



Европейски съюз

ПРОЕКТ BG051PO001--3.3.06-0050

„Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”

*Проектът се осъществява с финансовата подкрепа на
Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”,
съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз*

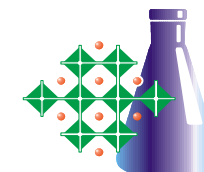


Европейски социален фонд



Институт по Обща и Неорганична Химия

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ



„Гелообразуване и кристализация в титанатни системи

$TiO_2-TeO_2-M_nO_m$ ($M_nO_m = B_2O_3, ZnO, SeO_2$)”

Радка Гегова-Джуркова

Лаборатория „Високотемпературни оксидни материали“

Синтез на аморфни и поликристални материали по различни методи:

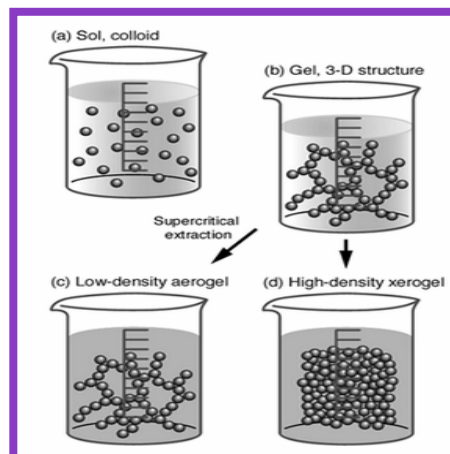
- Метод на преохладената стопилка;



- Механохимично активиран твърдофазен синтез;



- Зол-гел метод.



Исторически данни

първите данни за зол-гел процесите датират от края на **1845** г., когато *Ebelman* за пръв път синтезира алкоксид от SiCl_4 и алкохол и установява, че полученото съединение гелира при взаимодействие с влагата от въздуха;

През **70-те години на ХХ век**, *Dislich* получава боросиликатно стъкло чрез нискотемпературен зол-гел процес. Неговите резултати инициират провеждането на системни изследвания и допринасят съществено за развитието и популяризирането на зол-гел технологията.

Brinker, C. and G.Scherer, "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press Inc, San Diego, CA, 1990.

H. Dislich, P. Hiuz, R. Kaufman FRO Patent 1941 191, 1969, Glasswek Schott Gen. Mainz.

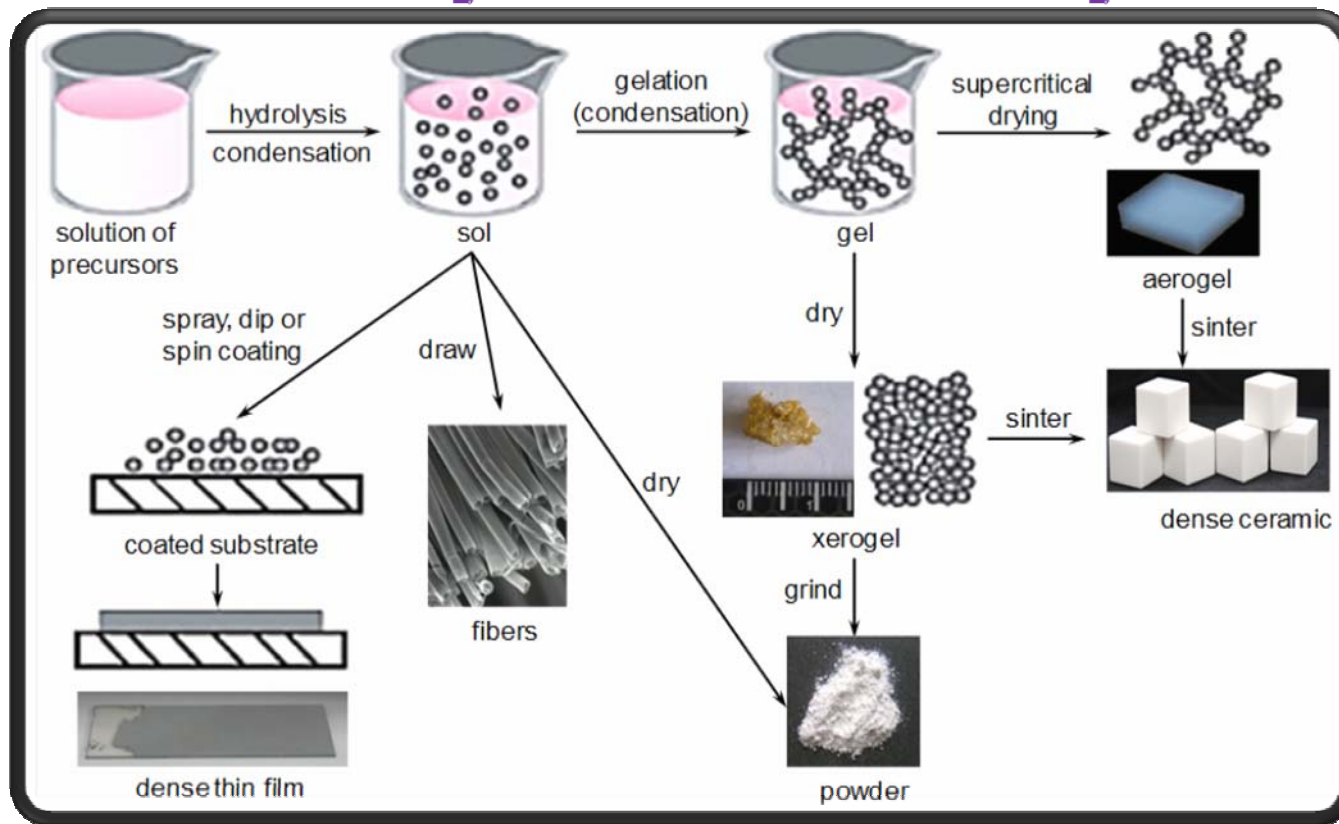
Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 43, 2, 2008, 181-192

Възможности на зол-гел технологията

Според Sakka, един от пионерите на това ново научно и технологично направление, зол-гел технологията е една типична нанотехнология, тъй като всички гелни продукти могат да съдържат наночастици или са нанокompозити. В този смисъл се очертава нейната основополагаща роля в развитието на съвременната нанотехнология за получаването на нови материали.



Синтез на различни материали



Предимства:

- ❖ висока хомогенност;
- ❖ синтез на продукти с висока чистота;
- ❖ ниски температури на синтез;
- ❖ материали с добри оптични свойства;
- ❖ синтез на органично–неорганични хибридни материали.

Недостатъци:

- ❖ висока цена на алкоксидните прекурсори;
- ❖ висока степен на хидролиза на някои алкоксиди;
- ❖ висока порестост на гелите.

A. C. Pierre, *Introduction to sol-gel chemistry*, Kluwer Acad. Publ., 2002

J. D. Wright, N. A.J.M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, CRS Press, 2001

Според Mackenzie аморфни материали получени по зол-гел метод са съставени от компоненти, които могат да бъдат: **застъкляващи оксиди** и **модификатори**. Това групиране е направено по аналогия с класическите представи за стъклообразуващата способност на оксидите прилагайки метода на преохладената стопилка.

Според класическите представи [Zarzycki, Vogel, Mackenzie] оксидите се разделят на:

- класически мрежообразуватели (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2);
- нетрадиционни мрежообразуватели (TiO_2 , TeO_2 , SeO_2 , WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , и др.);
- „intermediate“ оксиди (ZnO и др.);
- модификатори (M_2O , MO).

Цел

Да се провери гелообразуващата способност на избрани състави от системите

$\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-M}_n\text{O}_m$ (B_2O_3 , ZnO , SeO_2)

и да се сравни фазовата и структурна еволюция на получените композитни прахове с вариране на температурата.

Задачи

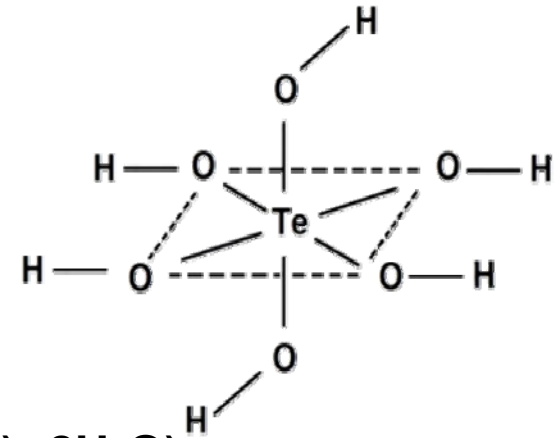
- 1. Изучаване на тенденцията към гелообразуване в системите;**
 - Фазово и структурно характеризиране на получените гели (близък и среден порядък);
 - Установяване на съвместимостта между структурните единици при формирането на аморфните мрежи;
- 2. Проследяване на фазовите и структурни промени в гелите в интервала 200°C – 700°C ;**
- 3. Измерване на оптичните свойства на получените гели (абсорбционен ръб, ширина на забранената зона).**

Избор на прекурсори

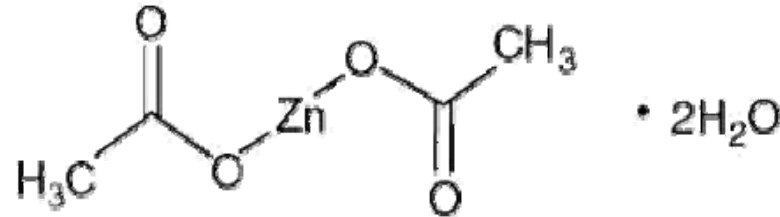
Титанов буюксид (Ti (IV) n-butoxide)



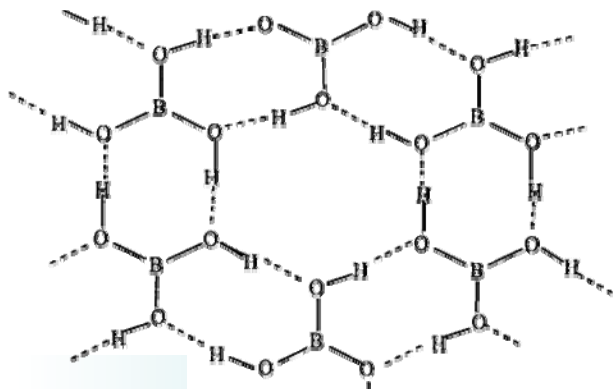
Телурова киселина (H₆TeO₆)



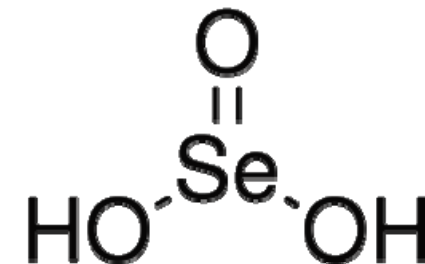
Цинков ацетат дихидрат (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)



Борна киселина (H₃BO₃)



Селениста киселина (H₂SeO₃)



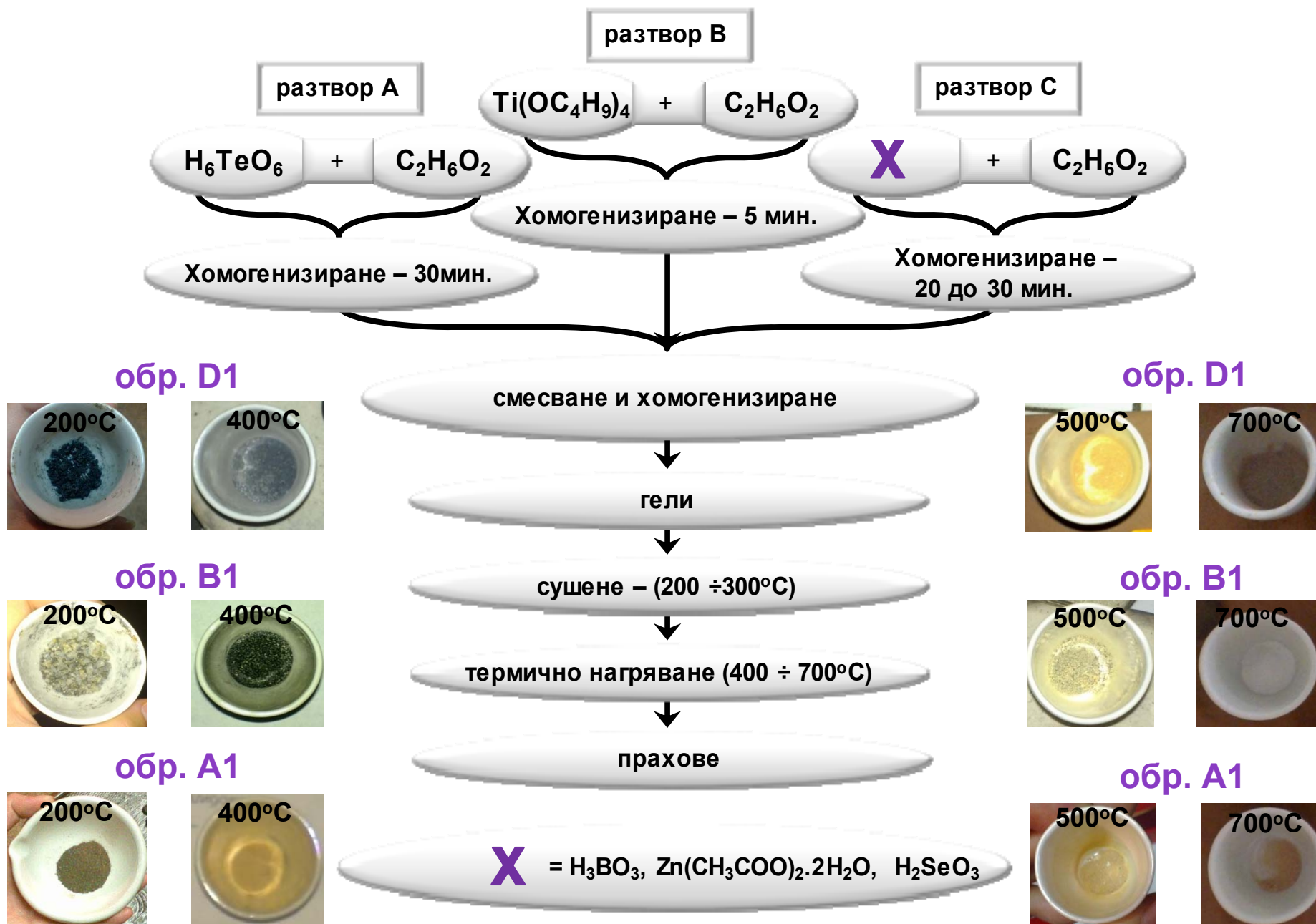
Обекти на изследване

Образец **D1** - 50TiO_2 - 25TeO_2 - $25\text{B}_2\text{O}_3$

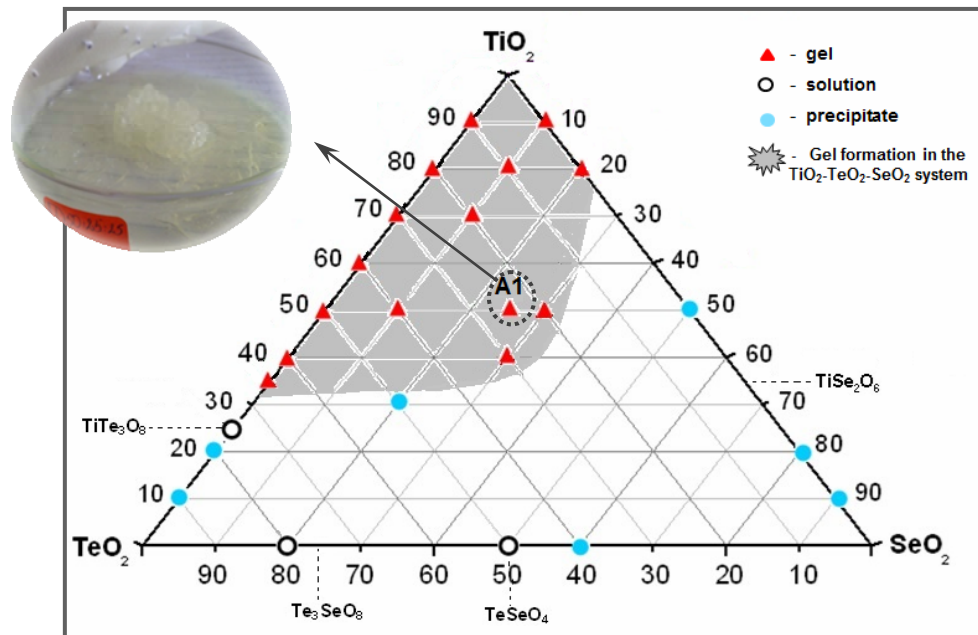
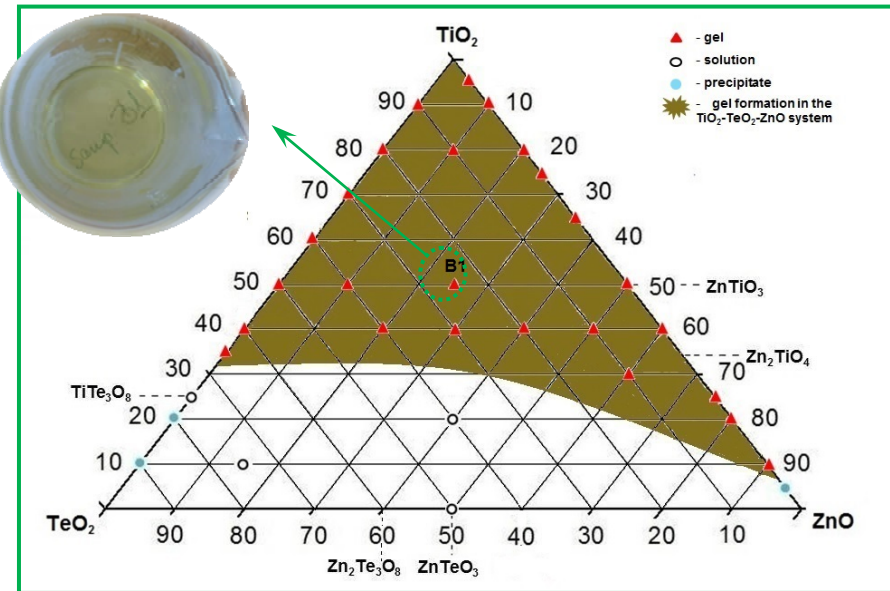
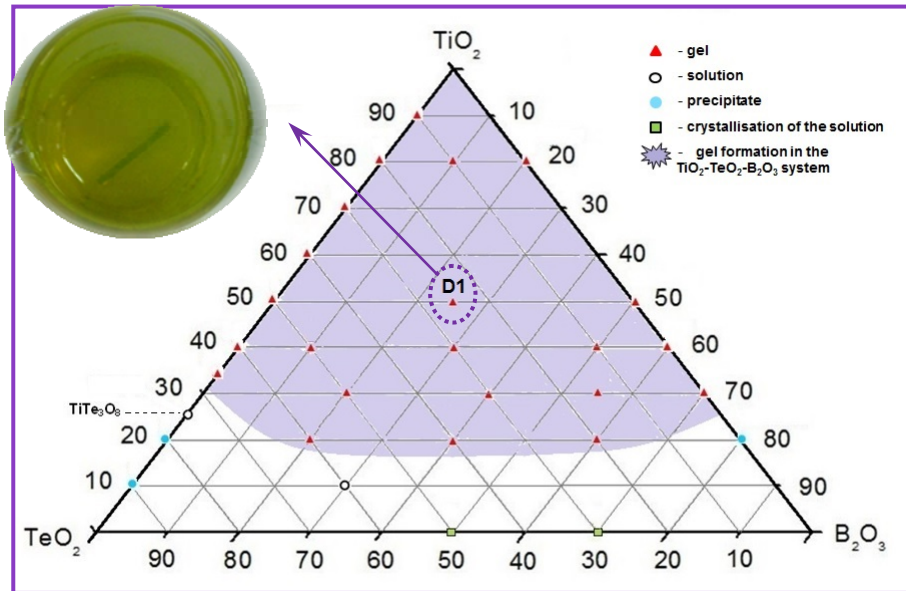
Образец **B1** - 50TiO_2 - 25TeO_2 - 25ZnO

Образец **A1** - 50TiO_2 - 25TeO_2 - 25SeO_2

Схема на синтез



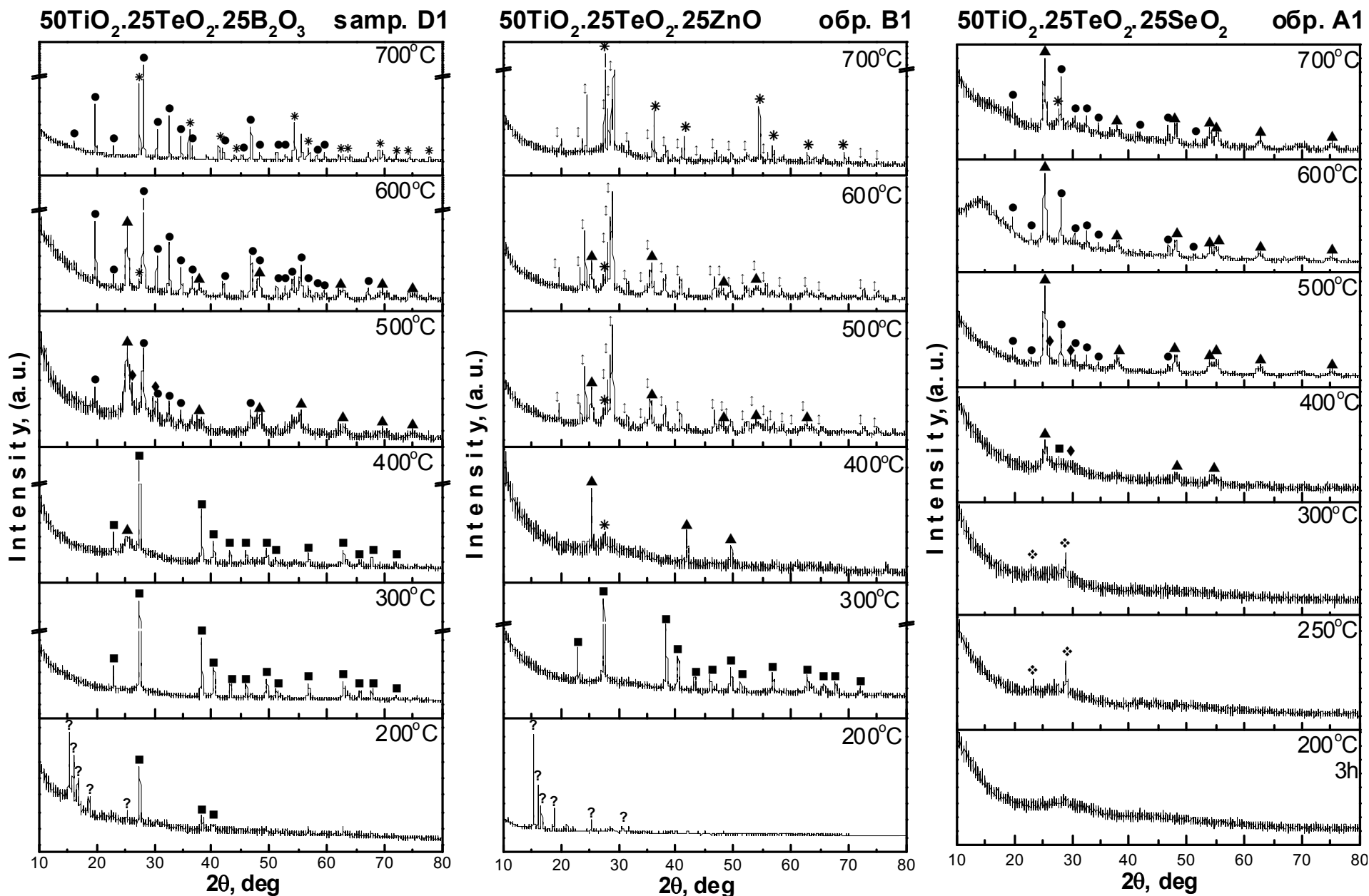
Области на гелообразуване



Методи на характеризиране на получените гели

- ❖ Рентгенофазов анализ (РФА) - XRD-Philips-APD-15, Cu K α лъчение.
- ❖ Сканираща електронна микроскопия (СЕМ) - JEOL JSM 6390 (Japan) сканираща система (ASID-3D)
- ❖ Деференциално-термичен анализ (ДТА) - Setaram LABSYS - EVO 1600;
- ❖ Ултравioletова и видима спектроскопия (УВ–Вис) - (Evolution 300);
- ❖ Инфрачервена спектроскопия (ИЧ) – Nicolet–320 – FTIR спектрофотометър с резолюция $\pm 1\text{cm}^{-1}$, в обхват 1500–400 cm^{-1}

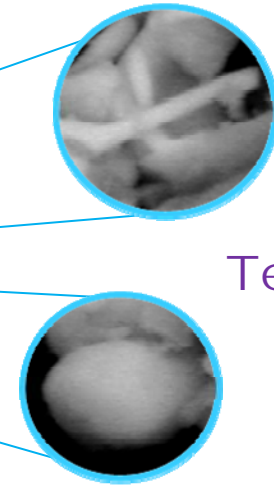
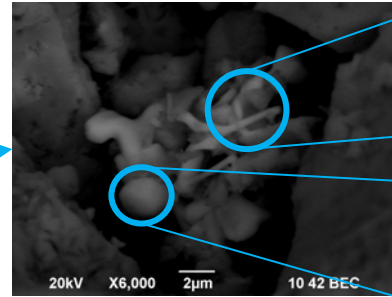
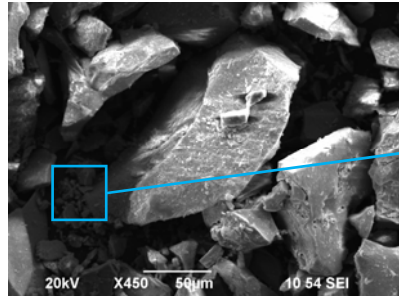
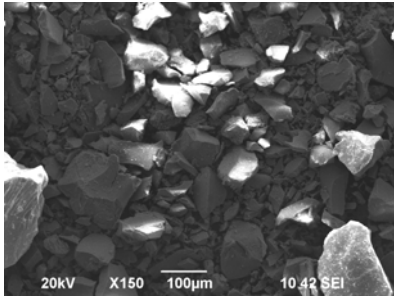
РФА на синтезираните образци



(◇) Se, (■) Te, (◆) α-TeO₂, (▲) TiO₂-anatase, (*) TiO₂-rutile, (●) TiTe₃O₈, (○) ZnTeO₃.

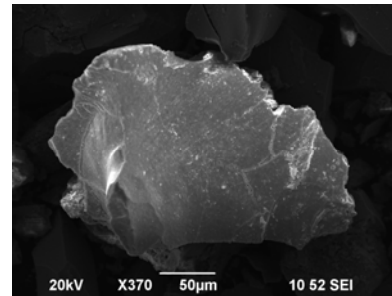
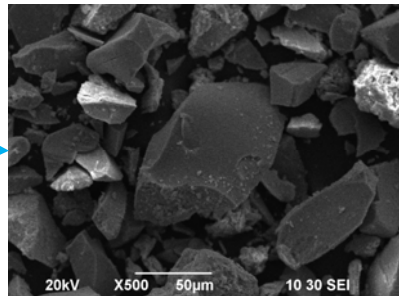
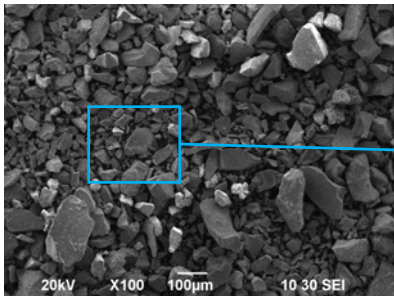
SEM анализ

образец D1 ($50\text{TiO}_2 \cdot 25\text{TeO}_2 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3$) $_{-400^\circ\text{C}}$

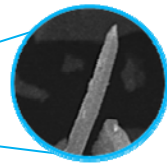
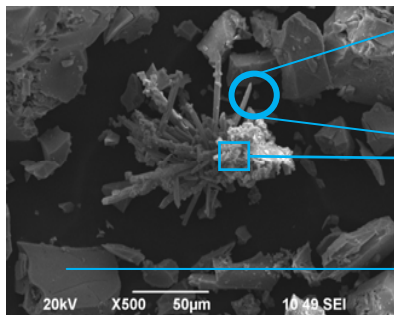


TeO_2

образец B1 ($50\text{TiO}_2 \cdot 25\text{TeO}_2 \cdot 25\text{ZnO}$) $_{-400^\circ\text{C}}$

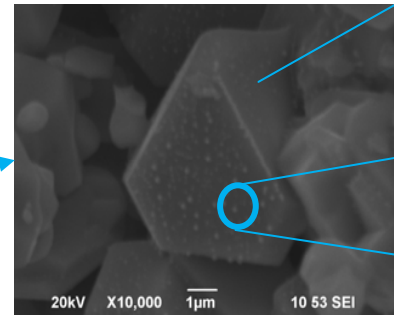
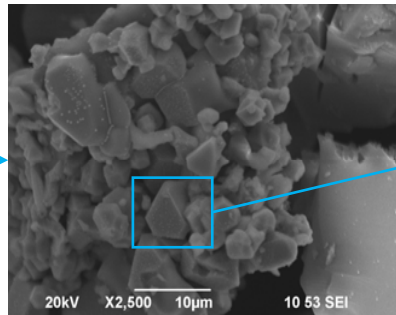


образец A1 ($50\text{TiO}_2 \cdot 25\text{TeO}_2 \cdot 25\text{SeO}_2$) $_{-400^\circ\text{C}}$



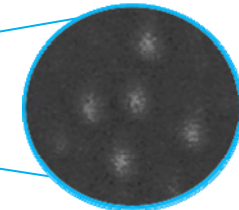
TeO_2

TiO_2



TeO_2

Se



Качественна реакция с NH_4SCN

образец А1 ($50\text{TiO}_2 \cdot 25\text{TeO}_2 \cdot 25\text{SeO}_2$) на 160°C

преди

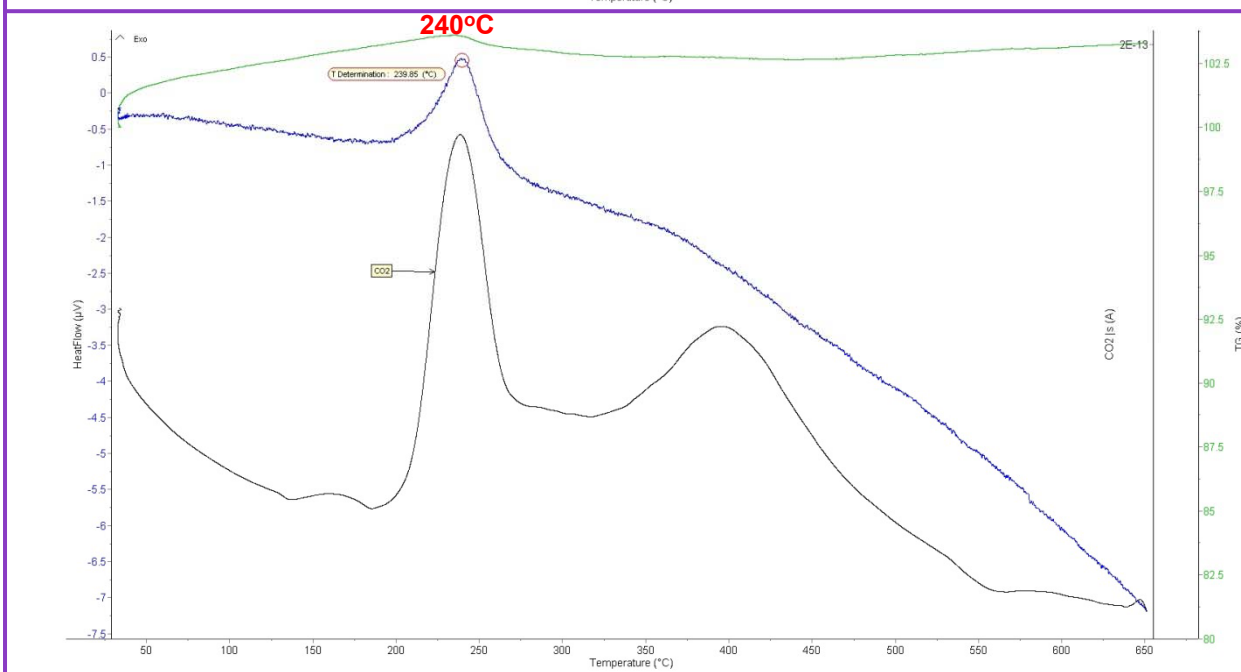
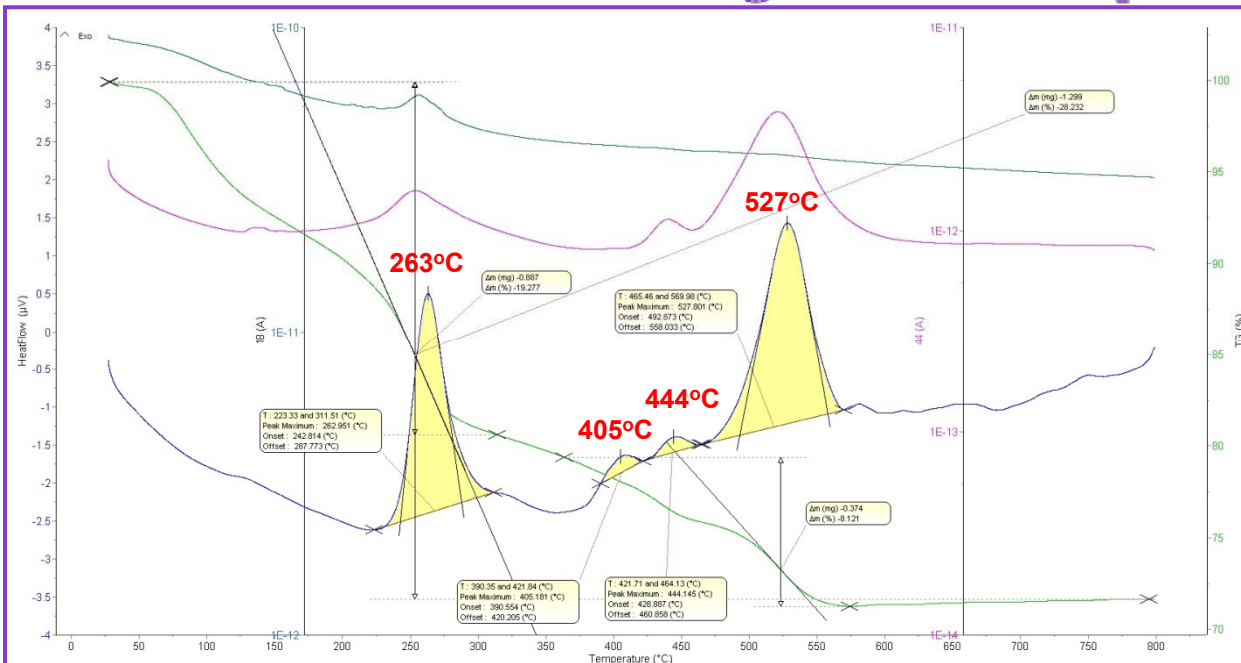


след



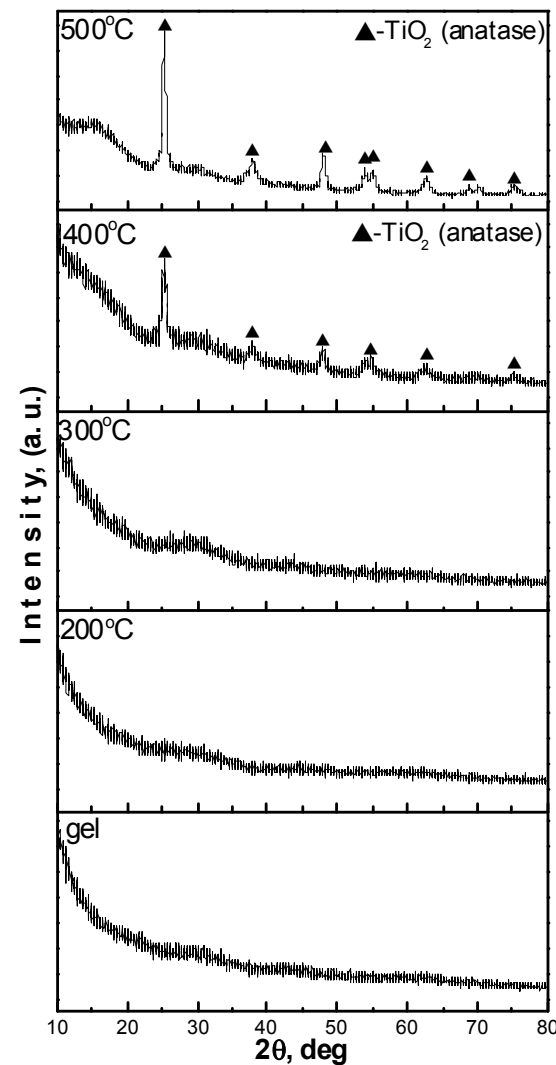
Se

ДТА на титанов буютоксид ($Ti(IV)$ n-butoxide)



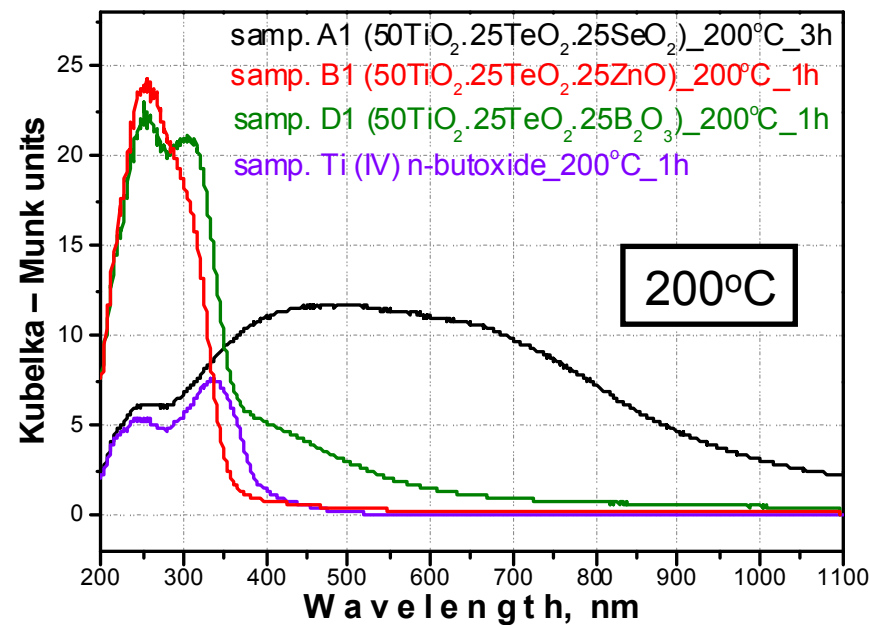
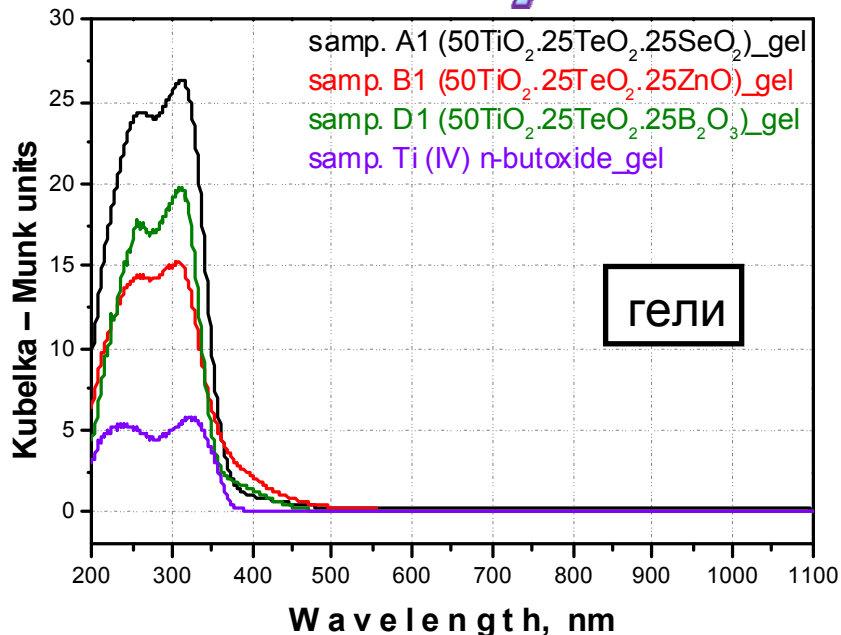
← **гел**

Ti (IV) n-butoxide Alfa Aesar

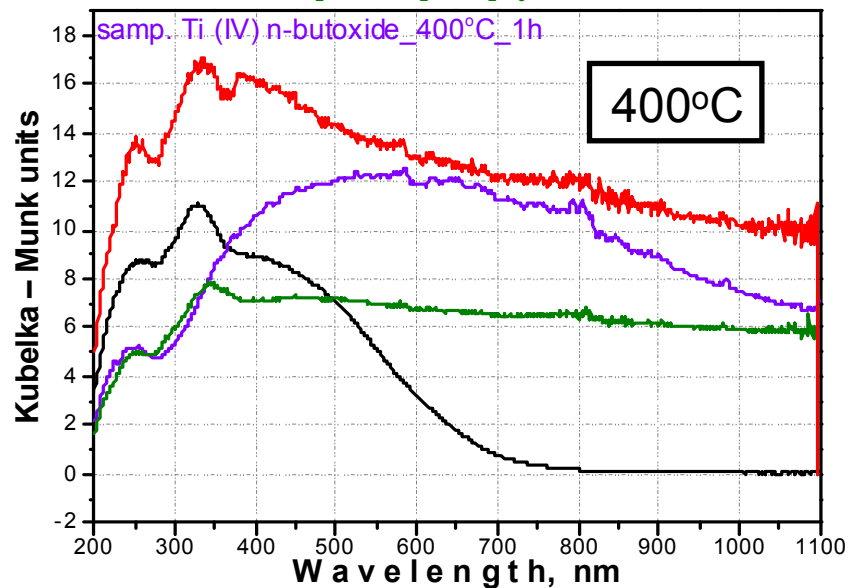


← **500°C**

УВ-Вис спектри

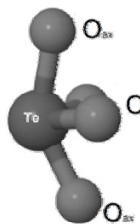


samp. A1 (50TiO₂.25TeO₂.25SeO₂)_400°C_1h
 samp. B1 (50TiO₂.25TeO₂.25ZnO)_400°C_1h
 samp. D1 (50TiO₂.25TeO₂.25B₂O₃)_400°C_1h

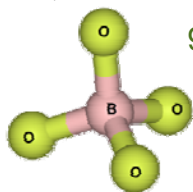


№	Compositions	Temperature	Cut-off, nm	E _g , eV
Samp. D1	50TiO ₂ .25TeO ₂ .25B ₂ O ₃	gel	366.89	3.38
		200°C	381.00	3.25
		400°C	-	-
Samp. B1	50TiO ₂ .25TeO ₂ .25ZnO	gel	379.07	3.27
		200°C	362.25	3.42
		400°C	-	-
Samp. A1	50TiO ₂ .25TeO ₂ .25SeO ₂	gel	374.04	3.31
		200°C	-	-
		400°C	-	-
	Ti (IV) n-butoxide	gel	383.13	3.24
		200°C	407.11	3.04
		400°C	-	-

ИЧ спектри

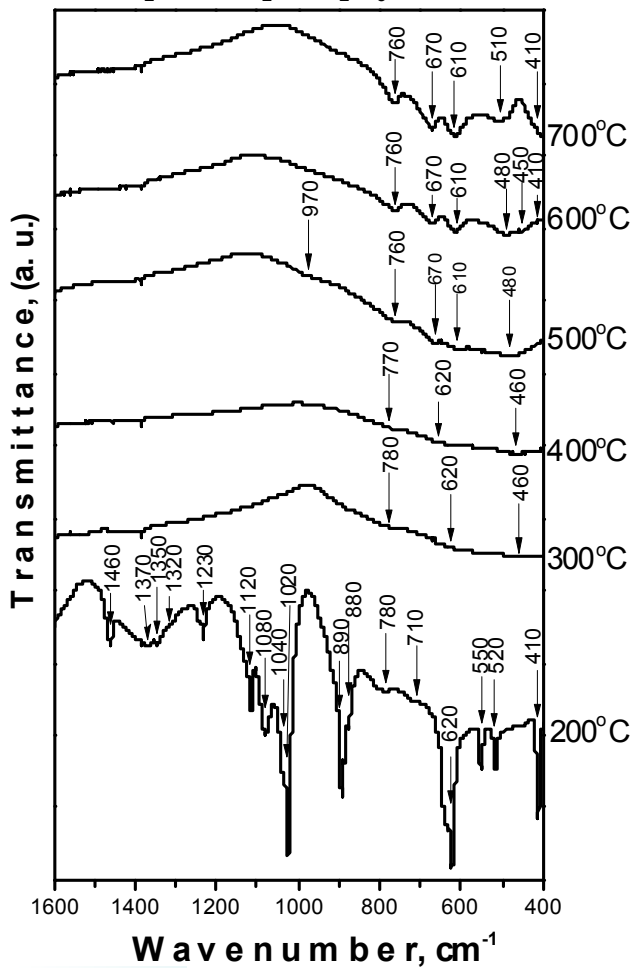


770, 700, 670,
620 cm^{-1}

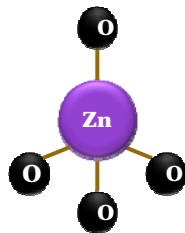


950 cm^{-1}

50TiO₂.25TeO₂.25B₂O₃ обр. D1

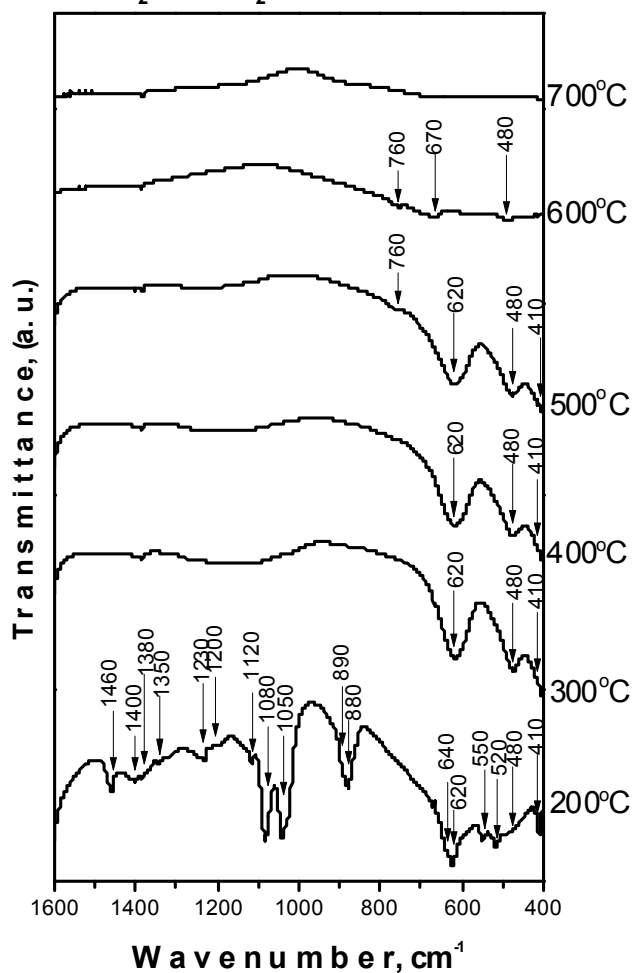


1120–1040 cm^{-1}
1200 cm^{-1}
1460 и 1360 cm^{-1}

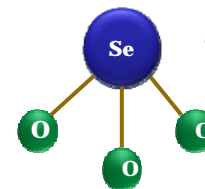


630-620 cm^{-1} ,
480, 460-450, 410 cm^{-1}

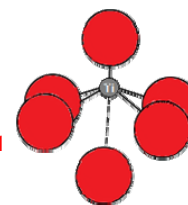
50TiO₂.25TeO₂.25ZnO обр. B1



Ti–O–C
H₃BO₃
CH₃, CH₂

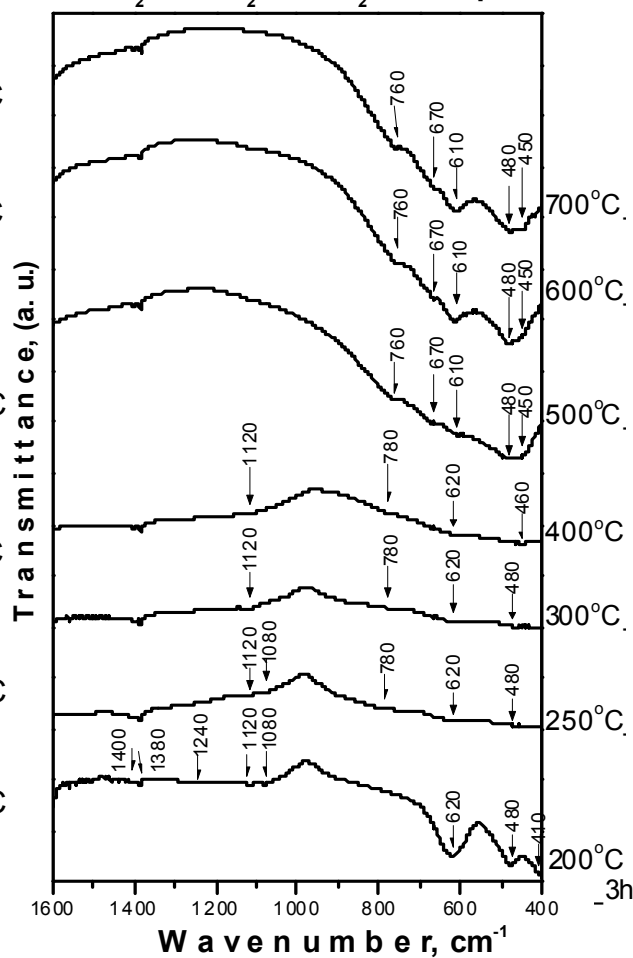


830, 760, 440 cm^{-1}



620, 480 cm^{-1}

50TiO₂.25TeO₂.25SeO₂ обр. A1



Изводи

- ◆ Определени са областите на гелообразуване в трикомпонентните системи $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-ZnO}$ и $\text{TiO}_2\text{-TeO}_2\text{-SeO}_2$;
- ◆ Органични и хидроксилни групи участват в изграждането на аморфната органично-неорганична структура (под 300°C);
- ◆ Синтезирани са композитни материали съдържащи аморфна част и елементарен Te и Se; композитни материали изградени от кристални фази (TiO_2 /анатаз и рутил/, $\alpha\text{-TeO}_2$, TiTe_3O_8 и ZnTeO_3);
- ◆ Кристализацията на анатаз при всички състави се наблюдава при 400°C ;
- ◆ ZnO ускорява трансформацията анатаз \rightarrow рутил при 400°C ;

Изводи

- ◆ Близкият порядък на неорганичната аморфна мрежа се състои от TiO_6 , TeO_4 , VO_4 , ZnO_4 и SeO_3 структурни единици в различно съотношение в зависимост от състава;
- ◆ Резултатите от УВ-Вис спектроскопията показаха, че синтезираните гели са прозрачни във видимата област.
- ◆ Добавянето на трети компонент (В, Zn или Se) предизвиква слабо отместване на абсорбционния ръб на образците към по-ниските дължини на вълните (blue-shifting) в сравнение със спектъра на гела на чистия титанов буютоксид.
- ◆ ИЧ и УВ-Вис резултатите установиха, че степента на хидролизно – кондензационните процеси в изследваните състави нараства в реда $\text{V}_2\text{O}_3 < \text{ZnO} < \text{SeO}_2$.



Европейски съюз

ПРОЕКТ BG051PO001--3.3.06-0050

*„Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали
за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”*

*Проектът се осъществява с финансовата подкрепа на
Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”,
съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз*



Европейски социален фонд

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО

„Настоящият документ е изготвен с финансовата помощ на Европейския социален фонд. ИОНХ - БАН носи цялата отговорност за съдържанието на настоящия документ, и при никакви обстоятелства не може да се приеме като официална позиция на Европейския съюз или Министерство на образованието, младежта и науката Оперативна програма “Развитие на човешките ресурси”