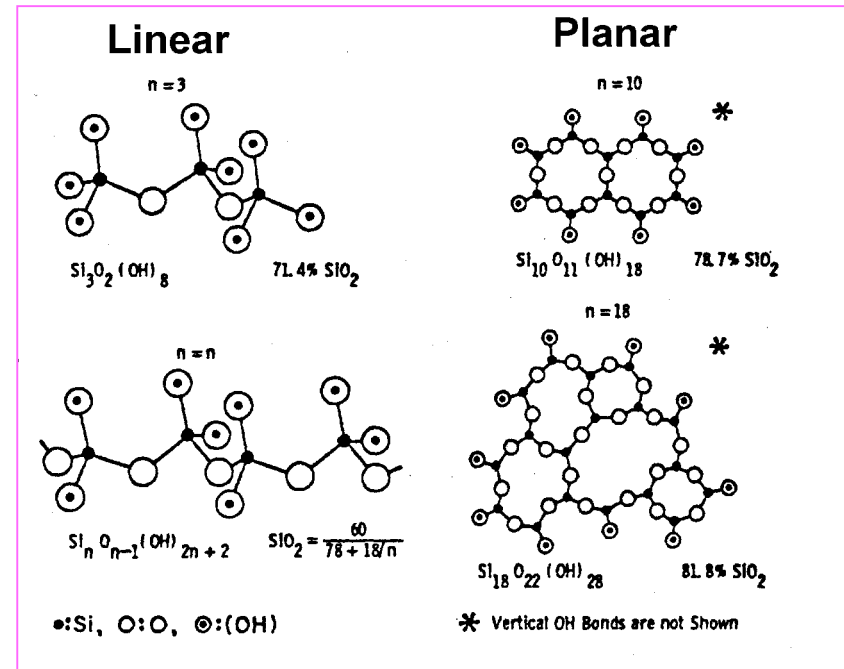
Реакция ангидроконденсации:



Гетерофункциональная конденсация:



*R* - алкил, предпочтительно  $CH_3$ ,  $C_2H_5$

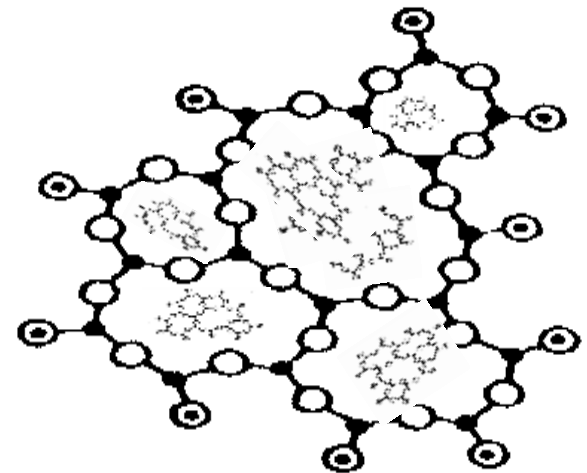
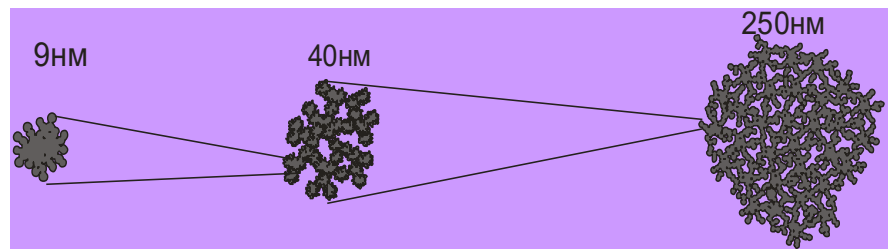
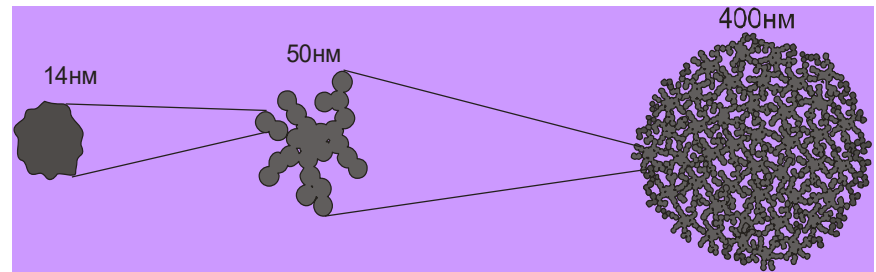
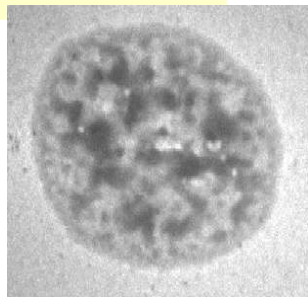
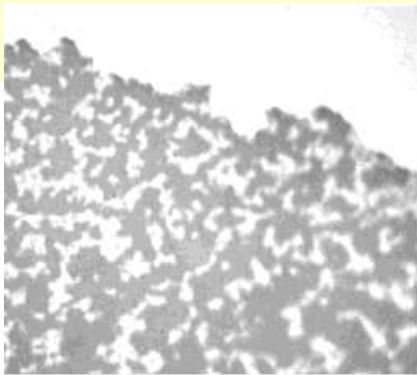
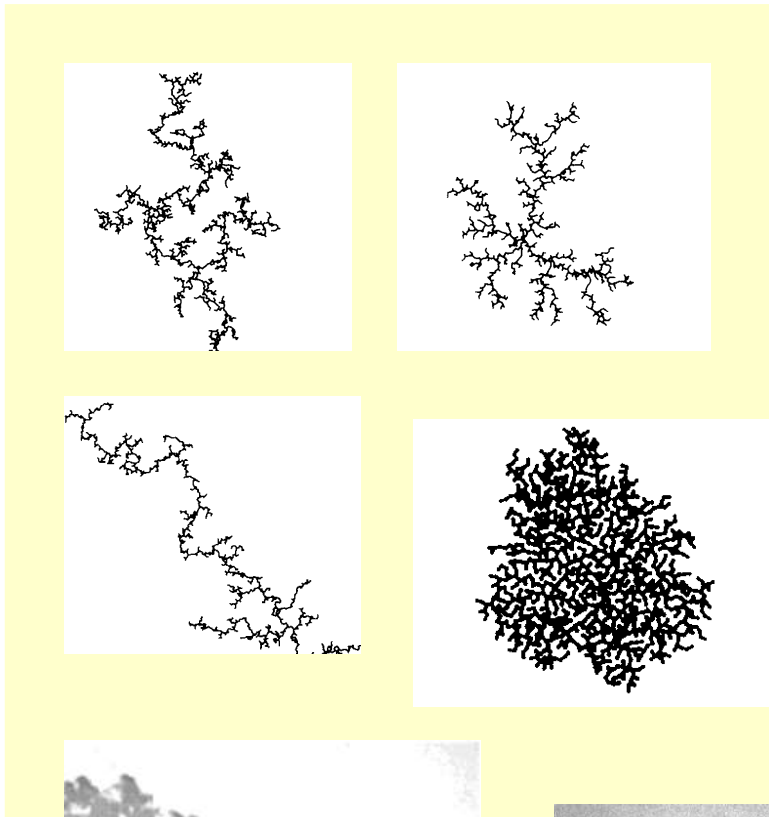


Продукты гидролитической поликонденсации алкоксисоединений:





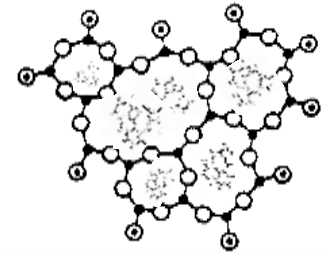
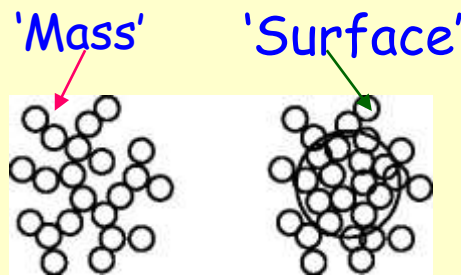
# Гели – это рентгеноаморфные агрегационные системы



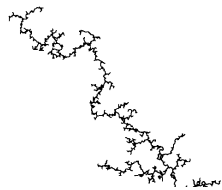
# Sols, gels and xerogels, usually - fractal objects

It was discovered in 1984 by D.W. Schaefer and K.D. Keefer \*.

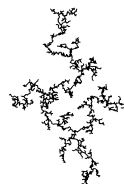
Typically, the following types of fractal aggregates are considered:



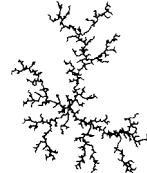
It is known, the fractal dimension (D) determines the type and density of the fractal aggregate, for example\*:



D=1,8



D=2,09



D=2,5  
percolation  
cluster



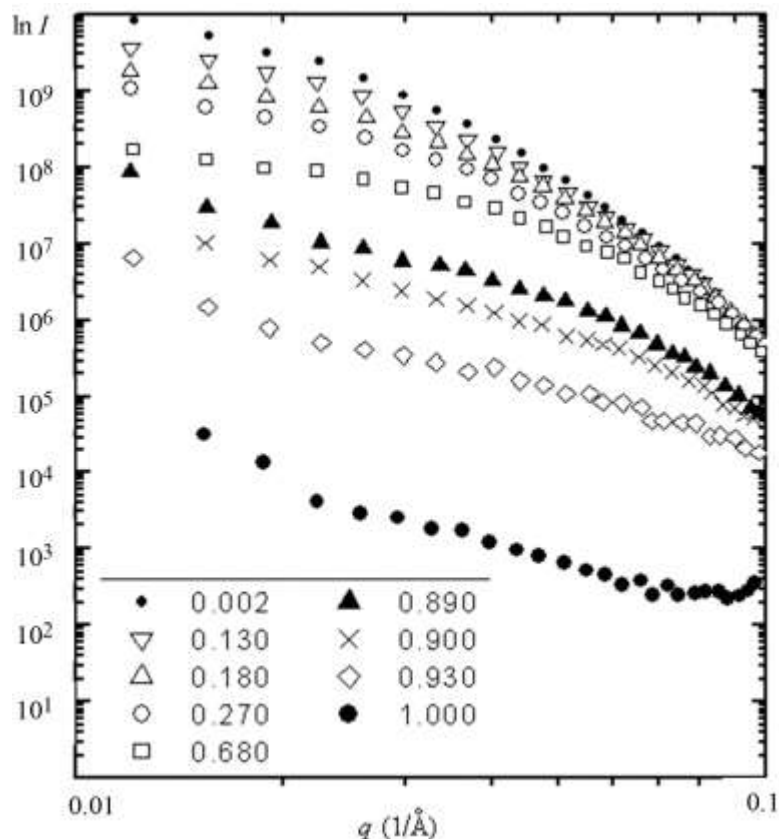
D=3  
non-fractal  
aggregate

*\*/Brinker C.J., Scherer G.W. (1990).*

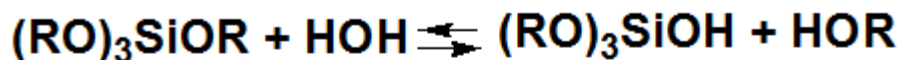


# Серия кривых рассеяния $I(q)$ , иллюстрирующих формирование фрактальных структур в процессе 2-х стадийного кислотно-кислотного золь-гель-синтеза

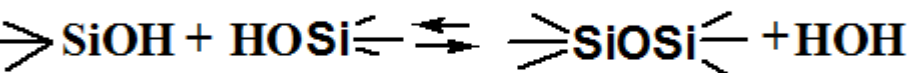
Гидролиз прекурсора (тетраэтоксисилана  $Si(OEt)_4$ ) осуществляется в две стадии: (I) при недостатке воды, (II) при избытке (5 моль  $H_2O/Si(OEt)_4$ )



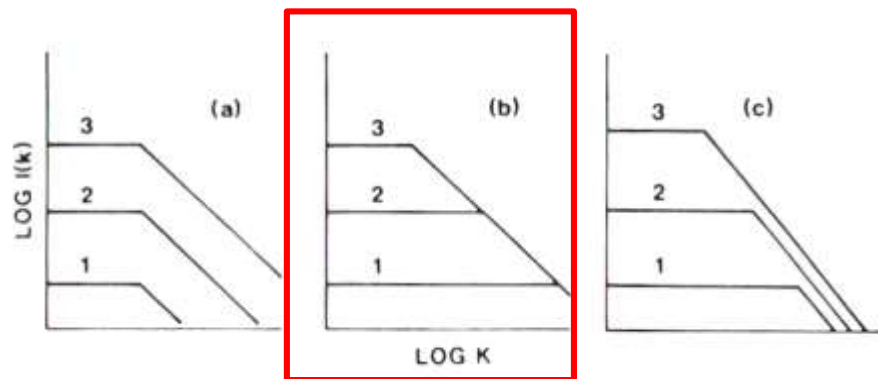
Гидролиз с образованием силанолов:



Реакция ангидроконденсации:



Возможные варианты изменения кривых рассеяния при полимеризации (гидролитическая полимеризация)



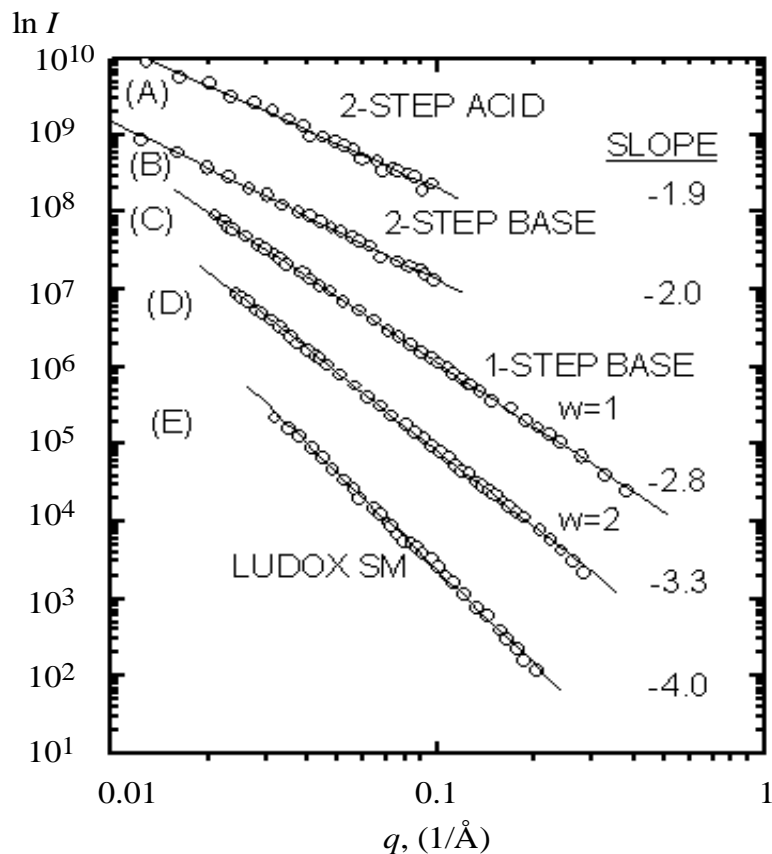
(a) Увеличение числа рассеивателей (агрегатов) без увеличения их размера;

(b) увеличение размера без увеличения их числа;

(c) одновременное увеличение и размера, и числа

*D.W. Schaefer, K.D. Keefer. In: Better Ceramics through Chemistry /Eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, Ulrich. Elsevier North-Holland, New-York, 1984*

# Области Порода для кремнеземных золь-гель-систем на основе ТЭОС (A–D) при различных режимах золь-гель синтеза и для аэросила (E)



Три первых сверху кривых (A, B, C):

**A** (кремнезоль) - массовые фракталы с фрактальной размерностью  $D_{mA}=1,9$

**B** (кремнезоль) - массовые фракталы,  $D_{mB}=2.0$

**C** (кремнезоль) - массовые фракталы,  $D_{mC}=2.8$ .

$D_{mA} < D_{mB} < D_{mC}$  - компактность фрактального агрегата возрастает в указанном ряду.

Две нижние кривые (D, E):

поверхностный фрактал

D (кремнезоль):  $D_s = 2.7$  - образовании частиц коллоидных размеров с достаточно грубой поверхностью;

E (аэросил LUDOX SM):  $D_s = 2.0$  - абсолютно гладкой поверхности частиц данного коллоида

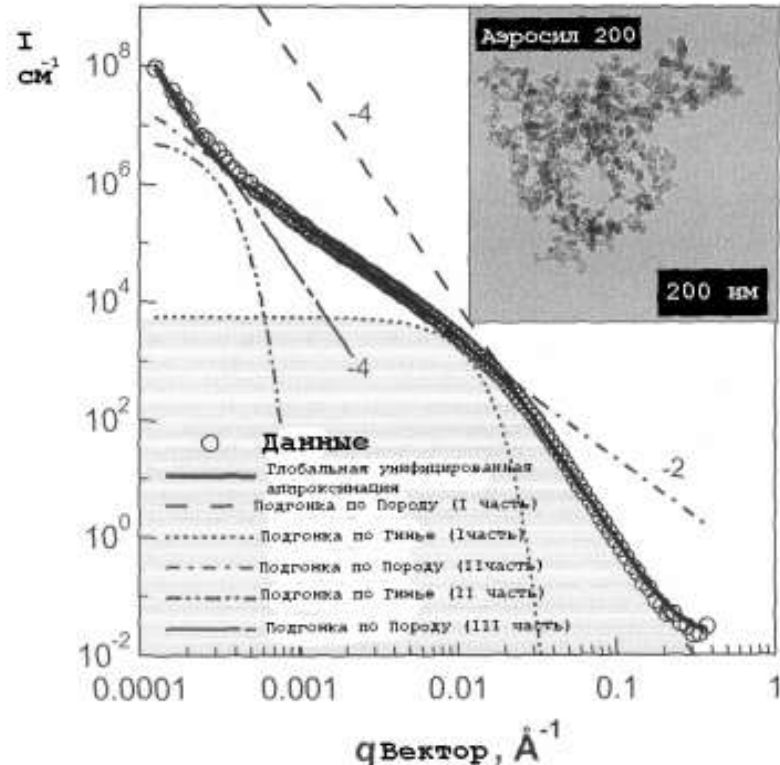
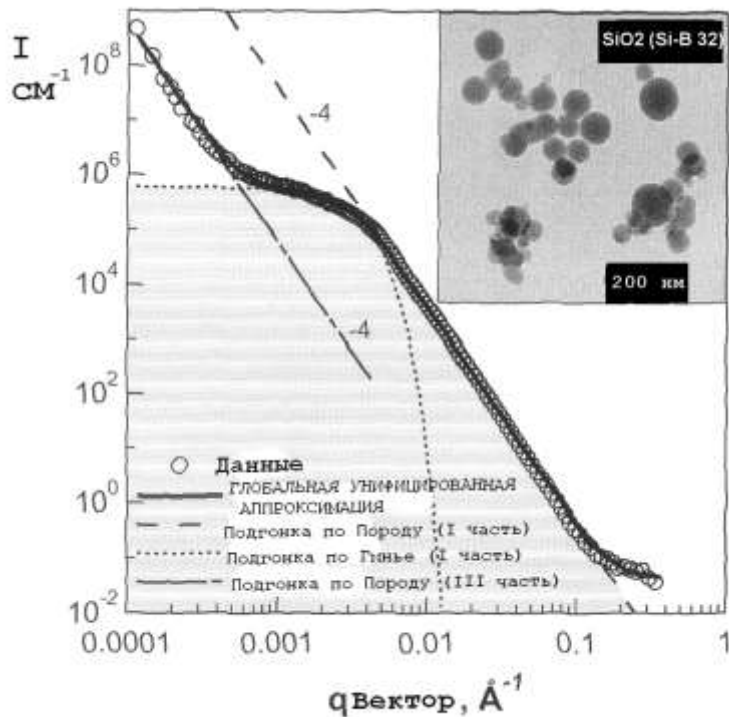
\* / w – кол-во молей  $H_2O$  на 1 моль  $Si(OEt)_4$

# Фрактальная структура порошка аэросила (белая сажа)

## в зависимости от способов их синтеза

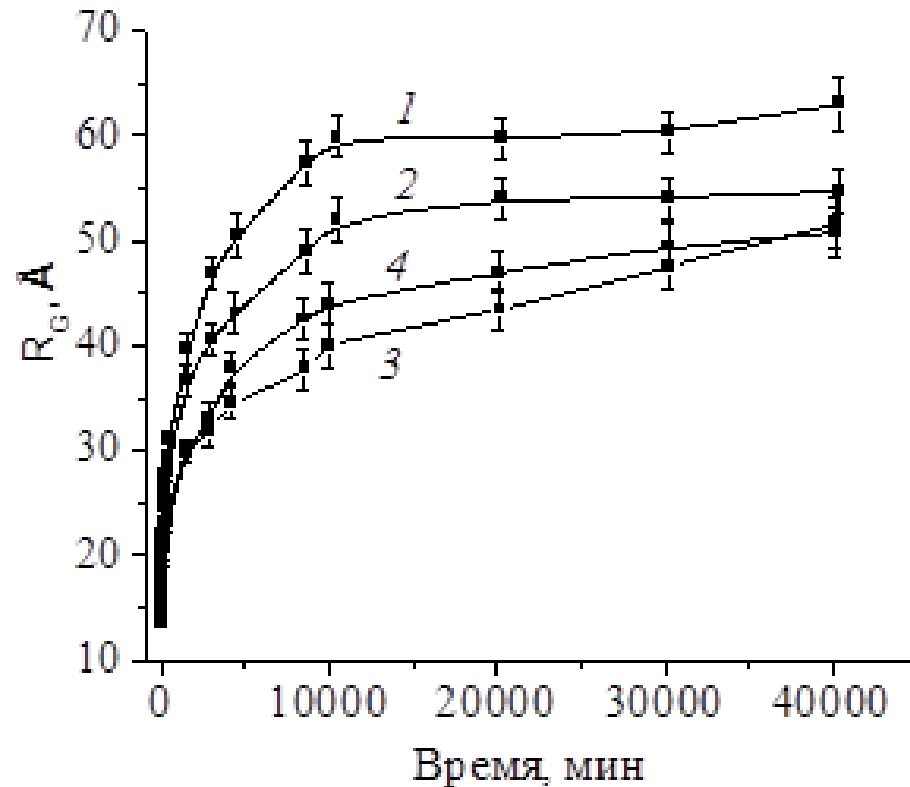
Кривая рассеяния нефрактальным порошком кремнезема Si-B 32,  $S_{уд} = 32 \text{ м}^2/\text{г}$  синтез в пламенном реакторе с предварительным смешением компонентов

Картина рассеяния фрактального коммерческого аэросила А 200 (Degussa®),  $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$



Экспериментальные данные рассеяния (кружочки на рисунках) хорошо описываются подгонкой глобальными унифицированными функциями Бьюкейджа (сплошные кривые на рисунках). Локальные режимы рассеяния Порода и Гинье идентифицируются путем анализа.



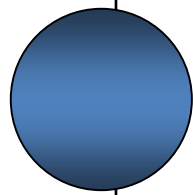
Эволюция размера частиц в золях на основе алкоксида Ti (1), алкоксида Ti и алкоксида Si (2), алкоксида Ti и NiCl<sub>2</sub> (3) алкоксидов Ti и Si и NiCl<sub>2</sub> (4)



Кинетические кривые радиусов инерции ( $R_G$ ) частиц в золях

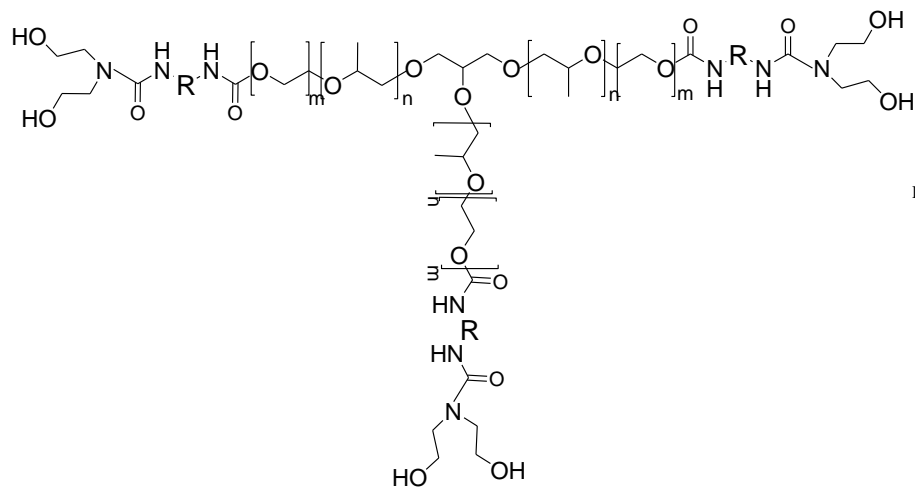
*А.Н. Шамсутдинова. Получение и физико-химические свойства тонкопленочных и дисперсных материалов на основе оксидов титана, кремния и никеля. Автореферат канд. дис. Томск. 2017.*

## The SAXS data on the aggregation in TEOS-derived silica sols hydrolyzed in acid medium at surplus of H<sub>2</sub>O

Kind of a sol: a molar ratio of sol components	Organic modifier g/100ml	Level #	Curve slope	Fractal type	Fractal dimension	Diameter [nm]	
TEOS-derived sol:  Si(OEt) <sub>4</sub> : EtOH : H <sub>2</sub> O : HNO <sub>3</sub> = 1:1.5:25:0,01	—	1	-1.4	M		1.4	1
		2	<1	—		—	9
		3	-4.0	S		2.0	>100

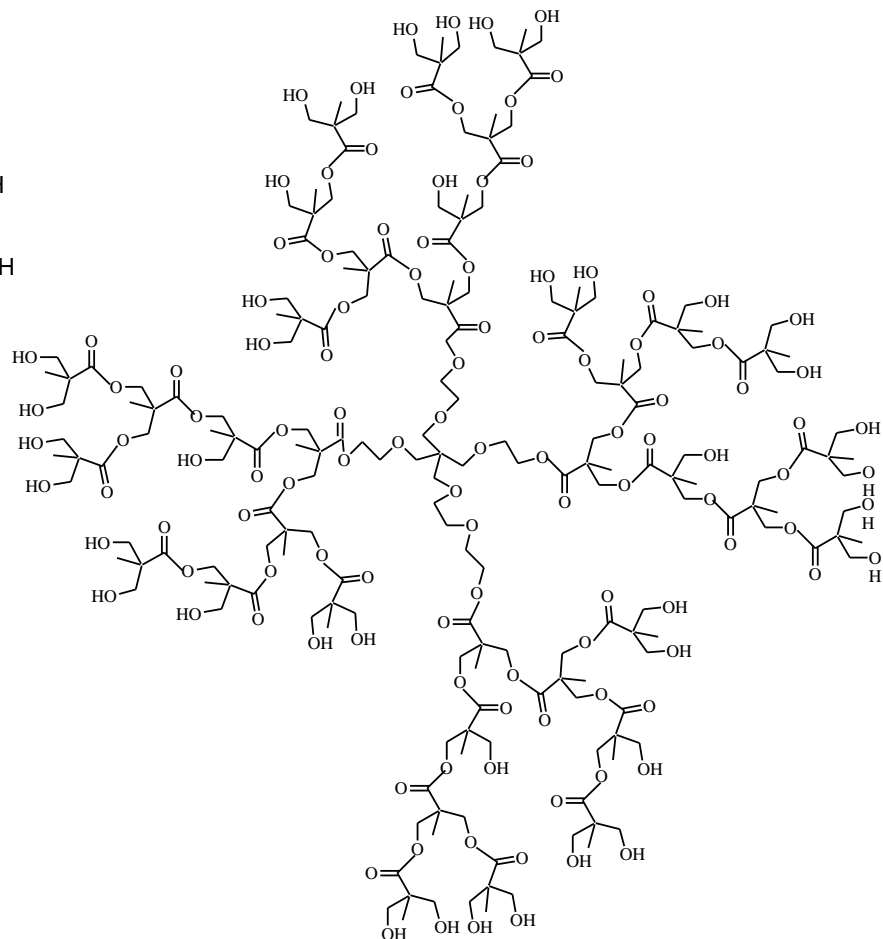
Three levels of aggregation was found: mass fractal → non-fractal → surface fractal (particle with a smooth surface).

# Гипотетические изображения структуры полиолов:



R = 2,4-,2.6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; m = 43; n = 18.

*Олигомер разветвленного строения  
– олигоуретанмочевина (ОУМ)  
6 концевых ОН-групп  
ММ ~4200 г/моль*



*Гиперразветвленный четырехлучевой  
олигомер (ГРП-64)  
64 ОН группы на периферии молекулы  
ММ ≅ 5100 г/моль*



# Even small amounts of the organic oligomer of the branched and hyperbranched structure essentially change the morphology surface of 'spin-on glass' films

$\eta=4.5$  cP – without the oligomer;

$\eta=5.5$  cP - at introduced of  $\sim 2$  wt.% of the oligomer. Thus, we can talk about the influence on a sol network. In this case, the network may be formed around the organic molecules.

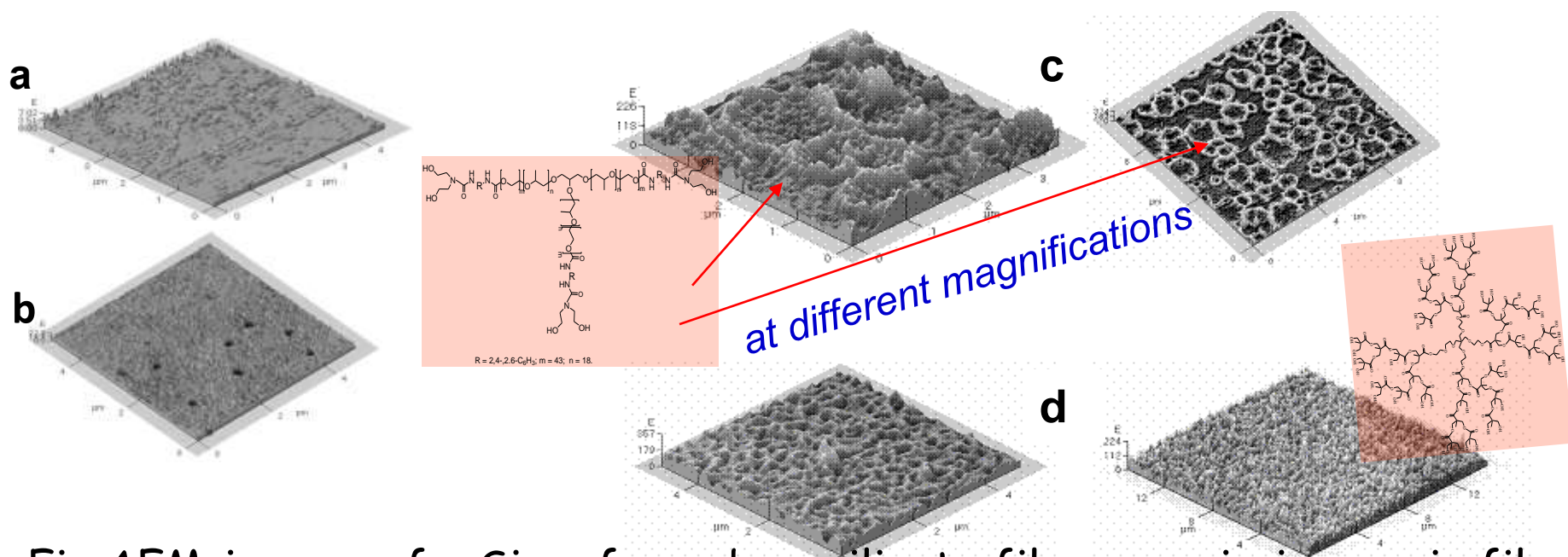


Fig. AFM-images of a Si-wafer, a borosilicate film, organic-inorganic films doped by small amount ( $\sim 1$ wt.%) of branched and hyperbranched polyols.

Органические молекулы могут встраиваться в сетку неорганического полимера, например, кремнийорганическую. В этом случае сетка может формироваться вокруг органической молекулы или органических фрагментов структуры. Иллюстрация темплатного действия органических молекул.

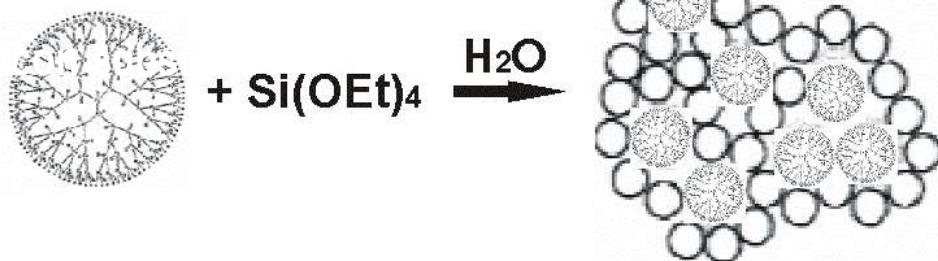
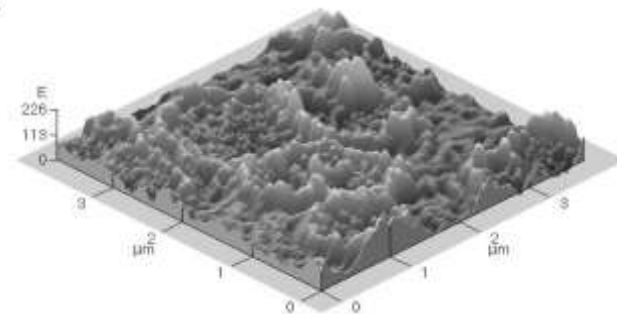
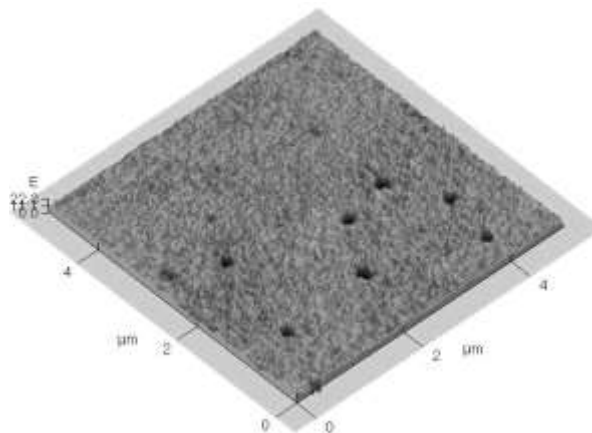
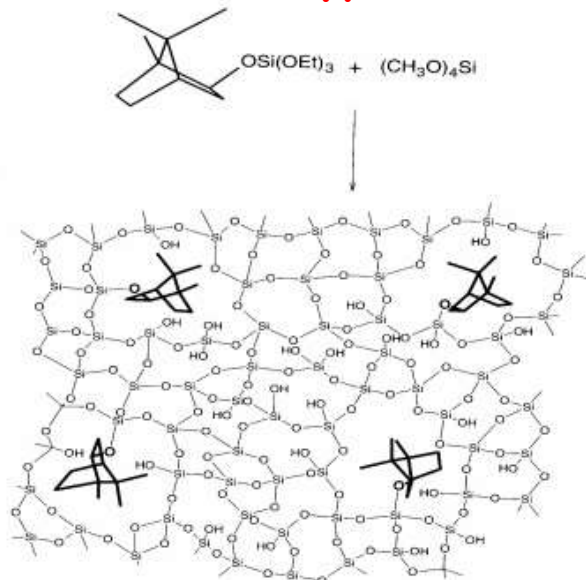
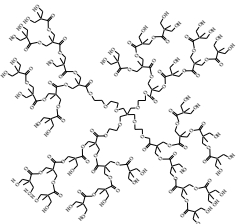


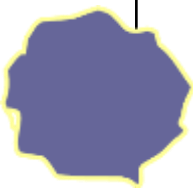


Рис. АСМ-изображение боросиликатных пленок без органического модификатора и с добавкой разветвленного олигомера.

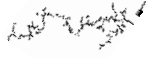

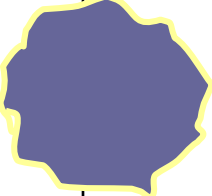
- G.L. Wilkes et al.: *Polymer. Prep.* 26 (1985).
- A. Bouchara et al.: *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 26 (2003).
- O.A. Shilova: *Glass Physics and Chemistry* 31, 2 (2005).
- O.A. Shilova: *The silicate and hybrid nanocomposite materials formed by sol-gel technology (Abstr. Doctoral Thesis, St. Petersburg, 2005).*

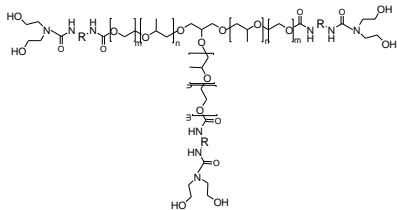
The SAXS data on the aggregation in TEOS-derived silica sols hydrolyzed in acid medium at surplus of H<sub>2</sub>O at present of **hyperbranched oligomer**

Kind of a sol: a molar ratio of sol components	Organic modifier $\frac{g \text{ HB}}{100 \text{ ml sol}}$	Aggr egati on Level #	Curve slope	Fractal type	Fractal dimension	Diameter [nm]
<p>• TEOS-derived sol modified by four-arm hyperbranched oligomer (MM=5100; 64 OH-groups)</p> 	0,4	1	-2.4	M 	2.4	2
		2	<1	—  —	—	10
		3	-3.6	S 	2.4	>100

Three levels of aggregation was found: mass fractal → non-fractal → surface fractal (particle with a rough surface)

The SAXS data on the aggregation in TEOS-derived silica sols hydrolyzed in acid medium at surplus of H<sub>2</sub>O at present of **branched oligomer**

Kind of a sol: a molar ratio of sol components	Organic modifier g/100ml	Leve l #	Curve slope	Fractal type	Fractal dimension	Diameter [nm]
•TEOS-derived sol (S) modified by branched polyhydroxyl oligourethane urea (MM-4200, 6 OH-groups)	0,4	1	-1.5	M		1.5
		2	<1	—		—
		3	-3.6	S		2.4

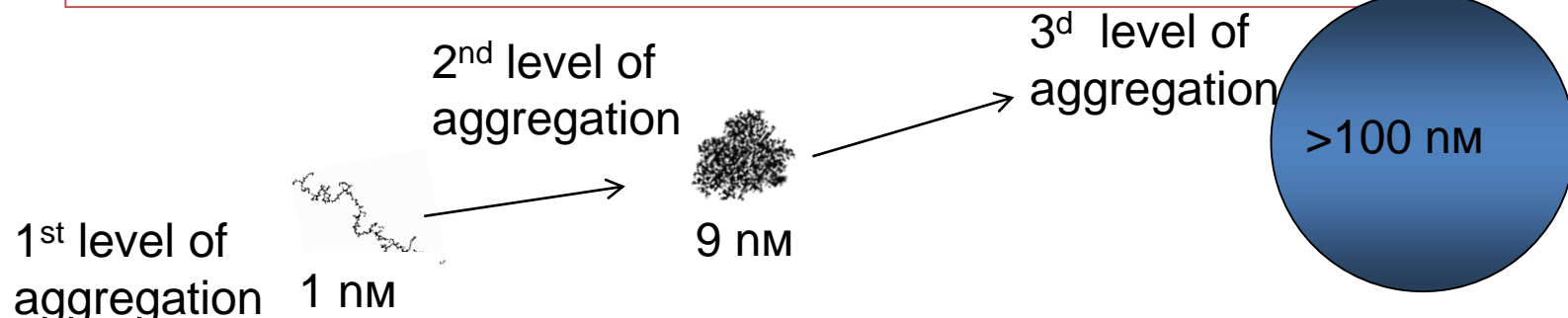


R = 2,4'-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; m = 43; n = 18.

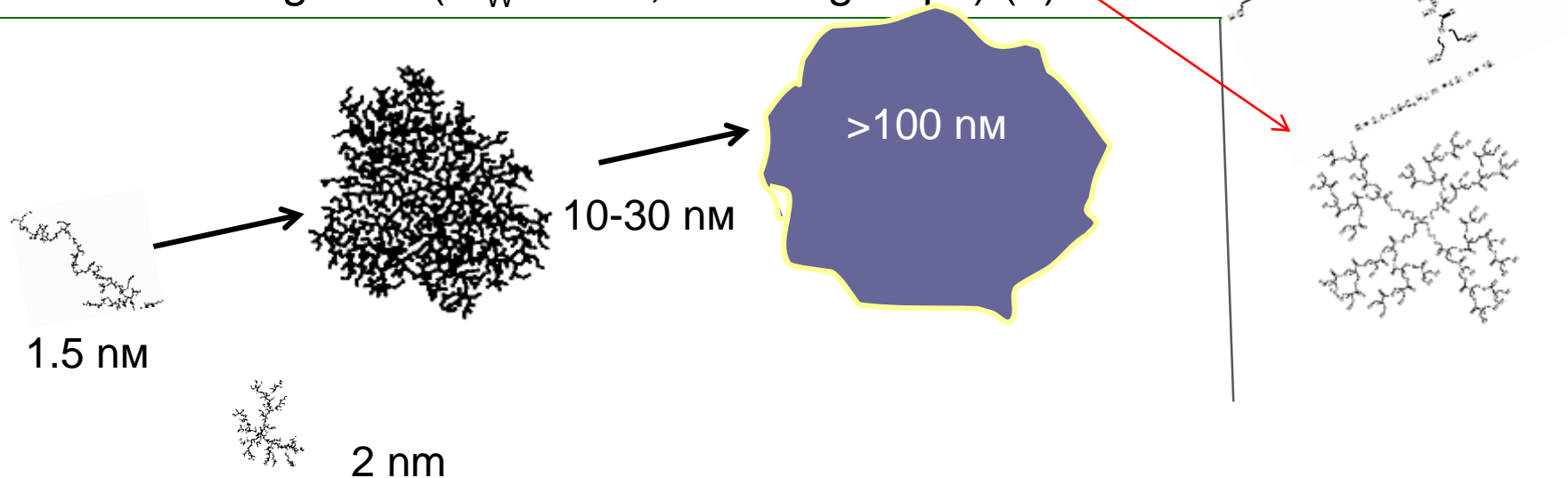
**Three levels of aggregation was found: mass fractal → non-fractal → surface fractal (particle with a rough surface).**

# Illustration of aggregate formation in sols and xerogels

## The scheme of aggregation in silica sol



The scheme of aggregation in silica sol containing polyhydroxyl oligourethane urea (MM-4200, 6 OH-groups) (1) and four-arm hyperbranched oligomer ( $M_w=5100$ ; 64 OH-groups) (2)



## Conclusion for organic-inorganic composites

All silicates including organic-inorganic nanocomposites have structure of a mass fractal on the first scale level. The size of radiuses of primary aggregates is in a range of 10-20 Å. It is increased at the presence of organic modifiers. Growth (consistence) of their density is observed at involving four-arm hyperbranched oligomeric polyols (fractal dimension changed from 1,4 up to 2.4). One can see non-fractal behaviour of these nanocomposites at the second scale level. The size of aggregates increases from 9 up to 10-30 nm depending on a kind of polyols. Forming the surface fractals with rather smooth surface is the characteristic feature for silicate and hybrid aggregates of the third level. Their size is more than 100 nm. Appearance of the fractal aggregates is discovered for silicophosphate nanocomposites at all three levels, and they are essentially larger than the silicate ones.



Aggregation in TEOS-derived sols containing  $H_3PO_4$  (a) and  $H_3PO_4$  and polyionen - 0.001 wt. % of ammonium quaternary oligomeric salt (b)

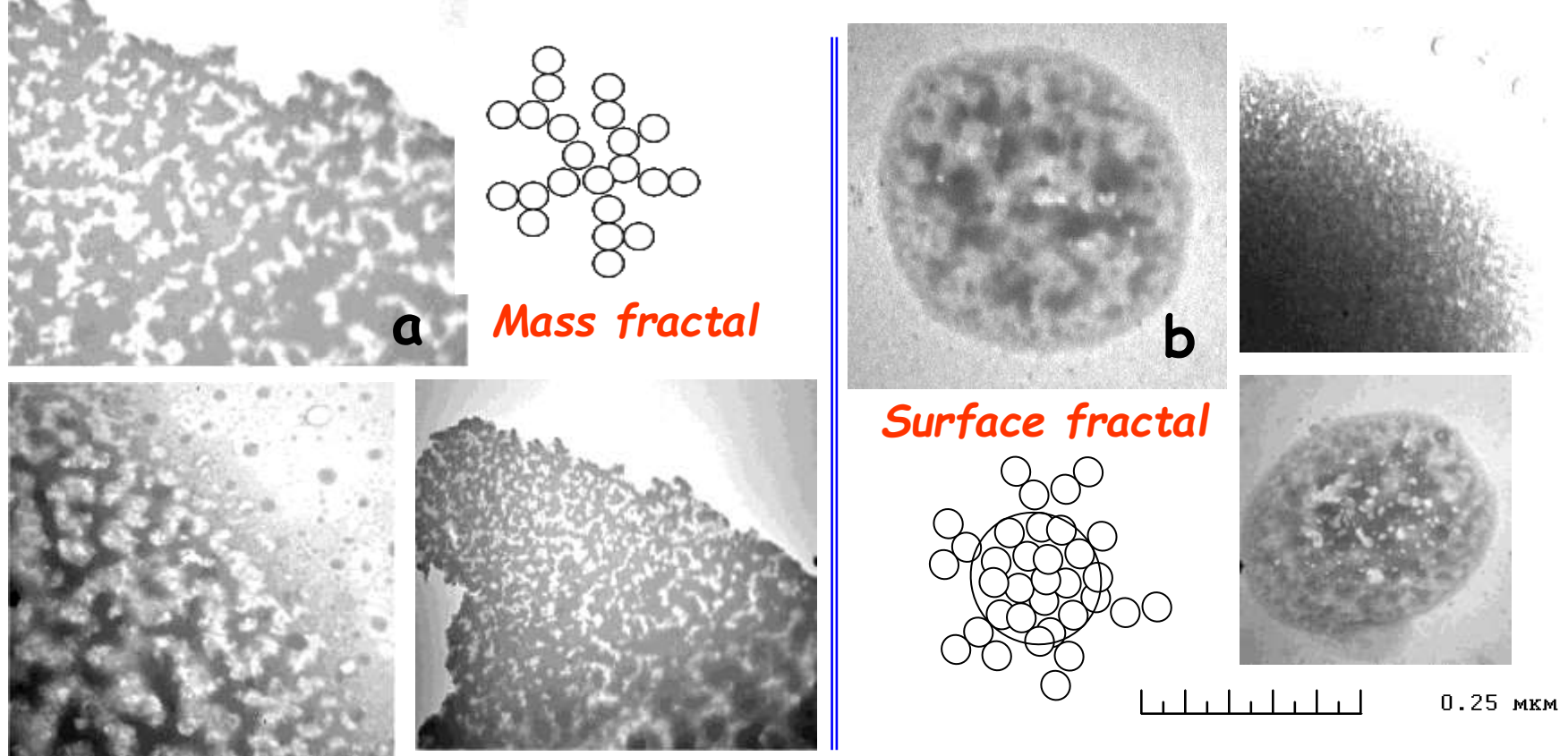
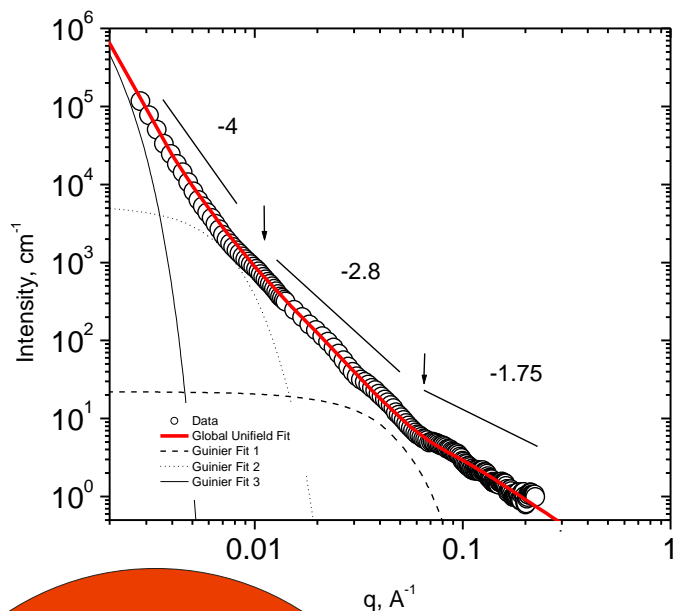


Fig. TEM-image of the TEOS and  $H_3PO_4$  derived xerogel with high concentration of  $H_3PO_4$  (1.5 mol./mol. TEOS) without organic modifiers (a) and with small amount of polyionenes (PI) (b).

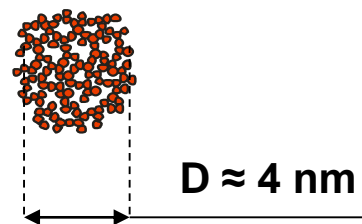
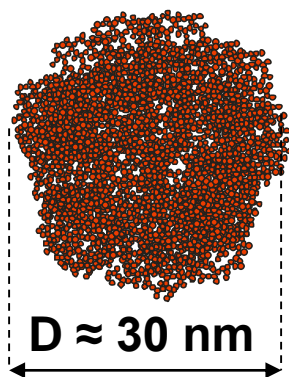
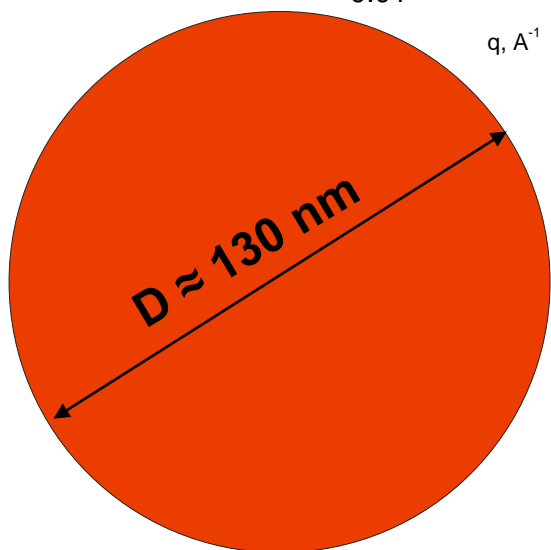
Aggregation of the type of mass fractal for  $SiO_2-P_2O_5$  xerogel. A small amount of the organic modifier ( $10^{-3}$  g /100 mlTEOS) causes aggregation of the type of surface fractal.

# Fractal structure of the phosphorosilicate nanocomposite

## SAXS curve of phosphorosilicate nanocomposite:



- The aggregates of the type of mass fractal by the diameter  $\sim 4\text{nm}$  are generated at the 1<sup>st</sup> level.
- Then at the 2<sup>nd</sup> level they form the more dense aggregates of the type of mass fractal by diameters  $\sim 30\text{nm}$ .
- And then at the 3<sup>d</sup> level the aggregates of the 2<sup>nd</sup> level form the new aggregates of the type of the surface fractal with practically smooth surface by diameter of  $\sim 130\text{nm}$ .



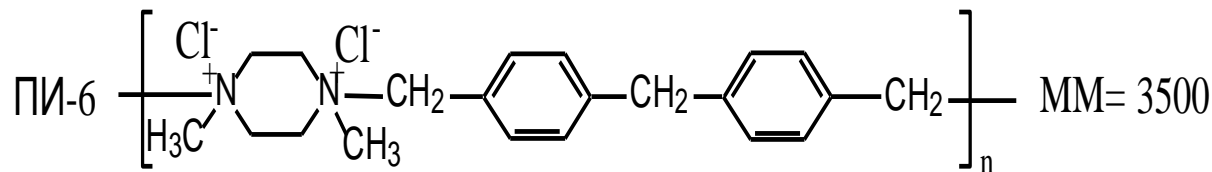
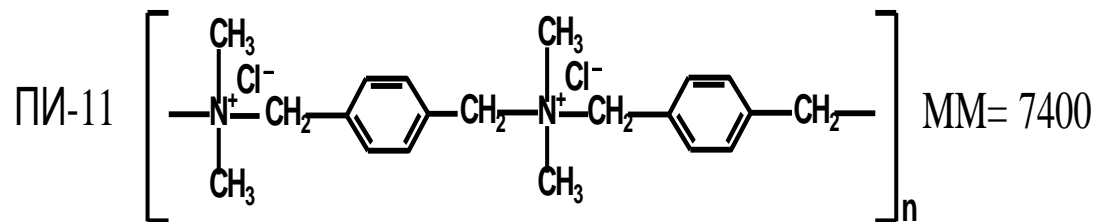
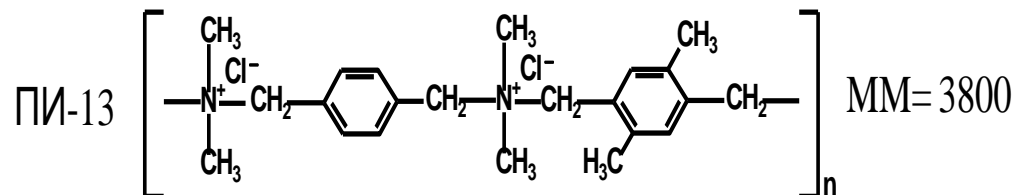
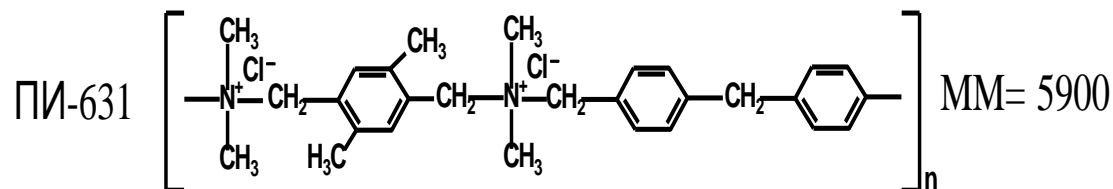
# Структурные формулы алкилароматических олигомерных солей четвертичного аммония

• ПАВ

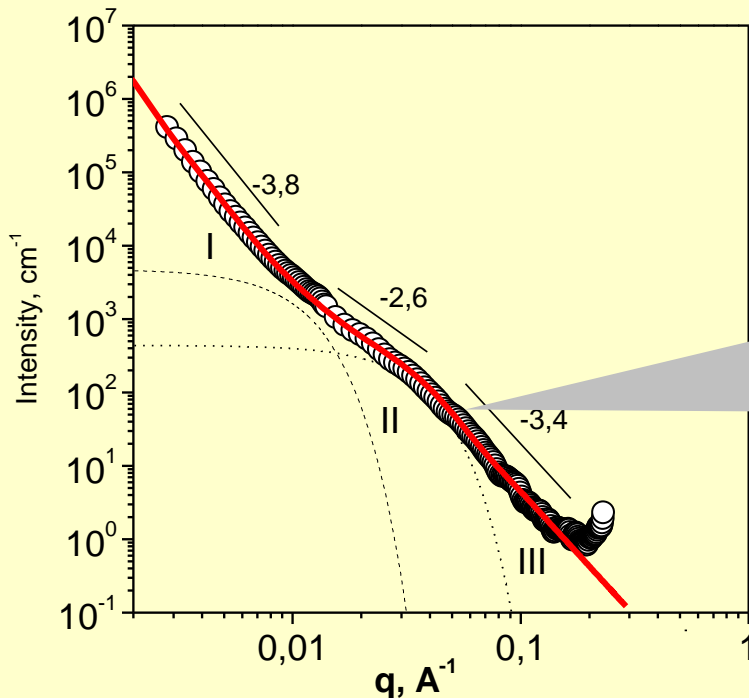
• Хорошо растворимы в воде

• Обладают бактерицидными свойствами

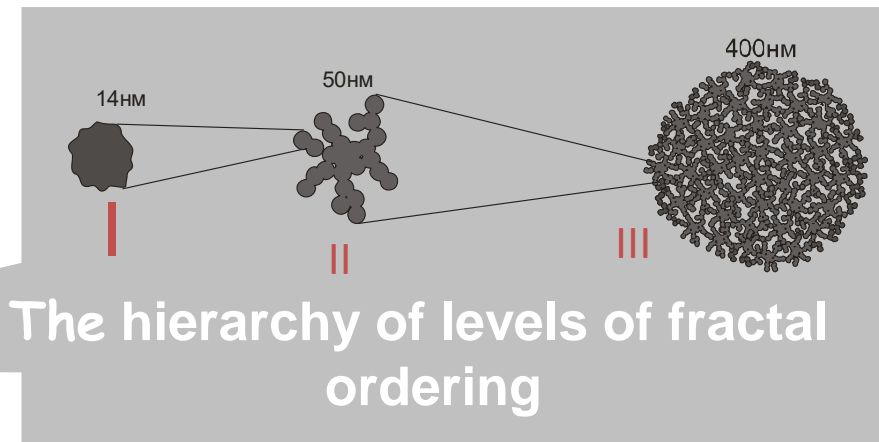
Улучшают протонную проводимость материалов



**SAXS data for  $P_2O_5$ - $SiO_2$  xerogels  
from TEOS and  $H_3PO_4$ -derived sols containing  
0.001 wt. % of ammonium quaternary salts,  $MW \approx 3500$ -  
7500 (polyionenes)**



**Introduction of polyionenes  
changes the nature of primary  
particles from mass-fractal to  
surface-fractal.**



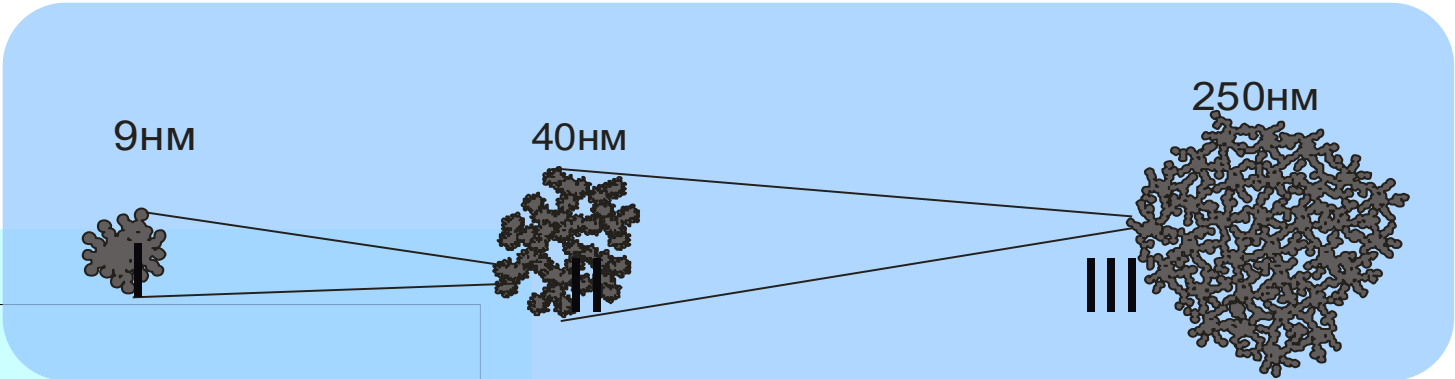
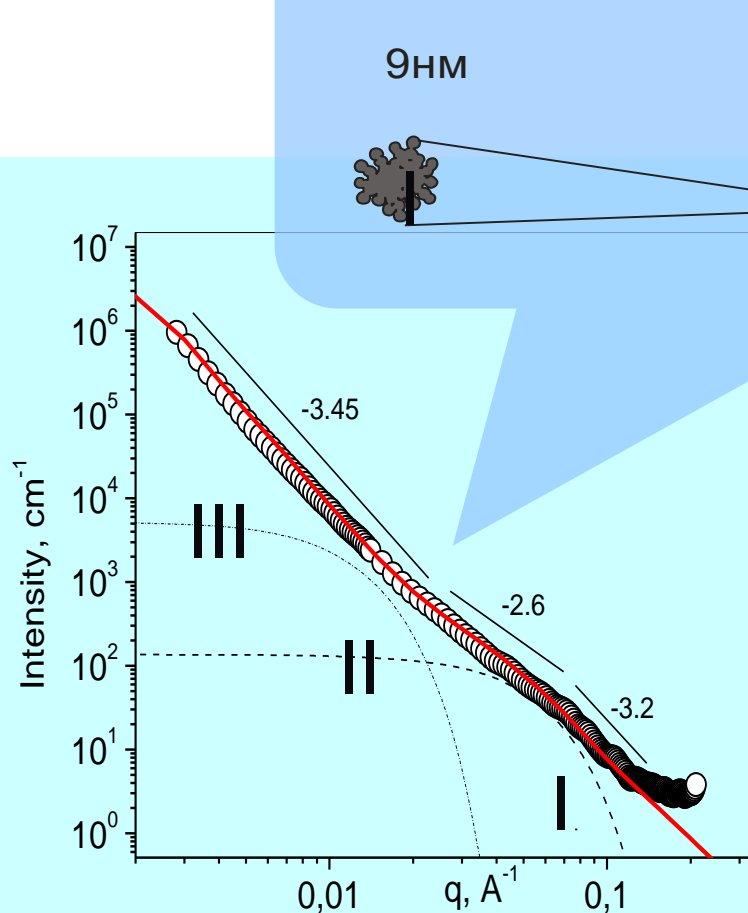
**The hierarchy of levels of fractal  
ordering**

I - primary particle with a  
rough surface

II - mass-fractal aggregate

III - surface-fractal  
agglomerate

SAXS data for  $P_2O_5-SiO_2$  xerogels  
from the same TEOS and  $H_3PO_4$ -derived sols containing  
polyionene, but after ultrasound



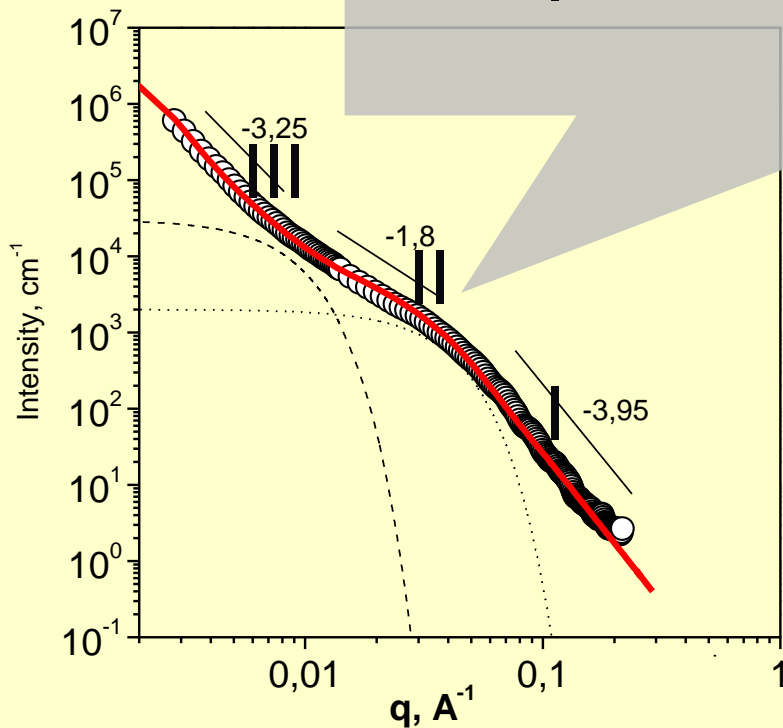
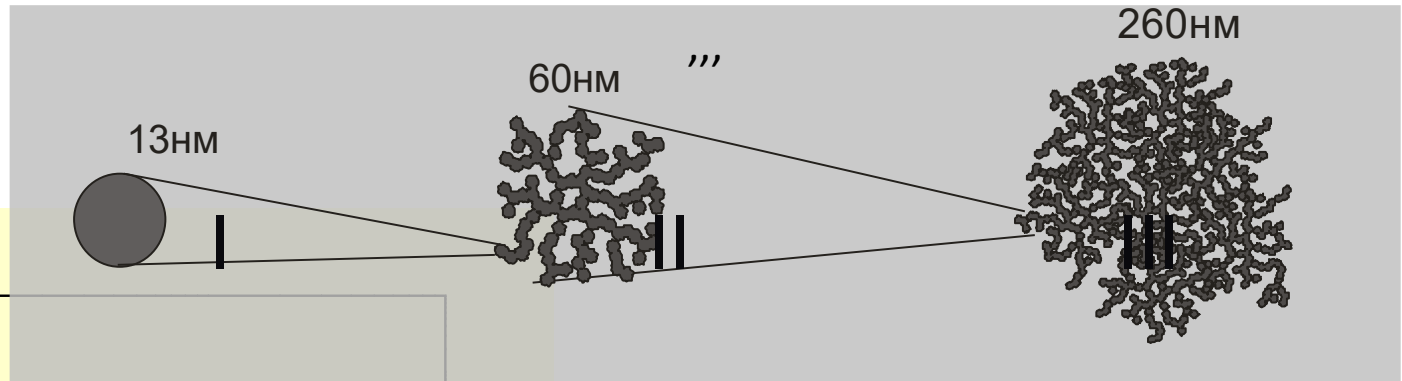
I - primary particle of smaller sizes with a rough surface

II - mass-fractal aggregate of smaller sizes

III - surface fractal agglomerate

Thus, primary particle size decreases and increases their surface roughness

SAXS data for  $P_2O_5-SiO_2$  xerogels  
from the same sols, but at surplus of  $H_2O$   
(without ultrasound)

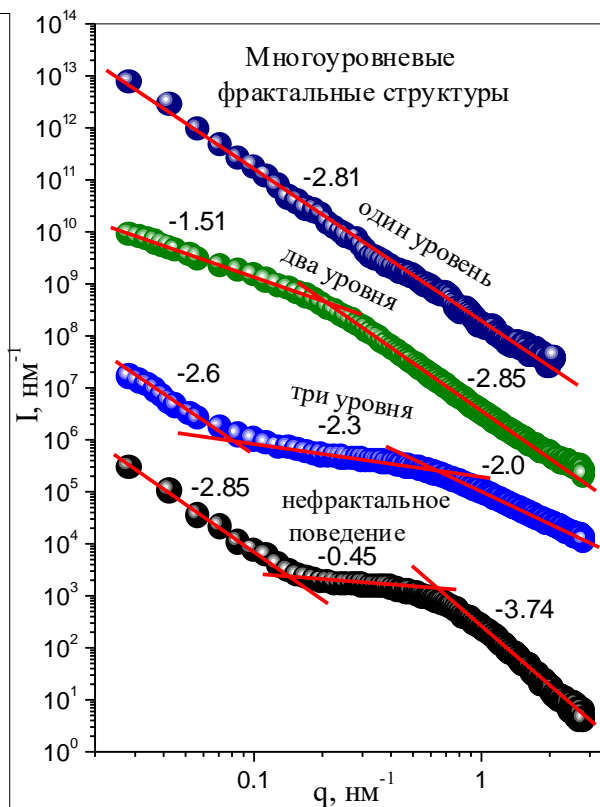
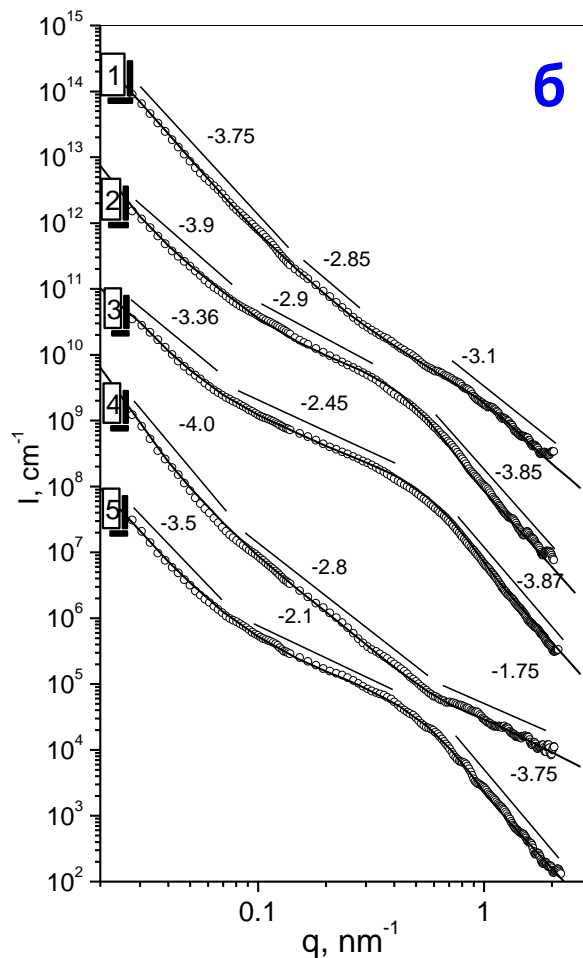
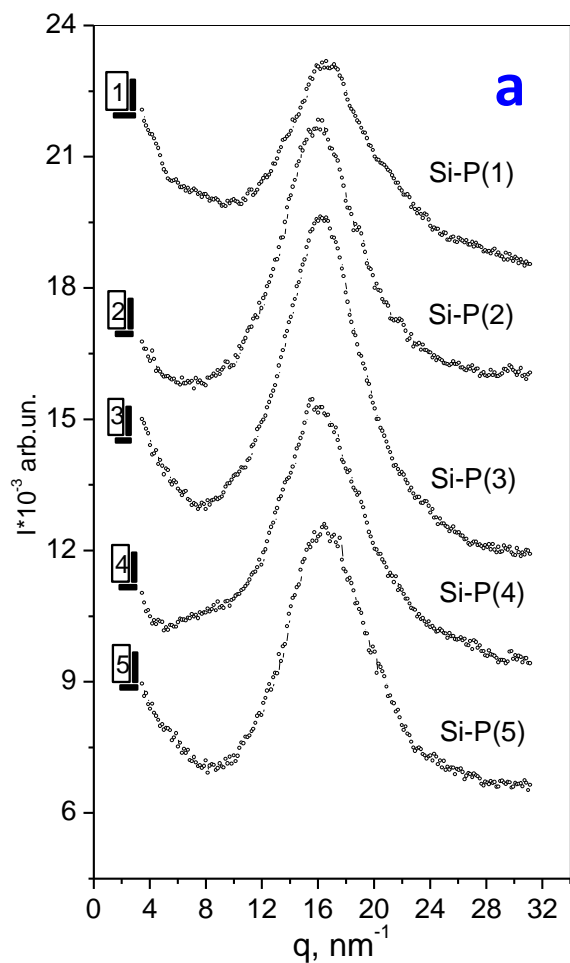


- I -large primary particle with a smooth surface
- II -large mass-fractal aggregate
- III - surface fractal agglomerate

Thus, a primary particle size increases, their surface becomes smoother)



Кривые широкоугольного рентгеновского рассеяния в  $(I) - (q)$  масштабе (а) и кривые малоуглового рассеяния, нормализованные в абсолютных единицах в  $\log(I) - \log(q)$  масштабе (б) для силикофосфатных ксерогелей



**Типы фрактальных структур в кремнезольях**

$H_3PO_4$  is an ionic conductor. It was interesting to find a correlation between ionic conductivity and fractal characteristics.

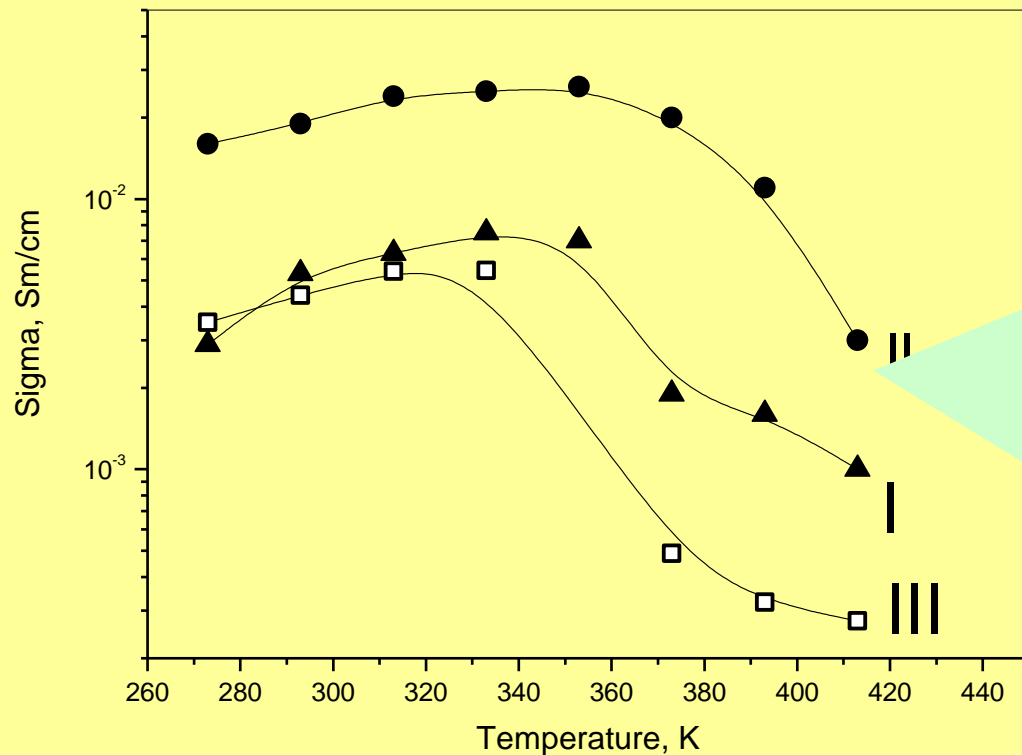


Fig. The levels of proton conductivity of  $SiO_2-P_2O_5-PI$  nanocomposites at different temperatures.

I - the starting material with PI (the primary particles with a rough surface)  
II - sonication (high roughness of the surface of primary particles)  
III - dilution water (smooth primary particle)

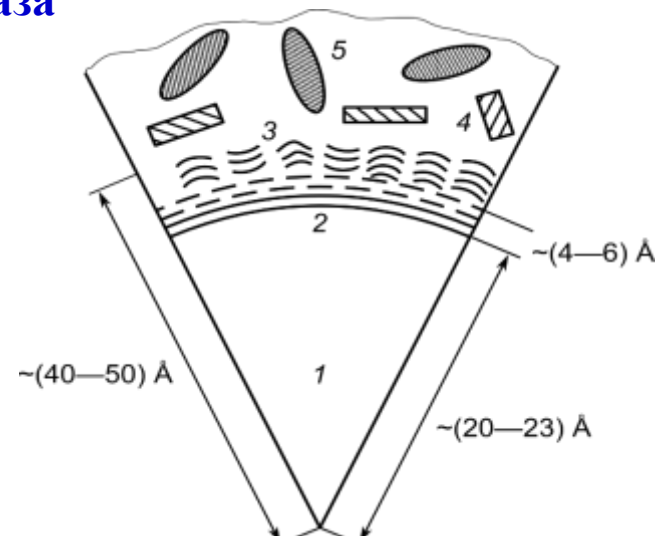
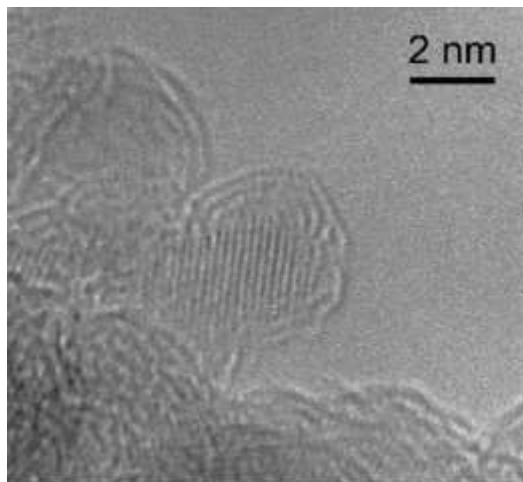
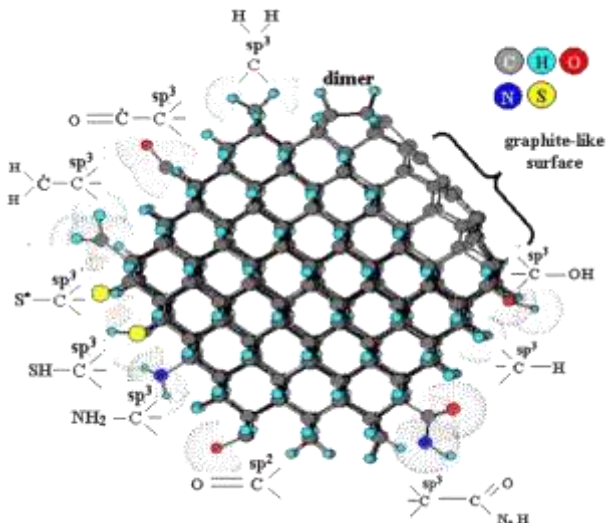
The highest proton conductivity is observed for xerogels with PI after sonication. Ultrasound promotes the formation of smaller primary particles with a developed surface.

## Conclusion for $P_2O_5$ - $SiO_2$ sol-gel nanocomposites

- It was found that the phosphosilicate xerogels, including organic-inorganic xerogels, containing quaternary ammonium salt (polyionenes), are aggregated three-level fractal nanocomposites.
- Their fractal characteristics depend strongly on the composition of the starting sol and its modes of homogenization.
- The sharp increase in concentration of  $H_3PO_4$  in sols changes process of structurization. Aggregates such as the mass fractal were generated at the first level instead of surface fractal.
- Only structures such as the surface fractal were generated, when polyionen has been involved. Thus, polyionen is the obvious template agent.
- Levels of the specific ionic conductivity greatly depends on the nature of the structural organization of the material, including its fractal characteristics.

# Влияние добавок детонационного наноалмаза (ДНА) на структуру продуктов золь-гель синтеза

## Структура частицы наноалмаза



Квантово-химический расчет  
д-ра О. Шендеровой, США,  
2002 г.

Ядро кристалла (4—6 нм)  
содержит  
75—90 % атомов углерода.

Переходная оболочка (0.2—1.0 нм)  
— 10—20 % атомов углерода.

Поверхностные функциональные  
группы - ~5% атомов углерода.

ТЕМ-изображение  
частицы ДНА, полученное  
проф. А. Я. Вулем

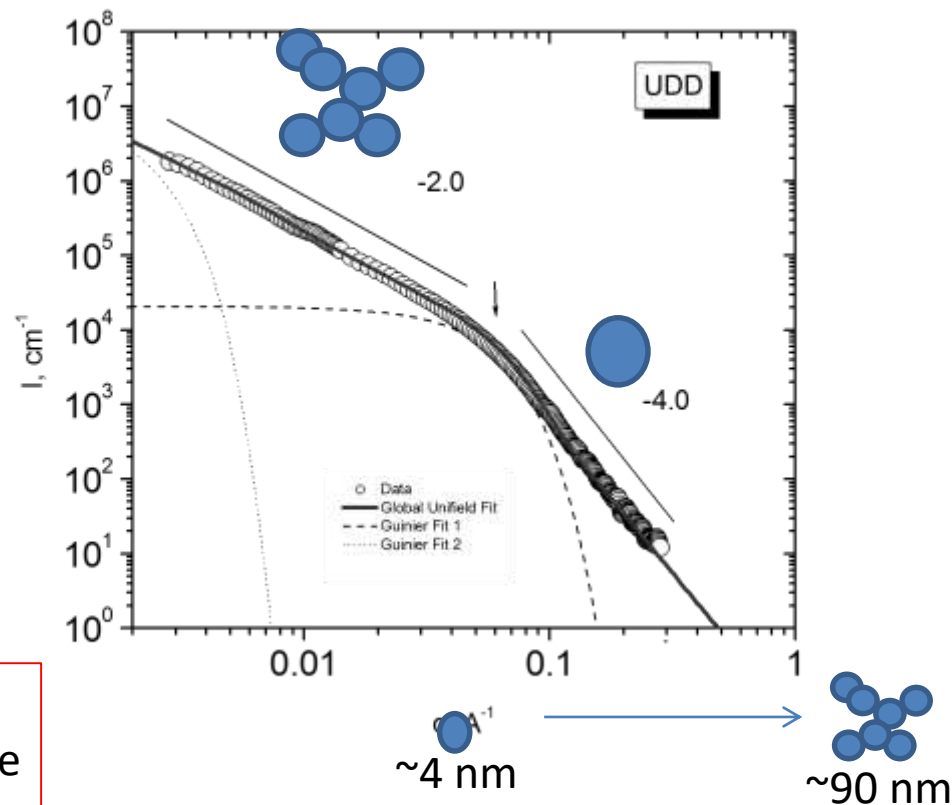
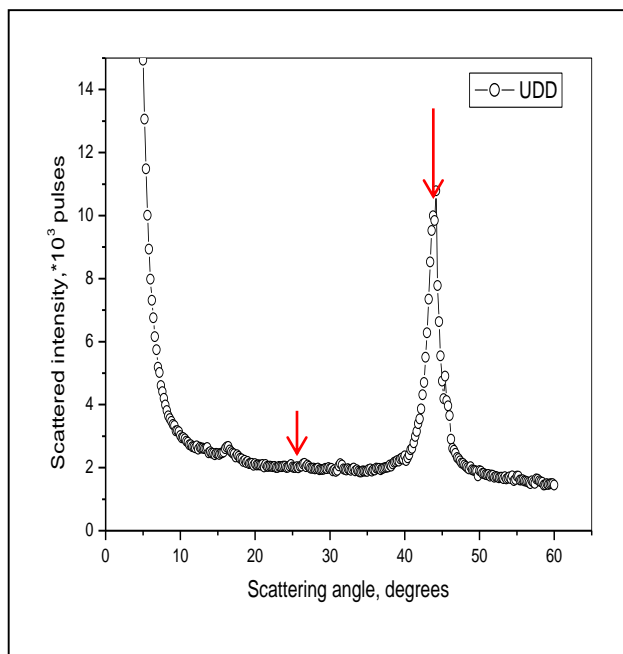
**ДНА сочетают в себе  
наноразмерность,  
химическую стойкость  
алмазного ядра и  
активность  
периферической  
оболочки**

Модель д-ра А. Алексенского,  
проф. А. Вуля и др., Россия,  
1999 г.

- 1 — алмазное ядро,
- 2 — слой углерода с луковичной структурой,
- 3 — графитовые нанопластинки,
- 4 — частицы графита,
- 5 — включения окислов металлов

# Некоторые характеристики используемых ДНА

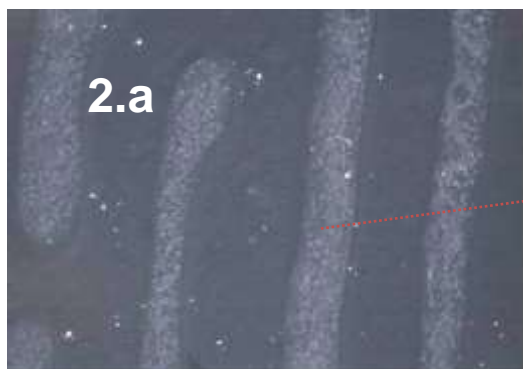
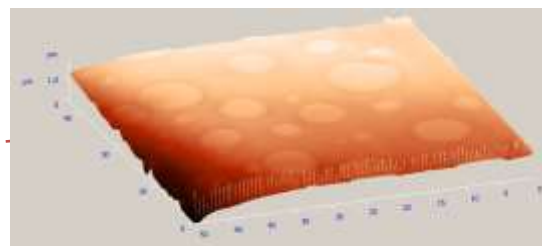
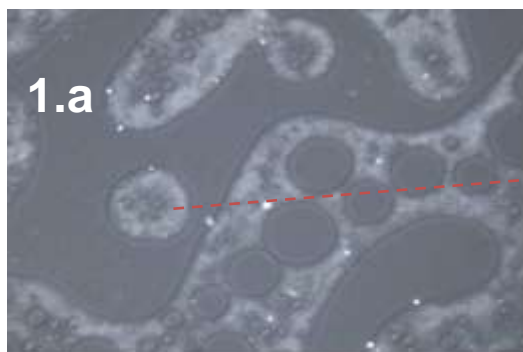
## WAXS (left) and SAXS (right) curves of UDD.



The reflex (111) of diamond's crystalline lattice (at scattering angle  $44^\circ$ ). The reflex (0002) on the diffraction curve (at scattering angle  $26^\circ$ ) that is characteristic of graphite's crystalline lattice is

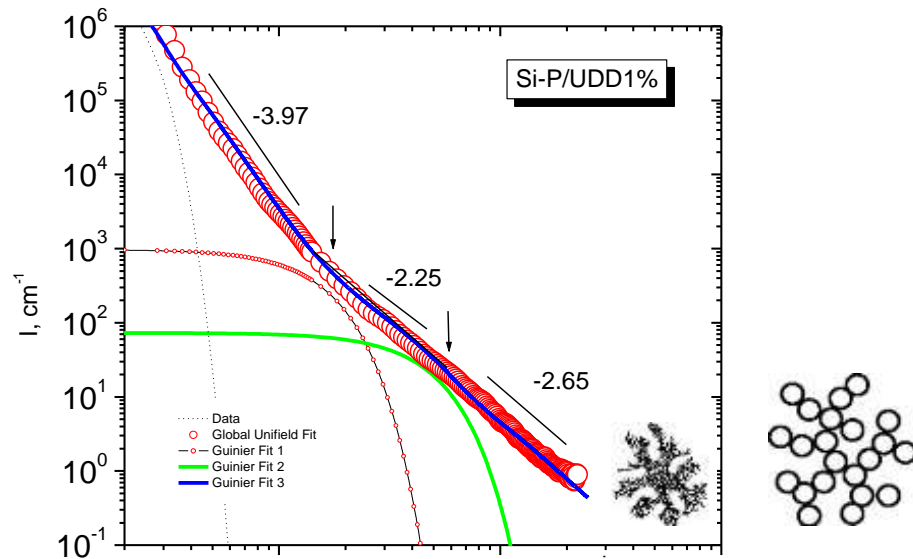
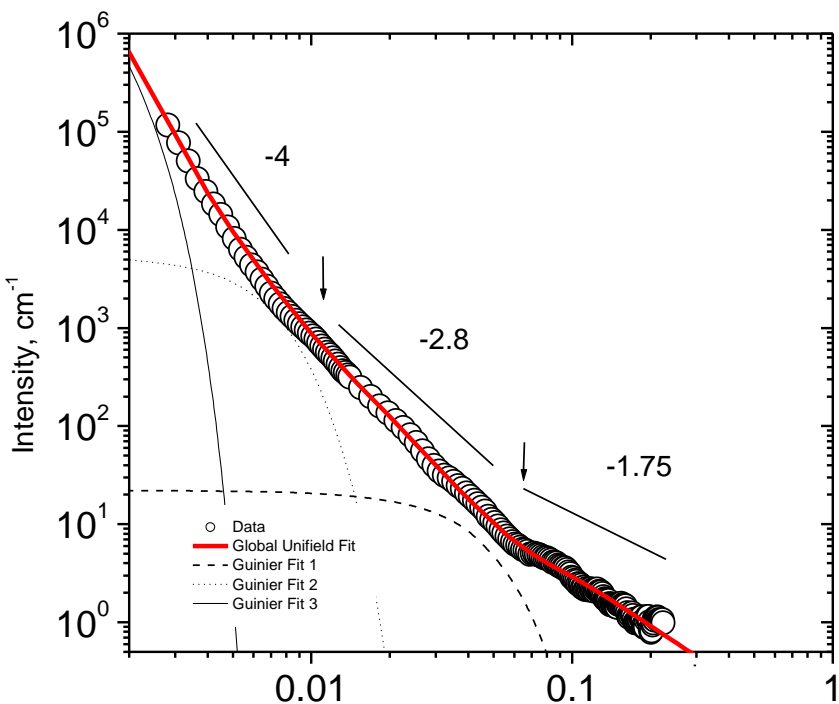
We can see the fractal aggregation of UDD powder. It can be considered in the frames of two-level scheme of the fractal structure.

# Влияние детонационного наноалмаза на морфологию поверхности эпоксидно-силоксановых покрытий (иллюстрация темплатного синтеза)

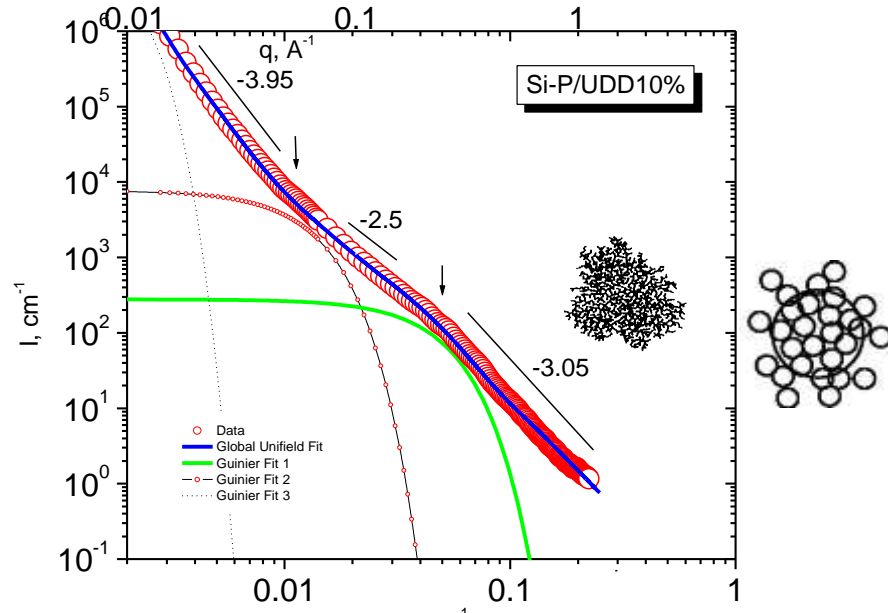
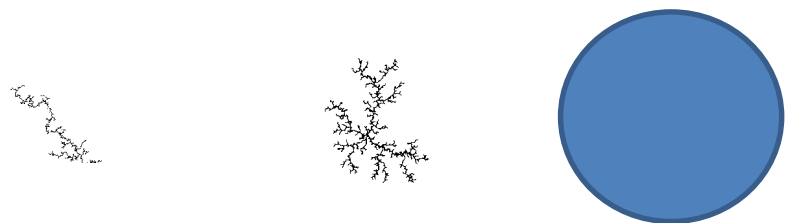


Оптическое изображение (слева) и АСМ-изображение (справа)

# Фрактальная структура силикофосфатного ксерогеля (1) и с добавками 1 мас. % (2) и 10 мас. % ДНА (3)



Dm (1.75) → Dm (2.8) → Ds (2)



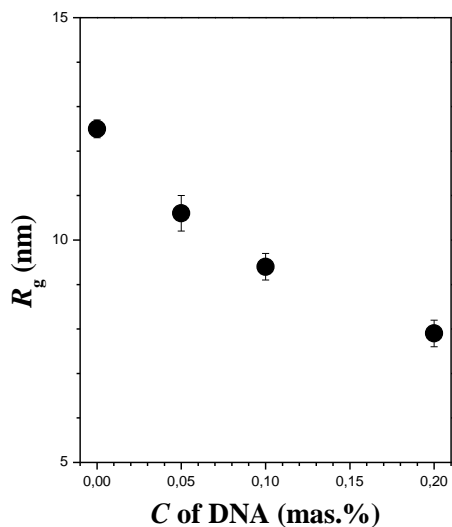
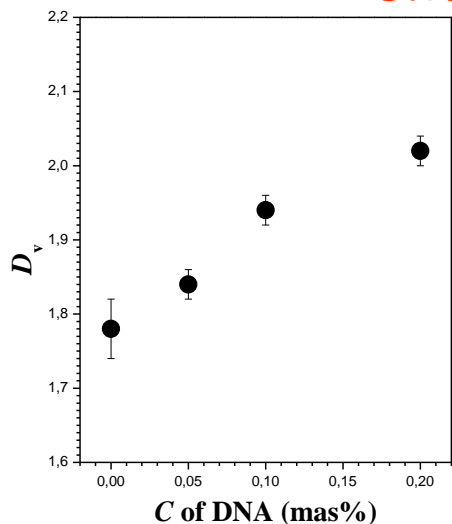


**Фрактальные параметры силикофосфатных нанокомпозитов, наполненных различными количествами алмазных порошков, а также параметры исходных компонентов для их синтеза – силикофосфатный ксерогель на основе золя и исходные алмазные порошки**

Наименование наполнителя	Уровень	Параметры алмазов			Количества наполнителя, масс.%											
					0			1			3			10		
		Параметры агрегатов в силикофосфатном ксерогеле														
		Фрактал	D	R <sub>g'</sub>	Фрактал	D	R <sub>g'</sub>	Фрактал	D	R <sub>g'</sub>	Фрактал	D	R <sub>g'</sub>	Фрактал	D	R <sub>g'</sub>
UDDG	1	S	2,20	35	M	1,75	42	M	2,65	27	M	2,90	40	S	2,70	45
	2	M	1,95	-	M	2,0	270	M	2,50	160	M	2,40	120	M	2,50	150
	3				S	2,05	-	S	2,10	-	S	2,05	-	S	2,05	-
UDD	1	S	2,05	35	M	1,75	42	M	2,65	40	S	2,40	50	S	2,90	40
	2	M	2,00	-	M	2,8	270	M	2,25	120	M	2,50	140	M	2,50	150
	3				S	2,05	-	S	2,05	-	S	2,20	-	S	2,05	-

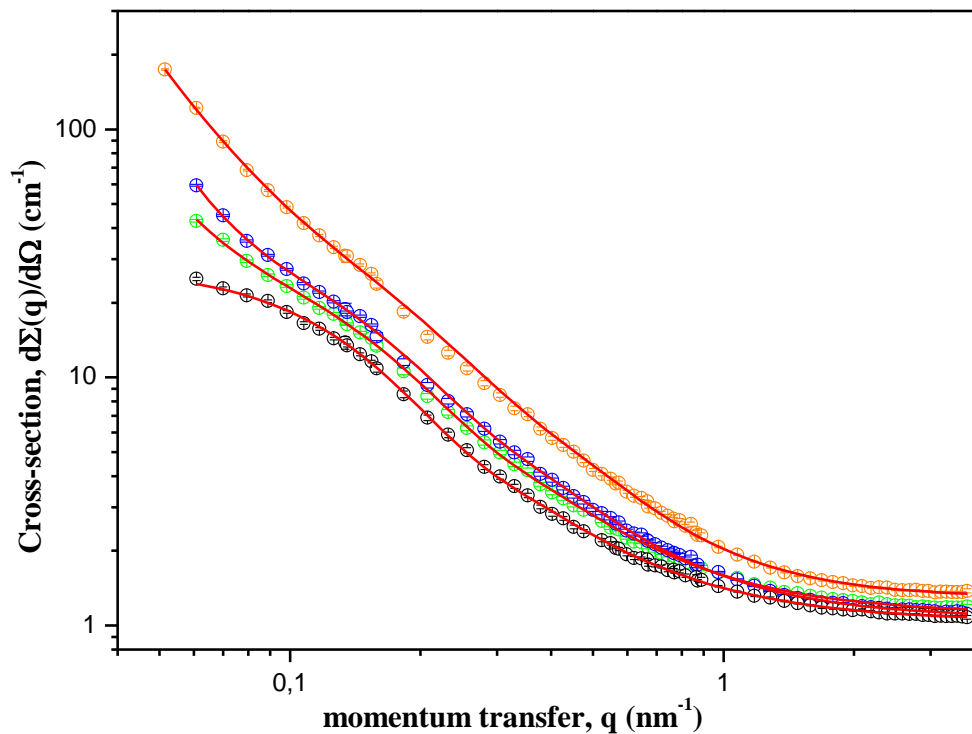
*Примечание: M, S – тип фрактала. Темным цветом в таблице отмечено наличие массового фрактала*

# SANS исследования эпоксидно-силоксановых композитов, допированных ДНА



ЭПС + ДНА (ТЭОС/ЕРОNEX 1510 = 27/27 мас.%)

- ДНА = 0 мас.%
- ДНА = 0,05 мас.%
- ДНА = 0,1 мас.%
- ДНА = 0,2 мас.%



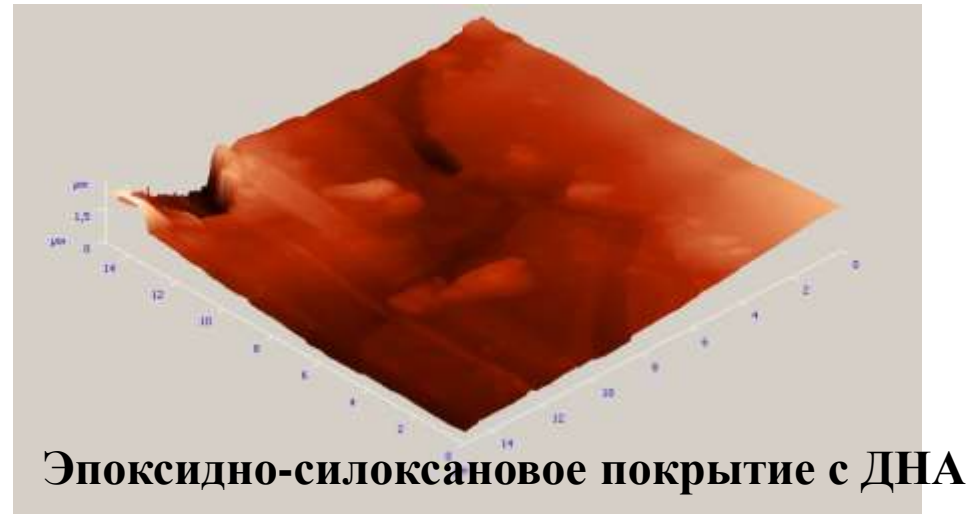
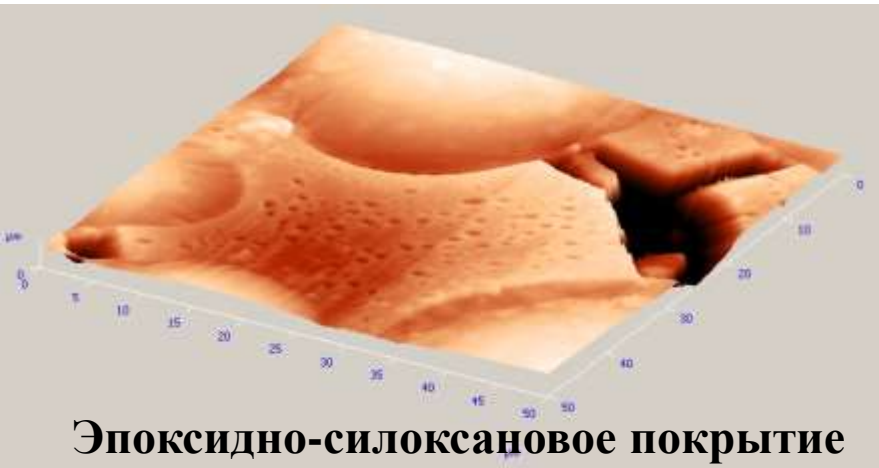
Измерения МУРН были выполнены на установке малоуглового рассеяния нейтронов «Yellow submarine» (реактор ВНС, Будапешт, Венгрия) в диапазоне переданных импульсов  $6 \cdot 10^{-2} < q < 3.7 \text{ nm}^{-1}$ .

# Выводы о структуре эпоксидно-силоксановых композитов, допированных ДНА

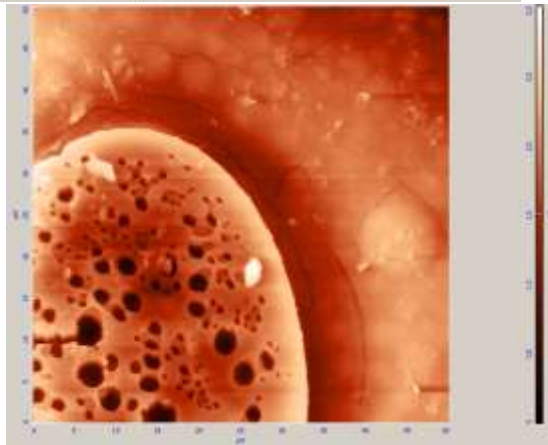
Выявлено, что введение в эпоксидно-силоксановую композицию с равным соотношением основных прекурсоров  $R_{\text{ТЭОС/EPONEX 1510}} = 27/27$  мас. % малых добавок ДНА (<1 мас. %) влияет на фрактальную размерность  $D_m$  и радиус гирации  $R_g$  формируемых кластеров. С ростом концентрации ДНА в композиции от 0.05 до 0.2 мас. % наблюдается снижение  $R_g$  кластеров от 34 нм до 8 нм и возрастание  $D_m$  для кластеров от 1.84 до 2.02 и для агрегатов от 1.56 до 2.45. Следовательно, введение ДНА обеспечивает упрочнение формируемой структуры за счет образования более плотных массово-фрактальных кластеров и агрегатов.

# Результаты испытаний в Антарктиде

(Антарктида, станция Беллинсгаузен, 07.01 - 07.03 2009)



Эпоксидно-силоксановое покрытие сфотосенсом



**Внедрение биоактивных допантов повышает механическую прочность (трещиностойкость)**

Consider the effect of an inorganic dopant boric acid ( $H_3BO_3$ ) and small amounts of organic modifiers (polyols) on the macro- and mesostructure of TEOS-derived 'spin-on glass' films and xerogels

# Borosilicate nanosized films spin-coated from TEOS-derived sols containing $H_3BO_3$ ('spin-on glass' films)

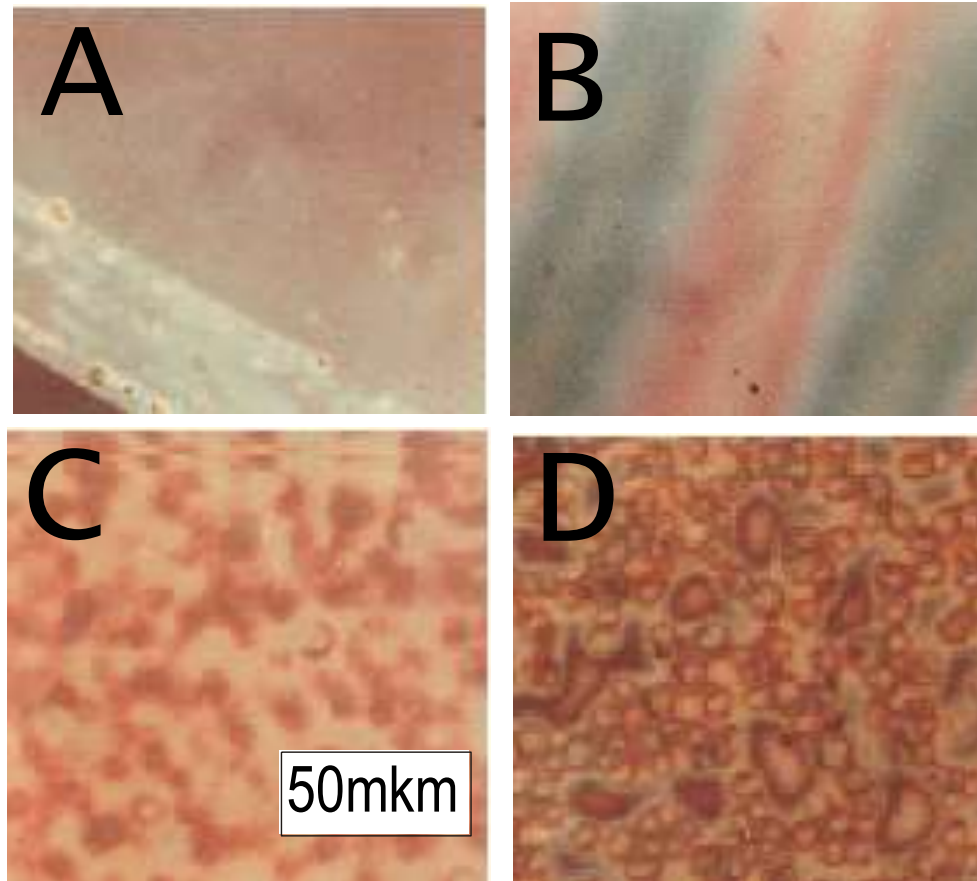


Fig. Surface morphology of 'spin-on glass' borosilicate films with high concentration of  $H_3BO_3$ .

High-doped borosilicate 'spin-on glass' films are very sensitive to environments during spin-coating

Thus, the higher relative humidity and the lower temperature during spin-coating borosilicate films, the stronger the tendency to phase separation and crystallization.

Microlevel: 10-1000 nm

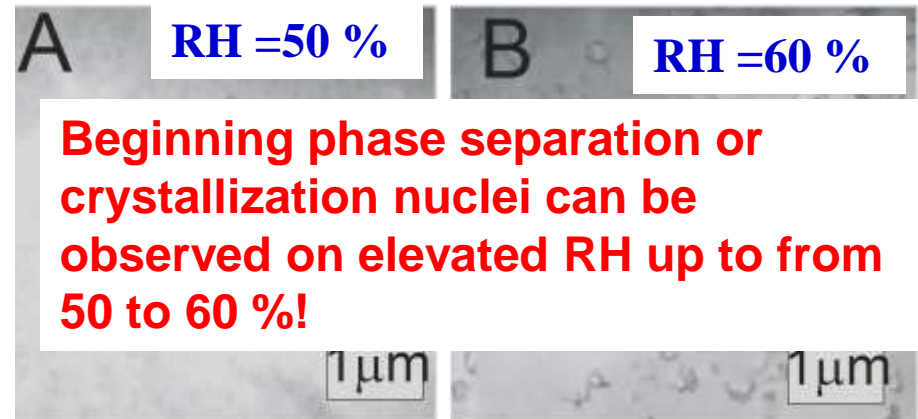


Fig. TEM-image of the films spin-coated from the same sol at room temperature (20°C) and different relative humidity.

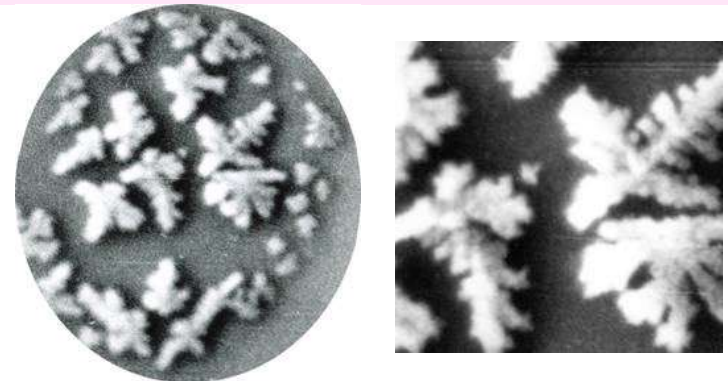
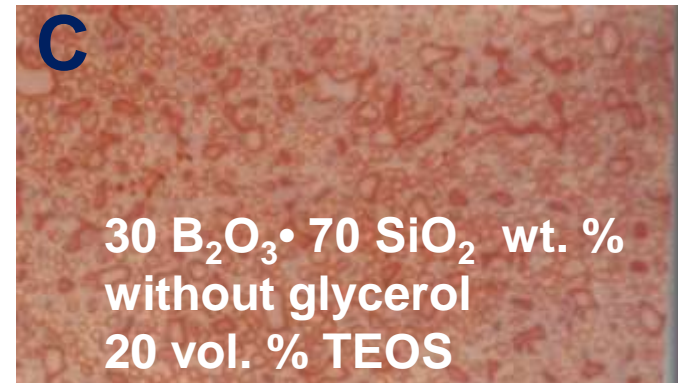
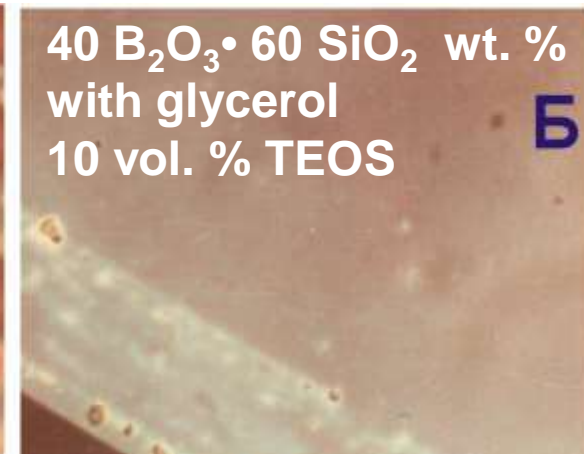
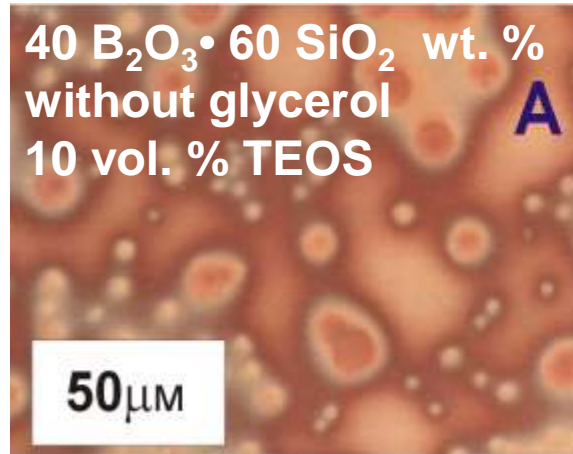


Fig. Crystallisation of boric acid from a drop of the TEOS-derived sol at the free evaporation in air.



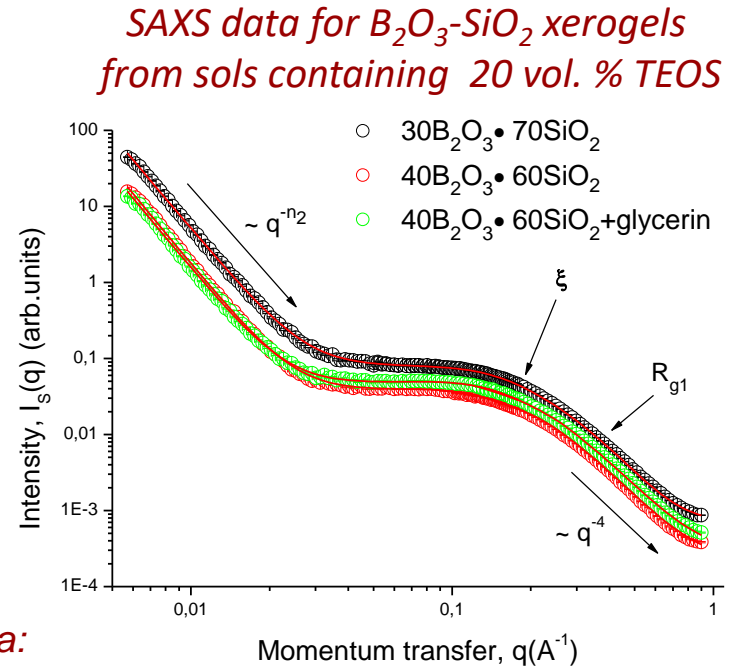
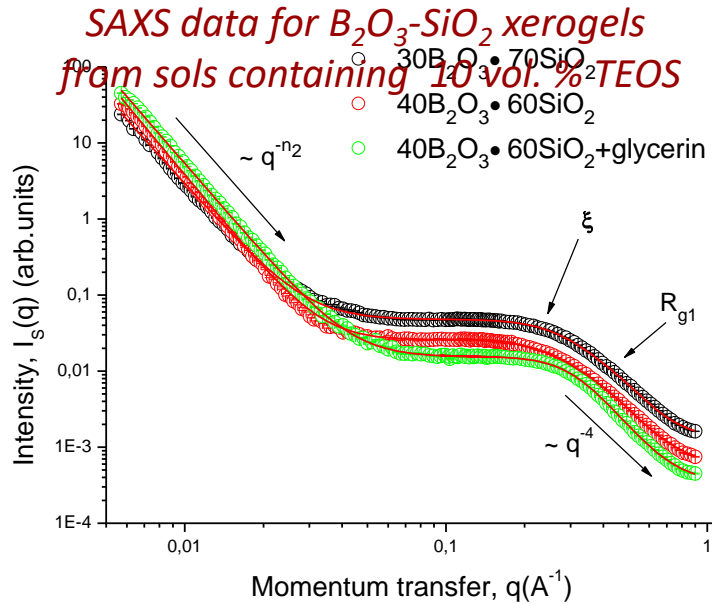
# Objects and methods for the research of the mesostructure borosilicate composites

The method of small-angle X-ray scattering (SAXS) was used to research mesostructure of xerogels, which are identical in composition to 'spin-on glass' films prepared at room temperature from borosilicate sols of the following compositions:



- 40 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 60 SiO<sub>2</sub> wt. % without glycerol (A);
- 40 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 60 SiO<sub>2</sub> wt. % with glycerol (Б);
- 30 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 70 SiO<sub>2</sub> wt. % without glycerol (C).

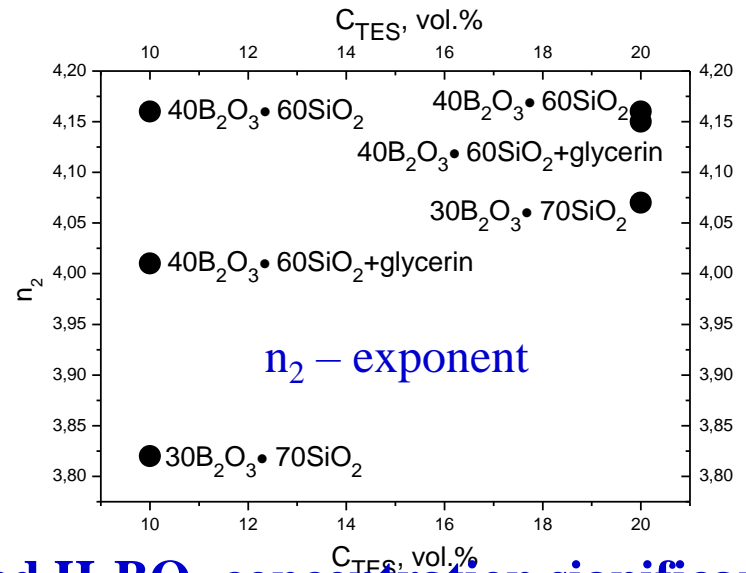
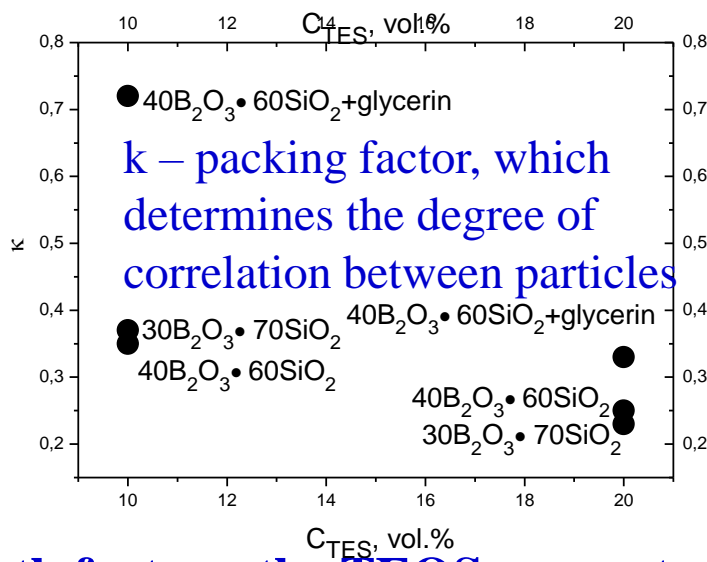
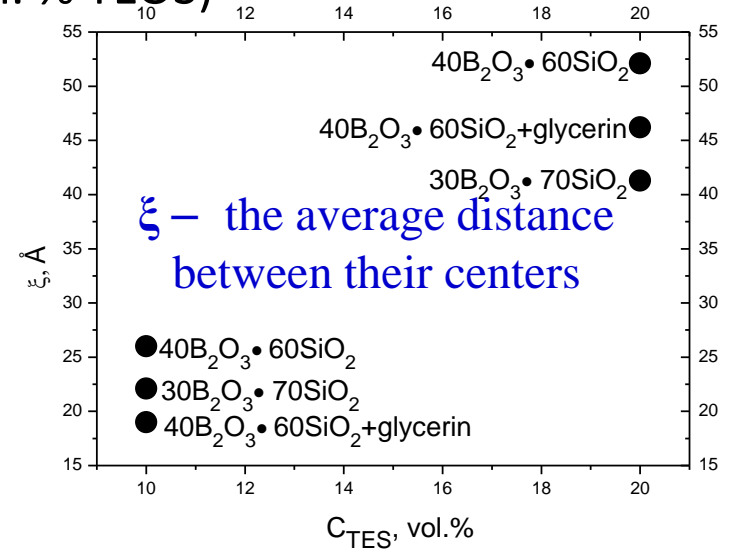
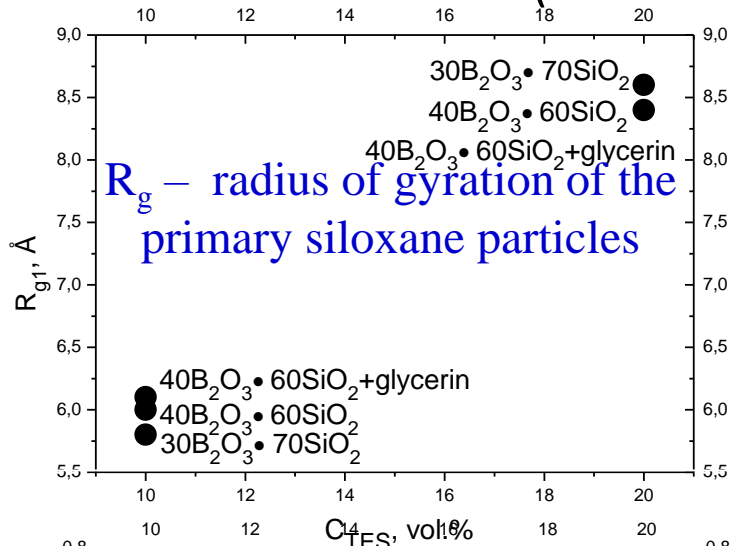
# Мезоструктура боросиликатных нанокompозитов



*SAXS data:*

Xerogels	<i>Mesostructure parameters for <math>B_2O_3</math>-<math>SiO_2</math> xerogels</i>								
	$B_2 \cdot 10^{-8}$	$n_2$	$G_1 \cdot 10^{-2}$	$R_{g1}, \text{\AA}$	$B_1 \cdot 10^{-4}$	$n_1$	$\xi, \text{\AA}$	$\kappa$	$I_{inh} \cdot 10^{-3}$
$30B_2O_3 \cdot 70SiO_2$ (10vol.% TES)	$6.6 \pm 0.2$	<b><math>3.82 \pm 0.02</math></b>	$6.3 \pm 0.1$	<b><math>5.8 \pm 0.2</math></b>	$2.9 \pm 0.4$	4	<b><math>22.1 \pm 0.2</math></b>	<b><math>0.37 \pm 0.01</math></b>	$1.18 \pm 0.05$
$40B_2O_3 \cdot 60SiO_2$ (10vol.% TES)	$1.8 \pm 0.1$	<b><math>4.16 \pm 0.02</math></b>	$3.3 \pm 0.1$	<b><math>6.0 \pm 0.2</math></b>	$1.7 \pm 0.1$	4	<b><math>26.0 \pm 0.8</math></b>	<b><math>0.35 \pm 0.03</math></b>	$0.5 \pm 0.02$
$40B_2O_3 \cdot 60SiO_2 + \text{glycerin}$ (10vol.% TES)	$6.3 \pm 0.3$	<b><math>4.01 \pm 0.02</math></b>	$2.5 \pm 0.1$	<b><math>6.1 \pm 0.1</math></b>	$0.9 \pm 0.08$	4	<b><math>19.0 \pm 0.5</math></b>	<b><math>0.72 \pm 0.05</math></b>	$0.3 \pm 0.01$
$30B_2O_3 \cdot 70SiO_2$ (20vol.% TES)	$3.6 \pm 0.2$	<b><math>4.07 \pm 0.02</math></b>	$9.6 \pm 0.2$	<b><math>8.6 \pm 0.3</math></b>	$1.3 \pm 0.1$	4	<b><math>41.3 \pm 1.1</math></b>	<b><math>0.23 \pm 0.02</math></b>	$0.67 \pm 0.02$
$40B_2O_3 \cdot 60SiO_2$ (20vol.% TES)	$0.8 \pm 0.1$	<b><math>4.16 \pm 0.02</math></b>	$4.5 \pm 0.2$	<b><math>8.4 \pm 0.3</math></b>	$0.9 \pm 0.08$	4	<b><math>52.1 \pm 1.9</math></b>	<b><math>0.25 \pm 0.03</math></b>	$0.2 \pm 0.005$
$40B_2O_3 \cdot 60SiO_2 + \text{glycerin}$ (20vol.% TES)	$0.75 \pm 0.08$	<b><math>4.15 \pm 0.02</math></b>	$6.0 \pm 0.1$	<b><math>8.4 \pm 0.1</math></b>	$1.3 \pm 0.1$	4	<b><math>46.2 \pm 1.1</math></b>	<b><math>0.33 \pm 0.02</math></b>	$0.3 \pm 0.01$

Results SAXS data:  $R_{g1}$ ,  $\xi$ ,  $\kappa$ ,  $n_2$  are functions of the TEOS concentration  
(for 10 and 20 vol. % TEOS)



Both factors, the TEOS concentration and  $H_3BO_3$  concentration significantly affects the structural parameters.

# Interpretation of SAXS data is complex and not always clearly solvable problem

***Opinion of well-known experts in the field of fractal approach to the study of hybrid, ceramic, including sol-gel materials, is presented below:***

“Hybrid polymer/ceramic materials present a formidable challenge to morphologists. These systems often display multiple structural levels on length scales ranging from Angstroms to millimeters. The combination of small-angle scattering data with fractal approaches has led to some relief in dealing with these systems. Fractal approaches describe power-law regimes often observed in measured scattering profiles. However, interpretation of such power-law functions is dangerous when self-similar structures exist in narrow size limits. All real systems are expected to show structural limits to these power-laws.”

*[Beaucage G., Ulibarri T.A., Black E.P., and Schaefer D.W. Multiple Size Scale Structures in Silica—Siloxane Composites Studied by Small-Angle Scattering / In Hybrid OrganChemical ic-Inorganic Composites; Mark, J., et al.; ACS Symposium Series; American Society: Washington, DC, 1995. Downloaded by NORTH CAROLINA STATE UNIV on March 5, 2012 <http://pubs.acs.org> Publication Date: March 21, 1995 | doi: 10.1021/bk-1995-0585.ch009].*

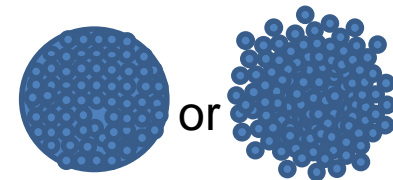
# Conclusion for $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ sol-gel systems:

• **Borosilicate 'spin-on glass' films** tend to phase separation on two interpenetrating phases at macrolevel. One of these phases is most enriched by  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . This tendency increases with an increase in  $\text{H}_3\text{BO}_3$  concentration ( $C_{\text{B}_2\text{O}_3} > 30$  wt.%), as well as at lower temperature ( $t < 20^\circ$ ) and higher relative humidity ( $\text{RH} > 50\%$ ) during spin-coating.

• all  **$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  xerogels** are non-fractal systems, but the hierarchical organization of their mesostructure is typical for them. The first structure level has been formed by siloxane particles with the gyration radius  $\sim 6\text{-}9\text{\AA}$ . These primary particles form a second structural layer that is composed of aggregates of large radius ( $> 450\text{\AA}$ ) with smooth or "diffuse" surface.



2<sup>nd</sup> level:  
Aggregates



1<sup>st</sup> level: ●  
Primary particles  
 $\text{SiO}_2$  (and  $\text{B}_2\text{O}_3$ ?)

## Conclusion for $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ sol-gel systems:

- **Weak structural correlations** of the short-range order exist between primary particles with an average distance between their centers  $\xi \sim (20 \div 50) \text{ \AA}$ .
- Both the **radius of gyration  $R_{g1}$**  of primary particles and **the average distance** between their centers  $\xi$  increase with the increase of TEOS concentration.
- **Packing factor  $k$** , which determines the degree of correlation between the particles decreases with the increase of TEOS concentration. At the same time, the presence of an organic modifier – glycerol leads to a significant increase in the parameter  $k$ .



# Благодарность соавторам



Dr. Tamara Khamova

Institute of Silicate Chemistry of RAS



Dr. Irina Tsvetkova



Dr. Elena Tarasyuk

Nosov Magnitogorsk  
State Technical  
University



Prof. Dmitry  
Vlasov

St. Petersburg  
State University



Gennady Kopitsa  
Petersburg Nuclear  
Physics Institute



Prof. Valery  
Dolmatov

SKTB  
«Technolog»



Prof. Valery  
Shevchenko

Institute of Macromolecular Chemistry of  
NAS of the Ukraine



Dr. Yury  
Gomza



Prof. Valery  
Shilov



Спасибо за внимание!