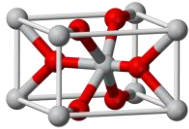


Sól - gel sinteza TiO_2



T_{sobna} tri modifikacije:
rutil, anatas, in brookit.

rutil



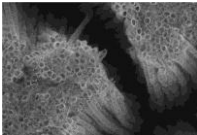
Lastnosti TiO_2

tališče 1843 °C, vrelišče 2972 °C

visok lomni količnik,

uporabne elektrooptične in fotooptične lastnosti,

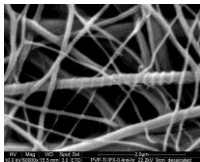
lomni količnik anatasa je od 2,49 do 2,55 in rutila od 2,61 do 2,90



nanocevke TiO_2 z organskim polimerom



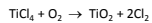
kristali TiO_2 , ≈ 2 mm



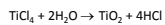
Industrijsko pridobivanje TiO_2



TiCl_4 tališče: $-24,8\text{ }^\circ\text{C}$, vrelišče $+136,4\text{ }^\circ\text{C}$



oksidacija v toku kisika pri 2000 K,
nastaja anatas



reakcija poteže eksplozivno

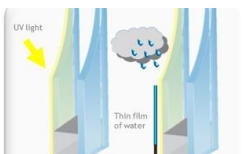
TiO_2

zelo visoka letna proizvodnja

Uporaba TiO_2

polnilo v proizvodnji gume in plastičnih mas,
beli pigment v proizvodnji barv, hrani (E 171)
UV filter v kozmetični industriji,
za površinske premaze ali
tanki nanosi na steklene nosilce, (filmi čistega ali dopiranega TiO_2)

Samočistilno steklo s tanko plastjo TiO_2



20 - 30 nm debela plast
 TiO_2 (anatas) na steklu.

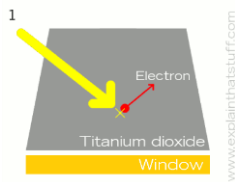
Tanka plast ima
fotokatalitične in
hidrofilne lastnosti.

UV svetloba omogoča fotokatalitski
razkroj organskih nečistoč na steklu.

Zaradi tanke plasti hidrofilnega TiO_2
na površini, voda steklo dobro omaka,
po spiranju ne ostane sledov.



Samočistilno steklo s tanko plastjo TiO_2



Podobno deluje tudi čiščanje odpadnih voda.

TiO_2

Je sestavina kreme za sončenje.

TiO_2 v fotokatalitski reakciji tvori radikale, zato je v kremah prevlečen s plastjo Al_2O_3 ali SiO_2 .

Radikali bi povzročali poškodbe, možni so rakotvorni učinki.

TiO_2 absorbira UV svetlobo; TiO_2 dopiran s WO_3 pa absorbira vidno svetlobo.

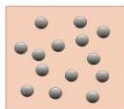
Potencialna uporaba TiO_2 za pridobivanje energije: TiO_2 katalizira hidrolizo vode, nastaja kisik in vodik, ki ga uporabimo v gorivnih celicah.

Sól

Sól je koloidna raztopina, delci topljenca so veliki od 10 do 1000 Å (od 1 do 100 nm).

Delci topljenca so tako majhni, da je sila težnosti zanemarljiva, prevladujejo interakcije so sile kratkega dosega (van der Waalsove, naboj površine).

Delci topljenca v sólu so:
anorganske snovi ali
organske makromolekule



sól

Gel

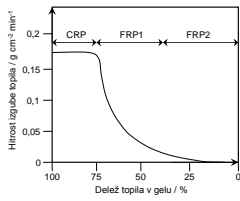
Gel nastane s kondenzacijo polimernih molekul. Znotraj kontinuirane trdne faze vsebuje kontinuirano tekočo fazo, ki gelu da elastičnost.



Gel lahko dobimo tudi s povezovanjem koloidnih delcev.

Točko geliranja se lahko določa z merjenjem viskoznosti. Proces kondenzacije se ne ustavi v točki geliranja, ker je v začetku v gelu še vedno prisoten tudi sol, ki se povezuje z že obstoječo strukturo gela. Ta proces se imenuje staranje gela.

Sušenje gelov



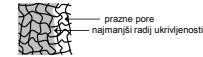
a) Začetno stanje



b) CRP



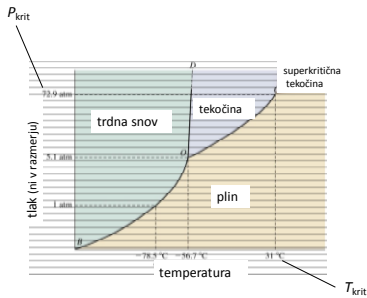
c) FRP



$$p = -\frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{a}$$

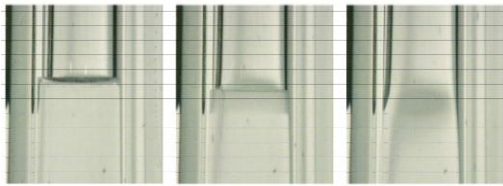
p tlak, ki deluje na trdno fazo
 γ_{LV} površinska napetost
 a radij pore

Sušenje gela pri superkritičnih pogojih



Superkritična tekočina

je faza nad $P_{kritična}$ in $T_{kritična}$
pri teh pogojih plinasta in tekoča faza nista ločljivi

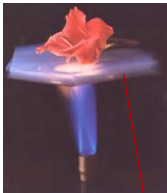


10°C pod T_{krit} .

1°C pod T_{krit} .

T_{krit}

Priprava aerogela; superkritično sušenje gela



Sušenje poteka v avtoklavu pri
 $T > T_{kritična}$ in $P > P_{kritična}$

meja med tekočo in plinasto fazo ni ostra,
gostoti sta enaki, v pori ni meniska tekočine
na gel, ki se suši, ne delujejo napetosti

aerogeli imajo v primerjavi z nesušenim gelom
majhen skrček
so porozni in krhki
imajo zelo nizko toplotno prevodnost

aerogel

Od gela do oksida

Sóli in geli so v številnih primerih le intermedijati pri pripravi oksidov.

Pomembni procesi so sušenje in zgoščevanje oziroma staranje ter žganje gelov.

Bistvena prednost priprave oksidov po sól-gel postopku je kontrolirana sinteza, ki jo lahko usmerjamo tako, da dobimo delce določene velikosti in mikrostrukture.

Najbolj je raziskan postopek priprave silicijevega oksida, manj pa aluminijevega, titanovih in cirkonijevih oksidov po sól-gel postopku.

Načini sol-gel sinteze

1. Koloidni sol-gel postopek

2. Priprava anorganskega polimernega gela

- 2. 2 Hidroliza kovinskih alkoksidov
- 2. 1 Hidroliza anorganske soli v vodi

3. Priprava organskega polimernega gela

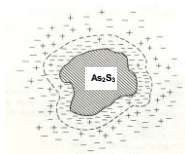
Koloidni sol-gel postopek

Koloidne delce pripravimo s kemijsko reakcijo
primer ionska reakcija (priprava As_2S_3)



Koloidne delce aborimo oziroma jih pretvorimo v gel.

Obarjanje (agregacija):
sprememba pH zmanjša naboj površine
dodatek elektrolita nevtralizira naboj delca



Koloidni delec As_2S_3 z adsorbinano plastjo negativnih ionov. V okolici delca prevladujejo pozitivni ioni.

Hidroliza anorganske soli v vodi

Med raztapljanjem
nitrato, kloridov, acetatov, sulfatov, karbonatov...,
se ioni v raztopini solvatirajo.

Kovinski kationi tvorijo z vodo akva ali hidroksido komplekse, to so
anorganski prekurzorji, ki lahko po hidrolizi in kondenzaciji dajo zelene
prodekte.

Sól-gel; prednosti in slabosti

Prednosti:

boljša homogenost produktov
večja čistost produktov
priprava produktov pri nižji temperaturi
priprava novih nekrystaliničnih materialov in faz
priprava specialnih produktov npr. tanki filmi, vlakna

Slabosti:

visoka cena prekurzorjev
krčenje gelov pri sušenju in sintranju
dolga proizvodni čas

Sól-gel

Sól-gel postopek se uporablja pri pripravi:

izredno kvalitetnih stekel in keramičnih materialov,
lahko tudi v obliki tankih plasti (tanki filmi in prevleke) in vlaken (za visoke T).

oksidov (prahov) z delci pravilnih oblik in kontrolirane velikosti,
poroznih gelov in membran.

Ta postopek omogoča pripravo produktov zelene sestave in mikrostrukture.

Sól-gel

Prednosti sól-gel postopka so najbolj izrazite pri pripravi tankih filmov
(majhna količina prekurzorjev, hitro sušenje, tanke plasti - manj razpok).

Tanki filmi se nanašajo pri pripravi:

optičnih prevlek

(spremenijo refleksijske lastnosti stekla;

npr. film iz TiO_2 dopiran s Pd za kontrolo pretoka svetlobe),

antirefleksijskega stekla,

zaščitnih prevlek za korozijsko zaščito in pasivizacijo nosilcev.

Prilava anorganskega polimernega gela s kovinskimi alkoksidi kot prekursorji

Hidroliza	$M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OH)_x(OR)_{n-x} + xROH$
	<p>alkoksolacija</p>
Kondenzacija	<p>oksolacija</p>
	<p>olacija</p>
Polimerizacija	poteka med delno hidroliziranimi vrstmi po mehanizmu alkoksolacije ali oksolacije

Prilava anorganskega polimernega gela s kovinskimi alkoksidi kot prekursorji

Alkoksidi se lahko pretvorijo v okside po opisanih reakcijah.

Velikost in oblika delcev oksida je odvisna od poteka posamezne reakcije. Hitrost posamezne reakcije lahko kontroliramo:

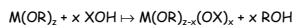
z izbiro kovinskega iona in molekulskega prekursorja ter s spreminjanjem pogojev prilave (koncentracije, topila, temperatura, razmerje med reaktanti, katalizatorji...).

Modifikacija kovinskih alkoksidov

Alkoksidi kovin prehoda zelo hitro reagirajo z vodo, lahko že z vlago v zraku, zato jih modificiramo, da poteče reakcija hidrolize počasneje.

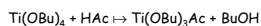
Modifikacija:
povečanje števila vezanih ligandov ali zamenjavo liganda.

Primer:
alkoksid zamenjamo z močnejšim ligandom, da upočasnimo hitrost hidrolize. Dobimo nov prekursor:

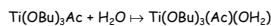


Modifikacija kovinskih alkoksidov

Reaktivnost je potem odvisna od nukleofilnega značaja skupine (OX) in elektrofilnega značaja kovine. Če alkoksidu dodamo ocatno kislino nastanejo stabilni alkoksi acetati. Acetat je vezan na titan kot bidentatni ligand.



Hidroliza modificiranega prekursorja se začne z nukleofilno adicijo vode:



Med hidrolizo se najprej odstranijo butoksidne skupine (-OBU), acetatni ligandi pa ostanejo vezani dalj časa, kar upočasni hitrost geliranja.

Čim več acetatnih skupin je vezanih na kovino tem počasneje poteka hidroliza. Število vezanih acetatnih skupin je odvisno od množinskega razmerja $n(\text{HAc})/n(\text{Ti})$

Naloga

Priprava različno modificiranih prekursorjev in opazovanje njihove sposobnosti za geliranje.
(Kako pripraviti sol, ki gelira v enem dnevu?)

Določitev sinteznih pogojev za pripravo filmov TiO_2 po sol-gel metodi.

Reagenti:

$\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4 = \text{Ti}(\text{OBU})_4$ (vnetljiv, draži oči)
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH} = \text{BuOH}$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{EtOH}$ (p.a.)
 $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{HAc}$ (ledocetna) (vnetljiva, povzroča opekline)
 H_2O

Karakterizacija

Čas geliranja

Za vsako reakcijo določimo čas geliranja.
Zapišemo videz gela, npr. transparenten, moten, kosmičenje med dodajanjem vode...

Infrardeča spektroskopija

ATR tehnika 600 in 4000 cm^{-1} .
Preverimo prisotnost trakov za nihanja O-H (valenčna ~ 3370 cm^{-1})
C-H (valenčna ~ 2950 in upogibna 1460 – 1370 in ~1270 cm^{-1}),
C=O (valenčna ~ 1710 in 1550 cm^{-1}),
Ti-O-C (valenčna ~ 1110 in 950 cm^{-1}) in
Ti-O (valenčna ~660 cm^{-1}).

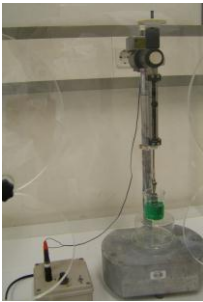
Rentgenska praškova analiza

preostanek gela po termični analizi; primerjamo z bazo podatkov,
določimo modifikacijo.

Termična analiza

Vzorce gela za termično analizo predhodno sušimo (3 ure v sušilniku pri $T = 105\text{ }^\circ\text{C}$).
Glede na rezultate termične analize izberemo T za segrevanje tankih nanosov sóla na steklu.

Nanašanje sóla na nosilec



Stekleno ploščico potopimo v sól, iz njega jo povlečemo s kontrolirano hitrostjo.

Na nosilcu ostane tanka plast sóla, žgemo v cevni peči pri določeni temperaturi, da nastane TiO_2 .
