Technologie sol-gel a vybrané aplikace

IÚstav fotoniky a elektroniky AV ČR, v.v.i., Chaberská 57, 18251 Praha 8

Jan Mrazek, Ivan Kasik, Ondrej Podrazky, Vlastimil Matejec

Obsah

Úvod

Princip metody sol-gel

Příprava

- objemových vzorků
- vrstev

Vybrané aplikace

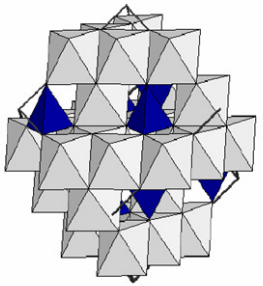
- magneto-opticky aktivní částice
- fotokatalytické materiály

Rozdělení materiálů

Pevné látky

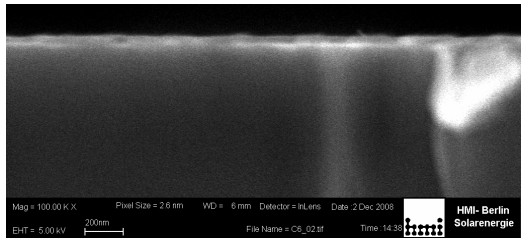
objemové vzorky, monolity, bulky ⟺ vrstvy

amorfní ⟺ krystalické

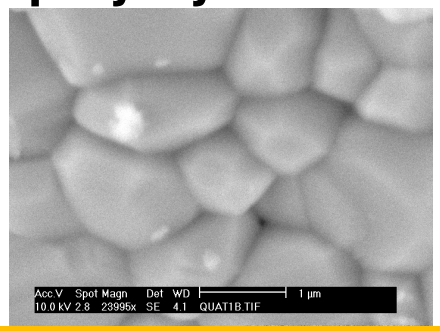


amorfní → skla

amorfní materiály



krystalické → polykrystalické



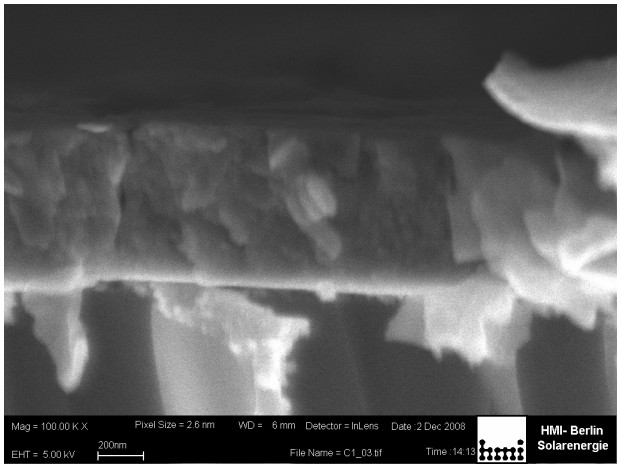
krystalické → monokrystalické

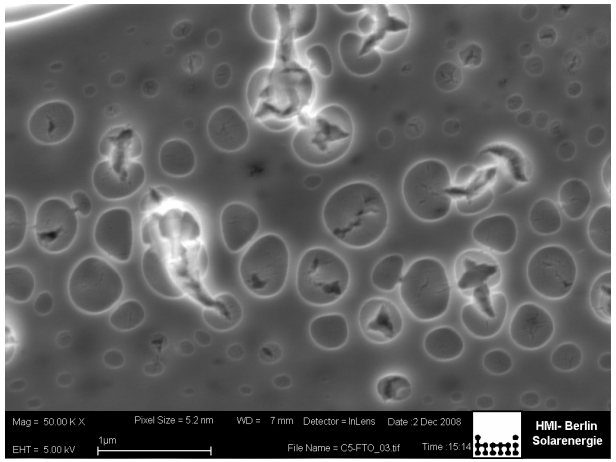
Rozdělení materiálů

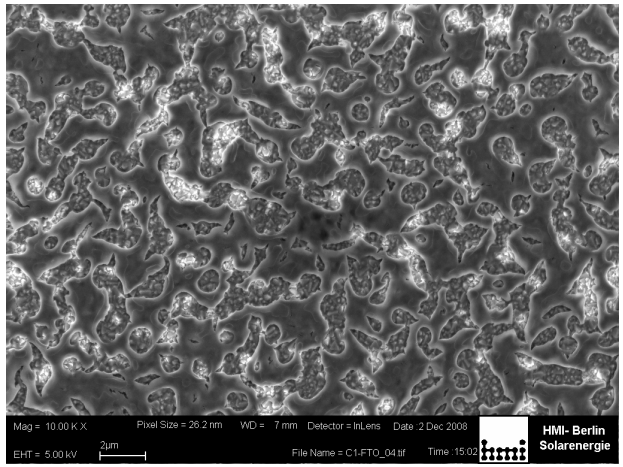
Porézní ⟷ neporézní, kompaktní

Velikost pórů

Mikroporézní	Mesoporézní	Makroporézní
< 10 nm	10~100 nm	> 100 nm







Koloidní systémy

Koloidní částice dispergované v koloidním prostředí

kapalina — kapalina → emulze

kapalina — plyn → aerosol

pevné částice dispergované:

vodě → **hydrosol**

organickém prostředí → **organosol**

↓

soly

Příprava solů

Dispergace

mletí, rozpouštění

rubínové sklo

Kondenzace

reverzibilní

ireverzibilní

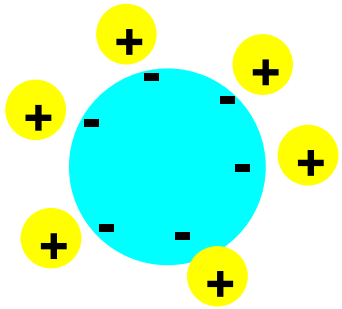
chemická

reakce

latexy

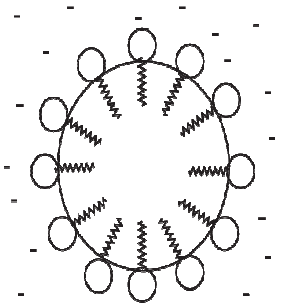
Stabilizace

Elektrostatická



pH

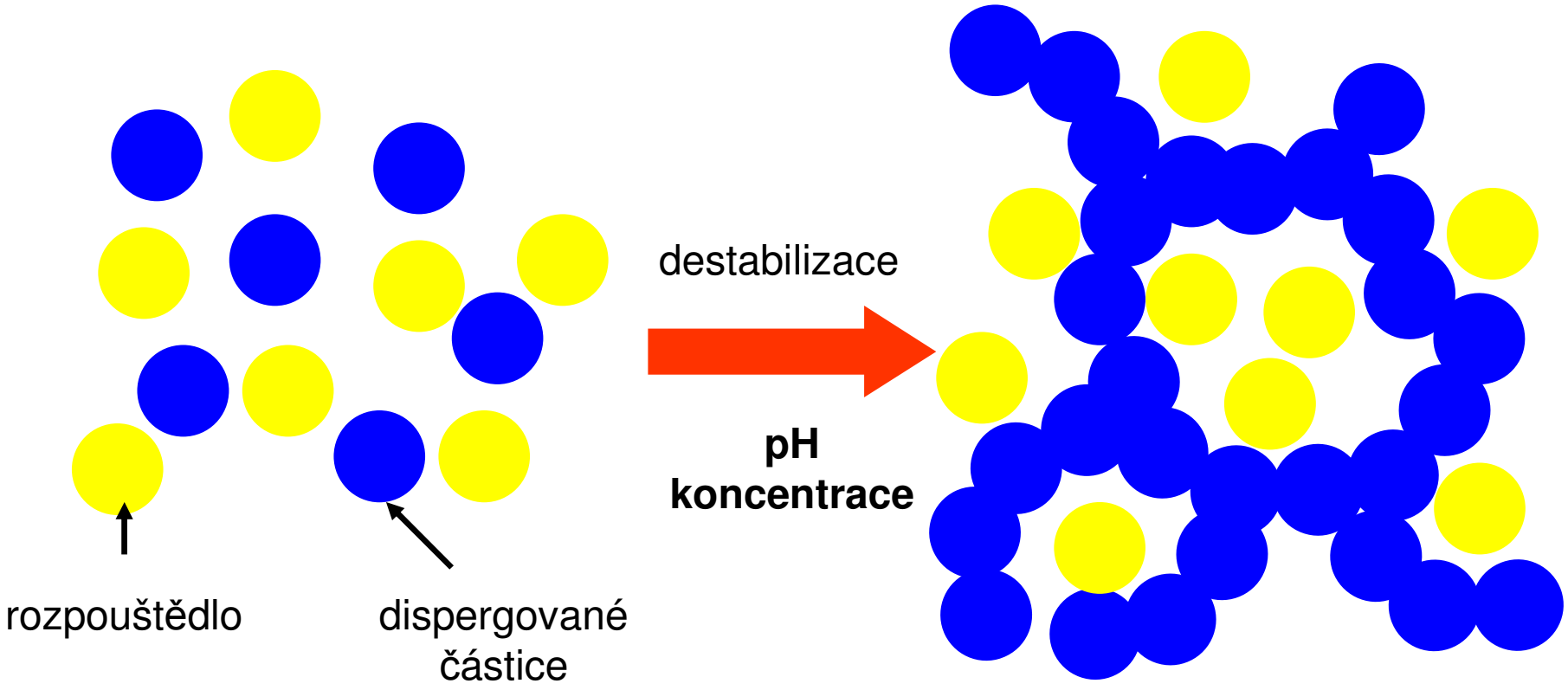
Sférická



surfaktant

povrchově aktivní látka

Přechod sol-gel



Gel –prostorová síť zachycující molekuly rozpouštědla

reverzibilní, ireverzibilní, hydrogely

Tepelné zpracování gelů

xerogely

tepelné zpracování za normálního tlaku

konvenční tepelné procesy

prášky, vrstvy, 20% porozity

aerogely

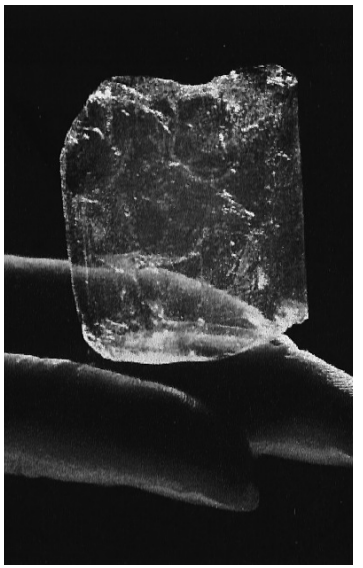
tepelně zpracování za nadkritických podmínek rozpouštědla

autokláv, 200 atm.

objemové materiály

> 98% porozity

hustota 0,01 g/cm^3



Metoda sol-gel

Metoda, která využívá přechod sol-gel k přípravě materiálů

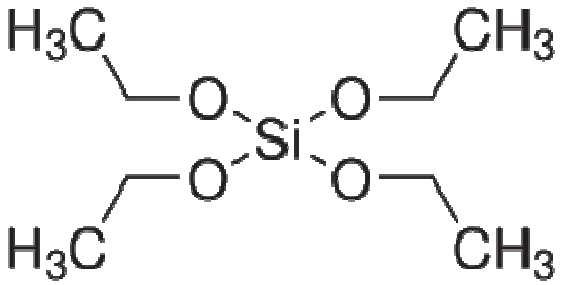
Přesah do koloidní chemie

potravinářství, barvení skla

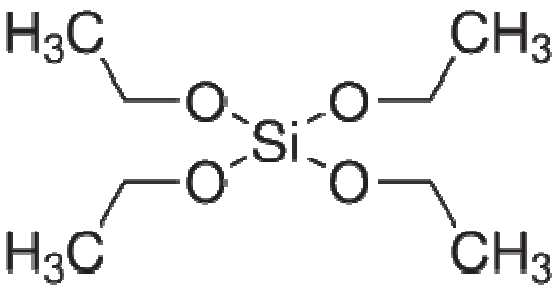
latex, želatina, škrob, bílkoviny, slinování UO_3

50. léta 20. století

tetraethoxysilan, tetraethylorthosilikát (TEOS)



Reakce TEOS



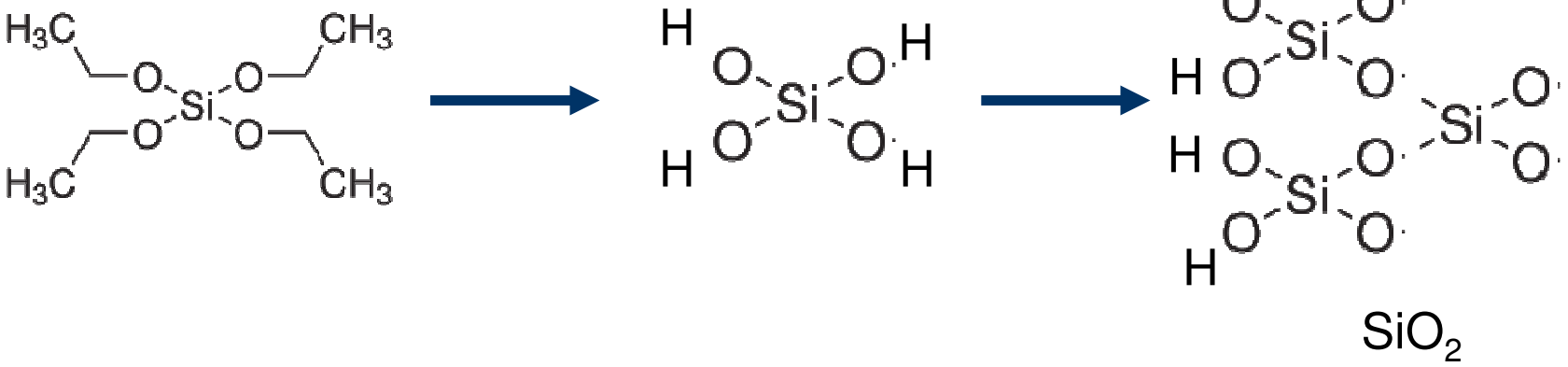
nepolární bezbarvá kapalina

mísitelná s alkoholy

Reakce s vodou

Hydrolýza

Kondenzace



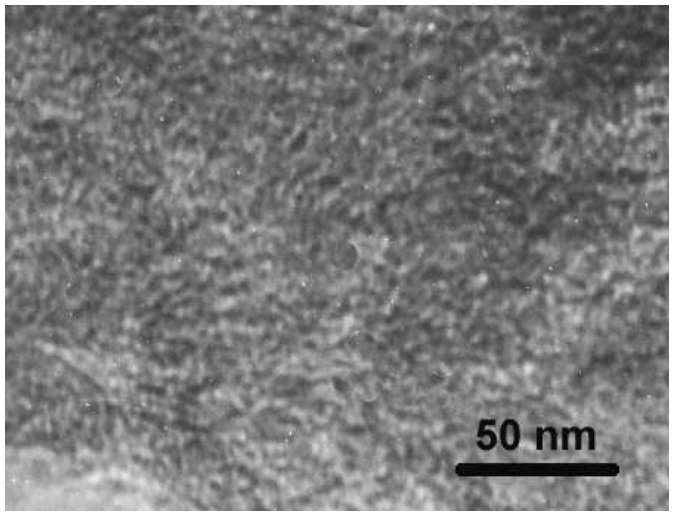
SiO_2

Reakce TEOS

Kyselé pH

Hydrolýza

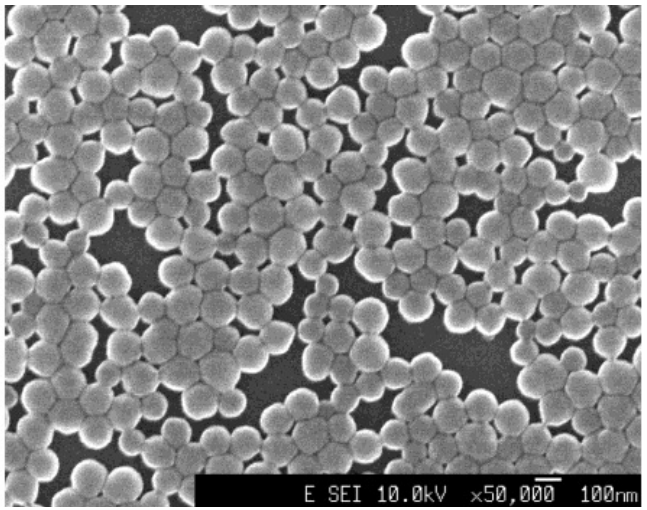
vznik porézních sítí



Zásadité pH

Kondenzace

vznik kompaktního materiálu



Výhody

Mísitelnost na molekulární úrovni

optická kvalita

příprava reaktivních látek

Bottom-up syntézy

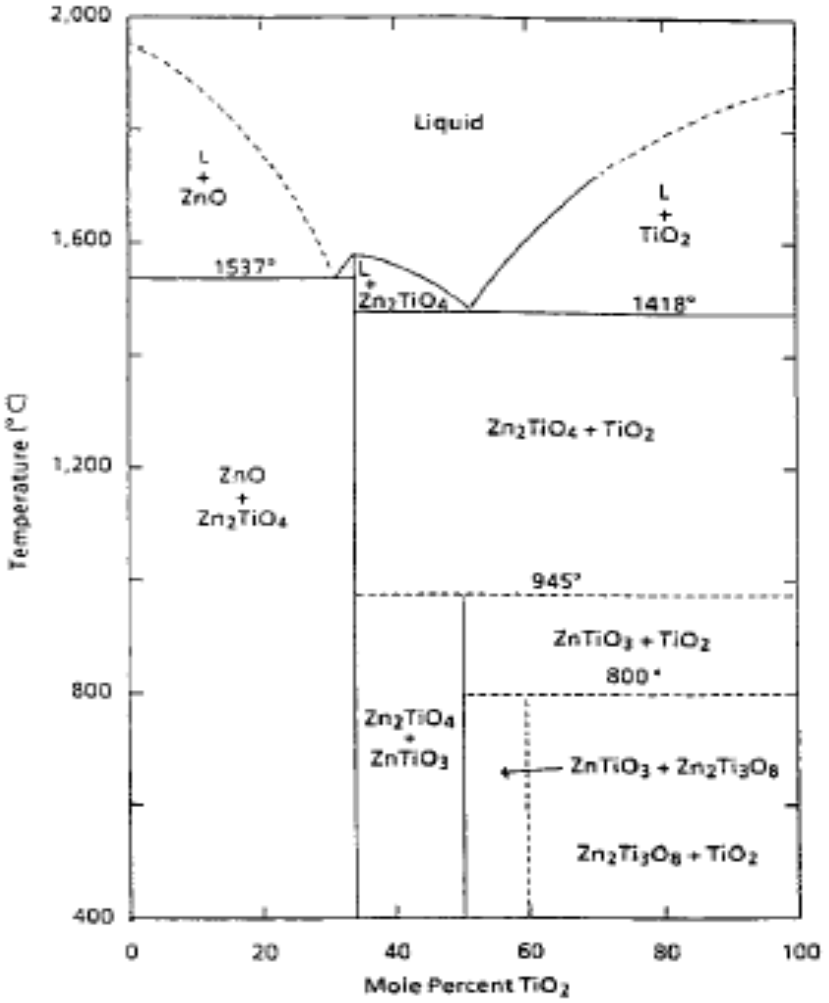


FIG. 2. Proposed new ZnO-TiO_2 phase diagram.

Yang and Swisher, 1996

Příprava materiálů

Nové kompozitní polymerní materiály

ORMOSIL organically modified silicates (Si)

ORMOCER organically modified ceramic (Fe, Al)

ochranné povlaky, nátěry

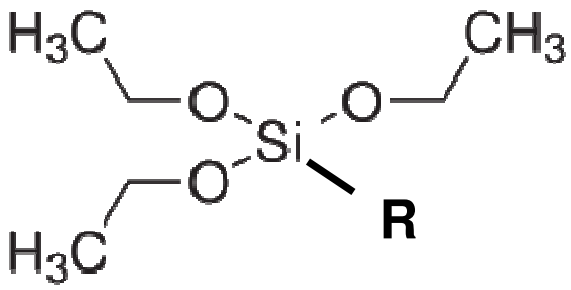
Sklo, keramika, amorfní materiály

Amorfní a polykrystalické materiály

výchozí materiály pro růst monokrystalů

Monolity, vrstvy

Modifikované sloučeniny



substitute ethoxyskupiny za R:
-methyl, ethyl...oktyl
-propyl-NH_2
-propyl-Cl
-glycidoxypropyl

vazba Si-C nepodléhá hydrolýze

funkční skupina zůstává zachována v gelu

(chemická kotva)

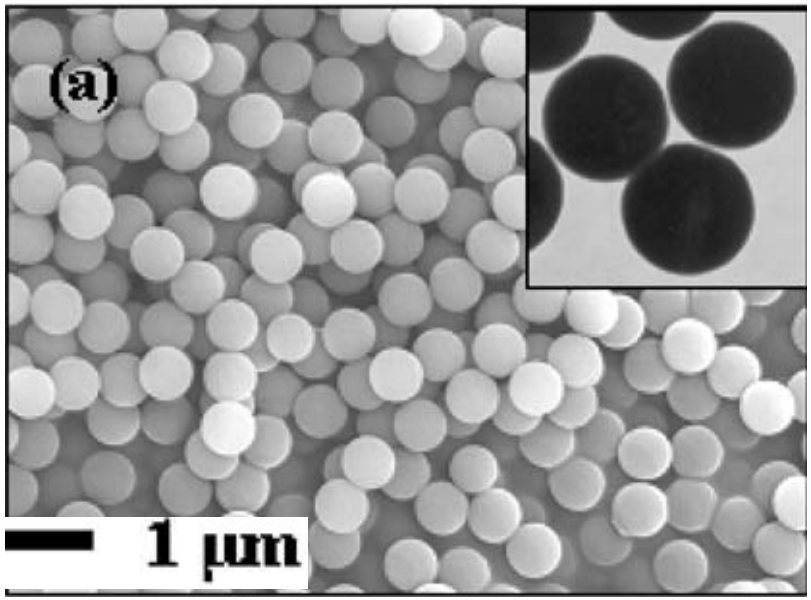
charakter povrchově aktivní látky

Modifikované sloučeniny

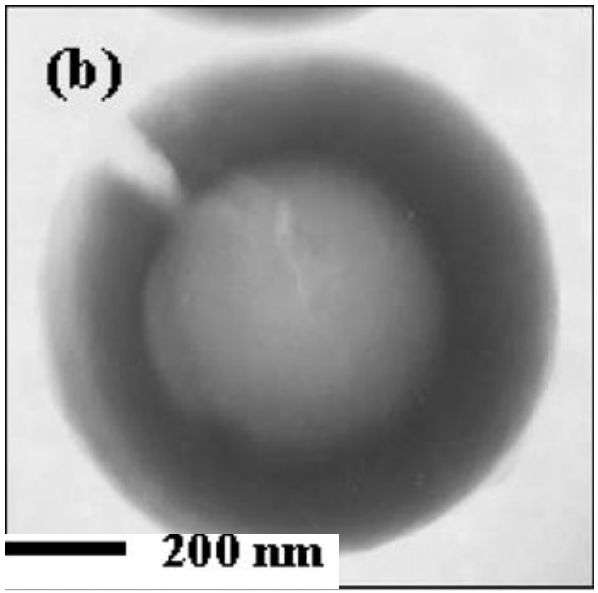
příprava „core-shell“ struktur

jádro SiO_2
funkciolizovaný povrch

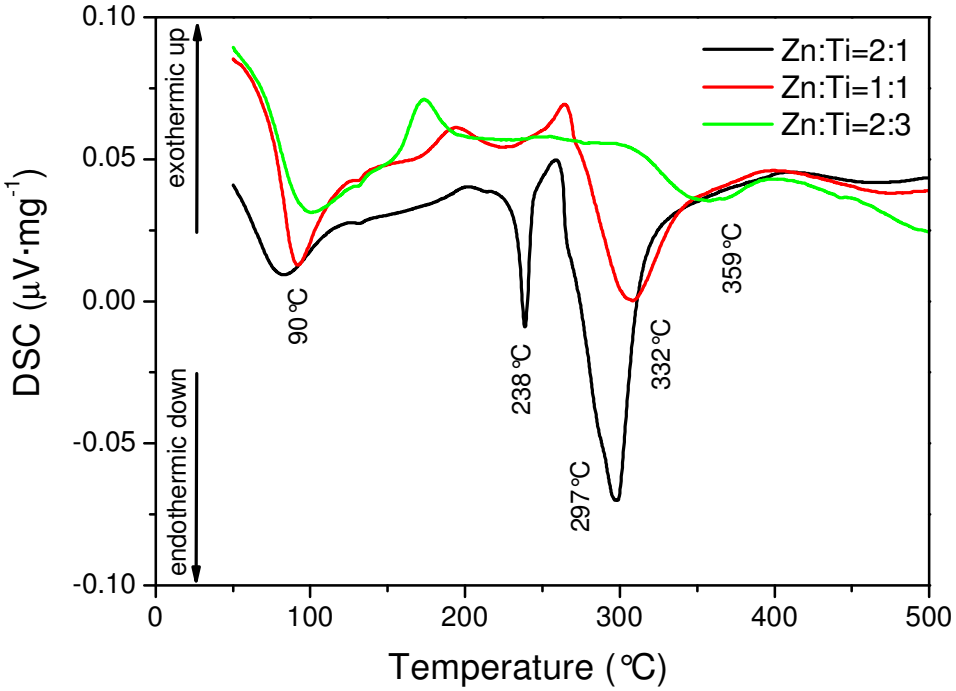
vinyltrimethoxysilan



phenyltrimethoxysilan



Tepelné zpracování gelů



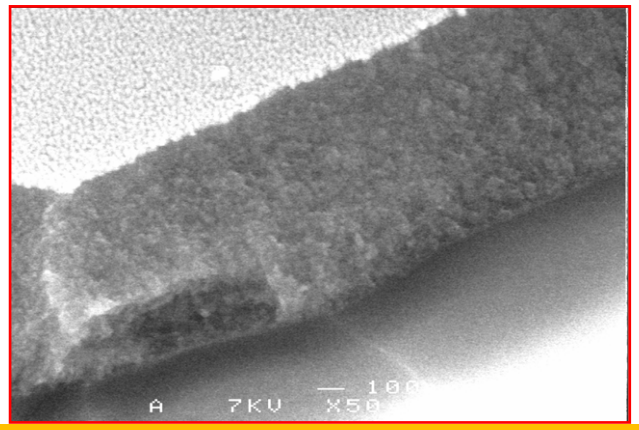
90 ℃ volná organika, vlhkost

240 ℃ estery

360 ℃ organické ligandy

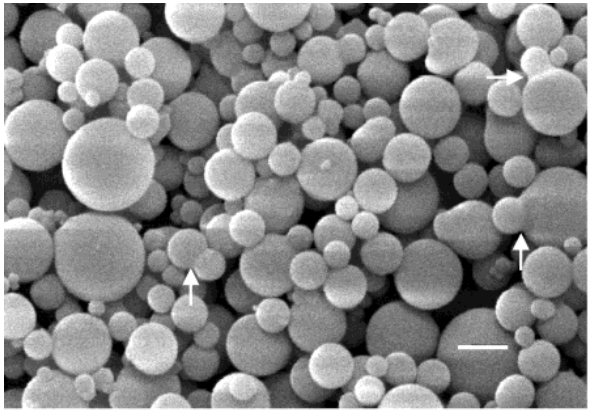
450 ℃ dehydratace OH skupin

Zn:Ti=2:3, 650 ℃



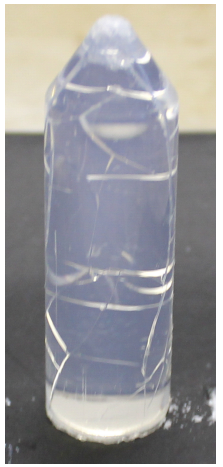
Příprava monolitů

zpracování xerogelů, sušení gelů



Alternativa

- Konvenční keramické postupy
- Práškové slinování
- Depozice z plynné fáze (CVD, OVD)



Omezení

- Objemové kontrakce (až 80%)
- Odpaření rozpouštědla
  - –kapilární tlak v pórech

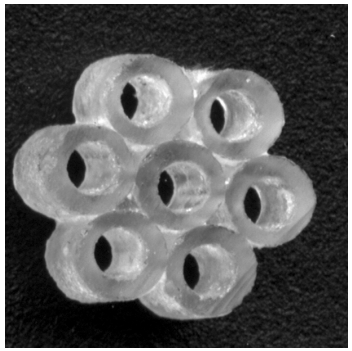
Příprava monolitů

Využití

Polykrystalické substráty

Porézní keramika

Tepelně-odolná keramika



Optické materiály

Chromatografické kolony

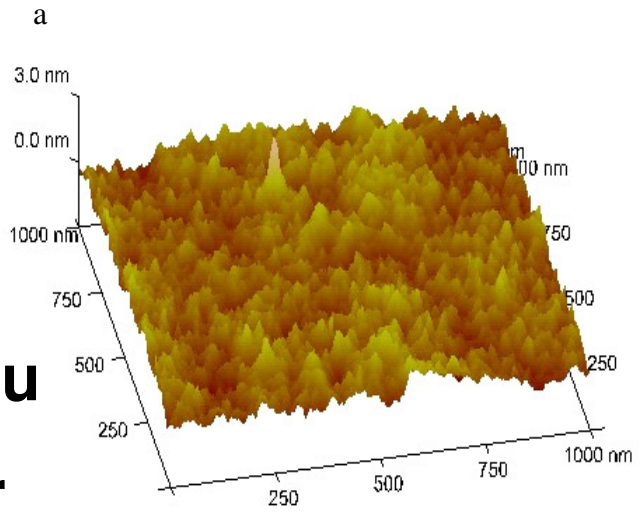
Příprava vrstev

Dva stupně:

- Depozice solu na substrát
- Tepelné zpracování vrstvy

Výhody:

- Nízké teploty zpracování
- Kontrolovaná vnitřní struktura
- Vysoká přesnost a kvalita povrchu
- Kombinace vrstevnatých struktur



Konvenční depozice vrstev

Vakuové napařování

Pulsní laserová depozice

Molekulární epitaxe

vakuové metody

optika, elektronika

1 nm - 1 μm

Polévání, natírání

Sprejování

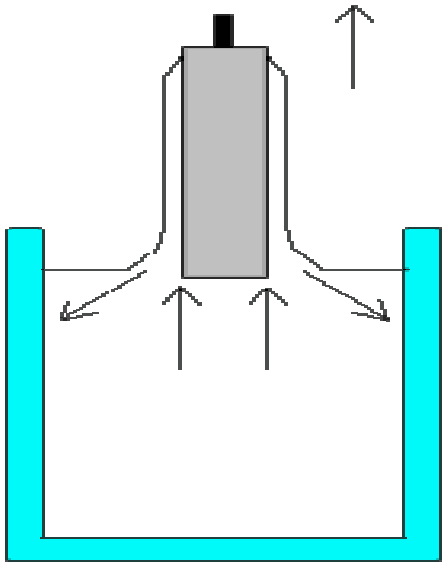
elektrostatické nanášení

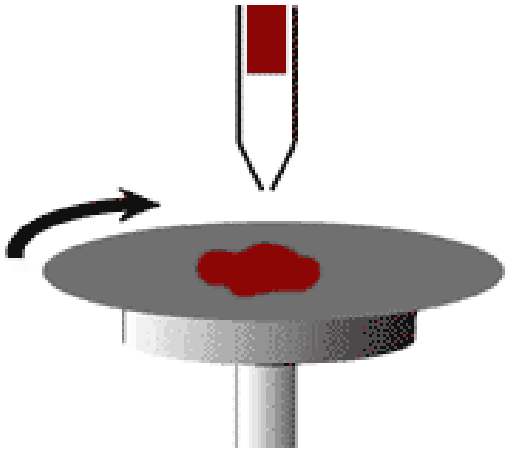
ochranné povlaky

< 100 μm

< 1 mm

Depozice vrstev





Dip-coating

Tloušťka: rychlostí tažení

viskozitou solu

Spin-coating

rychlostí rotace

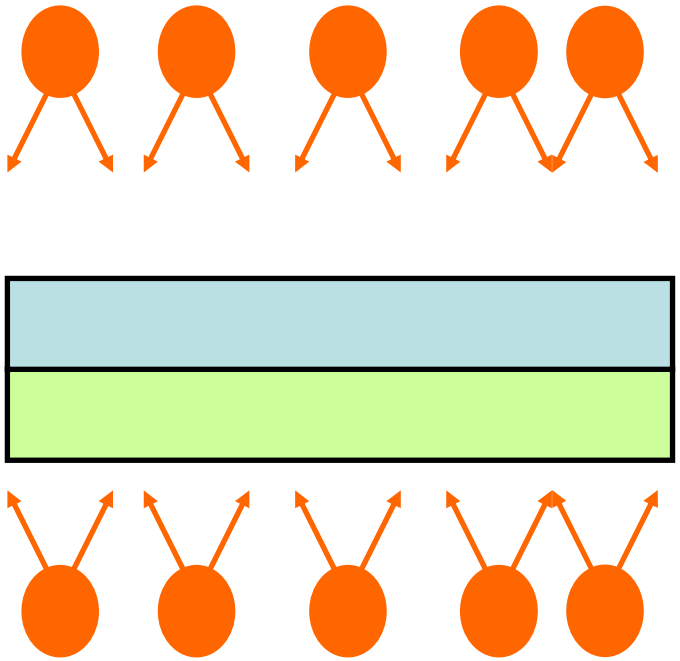
viskozitou solu

Langmuir-Blodget vrstvy **5nm - 5 μm**

Tepelné zpracování vrstev

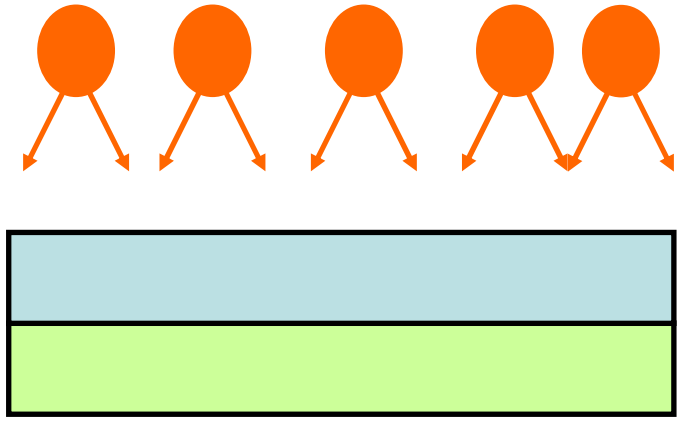
Konvenční

pec



Rapid Thermal Annealing

radiační přenos



Rychlý ohřev –prudký odpar, větší porozita,

Tepelné zpracování vrstev

Denzifikace vrstvy

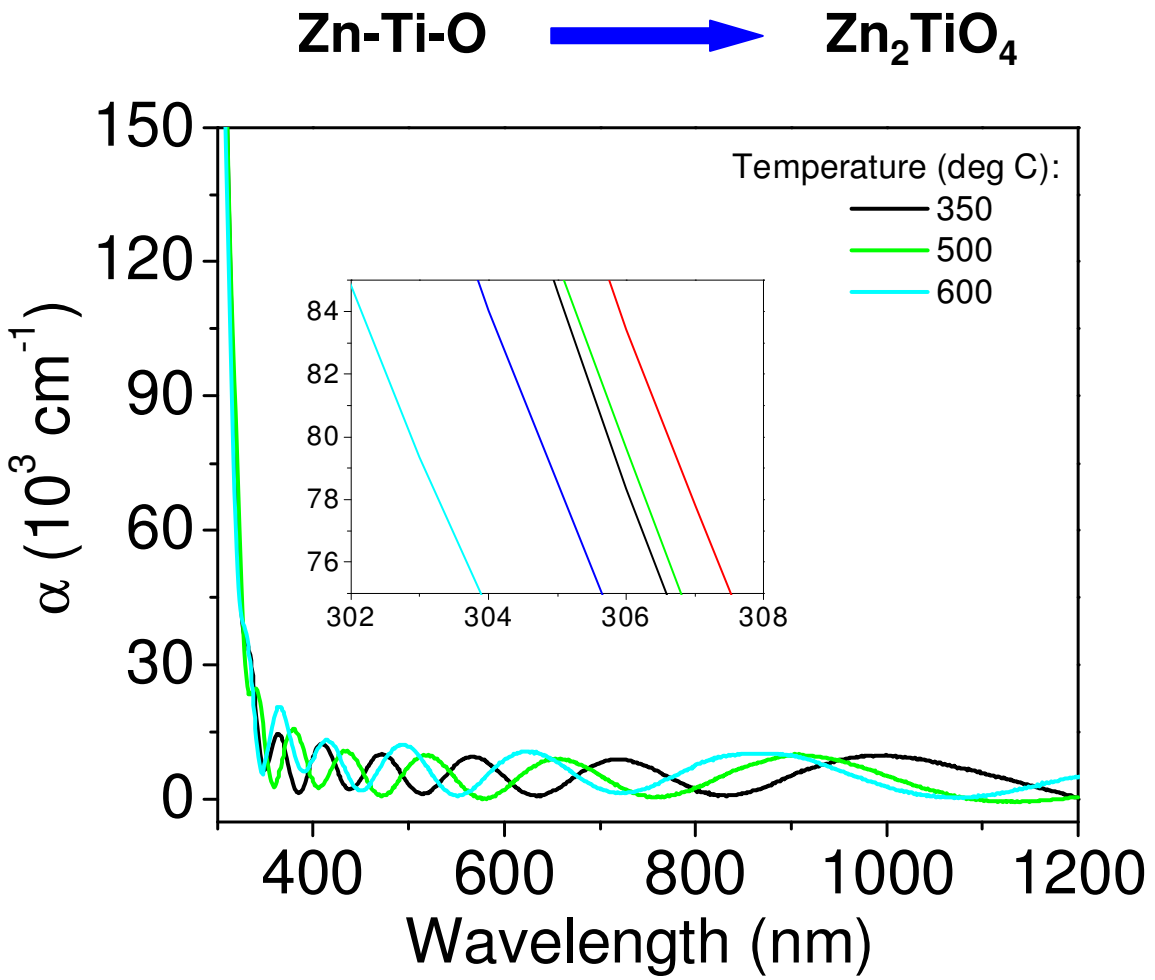
Řízení tloušťky

Řízení porozity

Profilometr

Interferometr

Optický elipsometr



Jednoduché metody modifikace porozity

Rychlost tvrzení

řízená mikroporozita (< 10 nm)

Plniva (vosk, PEG, inertní micely)

řízená mezoporozita (10-50 nm)

Nevýhody:

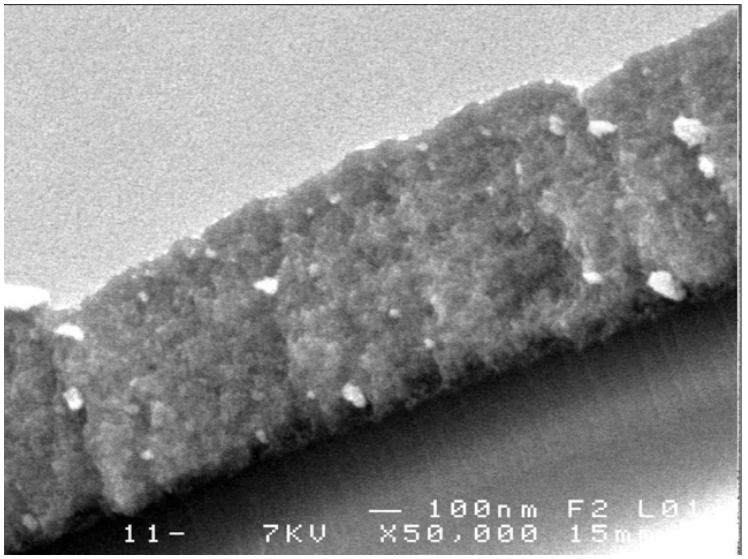
náhodná distribuce velikosti pórů

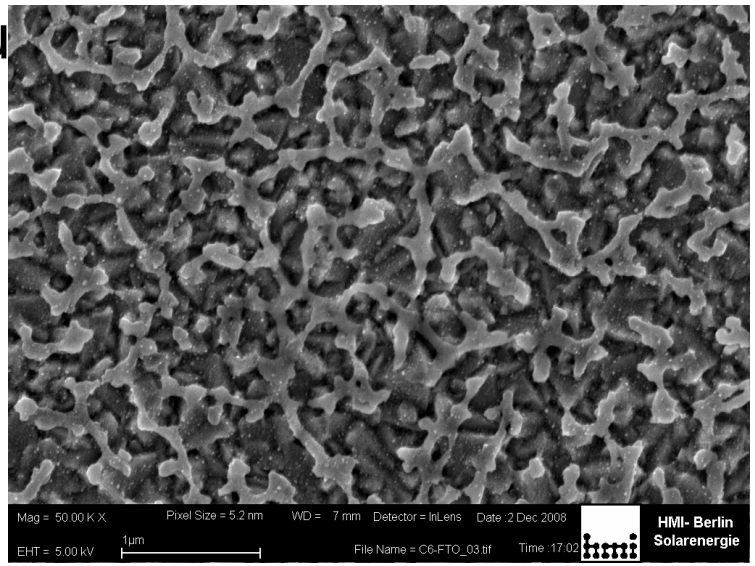
náhodná struktura

Použití

membrány

anorganické nosiče, adsorbéry





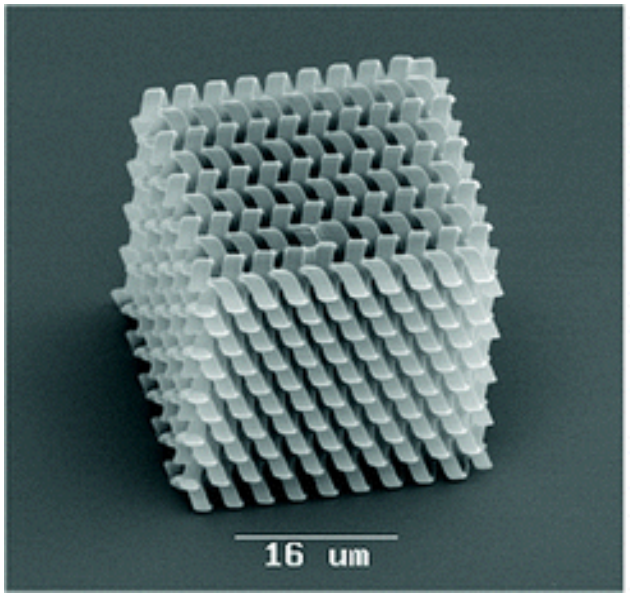
Pokročilé metody modifikace porozity

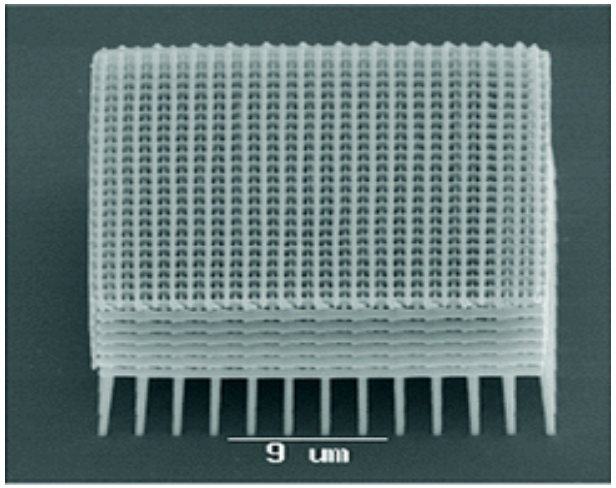
Plniva –makročástice (PS, PMMA)

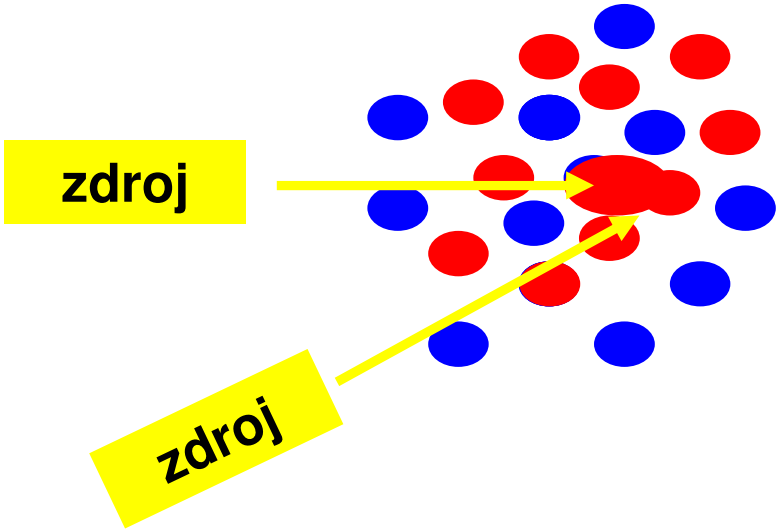
2-fotonová UV-polymerace

(makročástice, polymery
3-methacryloxypropyltrimethoxysilane)

řízená makroporozita (>100 nm)







Pokročilé metody modifikace porozity

Výhody:

přesná distribuce velikosti pórů

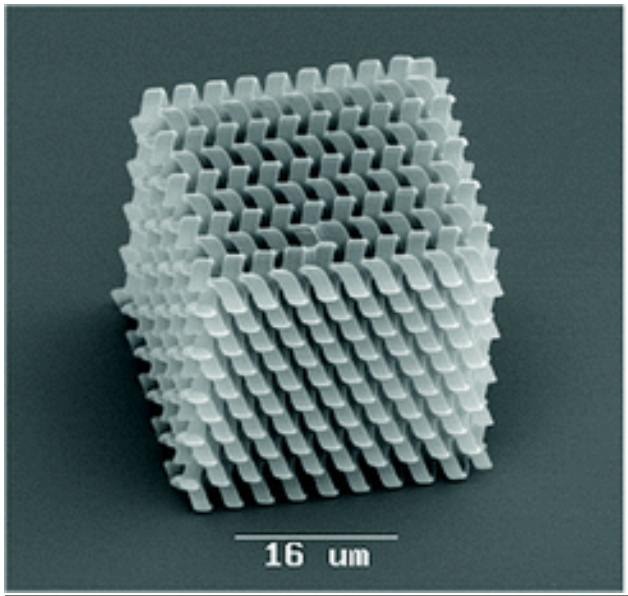
orientovaná struktura

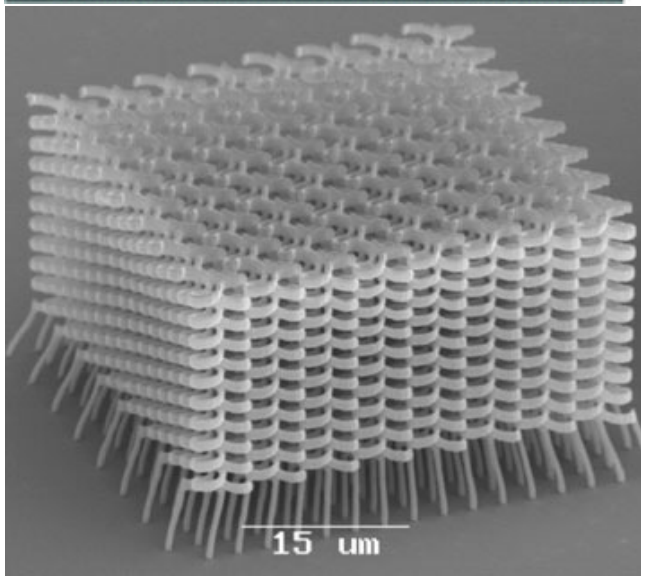
Použití

optické komponenty

fotonické krystaly

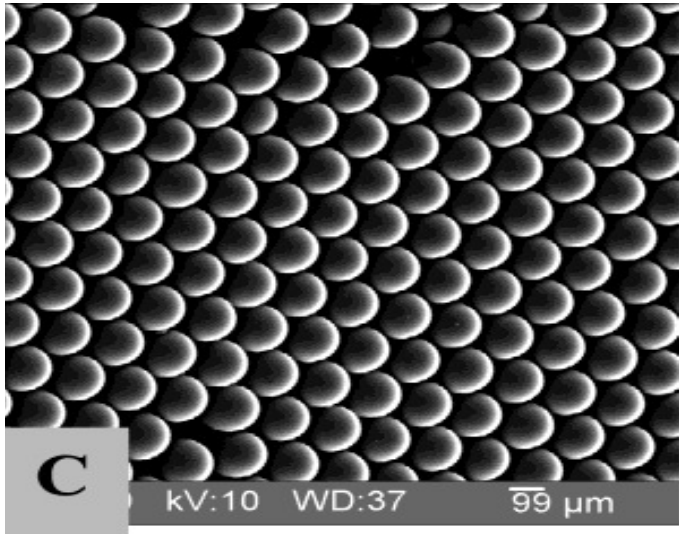
materiály s negativní refrakcí





Pokročilé metody modifikace porozity

Plniva



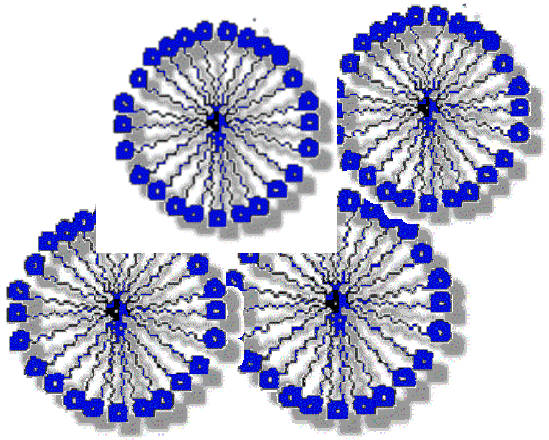
Nanočástice

(PS, latex, organicky modifikovaný SiO_2)

Sférické micely

řízená mezoporozita (< 50 nm)

řízená makroporozita (> 50 nm)



Pokročilé metody modifikace porozity

Tepelné zpracování

O_2 ↙ ↘ N_2

Spálení organických látek

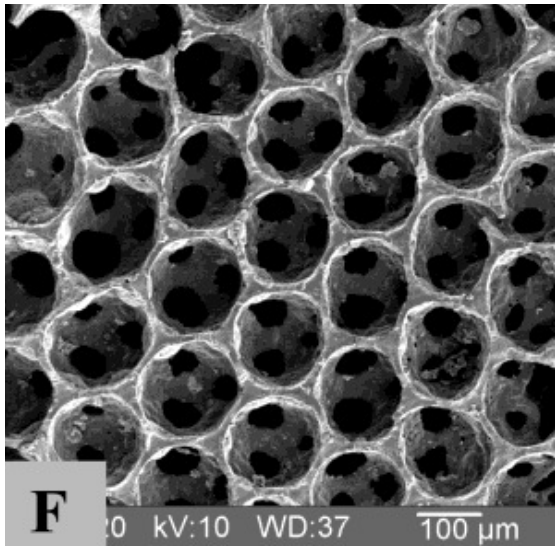
↓

Anorganická síť
SiO_2, TiO2

Karbonizace organických látek

↓

Uhlíková síť

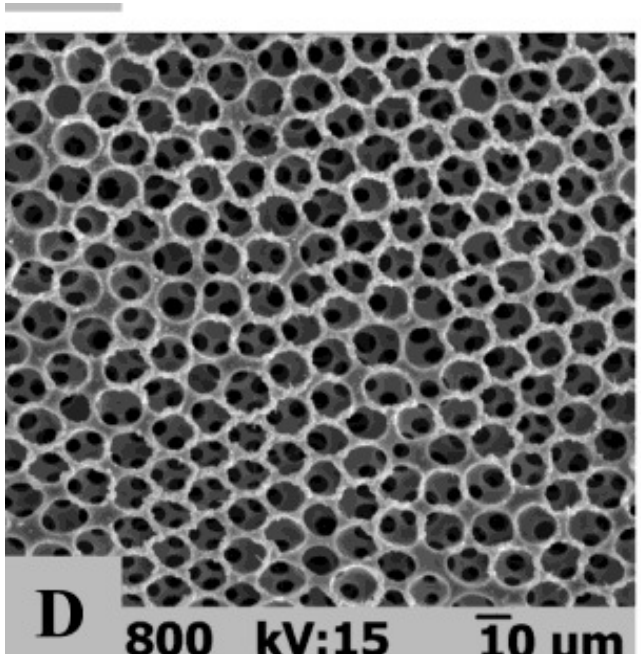


Pokročilé metody modifikace porozity

Výhody:

přesná distribuce velikosti pórů

orientovaná struktura



Použití

anorganické nosiče

baterie, kondenzátory

Membrány

Membrány

s definovanou porozitou

polaritou

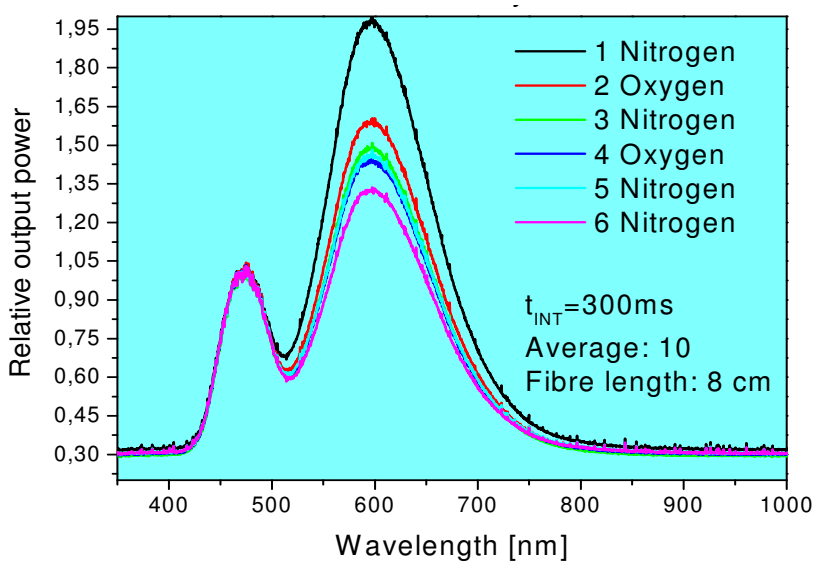
Imobilizovaný převodník

Komplexy Ru citlivé na O_2

Využití

Separační metody

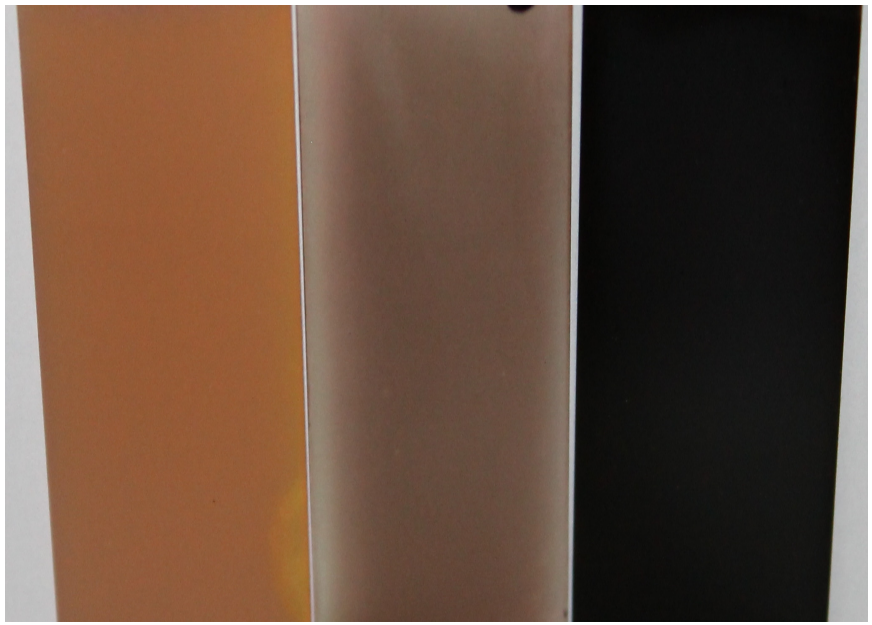
Senzory (optické, elektrické)

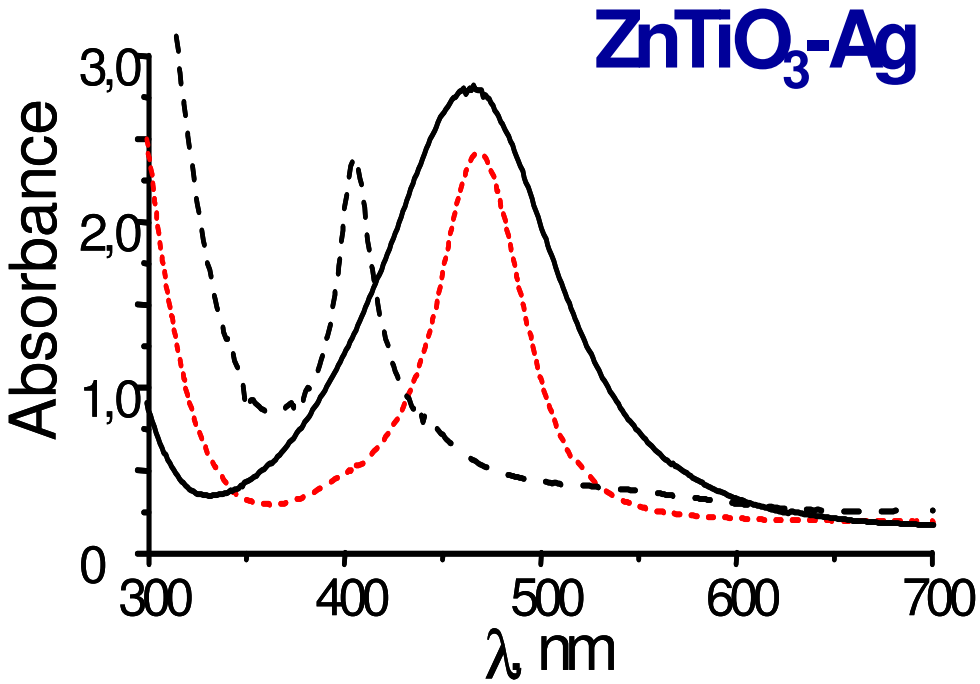


Biogenní membrány

stříbro redukované v porézních vrstvách

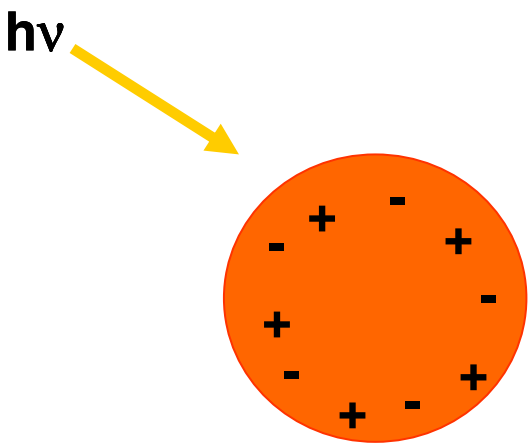
vrstva funkcionalizována NH_2propylTMOS





Zbarvení souvisí s velikosti pórů

Lokalizované plasmony



Kolektivní rezonance elektronů

Lokalizovaný Plasmon

materiál

velikost částic

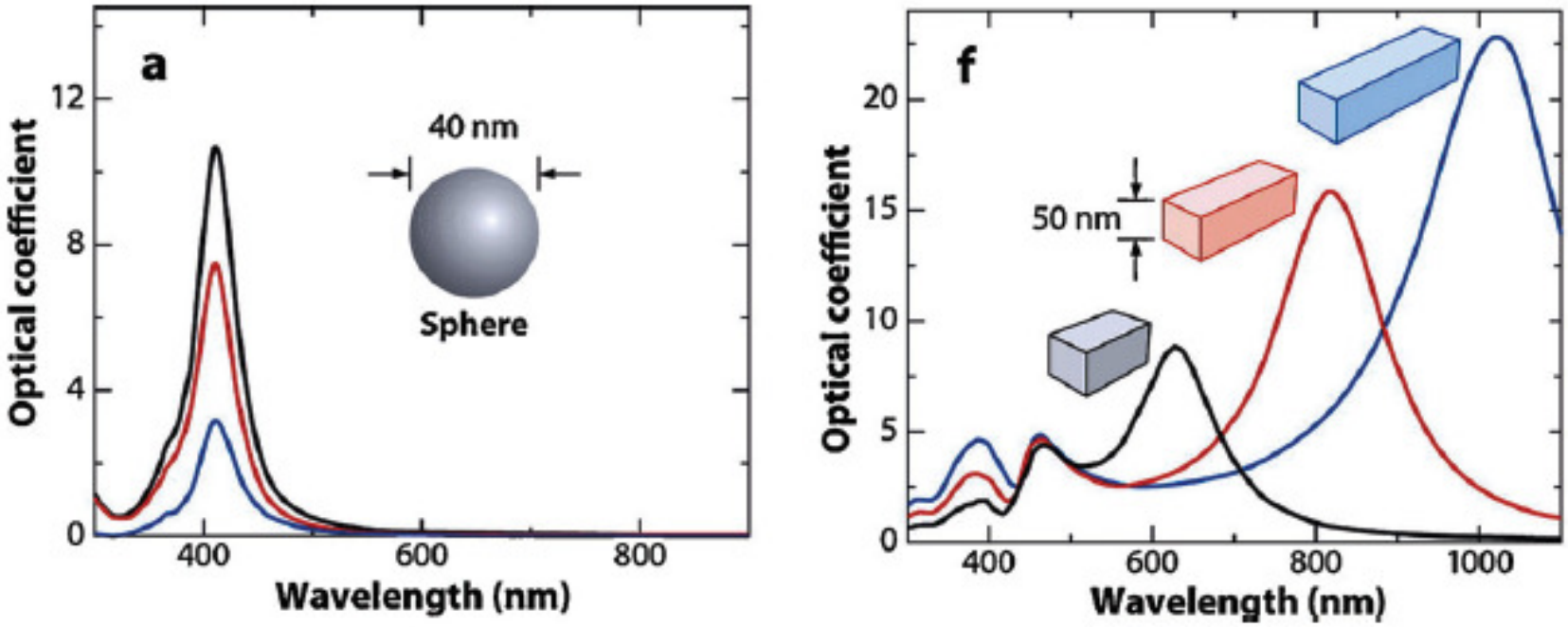
vlnová délka záření

index lomu okolního prostředí

Ag	**430 nm**
Au	**540 nm**
Cu	**670 nm**
Pt, Pd	

Au, stabilizátor chitosan

Lokalizované plasmony



Posun plasmonu s chemickým okolím částice

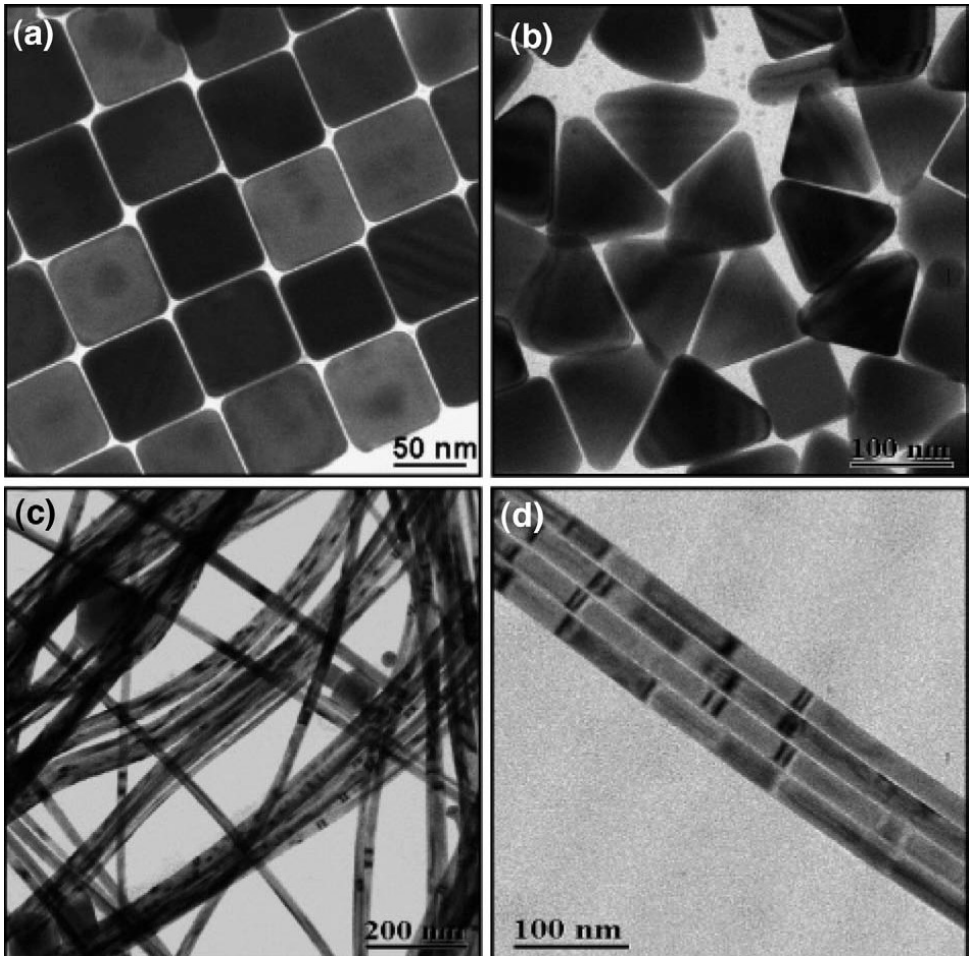
Opto-chemické senzory, fotokatalytické materiály

Lokalizované plasmony

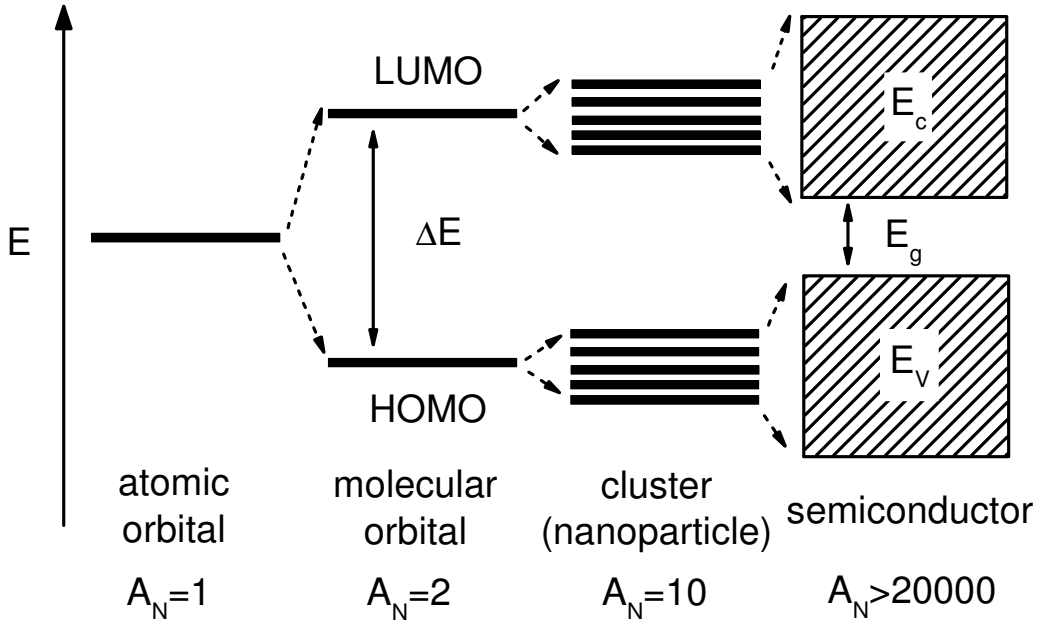
Podmínky syntézy

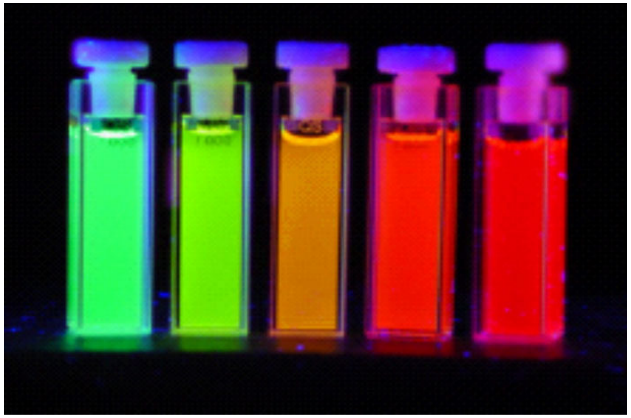
Surfaktanty

polyvinylpyrolidon



Kvantové tečky





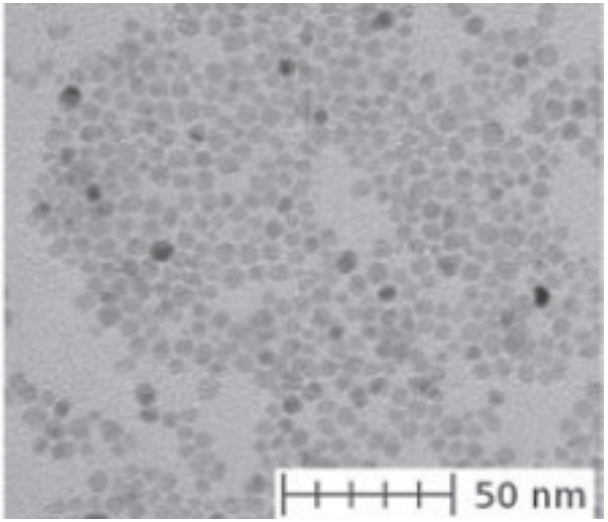
Polovodičové materiály (CdS, ZnSe)

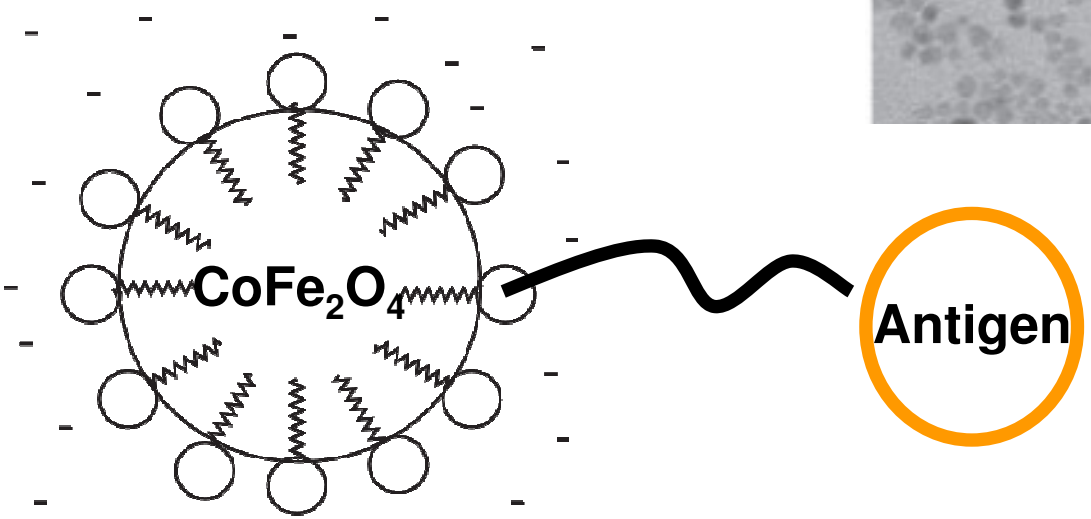
šířka zakázaného pásu závisí na velikosti částic

Magnetické nanočástice

Nanočástice

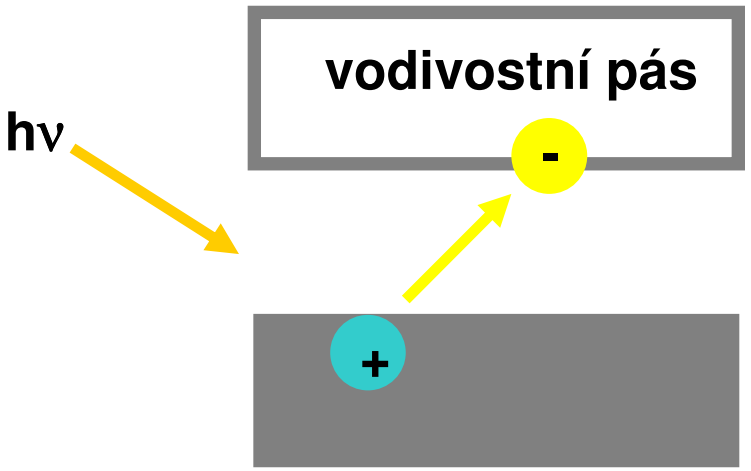
Paramagnetické materiály
$CoFe_2O_4$





Magnetická terapie

Fotoaktivní materiály

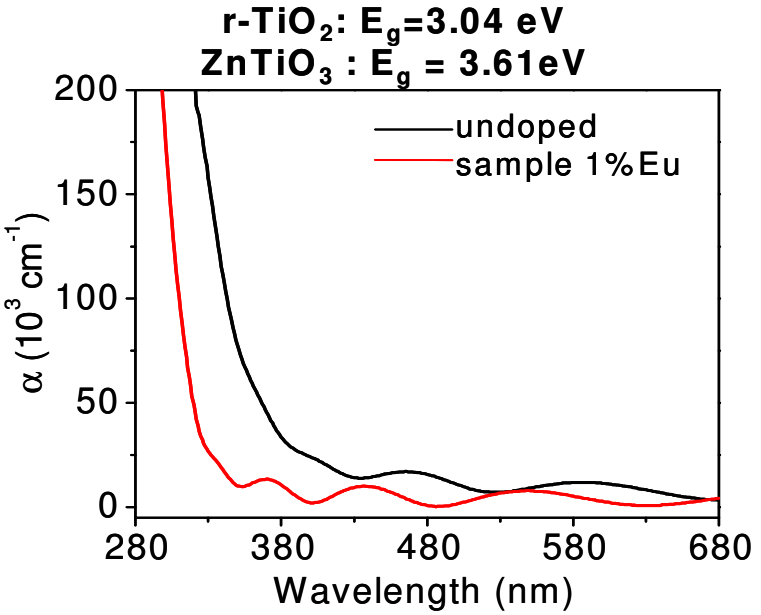


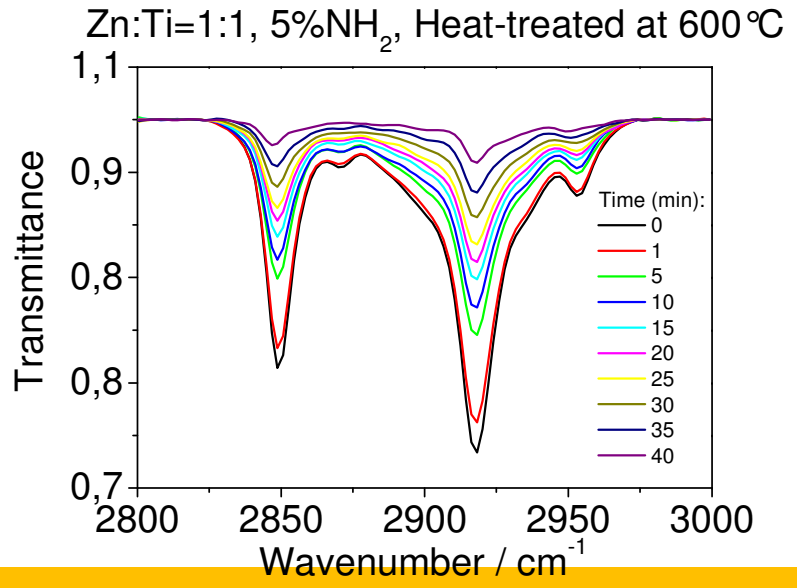
valenční pás

separace elektronu-díry

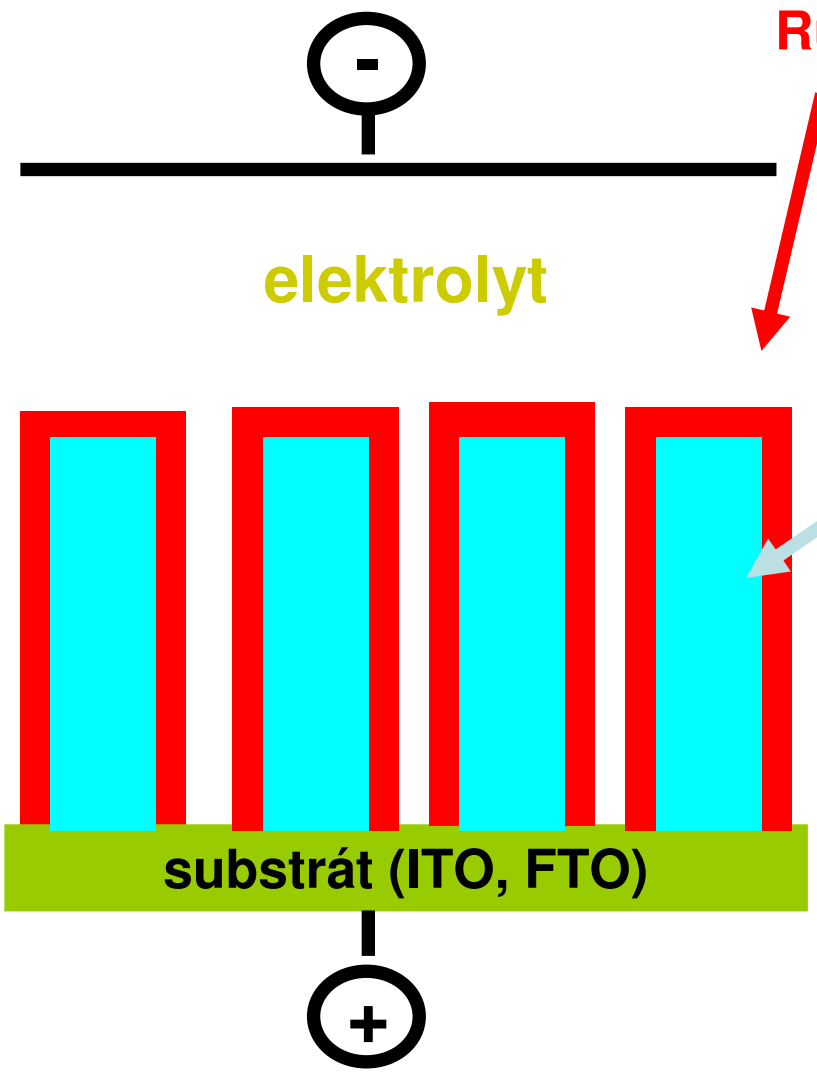
interakce s látkou (H_2O)

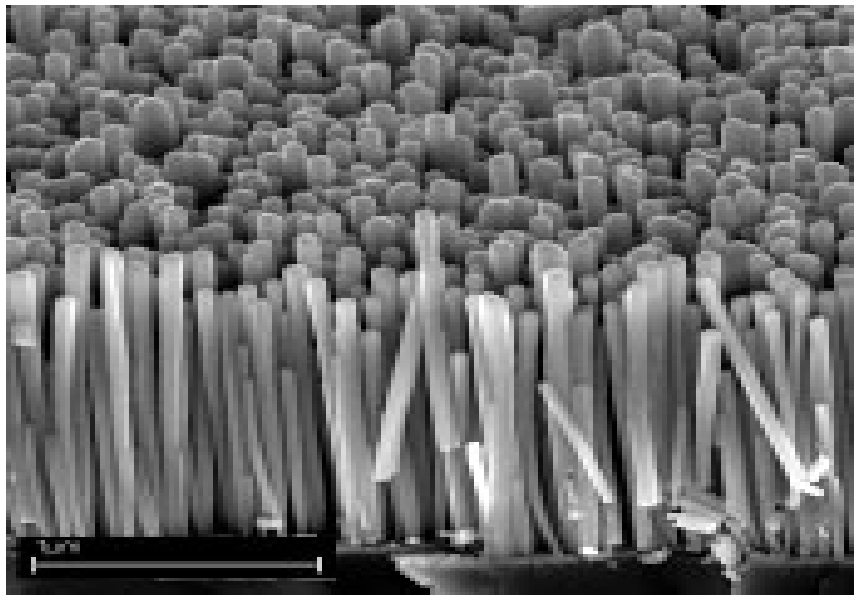
fotodegradace (kys. stearová)





Fotoaktivní materiály





Závěr

Seznámení se základy metody sol-gel

Příprava monolitů a vrstev

Ukázka vybraných aplikací

Děkuji Vám za pozornost

Závěr