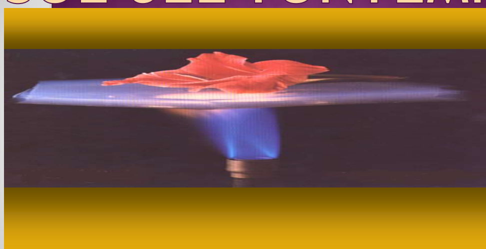
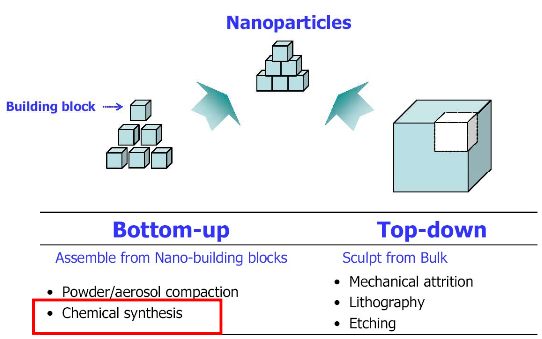
SOL-JEL YÖNTEMİ



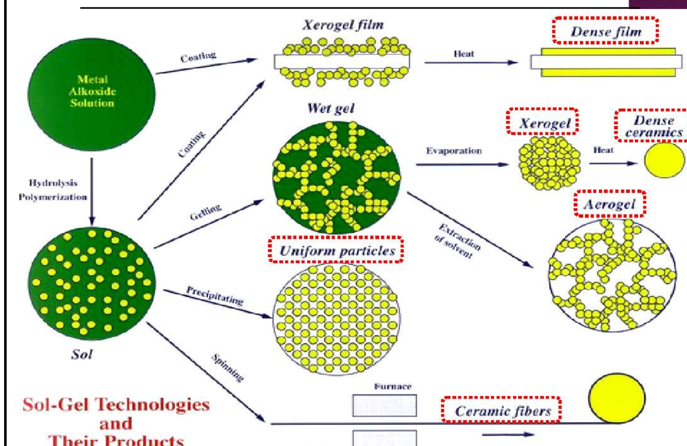
Prof. Dr. Atilla EVCİN

- Nanomalzemelere ve Nanoteknolojiye Giriş,
- Doğadan nanoteknoloji örnekleri,
- Nanomalzemelerin üretim süreci:
- Sol-jel yöntemi, jel şekillendirme.
- Nanomalzemelerin özellikleri: elektrik ve optik, süper iletkenlik, manyetik, mekanik özellikler.
- Nanomalzemelerin karakterizasyonu.
- Nanopartikül üretim yöntemleri. Partikül sentezi.
- Nanomalzemelerin uygulamaları. Özel nanomalzemeler: poroz silisyum nano yapılar, biyolojik Nanomalzemeler,
- Nanomalzemelerin Geleceği

Aşağıdan yukarıyaya karşı Yukarıdan Aşağıya



Sol-jel proses



SOL-GEL

- Sol-Gel Teknolojisi
  - Sol nedir?
  - Gel nedir?
- Yöntemin temel özelliği
- Sol-Gel sentezi başlangıç maddelerine göre 2'ye ayrılır;
  - Metal- organik
  - İnoganik
- Kullanım alanları
  - Cam üretimi
  - Film
  - Fiber
  - Monolit
  - Toz
  - Kompozit
  - Seramik
  - Nanotanecik

ALKOKSİTLER

- M(OR)n ile formüllendirilir.
  - M: metal malzemeyi
  - R :CH3 (metil),C2H5 (Etil)gibi alkil grubunu,
  - n : metalin değerliğini ifade eder.
- Alkoller

SOL -GEL OLUŞUMU

- Sol gel sentezlenmesi zaman bağlı bir dizi işlem adımı ile oluşur;
  - Çözelti oluşturma
  - Hidroliz
  - Polimerizasyon
  - Yoğunlaşma
  - Jelleşme
  - Kurutma
  - Yaşlandırma

- Hidroliz Reaksiyonu
- $M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO\text{-} M(OR)_3 + ROH$

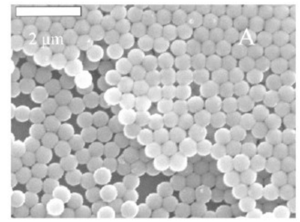
Yeterli alkol varsa;
- $M(OR)_4 + 3H_2O \rightarrow M(OH)_4 + 4ROH$
- Yoğunlaştırma Reaksiyonu;
- $HO\text{-} M(OR)_3 + HO\text{-} M(OR)_3 \rightarrow M(OR)_3\text{-}O\text{-} M(OR)_3 + H_2O$
- Bileşenlerden biri hidrolize uğramamışsa;
- $M(OR)_4 + HO\text{-} M(OR)_3 \rightarrow M(OR)_3\text{-}O\text{-} M(OR)_3 + ROH$
- Karışım çözeltisi →sol→mer →polimer →jel

SOL-GEL YÖNTEMİNDE POLİMERİZASYON 3 ADIMDAN OLUŞUR;

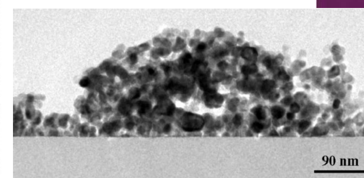
- Tanecik oluşumu
- Taneciklerin büyümesi
- Taneciklerin jelleşmesi

- Bu adımlarda etkili olan faktörler ise;
  1) pH
  2) Sıcaklık
  3) Reaksiyon Süresi
  4) Konsantrasyon
  5) Katalizör ve miktarı
  6) H_2O/Si molar oranı
  7) Yaşlandırma Sıcaklığı
  8) Yaşlandırma Süresi

Sol-jel mikronaltı ve nanotanecikler



Sol-jel silika küreler



Sol-jel SnO_2

Avantaj & Dezavantajları

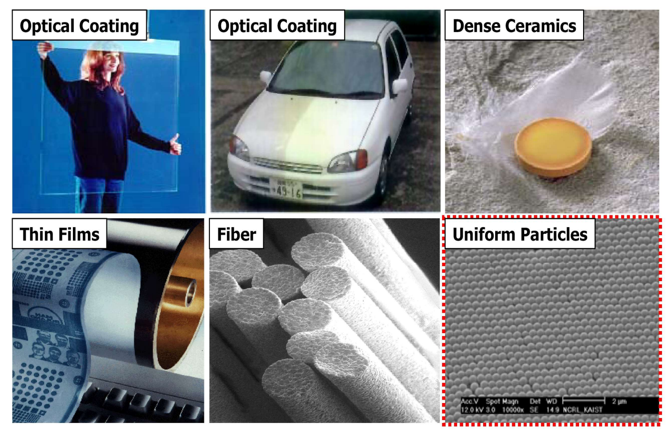
Advantage

- Large Area Scale
- Precise Composition Control
- Low-Temperature Synthesis
- High Homogeneity
- Easy Achieved

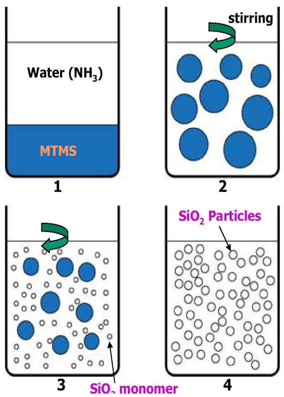
Disadvantage

- Sensitivity for Atmosphere Condition
- Expensive of Raw Materials
- Use of Toxic Solvent System

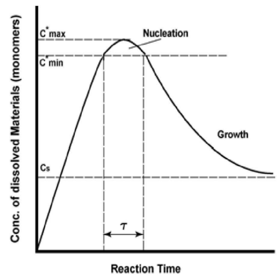
Uygulamalar



Monodispers (aynı şekil ve boyutlu) SiO_2 Tanecikler



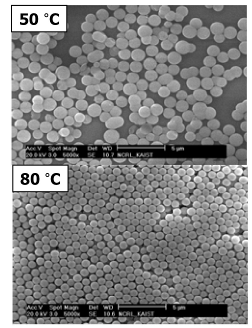
Lamer diagram



- To make monodispersed Particles, the time τ should be decreased.

MTMS metil trimetil silan

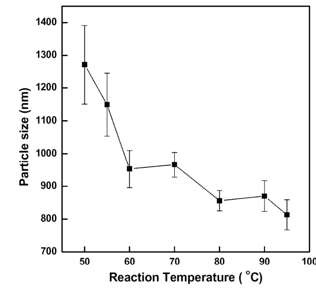
MTMS'den Monodispers SiO_2 Tanecikler



- $[MTMS]=0.6M$, $[NH_3]=1M$

MTMS; Methytrimethoxysilane

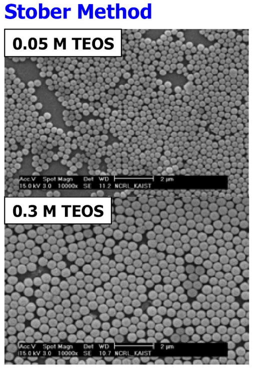
- **Particle size vs. Rx Temp.**



- Temp. ↑ → Reaction rate ↑
  → Nucleation time ↓
  → Size Distribution ↓

TEOS'dan Monodispers SiO_2 Tanecikler

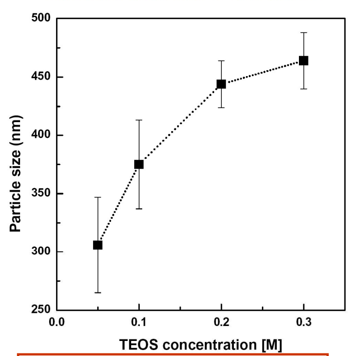
- **Stober Method**



- $H_2O/EtOH=0.2$, $[NH_3]=0.7M$, 22°C

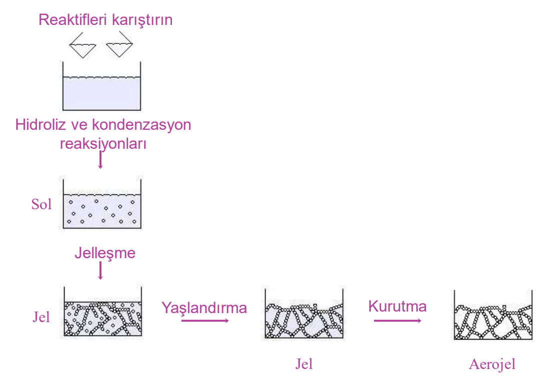
TEOS : Tetraethoxyorthosilicate

- **Particle size vs. TEOS Conc.**

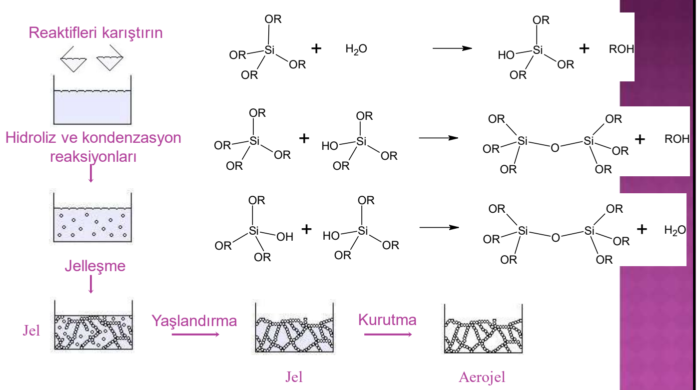


- Conc. of TEOS ↑ → Particle size ↑

SOL-JEL



JELLEŞME



Sol-Jel Metod

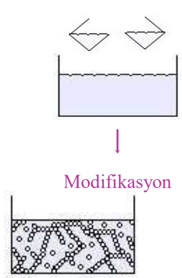
Silica Aerogels and Xerogels

≡Si-OR + H_2O	hidroliz / esterleşme	≡Si-OH + ROH	
≡SiO-OR + HO-Si	Alkol kondenzasyonu	≡Si-O-Si + ROH	Siloksan bağlarının oluşumu (Si-O-Si)
≡Si-OH + OH-Si	kondenzasyon / hidroliz	≡Si-O-Si + H_2O	

$Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS)

$Si(OCH_3)_4$ (TMOS)

NANOMALZEME TASARIMI



Silika Çözeltisi
Precursor: Tetraetilortosilicate $Si(OCH_2CH_3)_4$
Çözücü: Etanol
Katalizör: Okzalik Asit

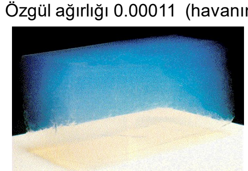
pH (nihai ürün)
Sıcaklık (kristal faz)
Precursor (Malzeme tipi)
Zaman (Mukavemet)
diğerleri

AEROJELLERİN SOL-JEL SENTEZİ

Aerojel içerisindeki sıvı komponenti hava ile değiştirilmiş olan silikon tabanlı katı maddelerdir. Aerojel ilk defa Stefan Kistler tarafından 1931 yılında Charles Learned ile tutuştuğu iddia sonucu meydana getirilmiştir.

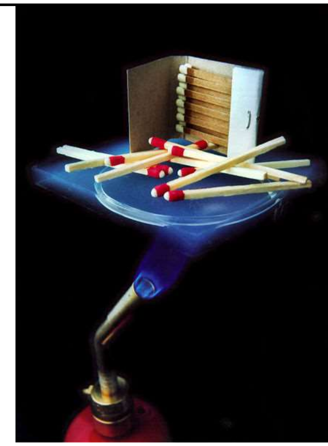
%99.8'i havadan oluşmaktadır ve çok iyi yalıtkandırlar. En gelişmiş fiber-glas yalıtım malzemesinden 39 kat daha fazla yalıtım kabiliyetine sahiptir.

Ayrıca çok dayanıklı bir yapısı vardır. Duman gibi görüntü verdikleri için "Donmuş duman" veya "mavi duman" diye de adlandırılırlar. Özgül ağırlığı 0.00011 (havanınki 0.0004)

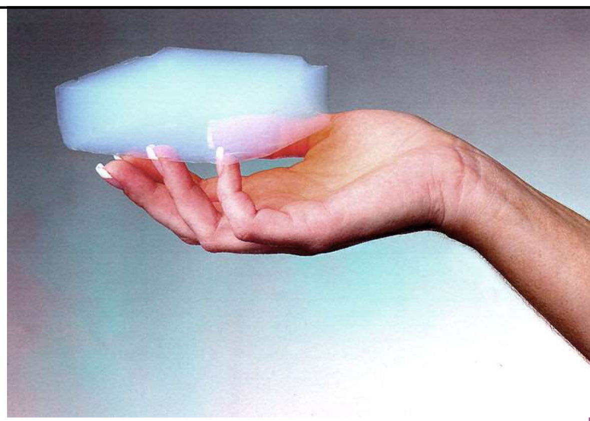


Silikon oksit düşük yoğunluklu aerojel

- 2.5 kilogramlık bir kaya parçasını taşıyan 2 gram ağırlığındaki aerojel parçası



- Aerojel ısı geçirmez



- Aerojel

- Aerojel

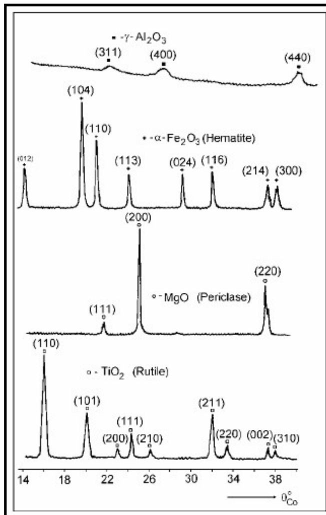
Table 1. Composition of starting solutions and experimental conditions for nano-sized sol-gel monocomponent oxidic powders Al_2O_3, TiO_2, MgO, Fe_2O_3 preparation.

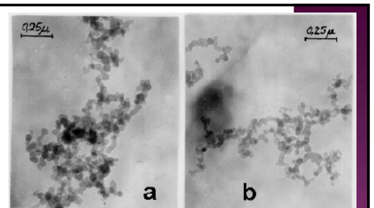
Sample	Molar ratio			pH	Conditions of reaction	
	$\frac{R-OH}{M(OR)_n}$	$\frac{H_2O}{M(OR)_n}$	$\frac{NH_4OH}{M(OR)_n}$		T (°C)	t (h)
Al_2O_3[a]	-	100	-	6.5	80	1
TiO_2[b]	85*	5	-	5.5	25	0.5
MgO_2[c]	17**	6.1	0.4	10	70	1.5
Fe_2O_3[d]	51.5*	33.1	11.6	~11	70	24

[a] $M(OR)_n = Al(O\text{-}iC_3H_7)_3$
[b] $M(OR)_n = Ti(O\text{-}C_2H_5)_4$
[c] $M(OR)_n = Mg(O\text{-}C_2H_5)_2$
[d] $M(OR)_n = Fe(acac)_3$

* $R\text{-}OH = C_2H_5OH$
** $R\text{-}OH = CH_3OH$

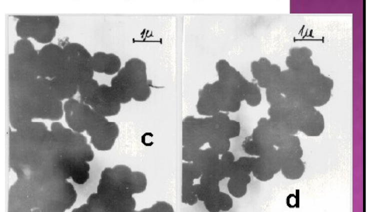
Sample	Temperature of thermal treatment	Phase composition	Specific surface area BET (m^2/g)
TiO_2	initial	tendency of anatase crystallisation	145.11
	300 °C	weak crystallizated anatase	154.18
	800 °C	Rutile + anatase (little)	< 3
AlO(OH)	initial	tendency of pseudo-boehmite crystallization	127.5
	450 °C	weak crystallized boehmite	183.65
	800 °C	γ-Al_2O_3	111.36
MgO	initial	amorphous	93.48
	450 °C	tendency of MgO crystallization	
	800 °C	MgO (periclase)	< 3
Fe_2O_3	initial	Amorphous	174.65
	450 °C	γ-Fe_2O_3	
	800 °C	α-Fe_2O_3	< 3





TEM micrographs of Al_2O_3

(a - initial; b - annealing 1h at 450 °C)



TEM micrographs of TiO_2

(c - initial; d - annealing 1h at 300 °C).