

به نام او

او که

باران رحمتش ابدی است و عشقش ازلی

صبرش بی انتها است و لطفش بی انتها

افق بخشش او رفیع است و سایه برکتش

وسیع

به یاد او

به نام خدا



دانشکده شیمی

سنتز و بررسی خواص کاتالیتیکی مخلوط کاتالیزورهای
نانو کریستال $ZnAl_2O_4/SiO_2$

سودابه غریبه

پایان نامه کارشناسی ارشد

در رشته

شیمی - شیمی معدنی

استاد راهنما:

دکتر شهرآرا افشار

استاد مشاور:

دکتر آزاده تجردی

بهمن ۱۳۸۳

تقدیم به

لطیف گل پرپر شده بوستان عمرم مادر

او که باران بود و رحمت، خورشید بود و سایه، تلالؤ نور آسمانی
بود و رنگین کمان عشق.

پدر، تندیس زیبای صبر

او که اسوه تلاش و کوشش در لحظه لحظه زندگانیم است
و رهنمای عاشق برای سرگردانی های بیابان زندگی

برادر عزیزم

که وجود تابناکش همواره روشنی بخش راهم بوده است
به پاس فداکاریهایش و با آرزوی جاودانه بودنش

خواهرانم

که همچون فرشتگانی در تمام مراحل
زندگی مرا مورد لطف و محبت خود قرار دادند

برادر کوچکم

که وجودش مایه دلگرمی و شادمانی
زندگی است

چکیده

در این پروژه، نانوکامپوزیت $ZnAl_2O_4/SiO_2$ به روش سل-ژل سنتز شده است. تشکیل بلورهای $ZnAl_2O_4$ بر روی پایه سیلیس آمورف، کلسینه شده در دماهای ۸۰۰، ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد با XRD تأیید شده و اندازه بلورها با استفاده از رابطه Scheerer، حدود ۱۴-۳۵ نانومتر محاسبه شده اند. مورفولوژی نانوکاتالیزور سنتز شده با SEM بررسی شده است و نشانگر آن است که ذرات کروی هستند.

برای بررسی عملکرد این نانوکاتالیزور، واکنش استریفیکاسیون انیدرید فتالئیک با ۲-اتیل هگزان ال در نظر گرفته شده است و اثر عواملی چون مقدار کاتالیزور، مقدار تولوئن و زمان واکنش بر واکنش استریفیکاسیون مورد بررسی قرار گرفته است.

زمانی که نسبت مولی انیدرید فتالئیک به ۲-اتیل هگزان ال ۲:۱، درصد مولی کاتالیزور به انیدرید فتالئیک ۲/۵٪، حجم تولوئن برابر با ۱۰ میلی لیتر، دمای واکنش $120^{\circ}C-140^{\circ}C$ و زمان واکنش ۴ ساعت باشد، بیشترین بهره واکنش که ۷۸/۶٪ است به دست می آید.

واکنش های استریفیکاسیون یکی از واکنش های مهم در شیمی آلی هستند. این واکنش ها معمولاً با استفاده از انواع اسیدهای معدنی مرسوم مانند H_2SO_4 , HF , H_3PO_4 و ... انجام می شوند. از آنجا که این کاتالیزورهای اسیدی مایع مرسوم مشکل جداسازی از مخلوط واکنش دارند و هم چنین باعث آلودگی محیط زیست می شوند، سعی بر این است که تحقیقات پیرامون یک تکنولوژی پاک انجام شود که احتمالاً با استفاده از کاتالیزورهای سازگار با محیط زیست مانند اسیدهای جامد ($ZnAl_2O_4/SiO_2$) امکان پذیر است.

تقدیر و تشکر

در گذر از جاده پر پیچ و خم علم از راهنمایی های اساتیدی بهره مند بودم که جای دارد از آن ها تشکر و قدردانی شود:

استاد عزیز و مهربانم سرکار خانم دکتر شهرآرا افشار

برای تمامی محبت ها و حمایت هایشان

و

سرکار خانم دکتر آزاده تجردی، آقای دکتر رحیمی، آقای دکتر اسدی،
آقای دکتر دکامین، آقای دکتر منصوری و آقای دکتر میلانی

و با قدردانی از زحمات آقایان اصفهانی، حقانی، فلاح، گلی، رضائی و خانم
ها وفائی، شاهرخی، بیانی، محبوب نیا، دهقانی، کریمی، امینی، رضائی
عادلی که هر یک به نوعی در به انجام رساندن این تحقیق مرا یاری
کردند.

صفحه	عنوان
۱	فصل اول - مقدمه
۲	۱-۱-۱- نانوکامپوزیت
۳	۱-۱-۱- خصوصیات و کاربردهای اسپینل های اکسیدی
۴	۱-۱-۲- روش های سنتز
۶	۱-۲-۱- فرآیند سل - ژل
۶	۱-۲-۱- تعریف سل
۶	۱-۲-۲- تعریف ژل
۷	۱-۲-۳- جداسازی حلال
۷	۱-۳-۱- کاربرد مواد سل - ژل
۷	۱-۴-۱- مراحل فرآیند سل - ژل
۸	۱-۴-۱- هیدرولیز و تراکم
۱۱	۱-۴-۱-۱- پارامترهای موثر در هیدرولیز و تراکم
۱۳	۱-۴-۲- ژل شدن (حالت واسطه سل - ژل)
۱۳	۱-۴-۳- ماندگاری
۱۴	۱-۴-۴- خشک شدن
۱۵	۱-۵-۱- اشکال متنوع کاتالیزور ناهمگن
۱۵	۱-۶-۱- مشخصات کاتالیزور ناهمگن
۱۶	۱-۷-۱- کاربرد کاتالیزور ناهمگن
۱۷	۱-۸- استریفیکاسیون

۱۹	فصل دوم- بخش تجربی
۲۰	۱-۲- مواد و لوازم مورد استفاده
۲۳	۲-۲- روش کار
۲۳	۱-۲-۲- سنتز کاتالیزور $ZnAl_2O_4/SiO_2$
۲۷	۲-۲-۲- واکنش استریفیکاسیون
۲۷	۳-۲-۲- فرآیند خالص سازی محصول به دست آمده از واکنش استریفیکاسیون
۲۸	۴-۲-۲- بهینه سازی زمان واکنش استریفیکاسیون
۲۹	۵-۲-۲- بهینه سازی مقدار کاتالیزور
۳۰	فصل سوم- نتایج و بحث
۳۱	۱-۳- بحث و نتایج سنتز کاتالیزور $ZnAl_2O_4/SiO_2$ در اندازه نانو
۴۳	۲-۳- بررسی عملکرد نانو کاتالیزور $ZnAl_2O_4/SiO_2$
	۱-۲-۳- بررسی نتایج حاصل از تغییر مدت زمان واکنش روی مقدار تشکیل بیس
۴۹	(۲- اتیل هگزیل) فتالات
	۲-۲-۳- بررسی نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیزور روی مقدار تشکیل بیس (۲-)
۵۷	اتیل هگزیل (فتالات
۶۶	پیوست
۷۱	مراجع

صفحه	عنوان
۲۲	شکل (۱-۲) شمائی از تله دین استارک
۲۴	شکل (۲-۲) نمودار تنظیم دمایی کوره برای دمای 1100°C
۲۵	شکل (۳-۲) نمودار تنظیم دمایی کوره برای دمای 800°C
۲۶	شکل (۴-۲) نمودار تنظیم دمایی کوره برای دمای 900°C
۲۶	شکل (۵-۲) نمودار تنظیم دمایی کوره برای دمای 1000°C
	شکل (۱-۳) طیف XRD نمونه سنتز شده به روش الف و کلسینه شده در دمای 1100°C به مدت ۵ ساعت
۳۲	
	شکل (۲-۳) طیف XRD نمونه سنتز شده به روش ب و کلسینه شده در دمای 800°C به مدت ۲ ساعت
۳۶	
	شکل (۳-۳) طیف XRD نمونه سنتز شده به روش ب و کلسینه شده در دمای 900°C به مدت ۵ ساعت
۳۷	
	شکل (۴-۳) طیف XRD نمونه سنتز شده به روش ب و کلسینه شده در دمای 1000°C به مدت ۵ ساعت
۳۸	
	شکل (۵-۳) طیف XRD نمونه سنتز شده به روش ب و کلسینه شده در دمای 1100°C به مدت ۵ ساعت
۳۹	
	شکل (۶-۳) تصویر SEM نمونه سنتز شده به روش ب و کلسینه شده در دمای 800°C به مدت ۲ ساعت
۴۲	
	شکل (۷-۳) تصویر SEM نمونه سنتز شده به روش ب و کلسینه شده در دمای 900°C به مدت ۵ ساعت
۴۲	

- شکل (۳-۸) تصویر SEM نمونه سنتز شده به روش ب و کلسینه شده در دمای 1000°C به مدت ۵ ساعت ۴۲
- شکل (۳-۹) تصویر SEM نمونه سنتز شده به روش ب و کلسینه شده در دمای 1100°C به مدت ۵ ساعت ۴۲
- شکل (۳-۱۰) طیف GC محصول واکنش استریفیکاسیون ۴۵
- شکل (۳-۱۱) طیف GC مرحله اول خالص سازی محصول استریفیکاسیون ۴۷
- شکل (۳-۱۲) طیف GC بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات خالص شده ۴۷
- شکل (۳-۱۳) طیف IR بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات ۴۸
- شکل (۳-۱۴) طیف GC آزمایش شماره ۱، مدت زمان واکنش ۳ ساعت ۵۱
- شکل (۳-۱۵) طیف GC آزمایش شماره ۲، مدت زمان واکنش ۴ ساعت ۵۲
- شکل (۳-۱۶) طیف GC آزمایش شماره ۳، مدت زمان واکنش ۵ ساعت ۵۳
- شکل (۳-۱۷) طیف GC آزمایش شماره ۴، مدت زمان واکنش ۶ ساعت ۵۴
- شکل (۳-۱۸) طیف GC آزمایش شماره ۴، مدت زمان واکنش ۷ ساعت ۵۵
- شکل (۳-۱۹) نمودار استاندارد ۵۶
- شکل (۳-۲۰) نمودار تغییرات بهره واکنش در مقابل مدت زمان واکنش ۵۶
- شکل (۳-۲۱) طیف GC آزمایش شماره ۱، مقدار کاتالیزور ۰/۲۵ گرم ۵۸
- شکل (۳-۲۲) طیف GC آزمایش شماره ۲، مقدار کاتالیزور ۰/۵ گرم ۵۹
- شکل (۳-۲۳) طیف GC آزمایش شماره ۳، مقدار کاتالیزور ۰/۷۵ گرم ۶۰
- شکل (۳-۲۴) طیف GC آزمایش شماره ۴، مقدار کاتالیزور ۱ گرم ۶۱
- شکل (۳-۲۵) طیف GC آزمایش شماره ۱ ۶۴
- شکل (۳-۲۶) طیف GC آزمایش شماره ۲ ۶۵

عنوان

- جدول (۱-۳) داده های XRD نمونه سنتز شده به روش الف و کلسینه شده در دمای 1100°C به مدت ۵ ساعت ۳۳
- جدول (۲-۳) داده های XRD نمونه سنتز شده به روش ب و کلسینه شده در دمای 800°C به مدت ۲ ساعت ۳۴
- جدول (۳-۳) داده های XRD نمونه سنتز شده به روش ب و کلسینه شده در دمای 900°C به مدت ۵ ساعت ۳۴
- جدول (۴-۳) داده های XRD نمونه سنتز شده به روش ب و کلسینه شده در دمای 1000°C به مدت ۵ ساعت ۳۵
- جدول (۵-۳) داده های XRD نمونه سنتز شده به روش ب و کلسینه شده در دمای 1100°C به مدت ۵ ساعت ۳۵
- جدول (۶-۳) اندازه بلورهای محاسبه شده از معادله Scheerer ۴۰
- جدول (۷-۳) میانگین درصد مولی و درصد وزنی هر عنصر در هر ذره ۴۱
- جدول (۸-۳) داده های GC ۴۶
- جدول (۹-۳) نتایج FTIR بیس (۲- اتیل هگزیل) فتالات ۴۹
- جدول (۱۰-۳) نتایج حاصل از تغییر مدت زمان واکنش استریفیکاسیون انیدرید فتالئیک با ۲- اتیل هگزان ال ۵۰
- جدول (۱۱-۳) نتایج GC آزمایش شماره ۱، مدت زمان واکنش ۳ ساعت ۵۱
- جدول (۱۲-۳) نتایج GC آزمایش شماره ۲، مدت زمان واکنش ۴ ساعت ۵۲
- جدول (۱۳-۳) نتایج GC آزمایش شماره ۳، مدت زمان واکنش ۵ ساعت ۵۳
- جدول (۱۴-۳) نتایج GC آزمایش شماره ۴، مدت زمان واکنش ۶ ساعت ۵۴

- جدول (۱۵-۳) نتایج GC آزمایش شماره ۵، مدت زمان واکنش ۷ ساعت ۵۵
- جدول (۱۶-۳) نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیزور در واکنش استریفیکاسیون انیدرید فتالیک با ۲- اتیل هگزان ال ۵۷
- جدول (۱۷-۳) نتایج GC آزمایش شماره ۱، مقدار کاتالیزور ۰/۲۵ گرم ۵۸
- جدول (۱۸-۳) نتایج GC آزمایش شماره ۲، مقدار کاتالیزور ۰/۵ گرم ۵۹
- جدول (۱۹-۳) نتایج GC آزمایش شماره ۳، مقدار کاتالیزور ۰/۷۵ گرم ۶۰
- جدول (۲۰-۳) نتایج GC آزمایش شماره ۴، مقدار کاتالیزور ۱ گرم ۶۱
- جدول (۲۱-۳) شرایط آزمایش ها ۶۲
- جدول (۲۲-۳) نتایج آزمایش ها ۶۲
- جدول (۲۳-۳) نتایج GC آزمایش شماره ۱ ۶۴
- جدول (۲۴-۳) نتایج GC آزمایش شماره ۲ ۶۵

فصل اول

مقدمه

۱-۱- نانوکامپوزیت^۱

نانوکامپوزیت ها به دلیل این که خصوصیات جدید و متفاوتی نسبت به مواد توده ای شان از خود نشان می دهند، طبقه جذابی از مواد را تشکیل می دهند و موضوع بسیاری از مطالعات در سال های اخیر هستند. یک گروه جالب از نانوکامپوزیت ها مخلوط اکسیدهای فلزی در ماتریکس^۲ سیلیکا هستند. مخلوط اکسیدهای فلزی شامل بیش از یک نوع اتم فلز در توده هستند و از کاتالیزورهای مهمی بشمار می روند و به طور گسترده ای در تحقیقات کاتالیزوری استفاده می شوند و $ZnAl_2O_4/SiO_2$ مثالی از این نوع است [۱-۳].

مواد دارای فاز نانو از دانه های مجزا (بلور) و فضای بین دانه ای مجاور (مرز دانه ای)^۳ تشکیل شده اند و از نظر میکرو ساختاری ناهمگن هستند. این ناهمگنی از نسبت تعداد اتم های موجود در روی سطح و کناری ذرات نانو هنگام کاهش اندازه دانه ها ایجاد شده و منجر به خصوصیات مغناطیسی، نوری، الکتریکی و مکانیکی غیرمعمول نسبت به مواد توده ای می شود. این خصوصیات ذاتی اهمیت سیستم های مخلوط اکسیدی در اندازه نانو را بالا برده به طوری که از آن ها به عنوان مواد فروالکترونیک، نیم رساناها و کاتالیزور استفاده می شود [۴].

مخلوط اکسیدهای فلزی هم چنین به دلیل عملکرد خوب، مقاومت در برابر کلوخه شدن و طول عمر طولانی نسبت به اکسیدهای فلزی ساده مورد توجه هستند [۵، ۶].

خصوصیات کاتالیزوری مخلوط اکسیدهای فلزی به ساختار میکرو آن ها وابسته است. با کاهش اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم افزایش می یابد و اتم های سطح شامل کسر عظیمی از حجم کل ذرات است. بنابراین قابل تصور است که با کاهش در بعد خطی مساحت سطح ویژه ذرات افزایش می یابد. ذرات نانو با مساحت سطح ویژه بزرگتر شناسایی شده اند و انتظار می رود که خصوصیات کاتالیزوری بهبود یافته ای را نشان دهند [۵].

1- nanocomposite
2- matrix
3- grain boundary

فاکتورهای زیادی از جمله روش تهیه، ترکیب های شیمیایی، خصوصیات دانه بندی، شیمی سطح و شرایط فرآیند واکنش در کارکرد کاتالیزوری اکسیدهای فلزی دخالت دارند [۶]. اسپینل های اکسیدی شامل گروه بزرگی هستند که از نظر تکنولوژی و زمین شناسی مهم هستند. اسپینل ها خصوصیات مغناطیسی و الکترونیکی در محدوده گسترده نشان می دهند. اسپینل های شامل آهن و روی به دلیل خصوصیات مغناطیسی و عایق بودن از نظر تکنولوژی مهم هستند.

اسپینل ها با فرمول عمومی $(X)[Y]_2O_4$ که X و Y به ترتیب یون های دو و سه ظرفیتی هستند. در یک سلول واحد مکعبی ۸ محل کوئوردینه شدن به صورت تتراهدرال (A) و ۱۶ محل کوئوردینه شدن به صورت اکتاهدرال (B) وجود دارد. در همه ساختارهای اسپینل نرمال کاتیون های دو ظرفیتی در محل های A و کاتیون های سه ظرفیتی در محل های B قرار می گیرند مثالی از اسپینل نرمال، $ZnAl_2O_4$ است [۷،۸].

۱-۱-۱- خصوصیات و کاربردهای اسپینل های اکسیدی

آلومینات روی با ساختار اسپینل، یک نیم رسانایی با شکاف نواری گسترده است. مطالعات روی این ترکیب های نشان داده که این سیستم ها مواد رسانای الکتریکی و شفاف هستند. شکاف نواری نوری پلی کریستال $ZnAl_2O_4$ حدود $3/8$ الکترون ولت است و نشان می دهد که ماده در طول موج های بالاتر از ۳۲۰ نانومتر شفاف است. بنابراین $ZnAl_2O_4$ می تواند در ابزارهای فوتوالکترونی (UV) استفاده شود [۴]. بعلاوه اسپینل های اکسیدی برای بسیاری از واکنش های کاتالیزوری مانند کراکینگ^۲، آبگیری^۳، هیدروژن دار کردن و هیدروژن گیری^۴

1- polycrystalline
2- cracking
3- dehydration
4- dehydrogenation

مفید هستند که در صنعت شیمی و پتروشیمی اهمیت زیادی دارند و نیز در سیمان های^۱ با درصد آلومینیومی بالا به کار گرفته می شوند [۸-۱۲]. هم چنین اکسیدهای فلزی در کنترل آلودگی از طریق جذب روی کاتالیزور کاربرد دارند [۶].

از خصوصیات و کاربردهای مهم دیگر اسپینل های اکسیدی این است که با دوپه کردن^۲ عناصر واسطه و کمیاب حاکی به نانوکریستال های اسپینل اکسیدی باعث می شوند که این مواد جذب های لومینسانس پهن قوی در ناحیه مرئی و IR نزدیک نشان دهند. این مواد به دلیل چنین خصوصیتی در لیزر کاربرد قابل ملاحظه ای دارند. از نمونه های کار شده در این زمینه وارد کردن Co^{2+} به نانوکریستال های $LaMgAl_{11}O_{19}$, $Y_3Al_5O_{12}$, $MgAl_2O_4$ و $ZnGa_2O_4$ است [۱۳-۱۵].

۱-۱-۲- روش های سنتز

روش های زیادی برای سنتز مخلوط های اکسید فلزی وجود دارد [۱]:

۱- واکنش های حالت جامد^۳ [۱۶] ۲- روش های شیمی نرم^۴

روش های شیمی نرم مانند سل-ژل^۵ است [۱۷-۱۹].

روش احتراق محلول^۶ [۲۰] نیز برای تهیه انواع اکسیدهای فلزی اندازه نانو استفاده شده

است و هر روز توجه فزاینده ای به این روش برای تهیه آلومینات های فلزی اندازه نانو می شود

[۹].

-
- 1- cement
 - 2- doped
 - 3- solid-state
 - 4- soft chemical
 - 5- sol-gel
 - 6- solution combustion

تهیه مواد نانوکریستال از شیمی نرم باعث سنتز (۱) نمونه های فاز خالص و همگن (۲) پخش یکنواخت اندازه ذرات (۳) دمای پایین کلوخه شدن و بلوری شدن می شود [۴].

با استفاده از تکنیک سل-ژل، فیلم های نازک همگن خوب با خلوص بالا به دست می آید. این روش به دمای پایین و زمان گرمادهی کوتاه نسبت به روش های دیگر نیاز دارد. این روش قابلیت تکرارپذیری بالایی دارد و از نظر استوکیومتری، اندازه و شکل ذرات قابل کنترل است [۷] و هم چنین دوپه کردن عناصر در این روش به راحتی صورت می گیرد [۱۳].

تکنیک سل-ژل، روش ساده ای را برای تهیه نانوکامپوزیت ها با خصوصیات مورد نظر فراهم می کند. می توان نانوکامپوزیت های SiO_2 /اکسید فلزی با نسبت کاتیونی دلخواه تهیه کرد و اندازه ذرات با پارامترهای گرمادهی کنترل می شوند [۲].

۲-۱- فرآیند سل-ژل [۲۲،۲۱،۱۶]

محصولات جامدی که از فرآیند سل - ژل به دست می آیند رسوب یا بلور نیستند بلکه به صورت ژل هستند. در فرآیند سل-ژل یک شبکه اکسیدی به وسیله واکنش های چند تراکمی متوالی^۱ پیش ماده های مولکولی در یک محیط مایع ایجاد شده و مواد از طریق سل، ژل شدن سل و سرانجام جداسازی حلال تشکیل می شوند. که از این روش به عنوان شیمی نرم نام برده می شود.

۱-۲-۱- تعریف سل

سل سوسپانسیون پایداری از ذرات جامد کلئیدی و یا پلیمری در مایع است. این ذرات می توانند به صورت آمورف و یا بلور باشند.

۲-۲-۱- تعریف ژل

ژل شبکه جامد پیوسته سه بعدی و دارای منافذ است که فاز مایع پیوسته را احاطه^۲ می کند (ژل مرطوب). ذرات ژل می توانند با پیوند کووالانسی، نیروی واندروالسی و یا پیوند هیدروژنی به هم متصل شوند. ژل ها همچنین می توانند از گره خوردن زنجیر های پلیمری نیز تشکیل شوند. در بیشتر سیستم های سل-ژل که برای سنتز مواد استفاده می شوند تشکیل ژل به دلیل این که پیوند بین ذرات کووالانسی است، برگشت ناپذیر است. تشکیل ژل زمانی که پیوند های دیگری دخالت داشته باشند می تواند برگشت پذیر باشد.

1- progressive polycondensation reactions
2- surrounding

۱-۲-۳- جداسازی حلال

خشک شدن از طریق تبخیر مایع درون منافذ باعث نیروی موینگی^۱ می شود که این خود باعث انقباض شبکه ژل می شود. ژل خشک شده نهایی زروژل^۲ نامیده می شود که حجم آن در مقایسه با ژل مرطوب اولیه کاهش می یابد. به دلیل تنش خشک شدن،^۳ بدنه ژل اغلب یکپارچه تخریب شده و پودر به دست می آید. وقتی ژل مرطوب به روشی خشک شود که منافذ و ساختار شبکه ژل حتی بعد از خشک شدن حفظ شوند، ژل خشک شده نهایی ایزروژل^۴ نامیده می شود. ایزروژل ها معمولاً طی فرآیند خشک شدن فوق بحرانی تشکیل می شوند که فصل مشترک مایع و بخار در طول خشک شدن دور از هم هستند و بنابراین هیچ فشار موینگی ایجاد نمی شود.

۱-۳- کاربرد مواد سل - ژل

پوشش ها، کاتالیزورها، نگهدارنده های کاتالیزور^۵، فیبرهای سرامیکی، پودرهای الکتروسرامیکی، مواد عایق کاری و شیشه های با خلوص بالا بعضی از کاربردهایی هستند که می توان نام برد. به وسیله فرآیند سل-ژل سیستم های اکسیدی چند ترکیبی را نیز می توان به دست آورد.

۱-۴- مراحل فرآیند سل - ژل

۱- هیدرولیز^۶ و تراکم^۷ پیش ماده های مولکولی و تشکیل سل

-
- 1- capillary forces
 - 2- xerogel
 - 3- drying stress
 - 4- aerogel
 - 5- catalyst supports
 - 6- hydrolysis
 - 7- condensation

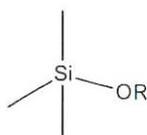
۲- ژل شدن^۱ (حالت واسطه سل-ژل)

۳- ماندگاری^۲

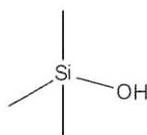
۴- خشک شدن

۱-۴-۱- هیدرولیز و تراکم

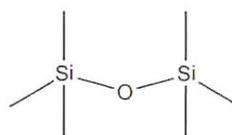
بهترین مواد مورد بررسی برای واکنش های سل - ژل در شیمی معدنی ژل های سیلیکا هستند. انواع متنوعی از پیش ماده ها می توانند برای تهیه ژل سیلیکا به وسیله فرآیند سل-ژل استفاده شوند. اصول شیمیایی فرآیند سل-ژل تبدیل گونه های شامل Si-OR و Si-OH به ترکیب های سیلوکسان است. برای به دست آوردن ذرات و یا حتی ژل تعداد پیوندهای سیلوکسان به حداکثر می رسند و در نتیجه تعداد گروه های سیلانول و آلکوکسید به حداقل کاهش می یابند.



آلکوکسید

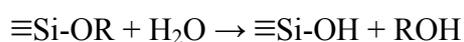


سیلانول



سیلوکسان

واکنش های شیمیایی در طول فرآیند سل-ژل به طور قراردادی با سه معادله (۱-۱) الف، ب و ج توصیف می شوند. تراکم می تواند از طریق مکانیسم تولید الکل و یا آب صورت گیرد.



(۱-۱) الف- هیدرولیز



پیش ماده های مرسوم، محلول های آبی سیلیکات های سدیم (Water glass) و آلکوکسیدهای سیلیکون مانند Si(OMe)_4 هستند. فرمول Water glass اغلب به صورت Na_2SiO_3 معرفی می شود. در واقع محلول Water glass شامل مخلوطی از گونه های سیلیکات متفاوت است. تفاوت اساسی این دو پیش ماده عبارتند از:

۱- حلال در واکنش های بر پایه Water glass همیشه آب است. در حالی که آلکوکسیدها به صورت خالص به کار می روند و یا در یک حلال آلی (معمولاً الکل) حل می شوند.

۲- گروه های واکنش پذیر در سیستم های سیلیکات آبی گروه های سیلانول هستند و در سیستم های بر پایه آلکوکسید، واکنش های هیدرولیز، برای تبدیل گروه های Si-OR به گروه های Si-OH نیاز است. به عنوان یک نتیجه تشکیل ژل در سیستم های سیلیکات آبی با تغییر pH و در سیستم های آلکوکسید با اضافه کردن آب به پیش ماده ها آغاز می شود.

واکنش های شیمیایی اصلی برای هر دو نوع پیش ماده های شامل سیلیکون و برای گونه های مونومری، الیگومری^۱ و پلیمری یکسان است. با این حال دو شرط متفاوت شیمیایی با توجه به مکانیسم واکنش بایستی مورد توجه قرار گیرد: واکنش های تحت شرایط اسیدی معادله های (۱-۲) الف و ب یا تحت شرایط بازی معادله های (۱-۳) الف، ب و ج.

اتم اکسیژن گروه های Si-OR و Si-OH تحت شرایط اسیدی در مرحله اول به سرعت پروتونه می شود. با پروتونه شدن یک گروه ترک کننده خوب (آب یا الکل) ایجاد می شود.