

Sol – gel metody, 3. část

Zdeněk Moravec (hugo@chemi.muni.cz)

V posledním díle se podíváme na možnosti, jak připravené materiály charakterizovat a také na možnosti jejich využití v praxi. Metod umožňujících charakterizaci keramických a oxidických materiálů je obrovské množství, my se zaměříme pouze na termickou a povrchovou analýzu, se kterými se setkáme i v praktickém cvičení na konci kurzu.

1. Termická analýza

Termická analýza je soubor metod, které sledují chování vzorku během definovaného teplotního programu. My se zaměříme na sledování dvou veličin, změny hmotnosti vzorku (TG – ThermoGravimetry) a tepelných efektů (DSC – Differential Scanning Calorimetry) a jejich kombinaci (STA).

Termogravimetrie (TG) – jedna ze základních metod termické analýzy. TG patří mezi dynamické analytické metody. Základním principem je měření změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazení. Změny hmotnosti se vyjadřují v závislosti na teplotě $m = f(T)$ resp. čase $m = f(t)$ termogravimetrickými křivkami.

Změny hmotností látek při jejich zahřívání můžeme vyjádřit rovnicí

$$m_{AB} (s) = m_A (s) + m_B (g)$$

při zahřívání totiž dochází k uvolňování plynné složky, což zapříčiňuje snížení hmotnosti zkoumané látky. S těmito změnami se setkáváme např. u tepelného rozkladu hydrátů.

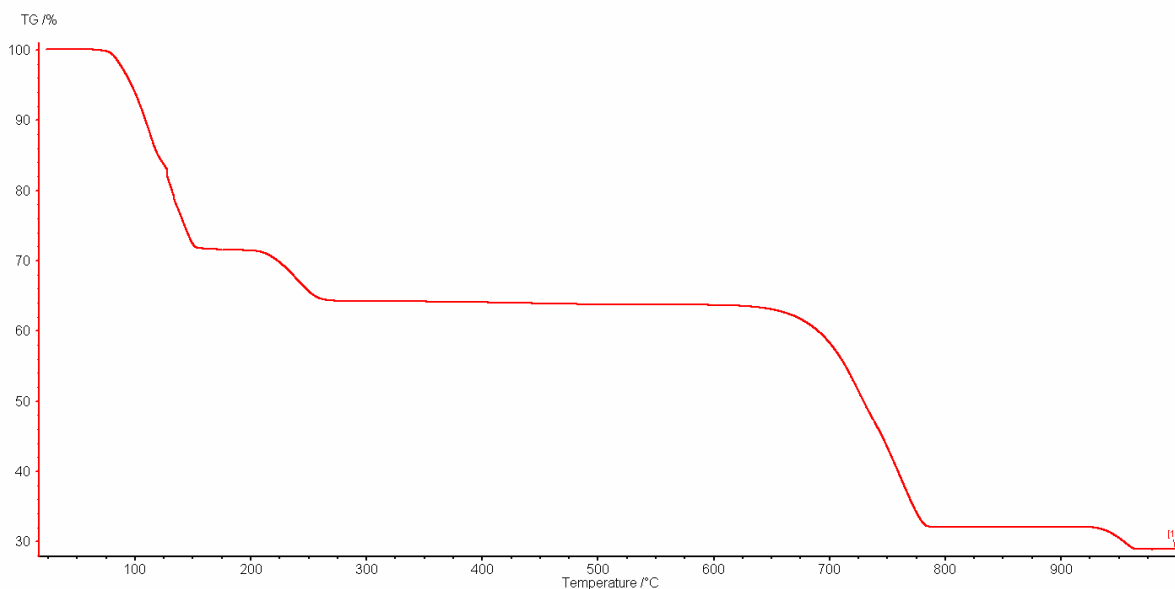
Může ale také docházet k opačným jevům, kdy látka při zahřívání reaguje s plynem a zvýší svoji hmotnost. Rovnici změny hmotnosti vystihneme

$$m_A (s) + m_B (g) = m_{AB} (s).$$

Příkladem mohou být oxidace neušlechtilých kovů, kdy vzniká oxid nebo hydroxid příslušného kovu.

TG křivky podávají informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu. Na osu x se vynáší čas (v min), popř. teplota (ve °C nebo K) a na osu y hmotnost (v mg nebo %). TG křivka ve svém

průběhu obsahuje úseky vodorovné s osou x, tzv. prodlevy, a zlomy. Prodlevy jsou úseky, kdy ještě nedošlo k žádné změně hmotnosti vzorku. Zlomy naopak naznačují, že se analyzovaný vzorek začíná rozkládat (mění svoji hmotnost). Po dosažení určité teploty nastává další prodleva. Jednotlivé zlomy představují úbytky hmotnosti.



Obr. 1. TG křivka tepelného rozkladu modré skalice

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) - využívají se dvě varianty DSC, které patří mezi kalorimetrické diferenční metody:

- DSC s kompenzací příkonu
- DSC s tepelným tokem (Netzsch STA 449C)

DSC s kompenzací příkonu

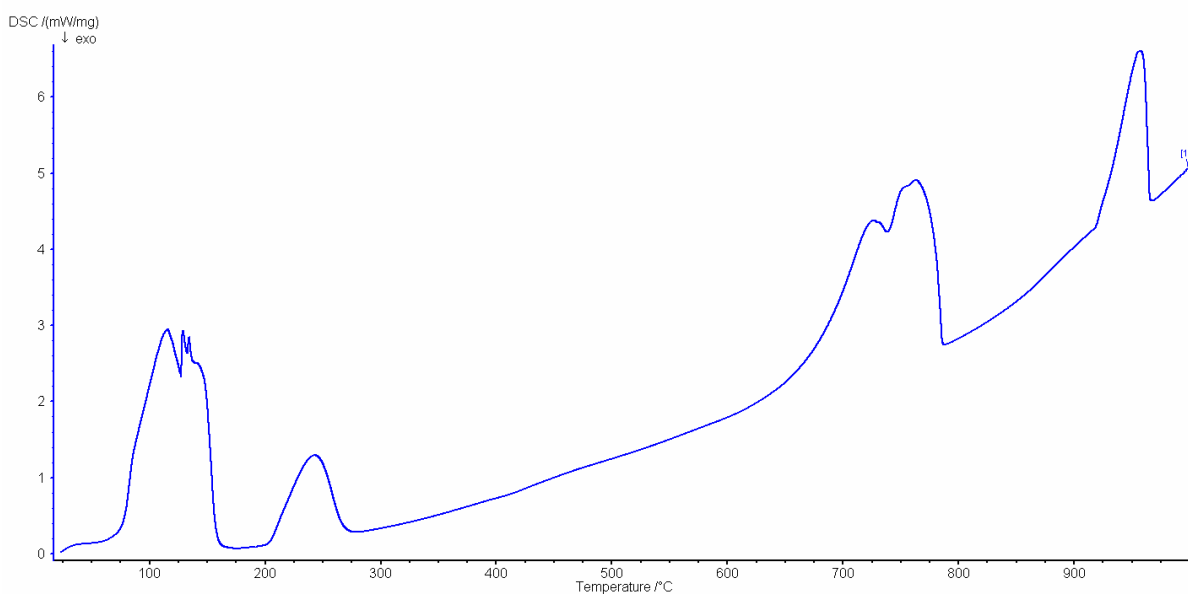
Podstatou DSC s kompenzací příkonu je naopak zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a srovnávacím vzorkem. Tato varianta DSC je charakterizována dvěma oddělenými měřicími celami a dvěma tepelnými zdroji a měříme tedy elektrický příkon, který je potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků. Křivku DSC lze popsat rovnicí:

$$dQ / dt = f(t),$$

kde Q značí tepelnou energii. Při endotermickém pozorujeme kladný pík na křivce DSC.

DSC s tepelným tokem

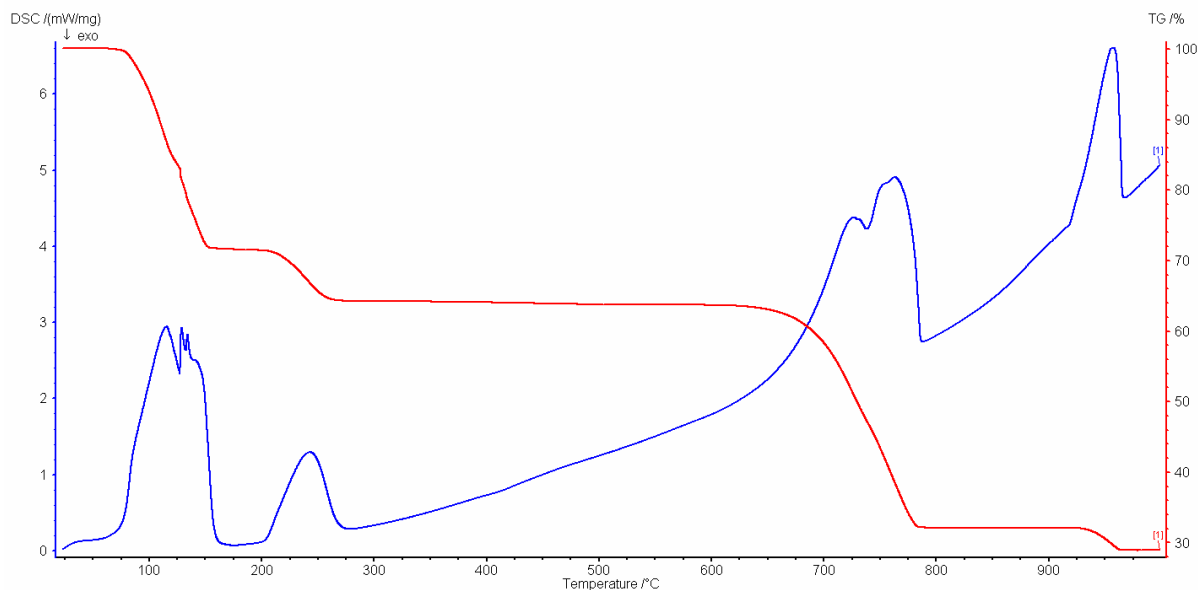
Druhou variantou je metoda DSC s tepelným tokem. Měření rozdílu příkonu je nahrazeno měřením rozdílu teplot vzorku a srovnávacího vzorku, které jsou umístěny ve společné peci a jsou spojeny tepelným mostem. Se znalostí tepelného odporu mezi pecí a vzorkem a referencí lze považovat tepelný tok od vzorku nebo ke vzorku za úměrný rozdílu teplot. Teplota vzorku je měřena termočlánkem, který je v kontaktu se vzorkem.



Obr. 2. DSC křivka tepelného rozkladu modré skalice

Simultánní metody (STA) – umožňují zkoumat více fyzikálních vlastností najednou během jednoho měření. Výhodou tohoto přístupu je, že nemusíme připravovat nové vzorky a máme tak dány stejné experimentální podmínky. Na druhou stranu ale tyto podmínky musí vyhovovat všem použitým metodám.

Mezi nejvíce rozšířenou dvojicí metod patří TG-DTA a TG-DSC. Tyto metody se totiž dobře doplňují.



Obr. 3. TG a DSC křivky tepelného rozkladu modré skalice získané pomocí STA

Metody termické analýzy nám dávají důležité informace o stabilitě a chování připravených látek nebo prekurzorů za vysoké teploty.

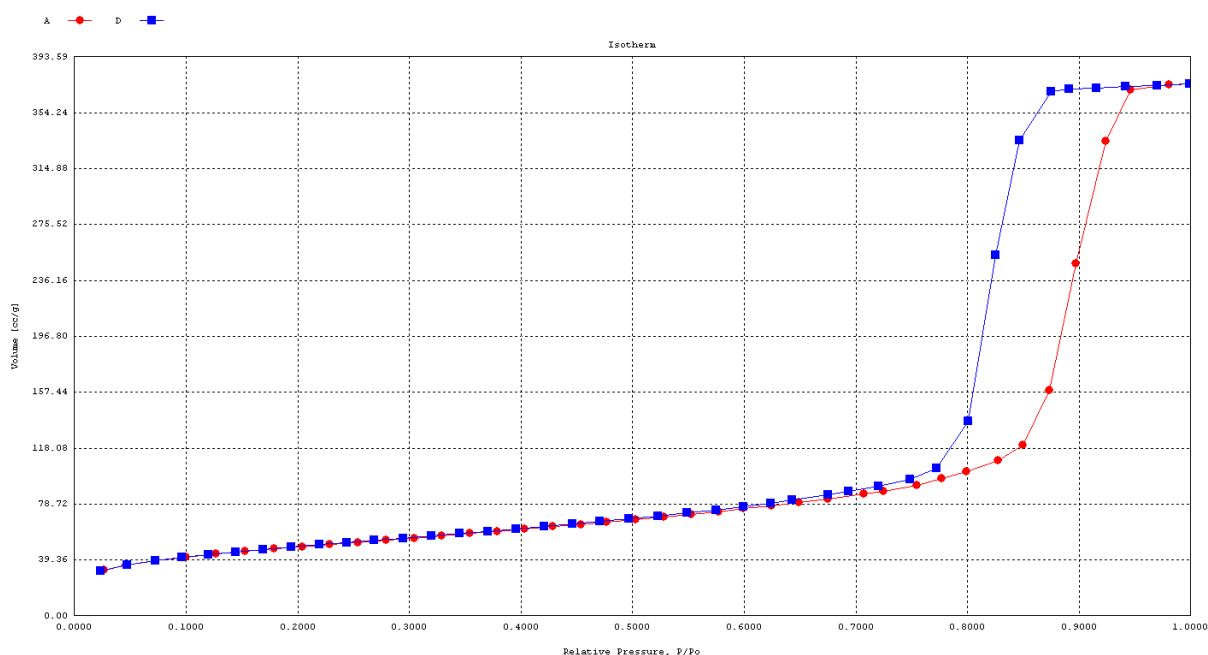
2. Povrchová analýza

Mnoho připravených materiálů nachází využití díky svému aktivnímu povrchu, tzn. díky přítomnosti pórů na povrchu částic. Příkladem využití mohou být různé adsorbenty, katalyzátory, apod. Charakterizací povrchu materiálů se zabývá *povrchová analýza*. Jde opět o množinu mnoha metod, my se budeme zabývat pouze metodami založenými na adsorpci plynu na povrchu materiálu – plynovou porozimetrií.

Plynová porozimetrie je vhodná pro póry o průměru 3,5-4 000 Å. Podle typu interakce, kterou je plyn vázán k povrchu vzorku rozlišujeme fyzisorpci a chemisorpci. V případě fyzisorpce je interakce založena na fyzikálních silách (převážně van der Waalovy síly) a je relativně slabá. V případě chemisorpce dochází k navázání měřícího plynu na vhodné reaktivní centrum na povrchu vzorku a tím dochází ke změně chemického stavu vzorku i plynu. Dále se budeme věnovat pouze fyzisorpci.

Síly držící plyn na povrchu vzorku jsou relativně slabé, proto měření probíhá za nízké teploty (nejčastěji se měří při teplotě varu měřícího plynu), která zvyšuje množství adsorbovaného plynu a také umožňuje kapilární kondenzaci měřícího plynu v pórech. Základem měření adsorpce plynů na povrchu pevných látek je stanovení adsorpční isotermy tj. závislosti adsorbovaného množství plynu na rovnovážném tlaku. Nejprve je vzorek zbaven

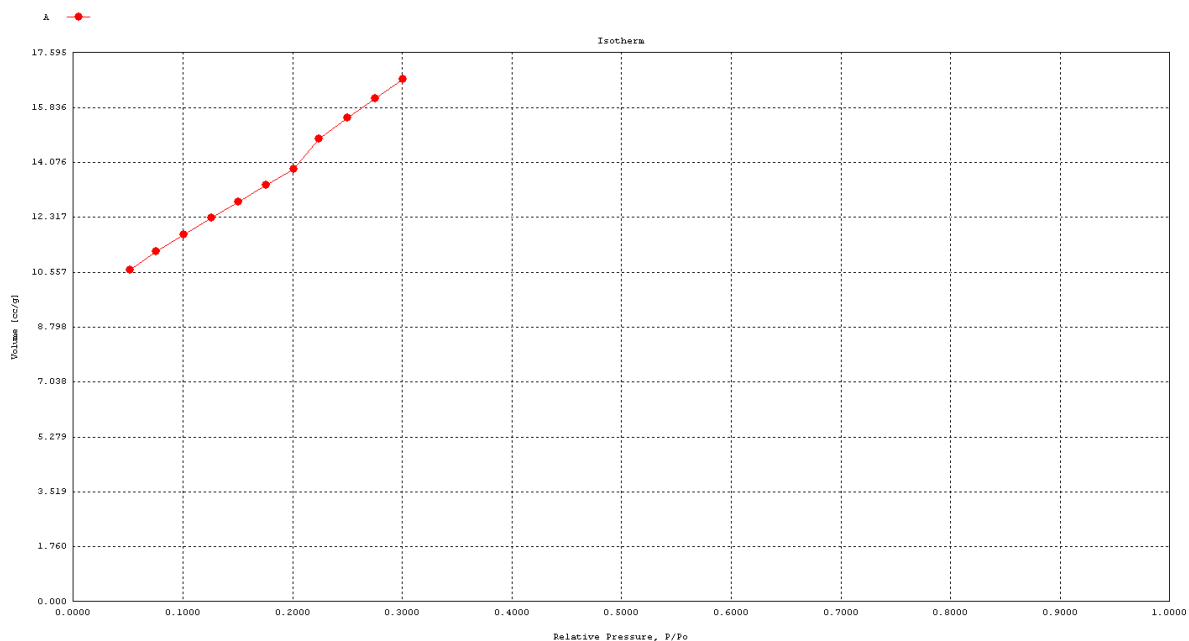
povrchových kontaminací zahříváním ve vakuu. Po vyčištění povrchu a ustálení teploty jsou postupně k měřené látce přidávány malé dávky plynu. Měří se množství plynu, které se adsorbuje na povrchu. Při vytvoření molekulární monovrstvy lze podle BET teorie vypočítat měrný povrch ze znalosti plochy, kterou zaujímá jedna molekula, a z počtu adsorbovaných molekul. Další adsorpce vede k tvorbě multivrstev a z adsorpční izotermy lze např. metodou BJH určit distribuci velikostí pórů. Po úplném zaplnění póru lze ze znalosti hustoty adsorbátu vypočítat celkový objem pórů. Vyhodnocením hystereze na záznamu adsorpční a desorpční části izotermy můžeme určit tvar pórů.



Obr. 4. Adsorpční (modrá) a desorpční izoterma

Pro běžné stanovení aktivního povrchu není nutné měřit celou adsorpčně-desorpční izotermy, ale stačí využít tzv. BET metodu. Tato metoda stanoví povrch vzorku z bodů naměřených v intervalu tlaků 0,05-0,3 atm. Vychází z několika předpokladů, které nejsou ve skutečnosti splněny, nicméně představují velmi užitečnou aproximaci:

- a) plochý povrch adsorbentu
- b) všechna adsorpční místa jsou energeticky ekvivalentní = homogenní
- c) neexistují vzájemné interakce mezi adsorbovanými molekulami
- d) adsorpční energie je pro všechny molekuly vyjma první vrstvy rovna energii zkapalnění adsorbátu
- e) neomezený počet adsorpčních vrstev, nekonečný při nasyceném tlaku
- f) rychlost desorpce molekul v určité vrstvě je rovna rychlosti kondenzace ve vrstvě o jednu níže



Obr. 5. BET křivka

3. Využití připravených materiálů

Pomocí sol-gelových syntéz lze připravit široké spektrum materiálů. Důležitou skupinou jsou oxidy které nacházejí uplatnění jako keramické materiály, katalyzátory, prekurzory a nosiče katalyzátorů pro velké množství průmyslových aplikací. Další důležité oblasti, ve kterých se oxidické materiály uplatňují jsou vysokoteplotní supravodiče, např. YBCO, iontové vodiče, optické materiály pro lasery a optické zesilovače, magnetické, piezoelektrické, termoelektrické materiály, izolanty, materiály elektrod pro palivové články a elektrochemické procesy a mnoho dalších.

Další rozsáhlou třídou anorganických materiálů jsou fosforečnany kovů. Tyto sloučeniny nacházíme v přírodě jako součást mnoha minerálů, v lidském těle ve formě fosforečnanů vápníku v kostech a zubech. Průmyslově jsou tyto látky důležitými katalyzátory, materiály elektrolyty pro lithiové články, optickými a luminiscenčními materiály pro medicínské a optoelektronické aplikace, solární články a světelné zdroje (LED).

Dále jsou sol-gelové procesy využívány jako cesta k přípravě ochranných nebo dekorativních povrchových vrstev. Další velkou oblastí, kde tyto procesy nacházejí využití je opto-mechanika, protože umožňují snadnou a rychlou výrobu horkých i chladných zrcadel, čoček a beam-splitterů.