

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Keemia Instituut

Füüsika Instituut

Marta Tarkanovskaja

Ioonse vedeliku ja metallialkoksiidi homogeenised hübriidmaterjalid

Magistritöö

Juhendajad: Raul Välbe

Kaija Põhako-Esko

Tartu 2013

Sisukord

Sisukord.....	2
Kasutatud lühendid.....	4
1. Sissejuhatus	5
2. Kirjanduse ülevaade	8
2.1. Ülevaade ioonsetest vedelikest	8
2.1.1. Ioonsete vedelike omadused ja rakendused	10
2.2. Ioonsete vedelike süntees.....	13
2.2.1. Kvaterneerimine	13
2.2.2. Anioonide vahetusreaktsioonid	14
2.4. Ioonsete vedelike puhastamine	15
2.5. Sool-geel tehnoloogia	16
2.6. Sool-geel protsess	17
2.7. Ioonsed vedelikud sool-geel protsessis.....	18
2.8. Ionogeelid	19
2.9. Sool-geel meetodil saadud ionogeelid	20
3. Eksperimentaalne osa	22
3.1 Töös kasutatud ained ja ühendid.....	23
3.2. Kasutatud ainete ja ühendite puhastamine	24
3.3. Kasutatav aparatuur ja töövahendid.....	24
3.4. Funktsionaliseeritud ioonse vedeliku süntees.....	24
3.5. Ionogeelide sünteesimeetodite kirjeldamine	27
3.5.1. $Ti(OBu)_4 - [EMIM][BF_4]$ ionogeelid	27
3.5.2. $Ti(OBu)_4 - MTICl$ ionogeelid.....	28
3.5.3. $Ti(OBu)_4 - [DMIM][BF_4]$ ionogeel	29
3.6. Ionogeelidest fiibrite valmistamine	29
4. Tulemused ja arutelu	30

4.1. Funktsionaliseeritud ioonse vedeliku süntees	30
4.2. Ioonse vedeliku ja metallialkoksiidide segud	30
4.3. Fiiibrite karakteriseerimine	31
5. Kokkuvõte ja järeldused	37
5.1. Kokkuvõte:.....	37
5.2. Järeldused:	37
5.3. Perspektiivid töö jätkamiseks	38
6. Summary.....	39
7. Kasutatud kirjandus	41
Tänuavaldused	47
Lisad	48

Kasutatud lühendid

ATR – nõrgendatud täielik sisepeegeldus tehnika (Attenuated Total Reflectance technique)

BF_4^- – tetrafluoroboraat anioon

BuOH – butanool

CDCl_3 – deuterioform ehk deutereeritud kloroform

CNT – süsiniknanotoru (Carbon Nanotube)

DMIM – 1-detsüül-3-metüül-imidasoolium kation

DMSO – heksadeuterodimetüülsulfoksiid

DSC – diferentsiaalne skaneeriv kalorimeetria (Differential Scanning Calorimetry)

EDX – energia dispersiivne röntgen spektroskoopia (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy)

EMIM – 1-etüül-3-metüül-imidasoolium kation

Et – etüülrühm

FT-IR – Fourier teisendusega infrapunaspektroskoopia (Fourier Transform Infrared spectroscopy)

IL – ioonne vedelik (Ionic Liquid)

IR – infrapunaspektroskoopia (Infrared Spectroscopy)

IUPAC – Rahvusvahelise puhta ja rakenduskeemia liit (International Union of Pure and Applied Chemistry)

Kt – keemistemperatuur

LMWGs – väikeste molekulmassidega geelistajad (Low Molecular Weight Gelators)

M – molaarmass

MTICl – 1-metüül-3-(trietoksüsilüülpropüül)imidiasoolium kloriid

NMR – tuumamagnetresonantsspektroskoopia (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy)

NTf_2 – bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid anioon

R – vee ja alkoksiidi moolide suhe

RTIL – toatemperatuurne ioonne vedelik (Room Temperature Ionic Liquid)

SEM – skaneeriv elektron mikroskoop (Scanning Electron Microscope)

St – sulamistemperatuur

$\text{Ti}(\text{OBu})_4$ – titaantetrabutoksiid

1. Sissejuhatus

Tänapäeva tehnoloogia nõuab miniatuurseid, taaskasutatavaid, keskkonnasõbralikke, energeetiliselt efektiivseid, funktsionaalseid ja odavaid materjale. Nõudlus hübriidmaterjalide vastu materjalitehnoloogias järjest suureneb. Rahvusvahelise Puhta ja Rakenduskeemia Liidu (IUPAC) definitsiooni kohaselt on hübriidmaterjal kooslus, mis koosneb anorgaaniliste, orgaaniliste või mõlemat tüüpi komponentide homogeenisest segust, mille komponendid on tavaliselt ühtlaselt jaotunud vähem kui 1 μm skaalas. Erinevate materjalide sünergia annab hübriidmaterjalile paremad omadused, kui on selle komponentidel eraldi. Näiteks savi/polümeer hübriidil on polümeerist paremad mehaanilised omadused ja madalam gaaside läbitavus [1].

Käesoleva töö temaatikaga seotud ionogeelid on suhteliselt uus paljulubavate omadustega hübriidmaterjalide klass, eelkõige on nendel hea ioonne juhtivus ja termiline stabiilsus [2]. Ionogeel on materjal, mis koosneb orgaanilisest või anorgaanilisest tahkest võrgustikust ja ionsest vedelikust. Ionsed vedelikud on tänapäeval järjest kasvava huvi all tänu mitmetele tööstuses vajalikele omadustele nagu näiteks nullilähedane aururõhk, suhteliselt hea keemiline inertsus, suurepärase temperatuuritaluvus ja ioonne juhtivus [3]. Samuti on huvi ionsete vedelike vastu tingitud nende omaduste võimalikust varieerumisest tänu suurele erinevate kationide ja anioonide kombinatsioonide arvule.

Lähtudes andmebaasist SciFinder [4] on ionsete vedelike valdkonnas avaldatud artiklite arv kasvanud eksponentsiaalselt. Ionse vedeliku temaatika on aktuaalne ka Eestis: neid uuritakse nii Tartu Ülikooli kui ka ja Tallinna Tehnikaülikooli erinevates instituutides. Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis uuritakse nanoosakeste ja ionvedelike komposiitmaterjale ning selgitatakse komposiitide triboloogilisi omadusi [5]. Hiljuti kaitses Tartu Ülikooli Keemia Instituudis Heisi Kurig oma doktoritöö, mille raames uuriti ionsetel vedelikel baseeruvaid elektrilise kaksikkihi kondensaatoreid [7]. Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituudi prof. Alvo Aabloo juhendamisel tegeldakse kunstlihaste valmistamisega kasutades ionseid vedelikke [6]. Kunstlihaste puhul on tegemist ionjuhtiva polümeerkilega, mille sisse on viidud ioonne vedelik. Tallinna Tehnika Ülikoolis Mihkel Koeli juhendamisel uuriti võimalust kasutada ionseid vedelike elektrolüütidena kapillaarelektroforeesis [8].

Ionsete vedelike kinnistamine tahkesse võrgustikku võimaldab rakendada nende omadusi tahkes faasis. Ionse vedeliku immobiliseerimine tahkesse faasi, säilitades nende füüsikokeemilised omadused, on tänapäeval aktuaalseks väljakutseks. Selle eesmärgi saavutamiseks töötatakse välja uusi meetodeid nagu näiteks polümeeri pundumine või

monomeeri polümeerisatsioon ioones vedelikus [9], nanoosakeste või süsiniknanotorude dispergeerimine ioones vedelikus [10,11] ning sool-geel protsessi läbiviimine ioones vedelikus [12]. Sool-geel meetodi kasutamine ionogeelide valmistamisel pakub suurt huvi tänu meetodi lihtsusele, odavusele ning paindlikkusele lähtematerjalide valikul mitmesuguste metallialkoksiidide näol. Meetodi eeliseks on ka võimalus vormida sool-geel materjalist erinevaid struktuure, mis teeb ionogeeli rakendatavaks tahke elektrolüüdina mitmesugustes elektrokeemilistes seadmetes.

Temaatika uudsuse tõttu puudub seni ionsete vedelike ja metallialkoksiidide interaktsioonide kohta ühtne teooria. On teada, et ionne vedelik on struktureeriv keskkond anorgaanilise geelide tekkimisel, sest ionsete vedelike loomuomane organiseerumine ja füüsikokeemilised omadused mõjutavad tahke võrgustiku teket. Ionsed vedelikud võivad sool-geel protsessis käituda kui katalüsaatorid, solvendid, kuivatamist kontrollivad keemilised lisandid või ainet struktureerivad reagentid [12]. Suurem osa töödest selles valdkonnas on fokuseeritud materjalidele, kus ionne vedelik eraldatakse tahkest võrgustikust pärast sool-geel protsessi toimumist ja edasi keskendutakse juba saadava poorse produkti või osakeste struktuuri ja omaduste karakteriseerimisele ning rakendamisele [13-17]. Järjest enam on aga muutunud aktuaalseks uurimissuund, mis käsitleb just ionogeeli struktuuri, omadusi ja rakendusi [18-22]. Ionogeeli saab potentsiaalselt kasutada näiteks optikas, sensorikas ning elektrokeemilistes seadmetes tahkete elektrolüütidena [2,12,23]. Kõrge ioonse juhtivusega tahked elektrolüüdid on vajalikud elektrokeemilistes seadmetes (sensorid, kütuselemendid, akud) oma suurema stabiilsuse ja ohutuse tõttu.

Antud töö peamiseks **eesmärgiks** seati homogeensete ionsete vedelike ja metallialkoksiidide hübriidide väljatöötamine uute tööstuslike materjalide valmistamiseks. Püstitatud eesmärgi saavutamiseks tuli välja töötada meetod, mis tagaks keemias üldtuntud antagonistliku probleemi – polaarsete ionsete vedelike ja vähem polaarsete alkoksiidide mittesegunemise lahendamise. Selle ülesande edukaks lahendamiseks võrreldi erinevaid ionseid vedelikke, et leida sobiv homogeensete hübriidide valmistamiseks. Püstitatud eesmärgi saavutamiseks oli vaja:

- Sünteesida trietoksüsilaaniga funktsionaliseeritud ionne vedelik – MTICl, mis on titaantetrabutoksiidiga keemiliselt ühilduv;
- Välja töötada meetod homogeense ionogeeli saamiseks kasutades selleks eelnevas punktis mainitud ionset vedelikku, [EMIM][BF₄], [DMIM][BF₄] ja titaantetrabutoksiidi;
- Ionogeelid viia uurimiseks sobivasse stabiilsesse vormi, valmistades erineva kuju ja suurusega kehendeid sool-geel meetodil;

- Karakteriseerida väljatöötatud materjale.

Tahket võrgustikku moodustavaks komponendiks valiti titaantetrabutoksiidi tema unikaalsete omaduste ja potentsiaalsete rakenduste pärast. Viimastel aastatel on intensiivistunud uurimistööd eesmärgiga valmistada funktsionaalseid TiO₂ oksiidmaterjale [24]. Seejuures on uutitud TiO₂ omadusi, näiteks efektiivse laengu transporti [25], unikaalset fotoaktiivsust [26] ja madalat toksilisust [27]. Loetletud omadused teevad TiO₂-geeli atraktiivseks prekursoriks näiteks tekstiilikiu kattetena [24].

Käesoleva **töö uudsus** seisneb homogeensete ionogeelide segude sünteesimeetodi väljatöötamises lähtuvalt MTiCl₃-ist ning titaantetrabutoksiidist, mille tulemusena saadakse stabiilne hübriidmaterjal.

Autori osa antud töös seisnes kirjanduse ülevaate koostamises, ioonse vedeliku sünteeside läbiviimises, ionsetest vedelikest ja titaanalkoksiidist ionogeelide väljatöötamises, Thomson Reuters WoS tasemel publikatsiooni ettevalmistamises ning töö kokkukirjutamises. Koos juhendajate Kaija Põhako-Esko ja Raul Vältbega töötati välja algoritmid titaanalkoksiidist ja ionsetest vedelikest hübriidmaterjalide väljatöötamiseks. Koos kolleegidega nii TÜ Keemia kui ka Füüsika Instituudist hangiti ained ja seadmed töö läbiviimiseks. Vähemal määral kasutati ka Tallinna Tehnika Ülikooli teadlaste (A. Krumme grupp) abi termogravimeetrilise meetodi rakendamisel.

Töö on jaotatud peatükkideks: sissejuhatusele järgneb kirjanduse ülevaade, mis hõlmab kokkuvõtet ionsete vedelike omadustest, sünteesi- ja puhastamismeetoditest; kasutatavast sool-geel tehnoloogiast, metallialkoksiidide ja ionsete vedelike kombineerimisest sool-geel protsessis ning erinevat tüüpi ionogeelide valmistamisviisidest. Eksperimentaalses osas kirjeldatakse uurimistöös kasutatavaid aineid ja aparatuuri, millele järgneb ioonse vedeliku sünteesimeetodi ja hübriidmaterjalide sünteesi detailne kirjeldus. Diskussiooni osas analüüsitakse töös esilekerkinud probleeme ja saadud tulemusi. Töö kokkuvõttes üldistatakse saadud tulemusi, tehakse järeldused ning prognoositakse uurimuse perspektiivseid jätkamise suundi.

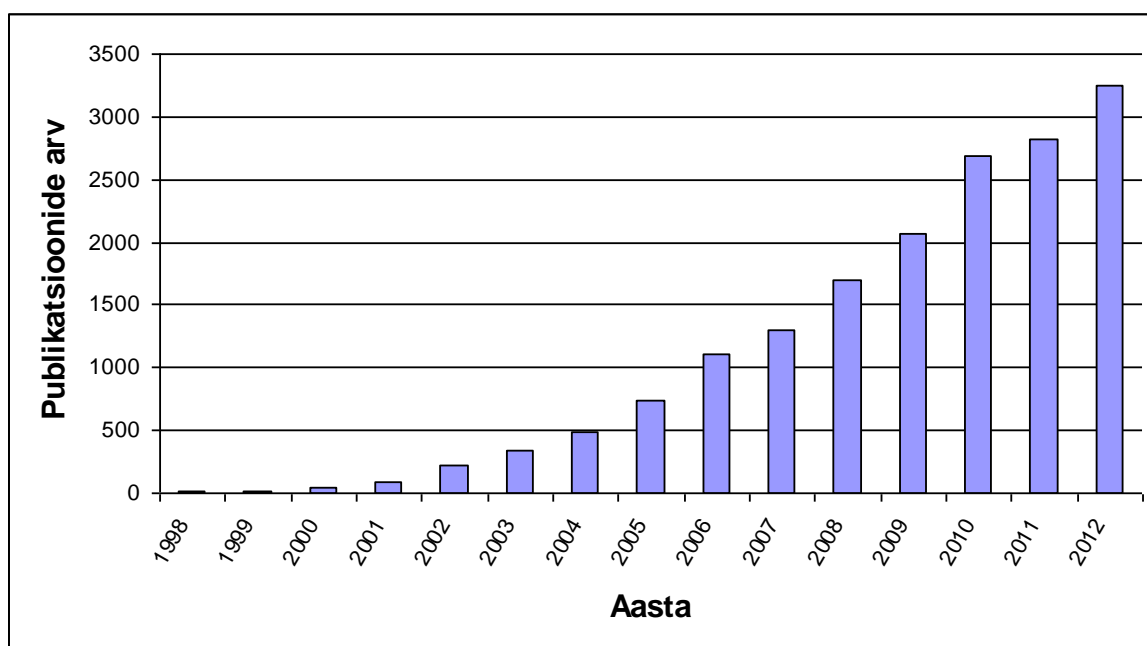
2. Kirjanduse ülevaade

Kirjanduse ülevaate koostamiseks kasutati erinevaid otsingumootoreid: Science Direct, SciFinder Scholar, ISI Web of Knowledge, Google. Otsingud moodustati põhiliselt sõnadest “sol-gel”, “ionic liquid”, “ionogel”, “alkoxide”, “hybridfiber” ning nende kombinatsioonidest. Samuti kasutati Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis valminud kraadiõppe töid [28-31] ja sealhulgas autori bakalaureusetöös [32] toodud ülevaadet ioonsetest vedelikest ja sool-geel meetodist.

2.1. Ülevaade ioonsetest vedelikest

Definitsiooni järgi ioonised vedelikud (IL) on soolad, mille sulamistemperatuur on lähedane toatemperatuurile [3]. Ioonseid vedelikke, mis toatemperatuuril esinevad vedelas olekus, nimetatakse toatemperatuurseteks ioonseteks vedelikeks (RTIL). Nagu tavalised soolad (NaCl, K₃PO₄), koosnevad ioonised vedelikud ainult ionidest.

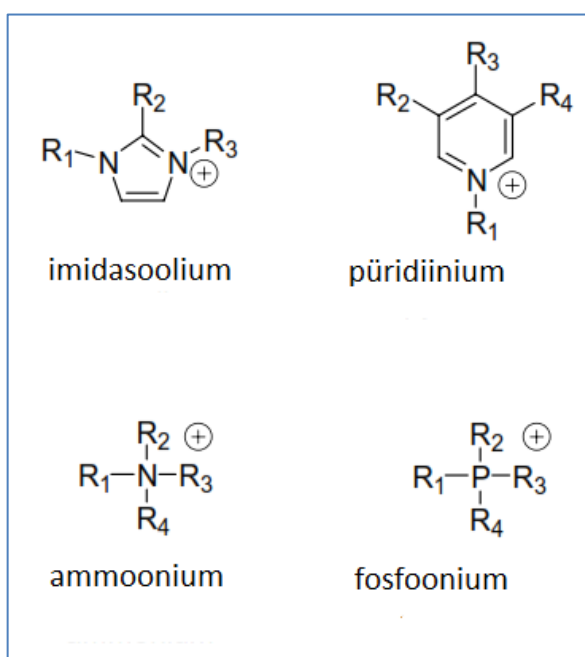
Madala sulamistemperatuuriga soolad on tänapäeval üha suureneva huvi all, mida tõestab joonisel 1 toodud graafik. Graafik koostati kasutades SciFinder andmebaasi, otsingu moodustati sõnadest “*ionic liquid*”. Graafikusse on vaja suhtuda teatud ettevaatlikusega, kuna arvesse on võetud ainult need tööd, kus otsitav sõnade kombinatsioon oli artikli pealkirjas. Tegelikult publikatsioone võib olla veelgi rohkem. Graafik on toodud eesmärgiga demonstreerida publikatsioonide arvu suurenemise trendi. Ioonsete vedelike populaarsus on seotud nende unikaalsete omadustega, millest tuleb juttu järgmises peatükis.



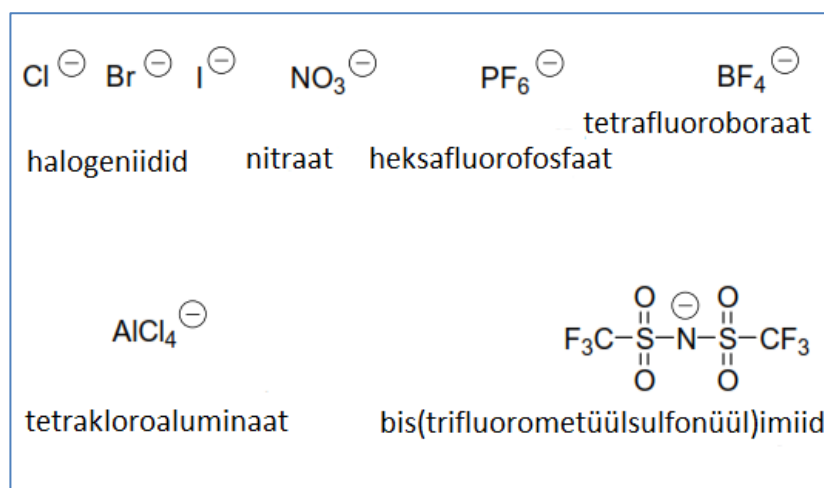
Joonis 1. Ioonsete vedelike alal publikatsioonide arv aastate lõikes.

Ionsete vedelike ajalugu algab etüülammooniumnitraadi sünteesiga. 1914. aastal sünteesis Paul Walden selle esimese toatemperatuuril vedela soola sulamistemperatuuriga 12 °C [33]. Etüülammooniumnitraadi valmistamiseks lisas ta aminoetaani vesilahusele kontsentreeritud lämmastikhapet. Pärast seda hakati uurima ionseid vedelike, mis põhinesid kloroaluminaat anioonil (AlCl_4^-) [34, 35]. Ometi takistas selliste soolade laiemat kasutamist nende keemiline ebastabiilsus, sest alumiiniumihalogeniidid on väga reaktsioonivõimelised hapniku ja veega. Selliseid soolasid nimetatakse esimese põlvkonna ionvedelikeks. Suuremat populaarsust saavutasid ionsed vedelikud pärast Wilkesi ja Zaworotko artikli avaldamist 1992. aastal [36]. Nemad sünteesisid esimesed vee ja õhu suhtes stabiilseid 1-etüül-3-metüülimidasoolium kationil põhinevaid ionseid vedelikke heksafluorofosfaat ja tetrafluoroboraat anioonidega. Need on juba teise põlvkonna ionvedelikud.

Erinevate ionsete vedelike hulk on üsna suur, tänu mitmekülgele võimalusele kombineerida anioone ja katioone [3]. Ionne vedelik koosneb tavaliselt asümmeetrilisest orgaanilisest lämmastikku või fosforit sisaldavast kationist ning anorgaanilisest või orgaanilisest anioonist. Toatemperatuursetest ionsetest vedelikest on kasutatavamad imidasoolium-, püridiinium-, fosfoonium- ja ammooniumsoolad. Vastavate soolade katioonid on esitatud joonisel 2. Anioonideks on tavaliselt halogeniidid, heksafluorofosfaat, tetrafluoroboraat või bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid (NTf_2) (joonis 3).



Joonis 2. Enamlevinud ionse vedeliku katioonid. R_1 , R_2 , R_3 , R_4 – alküülrühmad (metüül, etüül, jne), koostatud [37] põhjal.



Joonis 3. Enamlevinud ioonse vedeliku anioonid, koostatud [37] põhjal.

2.1.1. Ioonsete vedelike omadused ja rakendused

Spetsiifilised füüsikokeemilised omadused teevad ioonseid vedelike unikaalseks aineklassiks. Kõige rohkem on uuritud imidasoolium katiooniga toatemperatuursete ioonsete vedelike omadusi, sest need ioonsed vedelikud on mitmesugusteks rakendusteks kõige sobivamad. Toatemperatuursete ioonsed vedelikud on leidnud kasutust anorgaanilise materjalide sünteesi, elektroonika, elektrokeemia, biotehnoloogia, optika, sensorika ja energeetika valdkondades tänu järgmistele omadustele: küllaltki kõrge ioonne juhtivus, ülimald aaurõhk, lai elektrokeemiline aken, kõrge polaarsus, keemiliselt inertsus ja tuleohutus [3]. Ioonsed vedelikud on ideaalsed reaktsiooni keskkonnad keemiliste ja biokeemiliste reaktsioonide läbi viimiseks, sest need on võimelised lahustama nii erinevaid polaarseid kui ka mittepolaarseid orgaanilisi, anorgaanilisi ja polümeerseid ühendeid [38]. Arvestades kõiki ülalmainitud omadusi on toatemperatuursete ioonsed vedelikud võimelised käituma “roheliste solventidena” ning asendama lenduvaid solvante paljudes keemilistes reaktsioonides [39]. Ioonsete vedelike “rohelisus” on tänapäeval aga küsimärgi all. Näiteks selgitati, et ioonsed vedelikud avaldavad isegi rohkema toksikoloogilist mõju veekeskkonnale, kui orgaanilised lahustid [40]. Uuring näitas, et pikema kõrvalahelaga imidasooliumi soolad on enama toksilisusega, kusjuures aniooni mõju ioonse vedeliku toksilisusele on madal.

Ioonsete vedelike omadused võrreldes molekulaarsete vedelikega on oluliselt erinevad. Ioonsed vedelikud on suurema viskoossusega ained kui tavalised molekulaarsed lahustid. Nende viskoossused toatemperatuuril varieeruvad alates 10 mPa·s kuni üle 500 mPa·s [33]. Võrdluseks vee viskoossus toatemperatuuril on näiteks 0.89 mPa·s [41]. Ioonsete vedelike viskoossus sõltub nii katiooni kui ka aniooni struktuurist ning aines sisalduvatest lisanditest (vt peatükk 2.4). Samuti sõltub ioonsete vedelike viskoossus temperatuurist: soolade viskoossus väheneb

temperatuuri tõusuga. Võrreldes suhteliselt märkimisväärse viskoossuse muutusega on ionsete vedelike tiheduse sõltuvus temperatuurist minimaalne. Nende tihedus jääb tavaliselt 1 – 1,6 g/cm³ piiridesse [33]. Väikese katiooni ja lühikeste alküülalahelatega ioonsed vedelikud on tihedamad, kui mahuka katiooniga ja pikkade kõrvalahelatega ioonsed vedelikud.

Ioonide suuruste erinevuse ja delokaliseeritud laengu tõttu ei saa ioonsed vedelikud püsivat kristallstruktuuri moodustada, sellepärast on neil ka madal sulamistemperatuur. Katiooni või aniooni mõõtmete suurenemisel langeb ionsete vedelike sulamistemperatuur. Samuti mõjutab sulamistemperatuuri katiooni sümmeetrilisus. Mida sümmeetrilisem on katioon, seda efektiivsem on ionide pakkuvus ehk seda kõrgem on sulamistemperatuur.

Praktiliselt puuduv aururõhk on üks kõige unikaalsematest ionsete vedelike omadustest. Ioonsed vedelikud on ainsad teadaolevad vedelikud, mida saab uurida ja kasutada ülikõrges vaakumis 10⁻⁹ torri ja seda ka kõrgetel temperatuuridel. Seetõttu nähakse nendes suurt potentsiaali uue põlvkonna määrdeainete loomiseks [42]. Näiteks kosmosetehnoloogias on neil eelis traditsiooniliste määrdeainete (mineraalõlid, tahked lubrikandid) ees, mis ei talu kõrget vaakumi (aurustuvad) ning ekstreemaseid temperatuure. Ioonsed vedelikud peaaegu ei aurustu tänu ionide vahel mõjutavate tugevatele kuloonilistele jõududele ega saasta ka oma aurudega ümbritsevat keskkonda. See teeb need sobivaks rohelise keemia kontekstis.

Ioonsetel vedelikel on suhteliselt hea ioonne juhtivus, näiteks antud töös kasutatava [EMIM][BF₄] juhtivus on 14 mS/cm [43]. On näidatud, et ioonne juhtivus sõltub mitte ainult laengukandjate arvust vaid ka ionide mobiilsusest [43]. See tähendab, et suurema viskoossusega ioonsetel vedelikel on väiksem juhtivus ning järelkult temperatuuri tõusuga ionsete vedelike juhtivus kasvab. Elektrokeemias on ioonsed vedelikud laialdaselt kasutusel tänu oma heale juhtivusele ja laiale elektrokeemilise potentsiaalide vahemikule (2–6 eV [43]), mis on vajalik näiteks liitumpatareide või prootonvahetus membraanidega kütuselementide väljatöötamisel. Traditsiooniliste solventide asendamine madala aururõhu ja mittesüttivate ionsete vedelikega tagab suurema ohutuse ja võimaldab töötada laiemas temperatuurivahemikus. Kuigi kirjanduses võib leida andmeid, et ioonsed vedelikud on termiliselt stabiilsed isegi üle 400 °C, kehtib see vaid nende võimele taluda kõrgeid temperatuure ainult lühikese aja vältel [44].

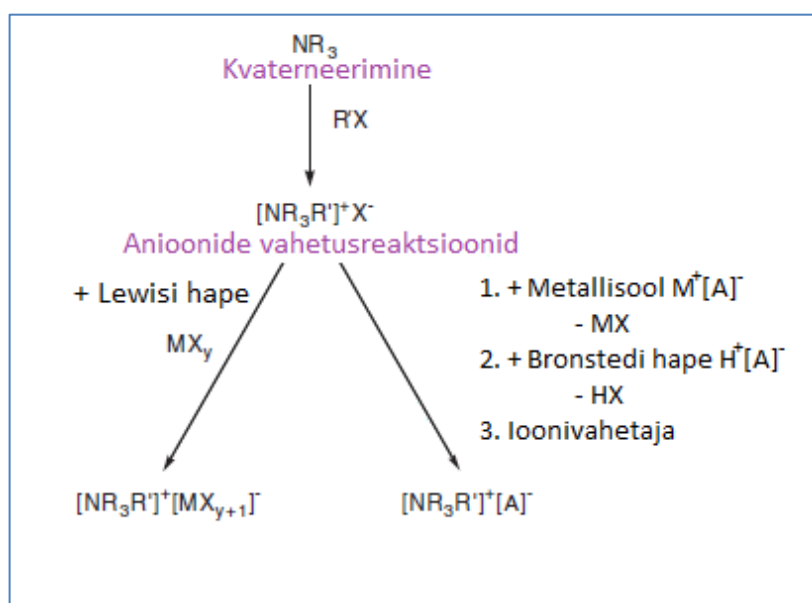
Lisaks ionsele sidemele esineb imidasooliumi katioonil põhinevates ionsetes vedelikes vesiniksides, mis annab võimaluse seotud võrgustike tekkeks [45]. Iga imidasooliumi katioon on ümbritsetud anioonidega ja iga anioon on ümbritsetud imidasooliumkatioonidega moodustades laiendatud võrgustiku tänu vesiniksidemete moodustamisele imidasooliumi prootonite ja anioonide vahel. Selle tulemusena ioonsed vedelikud on tugevalt struktureeritud ained ning

omavad suurt potentsiaali materjalitehnoloogias. Ioonsete vedelike perspektiivseks iseärasuseks on võimalus kasutada nende kordineerivat mõju moodustuvate nanoosakeste suurusele ja struktuurile varieerides ioonset vedelikku moodustavaid katioone ja anioone [46]. Hiljuti ilmus põhjalik ülevaateartikkel ioonsete vedelike kasutamisest anorgaaniliste materjalide (ränidioksiidid, metalloksiidid, metallkalkogeniidid, metalli soolad) valmistamisel [47]. Mitmed autorid rõhutavad, et ioonsete vedelike kasutamine vee ja orgaaniliste lahustite asemel anorgaaniliste materjalide sünteesil omab olulisi eeliseid. Näiteks erinevalt orgaanilistest solventidest ioonsetel vedelikel on madal aururõhk, hea termiline stabiilsus, hea ioonne juhtivus. Siinjuures on eriti oluline soolade madal aururõhk, kuna vähendatakse toksiliste aurude eraldumist. Samuti ioonsete vedelike hea termiline stabiilsus ning madal sulamispunkt kindlustavad nende ainete vedela oleku laias temperatuuride vahemikus, mis on tähtis orgaanilises katalüüsis ja anorgaanilises sünteesis. Lisaks eelöeldule on ioonsete vedelikud suurepäraseks "šabloonid" nanopoorsete oksiidsete materjalide valmistamisel sool-geel meetodil (vt peatükk 2.7).

Ülalmainitud aspekte arvestades sõltuvad ioonsete vedelike füüsikokeemilised omadused tugevalt nende kationist, anioonist ning kationiga seotud alküülahela pikkusest. Aniooni vahetamise ning alküülrühma pikkuse varieerimisega saab muuta ioonsete vedeliku viskoossust, katalüütilist aktiivsust, sulamistemperatuuri, hüdfoobsust/hüdfoilsust ja solvateerumisastet [33]. Tänu sellele on võimalik disainida palju uusi ioonsete vedelikke erinevate eesmärkide saavutamiseks.

2.2. Ioonsete vedelike süntees

Ioonsete vedelike süntees on üldjuhul kahe-etapiline [33]. Esimeseks etapiks on kvaterneerimisreaktsioon, mille tulemusel toimub katiooni moodustamine, ning teiseks etapiks on aniooni vahetamine, kui see on vajalik. Ioonseid vedelikke on võimalik sünteesida näiteks amiinidest või fosfiinidest. Sünteesi üldskeem ammooniumsoolade näitel on esitatud joonisel 4. Kvaterneerimisreaktsiooni käigus amiin (NR_3) segatakse sobiva alküülreagendiga ($\text{R}'\text{X}$) ning kuumutatakse segamisel inertgaasi keskkonnas. Reaktsiooni tulemusena tekib vastav ioonne vedelik $[\text{NR}_3\text{R}']^+\text{X}^-$. Juhul, kui on vaja aniooni vahetada kasutatakse metateesi või Lewisi hapega (MX_y) reaktsiooni. Metateesi saab läbi viia kasutades metallisoola $\text{M}^+[\text{A}]^-$, Bronstedi hapet $\text{H}^+[\text{A}]^-$ võiioonivahetajat.

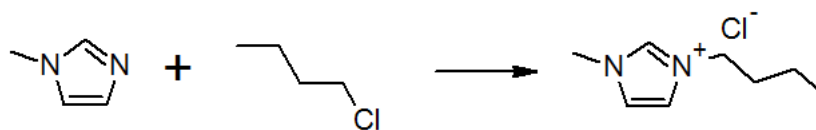


Joonis 4. Tüüpiline sünteesi käik ioonsete vedelike valmistamisel ammooniumsoolade näitel. X – Br, Cl jne; M – metall (Al, Na, Li jne) ; A – BF_4 , PF_6 , NTf_2 jne [33].

2.2.1. Kvaterneerimine

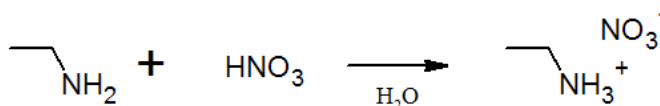
Kvaterneerimine on reaktsioon, mille tulemusena tertsiaarne amiin (R_3N) muutub kvaternaarseks ammooniumiooniks (R_4N^+). Kvaterneerimisreaktsioonides alküülreagentideks sobivad hea lahkuva rühmaga ühendid. Tihti kasutatakse halogenoalkaane, sest neid on palju erinevaid, need on suhteliselt odavad ja alküülimisreaktsioon nendega toimub mõistlikul temperatuuril (<100 °C). Reaktsiooni aeg ja temperatuur sõltuvad kasutatavast halogenoalkaanist. Reaktsiooni on võimalik teha kloro-, bromo- ja iodoalkaanidega, kusjuures reaktsioonivõime suureneb reas $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ning alaneb alküülrühma pikkuse kasvamisel. Näiteks 1-metüülimidasooli alküülimine kloroalkaanidega kestab 2-3 päeva temperatuuril 80 °C (skeem 1), aga kasutades bromoalkaani toimub sama reaktsioon täielikult ööpäeva jooksul madalamal temperatuuril (55 °C) [33].

Reaktsioonid iodoalkanidega toimuvad toatemperatuuril, kuid nende puuduseks on moodustuvate produktide valgustundlikkus.



Skeem 1. 1-butüül-3-metüülimidasoolium kloriidi süntees.

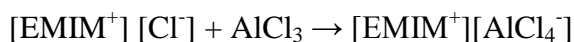
Väga oluline on jälgida, et reaktsioonisegusse ei satuks niiskust, sest produktid on sageli hügrooskoopseid. Sellest tulenevalt kvaterneerimisreaktsioone viiakse läbi inertgaasi (Ar, N₂) keskkonnas. Peale kvaterneerimisreaktsiooni iooneid vedelikke saab valmistada ka amiini ja hape reaktsiooni tulemusena nagu tegi ioonse vedeliku sünteesi pioneer Walden peaaegu 100 aastat tagasi (skeem 2).



Skeem 2. Etüülammooniumnitraadi süntees.

2.2.2. Anioonide vahetusreaktsioonid

Ioonsete vedelike omadused sõltuvad nii kasutatavast katioonist kui ka anioonist. Seega aniooni vahetamisega saab valmistada soovitud omadustega ioonset vedelikku. Anioonide vahetamisega on võimalik muuta näiteks ioonse vedeliku viskoossust, katalüütilist aktiivsust, sulamistemperatuuri ning hüdrofoobsust/hüdrofiilsust. Anioonide vahetusreaktsioone saab jagada kahte kategooriasse: otsene halogeniidsoolade reaktsioon Lewisi hapetega, milleks tihti kasutatakse AlCl₃ (skeem 3) ja aniooni metatees [33].



Skeem 3. 1-etüül-3-metüül-imidasoolium tetrakloroaluminaadi süntees.

Halogeniidsoolade reaktsioon Lewisi hapetega on üsna eksotermiline, eralduv lokaalne soojus võib viia ioonse vedeliku lagunemise ja/või selle värvi muutuseni. Seetõttu soovitatakse reaktsioonisegu jahutada või lisada ühte reagenti teisele väga aeglaselt ja väikestes kogustes.

Metateesi mõte on valmistada kaks uut soola, mida saaks lihtsalt erinevate füüsikaliste omaduste põhjal eraldada. 1992. aastal Wilkes ja Zaworotko pakkusid kasutada hõbeda soolad (AgBF₄,

AgNO₃) anioonide allikatena [36]. Selles meetodis hõbeda soolad pannakse reageerima imidasoolium katiooni omava soolaga. Näiteks [EMIM][I] reageerimisel hõbeda soolaga tekib vastav ioonne vedelik ja vähelahustuv AgI, mille saab filtrimisega lihtsalt lahusest eemaldada ning saada kõrge puhtusega ioonne vedelik. Meetod on väga efektiivne, selle kasutamist piirab vaid hõbeda soolade suhteliselt kõrge hind. Lisaks sellele metateesi on võimalik läbi viia naatrium, kaalium ja liitium sooladega, lahustades segu diklorometaanis või atsetoonis [48]. Nagu hõbeda soolade korral metateesi tulemusena tekib metallisool (NaCl, LiCl), mida saab eraldada ionsest vedelikust pestes seda veega. Samuti anioonide allikana on võimalik kasutada happeid. Näiteks tekib selle reaktsiooni $[EMIM^+][Cl^-] + HPF_6 \rightarrow [EMIM^+][PF_6^-] + HCl$ tulemusena veega segunematu ioonne vedelik, aga teine produkt, soolhape, lahustub vees [33]. Reaktsiooni on soovitatud läbi viia jahutades, sest tugeva happe lisamisega vesilahusele eraldub soojus.

2.4. Ioonsete vedelike puhastamine

Puhta ioonse vedeliku süntees on ülioluline, sest lisandid võivad oluliselt mõjutada ioonse vedeliku omadusi [49]. Ioonse vedelikus sageli esinevad lisandid on vesi, halogeniidid, lõppproduktist mittetäielikult eraldatud lähteained, orgaanilised lahustid (metanool, etanool, etüülatsetaat, atseetonitriil jne). Kõige sagedamini esinev lisand on vesi. Isegi väike vee sisaldus mõjutab oluliselt ioonsete vedelike füüsikokeemilisi omadusi. Vee kontsentratsiooni suurenemisel näiteks kahaneb ioonse vedeliku viskoossus ja tihedus [50]. On näidatud, et juba väga väikesed kogused vett suurendavad oluliselt ioonse vedeliku juhtivust [51,52].

Teoreetiliselt on võimalik puhastada ioonseid vedelikke kõikvõimalikest lenduvatest orgaanilistest lisanditest kuumutades ning vakumeerides, sest paljud ioonsed vedelikud on temperatuurikindlad. Aga sellisel traditsioonilisel puhastusmeetodil on ka puudusi. Näiteks puhastusprotsess võib võtta rohkem kui 24 tundi ja vaatamata sellele võib puhastatud ioonne vedelik sisaldada vett. Samuti on pikaajalisel kõrgel temperatuuril kuumutamisel probleemiks ioonsete vedelike aeglane lagunemine [44].

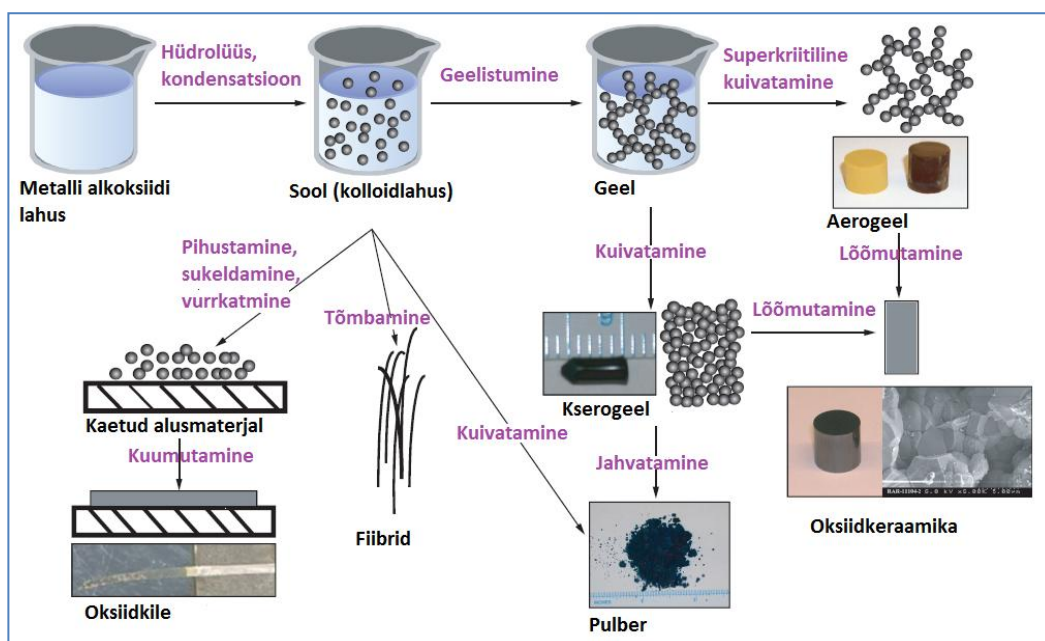
Hiljuti pakuti alternatiivne meetod ioonsete vedelike puhastamiseks, mis säästab aega ning energiat [53]. Meetod seisneb ioonse vedeliku lämmastikuga läbipuhumises normaalarõhul. Lämmastik juhitakse ionsesse vedelikku läbi toru ning üles tõusvad gaasimullid soodustavad solventide intensiivsemat aurustumist. Varieerides puhastusgaasi voolukiirust saab reguleerida aega, mis kulub ioonse vedeliku puhastamisele.

Sageli ioonsed vedelikud ei ole värvitud, vaid omavad kollast, oranži või pruunikat tooni. Vastav värv viitab lisandite olemasolule. Tavaliselt värviliste lisandite kontsentratsioon on väga madal

ning neid ei saa isegi tuumamagnetresonants spektroskoopiaga määrata. Sellest tulenebki lisandite keemilise struktuuri määramise raskus. Arvatakse, et värvilised lisandid võivad olla lähteainete oksüdatsiooni või termilise lagunemise produktid. Selleks, et sünteesida värvusetutioonset vedelikku soovitatakse puhastada lähteaineid. Tuleb eelistada selliseid sünteesimeetodeid, et tekiks võimalikult vähe kõrvalprodukte või nende eraldamine oleks lihtsasti teostatav [54]. Samuti aktiivsöe lisamine pärast ioonset vedeliku sünteesi soodustab värvi eemaldamist, sest aktiivsöe pinnaga seostuvad ioonset vedelikus olevad värvilised lisandid [55]. Lisaks sellele soovitatakse värvi eemaldamiseks filtrida ioonset vedelikku läbi ränidioksiidi või alumiiniumoksiidi kolonni [54]. Ioonset vedeliku viskoossuse vähendamiseks lahustatakse seda diklorometaanis ja filtreeritakse seejärel läbi eelpoolmainitud kolonni. Kui värv täielikult ei kao, korratakse puhastusprotseduuri kuni värvi eemaldamiseni.

2.5. Sool-geel tehnoloogia

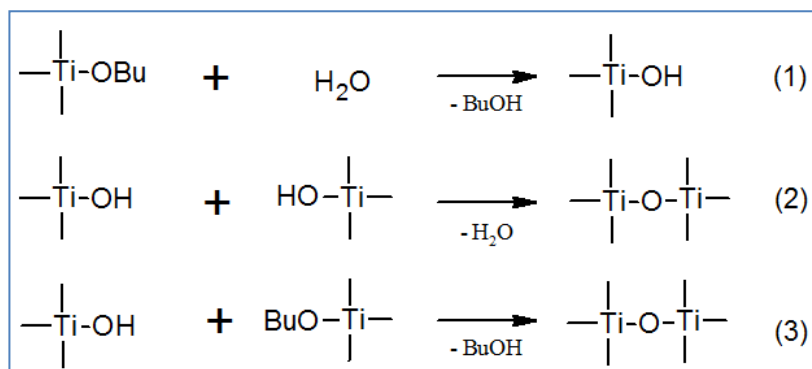
Sool-geel meetod on laialdaselt kasutatav unikaalne ja paindlik tehnoloogia klaas- ja keraamiliste materjalide sünteesiks juba üle 40. aasta [56]. Selle meetodi puhul puudub enamasti vajadus kalli ja spetsiifilise aparatuuri järele, mis võimaldab madalaid kulutusi antud tehnoloogia rakendamisel. Sool-geel tehnoloogia eeliseks teiste meetodite ees on võimalus protsessi läbi viia madalamatel temperatuuridel, kui on valmistatavate materjalide sulamistemperatuurid. Antud asjaolu teeb sool-geel tehnoloogia tihti asendamatuks oksiidide sünteesi korral, mis kõrgetel temperatuuridel lagunevad. Lisaks eelnevale on sool-geel tehnoloogial suur roll nanotehnoloogia arendamisel ja uute materjalide valmistamisel nano, mikro ja makro tasandil. Tartu Ülikoolis tegeletakse aktiivselt sool-geel meetodil saadavate uudsete materjalide väljatöötamisega näiteks on tinaoksiidist valmistatud elektrit juhtivaid ja optiliselt läbipaistvaid teravikmikroskoobi teravikke [57]. Samuti tegeletakse sool-geel materjalide erinevatele kujudele (fiibrid, kiled, lintid, torud, rullid) viimise meetodikate väljatöötamisega [28-31,56-57]. Prekursoriteks kasutatakse erinevaid metallialkoksiide: titaan-, räni-, tsirkoonium-, hafniumalkoksiidid. Kasutades erinevaid töötlemisviise on võimalik saada erineva struktuuriga materjale: aergeel, kserogeel, oksiidkeraamika jne (vt joonis 5).



Joonis 5. Sool-geel tehnoloogia võimalused, koostatud [58] põhjal.

2.6. Sool-geel protsess

Traditsiooniline sool-geel protsess toimub hüdrolüüsi ja kondensatsiooni reaktsioonide tulemusena metallialkoksiidide ja vee vahel orgaanilises solvendis. Sool-geel protsessi käigus sool transformeerub geeliks. Sool on tahkeid nanoosakesi (läbimõõduga 1-1000 nm) sisalduv kolloidlahus. Väga head lähtematerjalid sooli sünteesiks on tavaliselt kättesaadavad ja odavad metallialkoksiidid. Tulenevalt sellest, et antud töös kasutati titaantetrabutoksiidi, joonisel 6 esitatud reaktsiooni skeemid on just selle alkoksiidiga. Sool-geel protsessi käivitajaks on vesi. Vee toimel metallialkoksiid hüdrolüüsib (joonis 6, (1)). Peale seda toimub ühinemine läbi kondensatsioonireaktsiooni hüdrolüüsunud metallialkoksiidi molekulide vahel (joonis 6 (2)). Ühinemisreaktsioon võib toimuda ka hüdrolüüsunud ja hüdrolüüsumata molekulide vahel (joonis 6 (3)). Kondensatsiooni reaktsiooni tulemusena tekib kas vesi, mis käivitab edasist hüdrolüüsi või primaarne alkohol.



Joonis 6. (1) Titaantetrabutoksiidi hüdrolüüs (2) kondensatsioon vee eraldumisega (3) kondensatsioon alkoholi eraldumisega, koostatud [59] põhjal.

Reaktsiooni kulgu mõjutavad solvendi ja alküülrühma iseloom ning vee ja metallialkoksiidi moolsuhe. Sool-geel protsessi puuduseks on selle tundlikus niiskuse ning temperatuuri suhtes. Reaktsioonil vee liiaga hüdrolüüsuvad metallialkoksiidid täielikult. Varieerides R parameetri (vee ja metallialkoksiidi moolsuhet) on võimalik saada lineaarse ahelaga polümeerseid osakesi (R=1-2), hargnenud ahelaga polümeerseid materjale (R>2) või granulaarse struktuuriga osakesi (R>20) [31].

Lahustunud reaktsiooniproductide ja lahusti aurustumise tulemusena suurenevad nanoosakeste mõõtmed ja osakestevahelised interaktsioonid kuni tekib geel. Geeliks nimetatakse pidevat tahket karkassi omava vedela ja tahke faasi segu. Polümeriseerumisel muutub sool viskoosseks, kuna tahked osakesed ühinevad omavahel elektrostaatiliste ning Van der Waalsi jõudude toimele, moodustades poorse kolmemõõtmelise võrkstruktuuri ehk geelmaterjali. Osakeste liitumisest tingituna suureneb lahuse viskoossus. Geelmaterjali vanandamisel (materjali polümeriseerumisel ja lahusti eemaldamisel) ning seejärel lõõmutamisel saadakse polükristalliline oksiidmaterjal. Sool-geel tehnoloogia kriitiliseks punktiks ongi vajadus geeli edasi töödelda – kuivatada, lõõmutada. Töötlemise tulemusena võivad tekkida materjalides ebasoovitavad praod. Praod on põhjustatud materjali kokkutõmbumisest geeli vanandamisel ja lõõmutamisel. Pragude tekkimise vältimiseks soovitatakse protsessi läbi viia pehmemates tingimustes ning kasutada pikemaid töötusaegu [60].

2.7. Ionsed vedelikud sool-geel protsessis

Esimesest sool-geel sünteesist, kus kasutati ionset vedelikku, kirjutas S. Dai ja kaasautorid 2000. aastal [13]. Lähteainetena kasutati [EMIM][NTf₂], tetrametoksüsilaani ja metaanhappet. Pärast ioonse vedeliku eemaldamist ekstraheerimisel atseetonitriiliga saadi nanopoorse struktuuriga materjal – aerogeel. Antud uurimus näitas, et ioonne vedelik käitub nanopooride šabloonina oksiidkehandi sees. Selgus, et pooride läbimõõtu on võimalik muuta varieerides

ioonvedeliku/SiO₂ suhet (7-20 nm). Oluline tähelepanek antud uuringust oli, et ioonse vedeliku ekstraheerimise protsess ei põhjutanud SiO₂ pooride nähtavat kokku tõmbumist ega materjali pragunemist. See loob atraktiivse alternatiivi kasutada ioonseid vedelikke madala tihedusega aerogeelide valmistamiseks ilma kallist superkriitilist kuivatamist kasutamata.

Hiljem R. Donato ja kaasautorid selgitasid, et ioonse vedeliku anioon avaldab olulist mõju SiO₂ kserogeelide morfoloogiale [14]. Näiteks [NTf₂] anioon viib lameda pinnaga kompaksete lamellide monoliitide moodustumisele, tetrafluoroboraadi kasutamisel tekib sfäärilistest osakestest koosnev pulber, aga heksafluorofosfaat viib kärjekujuliste agregaatideni. Lisaks on Kim ja kaasautorid selgitanud, et oluline faktor produktide struktureerimisel on vesiniksideme tugevus ioonse vedeliku aniooni ja vee vahel [15]. Nende uurimus näitas, et mida nõrgemad on vesiniksidemed ioonse vedeliku aniooni ja vee vahel, seda suurema eripinnaga nanoosakesi on võimalik saada. Seega on võimalik sünteesida fotokatalüütilistes reaktsioonides rakendatavaid TiO₂ nanoosakesi, mis omavad suuremat eripinda ning kõrgemat termilist stabiilsust kui analoogsed nanoosakesed, mis on saadud traditsioonilisel sool-geel meetodil ionset vedelikku kasutamata [16].

Lisaks sellele, et sool-geel protsessis ioonseid vedelike kasutatakse nanopooride šabloonina või nanoosakeste sünteesiks, on praegu kasvava huvi all lähenemine, kus ioonne vedelik jäetakse tahke võrgustiku koostisesse. Selliseid materjale kirjanduses nimetatakse ionogeelideks või ionogeelideks.

2.8. Ionogeelid

Ionogeelid on suhteliselt uus paljulubavate omadustega hübriidmaterjalide klass. Definitsiooni järgi ionogeel on pidev tahke skelett (maatriks), mis sisaldab ionset vedelikku [12]. Sõltuvalt maatriksi iseloomust ionogeele klassifitseeritakse kolmeks rühmaks: orgaanilised, anorgaanilised ning hübriidsed orgaanilised-anorgaanilised [2]. Orgaanilised ionogeelid koosnevad polümeerist ja ionsest vedelikust. Anorgaanilised ionogeelid on oksiidsete nanoosakeste, CNT või sool-geel reaktsiooni tulemusena saadud tahke võrgustiku ja ioonse vedeliku kombinatsioon. Hübriidne orgaaniline-anorgaaniline komposiit koosneb anorgaanilise täidisainega polümeerist ja ionsest vedelikust. Ionogeelid ühendavad endas atraktiivsed ioonse vedeliku omadused nagu elektrijuhtivus, keemiline ja termiline stabiilsus, läbipaistvus, madal aururõhk (vt peatükk 2.1.1) ja maatriksist tuleneva mehaanilise stabiilsuse, mis potentsiaalselt võimaldab rakendada selliseid materjale mitmesugustes elektrokeemilistes seadmetes. Ioonse vedeliku hübriidid on aktuaalne uurimisvaldkond katalüüsis, elektrokeemias, sensorikas ja materjaliteaduses [2,12,23].

Ioonsete vedelike geelistamiseks on mitmeid võimalusi. Üks võimalus on lisada ioonsetesse vedelikku väike kogus väikese molekulmassidega geelistajaid (LMWGs) kõrgel temperatuuril [2]. Pärast seda segu jahutatakse, mille käigus toimub segu geelistumine. Geelistajad (nt tsüklodekstriin, glükoos) on võimelised iseorganiseeruma ioonsetes vedelikus tänu vesiniksidemetele, elektrostaatiliste interaktsioonidele või π - π interaktsioonidele. Meetodi puuduseks on saadava ionogeeli nõrgad mehhaanilised omadused. Teine võimalus on lihtsalt segada ioonset vedelikku ja polümeeri solvendis, mis pärast eemaldatakse või kasutada polümeeri pundumist ioonsetes vedelikus. Samuti saab läbi viia monomeeri polümerisatsiooni otse ioonsetes vedelikus [9]. Siinjuures on oluline polümeeri segamine ioonsete vedelikuga ja meetodi miinuseks on segunemise halvenemine polümerisatsiooni käigus.

Võimalust geelistada ioonsetes vedelikes süsiniknanotorudega demonstreerisid Fukushima ja kaasautorid 2003. aastal [11]. Selliseid hübriide kirjanduses nimetatakse ka „bucky“ geelideks [61]. Neid saab lihtsalt valmistada segades ioonsete vedeliku ja nanotorude segu uhmris või segades ultraheli abil.

On üldteada, et ioonsetel vedelikel on omadus stabiliseerida nanoosakesi, kuid SiO_2 nanoosakeste puhul on näidatud, et osakesed hakkavad agregeeruma [EMIM][NTf₂]-s, mille tulemusena tekib ioonsetes vedelikus SiO_2 osakestest seotud võrgustik [10]. Autoritel õnnestus valmistada geeljasi materjali isegi kui SiO_2 osakeste kontsentratsioon oli 3% massi järgi. Dispersioonid olid valmistatud mehaanilisel segamisel, millele järgnes õhumullide eemaldamine ja vakumeerimine.

Viimaseks, sool-geel protsessi ioonsetes vedelikus samuti kasutatakse ionogeelide valmistamiseks, sellele teemale on pühendatud järgmine peatükk.

2.9. Sool-geel meetodil saadud ionogeelid

Sool-geel meetodi kasutamine ionogeelide valmistamisel pakub suur huvi tänu meetodi lihtsusele, odavusele ning paindlikkusele lähtematerjalide valikul. Eeliseks on ka võimalus vormida sool-geel materjalist erinevaid struktuure. Erinevalt orgaanilistest ionogeelidest sool-geel meetodil saadud ionogeelid on termiliselt stabiilsemad tänu metalloksiidsele võrgustikule. Kõige rohkem on uuritud SiO_2 põhjal tehtud ionogeelid [2,12]. Mainitud ionogeelide valmistamiseks kasutatakse tavaliselt prekursoritena tetrametoksüsilaani, tetraetoksüsilaani ja erinevaid ioonsetes vedelikke rakendades nii hüdrofüütilist [18] kui ka mittefüütilist sool-geel protsessi [21]. Ka SnO_2 ja ioonsete vedeliku kombineerimisel on välja töötatud ionogeel [19]. Ainult üks töö on avaldatud, kus metalloksiidse võrgustikuna kasutati TiO_2 [62] nagu ka käesolevas töös. Publitseeritud töös ionogeeli valmistati kasutades [BMIM][NTf₂], TiCl_4 ,

metaanhape ja metanooli emulsiooni, mida segati ultraheli abil ja kuivatati temperatuuril 80 °C. Saadud tahked elektrolüütmaterjalid näitasid kõrgeid juhtivusi (10^{-2} S/cm temperatuuril 275 °C) tänu nanostruktuursete ioonse vedeliku kanalite tekkimisele. Homogeenset ioonse vedeliku jaotumist materjalis ei õnnestunud saavutada: sõltuvalt ioonse vedeliku kontsentratsioonist moodustas see kas poore või kanaleid, analoogselt autori bakalaureusetöös väljatöötatud [EMIM][BF₄]-Ti(OBu)₄ hübriidfiibritega [32].

Sool-geel meetodil saadud ionogeelid näitavad suurt potentsiaali rakendamiseks tahkete elektrolüütidena. Näiteks 2013. aastal ilmunud töös [63] näidati, et valmistatud ionogeele potentsiaalselt saab kasutada tahkete elektrolüütidena elektrokeemilistes seadmetes, sest väljatöötatud materjalid on termiliselt stabiilsed kuni 450 °C ja omavad kõrgeid ioonseid juhtivusi toatemperatuuril (3,1 mS/cm). Ionogeelid olid valmistatud [BMIM][BF₄]-st ja tetraetoksüsilaanist. Autorid väidavad, et oli võimalik saada suure ioonse vedeliku sisaldusega ionogeele (97 massi%), mis olid stabiilsed mitme kuu jooksul. Ioonse vedeliku kõrget sisaldust ilma lekkimiseta seletati ioonse vedeliku BF₄⁻ aniooni ja räni pinnal olevate hüdroksürühmade vahel tekkivate vesiniksidemetega. Samuti uuriti võimalust kasutada kõrgjuhtivaid, läbipaistvaid ionogeele (10^{-2} S/cm temperatuuril 25 °C), mis olid sünteesitud tetraetoksüsilaanist ja [EMIM][NTf₂]-st, elektrolüütidena elektrokroomses seadmes [64].

Ionogeelide iseärasuseks on võimalus neid funktsionaliseerida dispergeerides funktsionaalseid molekule, metalli komplekse või nanoosakesi ioonsetes vedelikus. See on uus meetod disainida materjale, mida potentsiaalselt saab kasutada sensoritena, displeides, katalüüsis ja eraldus tehnoloogiates. Dispergeerides ioonsetes vedelikus euroopiumi kompleksi ja kinnistades ioonse vedeliku SiO₂ maatriksis saadi uudse luminesentsi ja ioonse juhtivusega hübriidmaterjali [65]. Hiljuti välja töötati ka uudne musta värvi ionogeel, lisades sinna süsiniknanotorusid [66]. Tänu CNT lisamisele materjalil oli nii ioonne, kui ka elektroonne juhtivus 0,18 mS/cm, mis autorite arvates võimaldab potentsiaalselt kasutada antud materjali keemilise sensori või elektroodina.

Siin on toodud vähesed näited ionogeelidest ja nende võimalikest rakendustest, aga need tõestavad, et tegemist on väga huvitava ja mitmekülgse valdkonnaga, millest võiks oodata tuleviku tehnoloogiate arengu mõjutamist.

3. Eksperimentaalne osa

Antud töö peamiseks eesmärgiks seati homogeensete ioonsel vedelikul ja titaanalkoksiidil baseeruvate hübriidmaterjalide väljatöötamine uute tööstuslike materjalide saamiseks. Töö käigus võrreldi erinevate ioonsete vedelikke ([EMIM][BF₄], [DMIM][BF₄] ja MTICl) segunemist titaantetrabutoksiidiga stabiilse sool-geel hübriidi väljatöötamiseks. [EMIM][BF₄] ja [DMIM][BF₄] olid kommertsiaalselt kätte saadavad, kuid MTICl oli vaja ise sünteesida. Alustati [EMIM][BF₄] ja [DMIM][BF₄]-ga komposiitide sünteesimisest, kuid tulemusena saadi ioonsete vedelike emulsioonid titaanalkoksiidses maatriksis. Kui kahe eelneva ioonsete vedeliku korral homogeenne prekursori saamine ebaõnnestus, otsustati sünteesida trietoksüsilüülrühmaga funktsionaliseeritud ioonne vedelik. Töös püstitatud hüpoteesi kohaselt peaks funktsionaliseeritud ioonne vedelik (MTICl) hästi segunema titaantetrabutoksiidiga tänu struktuuride sarnasusele. Samuti sünteesitud ioonsete vedeliku eeliseks on võimalus osaleda sool-geel protsessis ja seostuda titaanoksiidse võrgustikuga kovalentsete sidemete kaudu. Stabiilse hübriidi saamiseks see on väga tähtis, sest nii välditakse ioonsete vedeliku hilisemat ebasoovitavat lekkimist materjalist. Sünteesitud ioonsete vedeliku korral õnnestus valmistada homogeenne hübriidmaterjal.

Seega töö peamise eesmärgi saavutamiseks tuli lahendada järgmised eksperimentaalsed ülesanded:

- Sünteesida titaantetrabutoksiidiga keemiliselt ühilduv ioonne vedelik. Käesolevas töös kasutati selleks 1-metüül-3-(trietoksüsilüülpropüül)imidasoolium kloriidi (MTICl). Sünteesitud MTICl keemilist struktuuri karakteriseeriti prooton (¹H) ja süsinik (¹³C) tuumamagnetresonantsspektroskoopia (NMR) ja infrapunaspetspektroskoopia abil (IR);
- Välja töötada meetod homogeenne ionogeeli saamiseks kasutades selleks eelnevas punktis mainitud ioonset vedelikku ja titaantetrabutoksiidi;
- Ionogeelid viia uurimiseks sobivasse stabiilsesse vormi, valmistades erineva kuju ja suurusega kehendeid sool-geel meetodil;
- Iseloomustada väljatöötatud materjale. Materjalide morfoloogia visuaalseks karakteriseerimiseks kasutati skaneeriva elektron mikroskoopi (SEM), keemilise koostise määramiseks kasutati energiadiispersiivse röntgenspektroskoopilist analüüsi (EDX) ja infrapunaspetspektroskoopiat, hübriidide termilist stabiilsust määrati kasutades diferentsiaalset skaneerivat kalorimeetrilist analüüsi (DSC).

3.1 Töös kasutatud ained ja ühendid

Aine nimetus või valem	M (g/mol)	kt (°C)	st (°C)	d (g/cm ³)	Päritolu	Ohtlikus [67]	Viide
(3-kloropropüül)-trietoksüsilaan	240.80	*	*	1.00	Aldrich	R10, R36/37/38	68
[DMIM][BF ₄]	310.18	*	*	*	Merck	R36/37/38	68
[EMIM][BF ₄]	197.97	>350	15	1.29	Aldrich	R22, R51/53	68
1-butanool	74.12	117.6	-89	0.81	Aldrich	R10, R22, R37/38, R41, R67	68
1-metüülimidiasool	82.10	198	-60	1.03	Aldrich	R21, R22, R34	68
CaH ₂	42.09	-	190	1.90	Fluka	R15	68
dietüüleeter	74.12	35	-116	0.71	Lachner	R12, R19, R22, R66, R67	69
dimetüülsulfoksiid	78.14	189	18	1.10	Aldrich	R22, R36/38	69
heksaan	86.18	69	-95	0.66	Reakhim	R11, R38, R48/20, R62, R65, R67, R51/53	69
kloroform	119.38	61	-63	1.48	Rathburn	R22, R38, R40, R48/20/22	69
titaan(IV) butoksiid	340.34	310	-55	0.99	Aldrich	R10, R36/37/38	68
tolueen	92.14	111	-95	0.87	Lachner	R11, R38, R48/20, R63, R65, R67	69

* Andmed puuduvad

3.2. Kasutatud ainete ja ühendite puhastamine

Solventide puhastamisel kasutati üldtuntud meetodi – lihtdestillatsiooni. Puhastusprotseduurid viidi läbi eesmärgiga elimineerida solventidest võimalikud lisandid ja niiskus, et need hiljem ei satuks valmistatavatesse produktidesse.

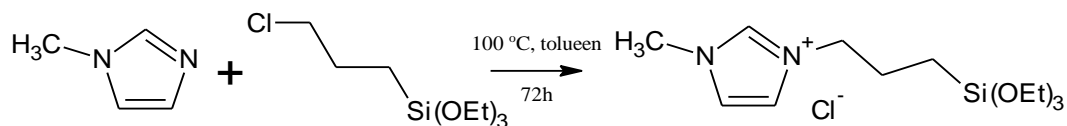
- Heksaani korral kuivatatavaks reagentiks kasutati CaH_2 , koguti keemistemperatuuriga 69 °C fraktsioon.
- Butanooli korral kuivatatavaks reagentiks kasutati CaH_2 , koguti keemistemperatuuriga 118 °C fraktsioon.

3.3. Kasutatav aparatuur ja töövahendid

- Tuumamagnetresonantspektrite mõõtmiseks kasutati spektromeetrit Bruker Avance II 200. Prooton-spektrid (^1H) mõõdeti sagedusel 200 MHz, süsinikuspektrid (^{13}C) sagedusel 50 MHz. Sisestandardiks oli tetrametüülsilaan. Lahustina kasutati heksadeuterodimetüülsulfoksiidi (DMSO) või deuteroforimi (CDCl_3).
- IR spektrid mõõdeti FT-IR spektromeetriga Perkin-Elmer Spectrum BXII, kasutades ATR-seadet Interspectrum OÜ.
- Metalloksiid-ioonide vedelik komposiite karakteriseeriti skaneeriva elektronmikroskoobiga VEGA// TESCAN energiaga 10 kV. Proovide prepareerimiseks kasutati süsinikteipi.
- Energiadispersiivne röntgen spektroskoopilise (EDX) analüüsi viidi läbi kasutades Helios NanoLab 600 SEM (FEI).
- Diferentsiaalse skaneeriva kalorimeetria (DSC) mõõtmisi viidi läbi kasutades DSC analüsaatori DSC 7 (Perkin-Elmer) kuumutamiskiirusega 10°C/min. Lämmastiku kasutati kandegaasina. Sisestandardiks oli indium ja tina.

3.4. Funktsionaliseeritud ioonse vedeliku süntees

MTICl (1-metüül-3-(trietoksüsilüülpropüül)imidasoolium kloriidi) sünteesi viidi läbi kirjanduses publitseeritud eeskirja järgi [70]. Ioonse vedeliku valmistati ühe sünteesi etapiga, kasutades 1-metüülimidasooli ja (3-kloropropüül)trietoksüsilüülani moolsuhtes 1:1. Reaktsioonivõrrand on esitatud skeemil 4. Reaktsioonis kasutatav aparatuur on toodud joonisel 7.



Skeem 4. MTICl (1-metüül-3-(trietoksüsilüülpropüül)imidasoolium kloriidi) süntees 1-metüülimidasooli ja 1-kloro-3-trietoksüsilüülpropani nukleofiilse liitumisreaktsiooni tulemusena.

Eksperiment 1

Eelnevalt vakumeeritud kolvis segati 20 ml toluenis 0,82g (0,01 mol) 1-metüülimidasooli ja 2,41g (0,01 mol) (3-kloropropüül)trietoksüsilaani. Reaktsioonisegu segati temperatuuril 100 °C kolme päeva jooksul argooni atmosfääris. Tulemuseks saadi 2 erineva polaarsusega kihti: polaarne valmistatava ioonse vedeliku kiht, mille peal oli mittepolaarne tolueni kiht. Ioonse vedeliku kiht eraldati tolueni kihist jaotuslehtri abil ning saadi väga väike kogus produkti, mida järgnevalt ei puhastatud, vaid kasutati ainult struktuuri määramiseks. NMR spekter näitas, et tegemist on soovitud produktiga, mis sisaldab tolueni ja 1-metüülimidasooli.

¹H NMR: (200 MHz, DMSO): δ (ppm) = 9.40 (s, 1H, -N-CH-N-), 7.86 (s, 1H, -N-CH=CH-N-), 7.8 (s, 1H, -N-CH=CH-N-), 7.60 (s, 1H, -N-CH-N-, 1-metüülimidasool), 7.22 (m, 5H, arom. toluen), 6.91 (s, 1H, -N-CH=CH-N- või s, 1H, -N-CH=CH-N-, 1-metüülimidasool), 4.19 (t, 2H, J = 7.0 Hz, -N-CH₂), 3.76 (q, 6H, J = 7.3 Hz, -O-CH₂-), 3.66 (s, 3H, -N-CH₃, 1-metüülimidasool), 3.49 (s, 3H, -N-CH₃), 2.31 (s, 3H, C-CH₃, toluen), 1.86 (quint., 2H, J = 7.5 Hz, -CH₂-CH₂-CH₂-), 1.17 (t, 9H, J = 7.0 Hz, -CH₂-CH₃), 0.53 (t, 2H, J = 4 Hz, Si-CH₂-) (lisa 1).

Eksperiment 2

Eelnevalt vakumeeritud kolvis segati 50 ml toluenis 4,12 g (0,05 mol) 1-metüülimidasooli ja 12,10 g (0,05 mol) (3-kloropropüül)trietoksüsilaani. Reaktsioonisegu segati temperatuuril 100 °C 3 päeva jooksul argooni atmosfääris. Tulemuseks saadi 2 erineva polaarsusega kihti: polaarne valmistatava ioonse vedeliku kiht, mille peal oli mittepolaarne tolueni kiht. Ioonse vedeliku kiht eraldati tolueni kihist jaotuslehtri abil, seejärel ioonse vedeliku kiht pesti 3 korda dietüüleetri ja vakumeeriti ööpäeva jooksul. Tulemusena saadi pruunika värviga, toatemperatuuril viskoosse 2,50 g MTICl. Reaktsiooni saagis on 16%. Sünteesitud ja puhastatud produktist mõõdeti ¹H NMR, ¹³C NMR ja IR spektrid, millede tulemused on esitatud allpool. Kahe kuu pärast produktist mõõdeti veel kord ¹H NMR ja IR spektrid (kontroll ¹H NMR ja IR), et määrata kas sünteesitud ioonne vedelik on ajas stabiilne.

¹H NMR: (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.14 (s, 1H, -N-CH-N-), 7.62 (s, 1H, -N-CH=CH-N-), 7.20 (s, 1H, -N-CH=CH-N-), 4.03 (t, 2H, J = 7.0 Hz, -N-CH₂-), 3.83 (s, 3H, -N-CH₃), 3.48 (q, 6H, J = 6.67 Hz, -O-CH₂-), 1.69 (quint., 2H, J = 7.5 Hz, -CH₂-CH₂-CH₂-), 0.90 (t, 9H, J = 5.0 Hz, -CH₂-CH₃), 0.29 (t, 2H, J = 8.0 Hz, Si-CH₂-) (lisa 2).

¹³C NMR: (50 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 137.40 (-N-CH-N-), 123.89 (-N-CH=CH-N-), 121.70 (-N-CH=CH-N-), 58.27 (-O-CH₂-), 51.46 (-N-CH₂-), 36.24 (-N-CH₃), 24.13 (-CH₂-CH₂-CH₂-), 17.98 (-CH₂-CH₃), 6.99 (Si-CH₂-) (lisa 3).

Kontroll ¹H NMR mõõdetud hiljem (200 MHz, DMSO): δ (ppm) = 9.56 (s, 1H, -N-CH-N-), 7.91 (s, 1H, -N-CH=CH-N-), 7.85 (s, 1H, -N-CH=CH-N-), 4.21 (t, 2H, J = 7.0 Hz, -N-CH₂-), 3.91 (s, 3H, -N-CH₃), 3.77 (q, 6H, J = 7.3 Hz, -O-CH₂-), 1.84 (quint., 2H, J = 7.5 Hz, -CH₂-CH₂-CH₂-), 1.15 (t, 9H, J = 7.0 Hz, -CH₂-CH₃), 0.53 (t, 2H, J = 8.0 Hz, Si-CH₂-) (lisa 4).

IR: 2974 cm⁻¹, 2929 cm⁻¹, 2888 cm⁻¹ ν(C-H), 1570 cm⁻¹ ν(C=C), 1518 cm⁻¹, 1444 cm⁻¹, 1390 cm⁻¹ ν(C-N), 1294 cm⁻¹ ν(Si-C), 1234 cm⁻¹, 1166 cm⁻¹ ν(C-O), 1077 cm⁻¹ ν(Si-O), 956 cm⁻¹, 776 cm⁻¹ ν(Si-C), 665 cm⁻¹, 624 cm⁻¹ (lisa 5).

Kontroll IR: Esimene sageduse väärtus on võetud spektrist, mis mõõdeti koheselt pärast ioonse vedeliku sünteesi, teine sageduse väärtus on võetud spektrist, mis mõõdeti hiljem (2973.55 cm⁻¹, 2973.82 cm⁻¹, (2888.43 cm⁻¹, 2886.20 cm⁻¹), (1570.30 cm⁻¹, 1571.92 cm⁻¹), (1517.65 cm⁻¹, 1517.62 cm⁻¹), (1444.29 cm⁻¹, 1443.02 cm⁻¹), (1389.92 cm⁻¹, 1390.41 cm⁻¹), (1293.89 cm⁻¹, 1293.09 cm⁻¹), (1233.51 cm⁻¹, 1232.55 cm⁻¹), (1166.05 cm⁻¹, 1166.38 cm⁻¹), (1077.45 cm⁻¹, 1071.64 cm⁻¹), (955.64 cm⁻¹, 955.06 cm⁻¹), (775.74 cm⁻¹, 777.18 cm⁻¹), (665.45 cm⁻¹, 665.20 cm⁻¹), (647.85 cm⁻¹, 648.35 cm⁻¹), (623.74 cm⁻¹, 620.72 cm⁻¹) (lisa 6).

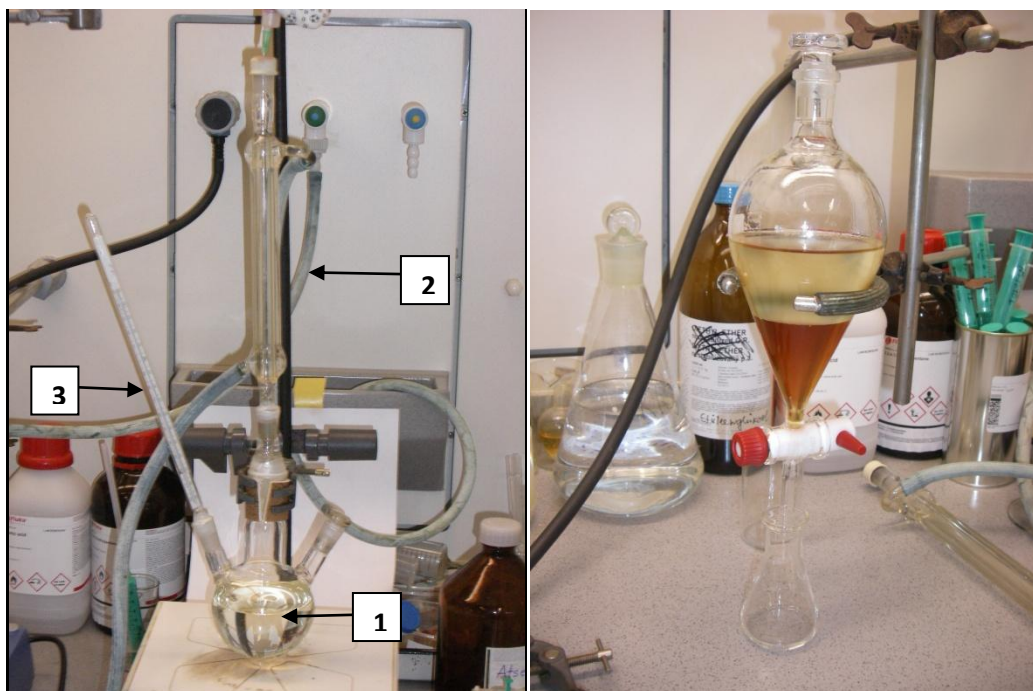
Eksperiment 3

Eksperiment korraldati sarnaselt eksperimendile 2 järgnevat ainekogustega: 12,30 g (0,15 mol) 1-metüülimidasool; 36,23 g (0,15 mol) (3-kloropropüül)trietoksüsilan; 150 ml toluen. Saadi 17,23 g ioonset vedelikku. Reaktsiooni saagis on 36%. Produkti karakteriseeriti ¹H NMR ja ¹³C NMR abil.

¹H NMR: (200 MHz, DMSO): δ = 9.31 (s, 1H, -N-CH-N-), 7.83 (s, 1H, -N-CH=CH-N-), 7.77 (s, 1H, -N-CH=CH-N-), 4.17 (t, 2H, J = 8.0 Hz, -N-CH₂-), 3.88 (s, 3H, -N-CH₃), 3.78 (q, 6H, J =

7.3 Hz, -O-CH₂-), 1.84 (quint., 2H, J = 4 Hz, -CH₂-CH₂-CH₂-), 1.16 (t, 9H, J = 7.0 Hz, -CH₂-CH₃), 0.53 (t, 2H, J = 7.6 Hz, Si-CH₂-) (lisa 7).

¹³C NMR: (50 MHz, DMSO): δ = 137.21 (-N-CH-N-), 124.13 (-N-CH=CH-N-), 122.69 (-N-CH=CH-N-), 58.33 (-O-CH₂-), 51.49 (-N-CH₂-), 36.22 (-N-CH₃), 24.13 (-CH₂-CH₂-CH₂-), 18.66 (-CH₂-CH₃), 7.20 (Si-CH₂-) (lisa 8).



Joonis 7. Vasakul on foto kasutatavast sünteesi aparatuurist, mis koosneb kolmekaelalisest kolvist (1), jahutist (2) ja termomeetrist (3). Paremäl on jaotuslehter valmistatud ionose vedeliku (alumine kiht) ja toluueniga (ülemine kiht).

3.5. Ionogelide sünteesimeetodite kirjeldamine

Järgnevatel peatükkides (3.5.1. – 3.5.3.) kirjeldatakse detailselt ionogelide sünteesi. Ionogele valmistati titaantetrabutoksiidist ja erinevatel ionsetel vedelikel (kasutati [EMIM][BF₄], MTICl ja [DMIM][BF₄]) sool-geel meetodil.

3.5.1. Ti(OBu)₄ – [EMIM][BF₄] ionogelid

Eksperiment 1

0,03 g [EMIM][BF₄] ja 0,17 g vett segati omavahel keeduklaasis, seejärel segule lisati 4,07 g butanooli. 50 ml pirnkolvi kaaluti 1,80 g (0,005 mol) titaantetrabutoksiidi ning sellele lisati läbi septumi eelnevalt segatud butanooli, [EMIM][BF₄] ja vee segu 1 ml kaupa intervalliga 5 minutit. Vee ja alkoksiidi moolide suhe parameeter R oli 1,84. Magnetsegajaga segati reagente omavahel toatemperatuuril 20 minuti jooksul, et komponendid omavahel võimalikult ühtlaselt jaotuksid.

Seejärel kolvi sisu aurutati kokku. Veevanni temperatuuriks valiti 70 °C ja algrõhk oli 750 torri. Tekkinud polümeerne aine lahustati heksaanis. Lahuses moodustusid ioonse vedeliku kollased mullid, sest [EMIM][BF₄] on polaarne ega lahustu mittepolaarsetes solventides. Heksaani aurutati kokku temperatuuril 70 °C kuni viskoosse ionogeeli moodustumiseni. Ioonse vedeliku massiprotsent oli 1,7%.

Eksperiment 2

0,1 g [EMIM][BF₄] ja 0,27 g vett segati omavahel keeduklaasis, seejärel segule lisati 3,68 g butanooli. 50 ml pirnkolvi kaaluti 0,99 g (0,003 mol) titaantetrabutoksiidi ning sellele lisatati läbi septumi eelnevalt segatud butanooli, [EMIM][BF₄] ja vee segu 1 ml kaupa intervalliga 5 minutit. Vee ja alkoksiidi moolide suhe parameeter R oli 5,4. Magnetsegajaga segati reaktiive omavahel toatemperatuuril 20 minuti jooksul, et komponendid omavahel võimalikult ühtlaselt jaotuksid. Seejärel kolvi sisu aurutati kokku. Veevanni temperatuuriks valiti 70 °C ja algrõhk oli 750 torri. Tekkinud polümeerne aine lahustati heksaanis. Heksaani aurutati kokku temperatuuril kuni viskoosse ionogeeli moodustumiseni. Võrreldes esimese eksperimendiga suurendati titaantetrabutoksiidile sisse viidava ioonse vedeliku ja vee kontsentratsiooni. Ioonse vedeliku massiprotsent ionogeelis oli 9,4%.

3.5.2. Ti(OBu)₄ – MTICl ionogeelid

50 ml pirnkolvi kaaluti titaantetrabutoksiidi ning sellele lisatati läbi septumi eelnevalt segatud MTICl süstla abil ning segati omavahel kasutades magnetsegajat. Keeduklaasis segati butanooli ja vett 15 min jooksul ja siis segu lisati ml kaupa iga 5 min Ti(OBu)₄/MTICl segule. Reaktiive jäeti segama toatemperatuuril ööpäeva jooksul magnetsegaja peal. Pärast seda solvante aurutati rotaatoraurutil. Veevanni temperatuuriks valiti 70 °C ja algrõhk oli 750 torri. Ekperimentide käigus varieeriti MTICl/Ti(OBu)₄ kontsentratsioone ja H₂O/Ti(OBu)₄ suhet. Tabelis 1 on esitatud eksperimentides kasutatud ühendite massid ja välja arvatud ioonse vedeliku massiprotsendid ning vee ja alkoksiidi moolide suhted – R.

Tabel 1. Andmed läbiviidud eksperimentidest.

Katse number	MTICI (g)	Ti(OBu) ₄ (g)	R	IL massi%	H ₂ O (g)	BuOH (g)
1	0.06	1.68	1.1	3.2	0.10	4.10
2	0.08	1.64	0.7	4.7	0.06	3.06
3	0.05	1.75	0.8	2.6	0.07	4.38
4	0.03	1.75	0.8	1.5	0.08	4.23
5	0.18	1.86	0.8	8.7	0.08	4.47
6	0.26	1.95	0.8	11.7	0.08	4.08
7	0.23	1.76	0.8	11.4	0.08	3.57
8	0.17	1.99	0.9	7.7	0.09	4.08
9	0.17	1.88	0.8	8.4	0.08	3.77

Esimesel katsel valminud sool-geel kilest mõõdeti IR spekter ning saadi järgmised andmed: 3152 cm⁻¹, 2957 cm⁻¹, 2930 cm⁻¹, 2868 cm⁻¹, 2356 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹, 1457 cm⁻¹, 1374 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹, 1097 cm⁻¹, 1037 cm⁻¹ (lisa 9).

3.5.3. Ti(OBu)₄ – [DMIM][BF₄] ionogeel

50 ml pirnkolvi kaaluti 2,13 g titaantetrabutoksiidi ning sellele lisati 0,18 g [DMIM][BF₄] läbi septumi süstla abil ning segati omavahel kasutades magnetsegajat. Keeduklaasis segati omavahel 4,31 g butanooli ja 0,11 g vett 15 min jooksul ja siis segu lisati ml kaupa iga 5 min Ti(OBu)₄/[DMIM][BF₄] segule. Reaktiive jäeti segama toatemperatuuril ööpäeva jooksul magnetsegaja peal. Seejärel segu aurutati rotaatoraurutil. Veevanni temperatuuriks valiti 70 °C ja algrõhk oli 750 torri. Vee ja alkoksiidi moolide suhe oli 1 ja ionse vedeliku massiprotsent oli 8%.

3.6. Ionogelidest fiibrite valmistamine

Pärast solventide eemaldamist rotaatoraurutil saadi viskoosse siirupitaolise ioonne vedelik/alkoksiid materjali. Värskest valmistatud materjalist tõmmati kohe fiibrid borosilikaatsest klaasist valmistatud pulgaga. Fiibrid tõmmati toatemperatuuril normaالرõhul. Fiibrid tekkisid viskoosse massi tõmbamisel niiskes õhus. Õhu käes materjali pinnal tekkis koheselt tahke kiht tänu veeauruga käivitatud polümerisatsiooni protsessile. Fiibrite mõõtmed sõltusid oluliselt prekursori viskoossusest, ümbritseva keskkonna niiskusest ja tõmbamise kiirusest. Saadud hübriidfiibrite pikkused on kuni 10 cm ja diameetrid 1 µm kuni 100 µm.

4. Tulemused ja arutelu

Käesolev magistritöö keskendus ionsete vedelike ja metalli alkoksiidi homogeensete hübriidmaterjalide valmistamisele fiibrise kujul. Hübriidsed fiibrise valmistati titaantetrabutoksiidist kasutades sool-geel meetodit ning arvestades tööühma eelnevat kogemust oksiidsete kiudude valmistamisel [71]. Arvestades, et homogeensete ionogeelide valmistamiseks on ülioluline komponentide (metalli alkoksiid ja ioonise vedelik) segunemine, sünteesiti trietoksüsilaaniga funktsionaliseeritud ioonise vedelik MTICl, mis hüpoteesi kohaselt peaks segunema titaantetrabutoksiidiga tänu struktuuride (trietoksüsilüülühm) sarnasusele.

4.1. Funktsionaliseeritud ioonise vedeliku süntees

Antud töö raames MTICl sünteesiti 3 korda, iga korraga suurendades lähteainete kogused. Alustati 0,01 moolist, siis suurendati ainekogusid 5 korda ja viimases sünteesis veel 3 korda. Viimasel sünteesil ioonise vedeliku sünteesiti reaktsiooni saagisega 36%, mis on juba võrreldav teiste autorite tulemustega [70,72,73]. Arvatavasti suur materjali kadu oli seotud ioonise vedeliku puhastusprotseduuridega. Vaatamata sellele, et ioonisel vedelikul oli pruunikas värv, lisandeid spektraalse analüüsi käigus ei tuvastatud. Seega võib väita, et nende kontsentratsioon on väga madal (< 1%). Värvise olemasolu võib olla tingitud sellest, et reaktsioonisegu kuumutati pika aja jooksul (3 päeva) suhteliselt kõrgel temperatuuril (100 °C) [74]. On teada, et kvaterneerimise reaktsiooni puhul kuumutamine üle 40-50 °C on mittesoovitav [33], aga antud juhul reaktsioon ei toimiks nii madalal temperatuuril. Ioonise vedeliku värvus antud töös ei olnud niivõrd tähtis (peamine oli IL ja titaantetrabutoksiidi segunemise võimaluste välja selgitamine ja stabiilse hübriidi saamine), seega MTICl täiendavalt ei puhastatud. Sünteesitud ioonise vedelik oli väga stabiilne ühe aasta jooksul, kui seda säilitati külmkapis temperatuuril 5 °C argooniga täidetud suletud kolvis.

4.2. Ioonise vedeliku ja metallialkoksiidide segud

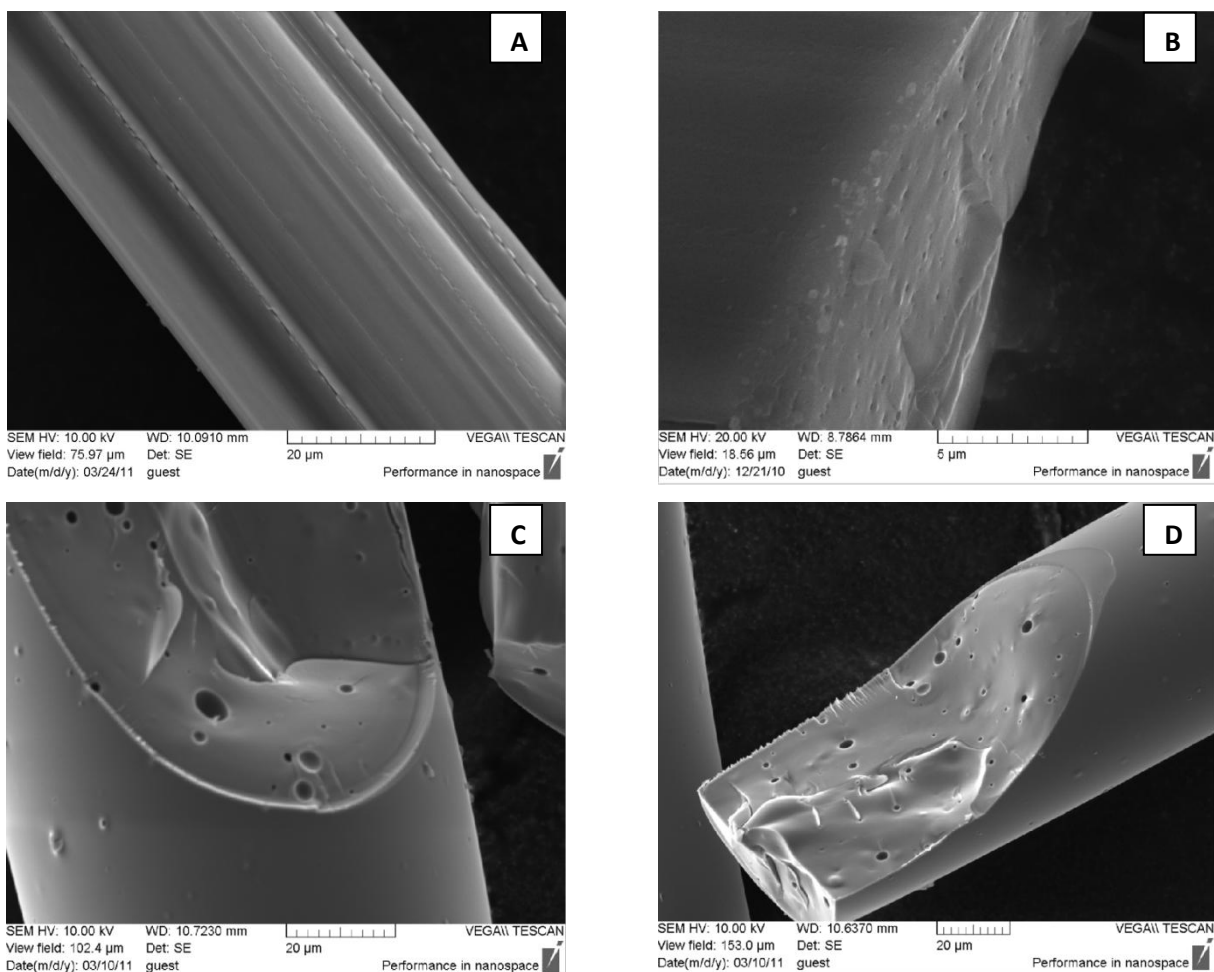
Töö käigus võrreldi kolme erinevat imidasooliumi katioonil põhinevate ioonsete vedelike ([EMIM][BF₄], [DMIM][BF₄] ja MTICl) segunemist titaanalkoksiidiga. [EMIM][BF₄] ja [DMIM][BF₄] korral segunemine titaanalkoksiidiga oli raskendatud, tulemuseks saadi emulsioon. [EMIM][BF₄]-ga oli võimalik saada visuaalsel vaatlusel homogeenne prekursor lahustades seda eelnevalt veega. [DMIM][BF₄] ei ole veega segunev pika alküülahela tõttu, seega peatükis 3.5.1. kirjeldatud meetod ei sobinud homogeenise prekursori valmistamiseks. Sünteesitud MTICl seguneb hästi titaantetrabutoksiidiga, kuid täheldati, et pärast pikemaajalist seismist selle lahustuvus titaantetrabutoksiidis halvenes. Seda nähtust saab seletada ioonise vedeliku iseorganiseerumisega supramolekulaarseteks struktuurideks, mida on raskem lahustada,

kui üksikuid molekule. Mõnede ionsete vedelike tendents moodustada supramolekulaarseid struktuure on juba varem kirjanduses kirjeldatud [75,76]. Keemilisi muutusi MTICl-s (näiteks etoksürühmade hüdrolüüs niiskuse mõjul) spektroskoopiliste meetoditega (NMR, IR) ei tuvastatud, seega lahustuvuse muutus sellega põhjendada ei saa. Supramolekulaarse struktuuri lõhkumiseks segati MTICl enne iga eksperimendi magnetsegaja pliidil 20 minuti jooksul ja alles siis lisati titaantetrabutoksiidile. Sõltuvalt asjaolust, et ioonne vedelik segunes visuaalselt hästi alkoksiidiga, viidi läbi rida eksperimente (tabel 1) varieerides ioonse vedeliku kontsentratsiooni ning vee ja alkoksiidi moolide suhet R. Temaatika uudsuse tõttu ei olnud eelnevalt teada missuguste ioonse vedeliku ja $Ti(OBu)_4$ kontsentratsioonidega on võimalik saada sobivat prekursorit fiibrise tõmbamiseks, seega arvestati eelnevat tööühma kogemust metalli alkoksiidsete fiibrise valmistamisel. Eksperimentide seeria käigus selgus, et optimaalne $H_2O/Ti(OBu)_4$ suhe ehk R parameeter on vahemikus 0,8 – 0,9, sest sellega oli võimalik saada sobiva viskoossusega MTICl/ $Ti(OBu)_4$ geeli fiibrise tõmbamiseks. Ülalmainitud R parameetri väärtuse suurema ($R=1,1$) ja väiksema ($R=0,7$) vee sisalduse korral vastavad kondensatsiooni reaktsioonid toimuvad kas liiga kiiresti või liiga aeglaselt. Suurel R väärtusel tekkis geeli vanandamisel tahke kile. Väikese R parameetri korral ei olnud võimalik materjali piisav geelistumine, mille tulemusena saadi liiga vedel geel. Kasutades optimaalset R parameetri tehti rida eksperimente, kus varieeriti IL kontsentratsiooni materjalis vahemikus 1,5% – 11,7%. Selgus, et väikese IL kontsentratsiooni korral (1,5% – 8,7%) oli võimalik saada peaaegu defektivabad fiibrid, aga suure ioonse vedeliku kontsentratsiooni korral (11,4% ja 11,7%) vastavatel fiibritel täheldati juba mõningate pragude tekkimist.

4.3. Fiibrise karakteriseerimine

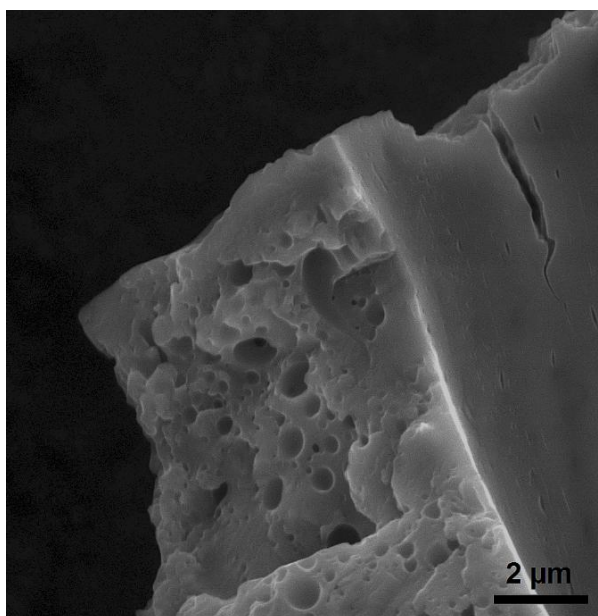
Valmistatud hübriidfiibrise morfoloogiat karakteriseeriti SEM-iga. Autori bakalaureusetöö käigus valmistatud [EMIM][BF_4] sisalduvates titaanalkoksiidsetes fiibrises detekteeriti nii poorid kui ka kuni kogu fiibrise pikkuses ulatuvaid kanalid (joonis 8). Vaatamata sellele, et õnnestus teha visuaalselt homogeense prekursori fiibrise tõmbamisel ikkagi toimus polaarse ja mittepolaarse faasi eraldumine. Ioonse vedelik tekitas fiibrise kas poorid või kanalid sõltuvalt fiibrise tõmbamise kiirusest ja ioonse vedeliku kontsentratsioonist. Madalamatel ioonse vedeliku kontsentratsioonidel tekkisid fiibrise kanalid (joonis 8, A ja B). Seda saab seletada sellega, et alkoksiidis oli ioonse vedeliku emulsioon, mis koosnes väikestest ioonse vedeliku mullidest ning fiibrise tõmbamisel õnnestus mulle pikkaks välja venitada. Suuremate [EMIM][BF_4] kontsentratsioonide korral tekkisid fiibrise poorid (joonis 8, C ja D). Kuna suurema kontsentratsiooni korral ioonse vedeliku mullid olid juba suuremad ei olnud võimalik nendest

kanaleid välja venitada. Sellistes struktuurides ioonne vedelik ei ole homogeeniselt jaotatud geeli maatriksis.



Joonis 8. [EMIM][BF₄]-Ti(OBu)₄ fiibrite struktuurid sõltuvalt ioonse vedeliku kontsentratsioonist: A ja B kasutati 1,7% ionset vedelikut, C ja D kasutati 9,4% ionset vedelikut. Väikese ioonse vedeliku kontsentratsiooni korral tekkisid fiibris kanalid, suurema ioonse vedeliku sisalduse korral jäid fiibrisse poorid.

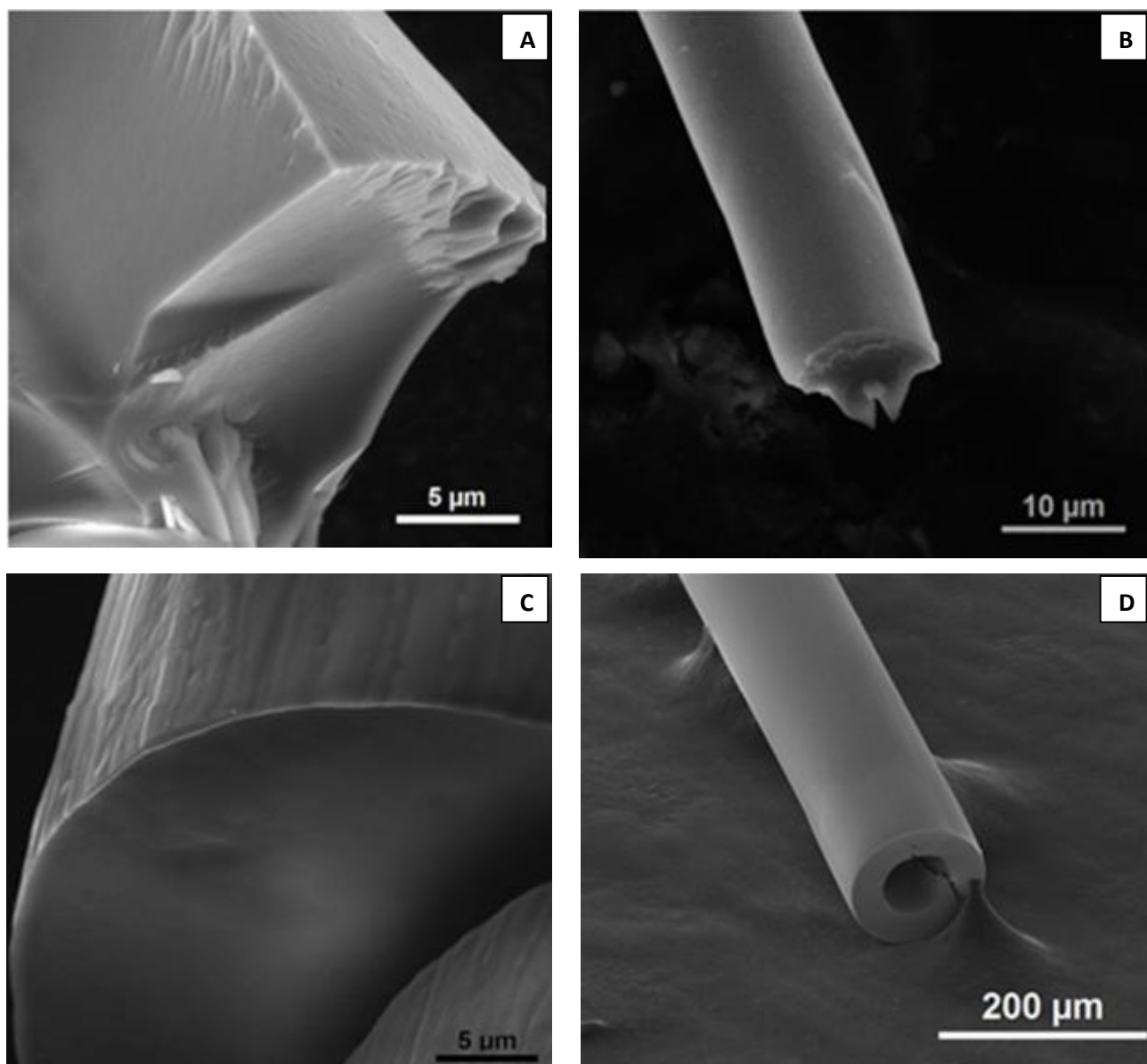
Joonisel 9 on kujutatud [DMIM][BF₄] sisaldav alkoksiidne fiiber. Nagu näha on, IL tekitab fiibrisse poorid, sest ei ole alkoksiidiga segunev.



Joonis 9. [DMIM][BF₄]-Ti(OBu)₄ fiibri ots, 8% ioonse vedeliku kontsentratsiooniga. Ioonne vedelik tekitas alkoksiidses fiibris poorse struktuuri.

Võrreldes teiste ionsete vedelikega funktsionaliseeritud ioonne vedelik oli jaotatud fiibrites homogeenselt (joonis 10). Kuid MTICl põhiliseks eeliseks on selle keemiline struktuur. MTICl võib osaleda sool-geel protsessis etoksürühmade kaudu ning selle tulemusena seostuda titaanalkoksiidi võrgustiga tugevate Si-O-Ti kovalentsete sidemetega. Selline komposiit on stabiilsem, kui tavalistest ionsetest vedelikest valmistatud hübriidid, sest ioonse vedeliku titaanalkoksiidiga seostumine kovalentsete sidemete kaudu lahendab probleemi ioonse vedeliku võimalikust materjalist eraldumisest.

Välja töötatud hübriidfiibrid on kuni 10 cm pikkused ja diameeter jääb vahemikku 1 μm kuni 100 μm. Lisaks fiibritele oli võimalik saada ka mikrotorusid (joonis 10, D). Hüpoteesi kohaselt mikrotorude teke on võimalik geeli sattunud õhumullide tõttu. Õhumullid genereeriti geeli intensiivsel segamisel. Fiibri tõmbamisel õhu käes moodustub materjali pinnal koheselt tahke kiht tänu õhus oleva veeauru tõttu käivitunud polümeerisatsiooni protsessile. Fiibri sisemusse jääb aga vedel geel, kus gaasimullid saavad liikuda ja ühinemisel suurened. Tahkestumise protsessi tulemusena fiibri ruumala väheneb ja mullid ühinevad tekitades fiibris õõnsuse. Kirjeldatud meetod mikrotorude valmistamiseks on kaitstud patendiga [77]. Pragude olemus ning jaotus ioonse vedeliku sisalduvates fiibrites oli minimaliseeritud. See, et hübriidmaterjalides peaaegu polnud defekte on võimalik seletada ioonse vedeliku sisaldusega ja selle käitumisega sool-geel protsessides. Ioonsetel vedelikel on orienteeruv mõju sool-geel protsessis. Samuti kuna ioonsetel vedelikel on väga madal aururõhk, siis geeli vananemisel need ei aurustu, mille tulemusena ei teki materjalis pingeid, mis viivad pragude tekkele.



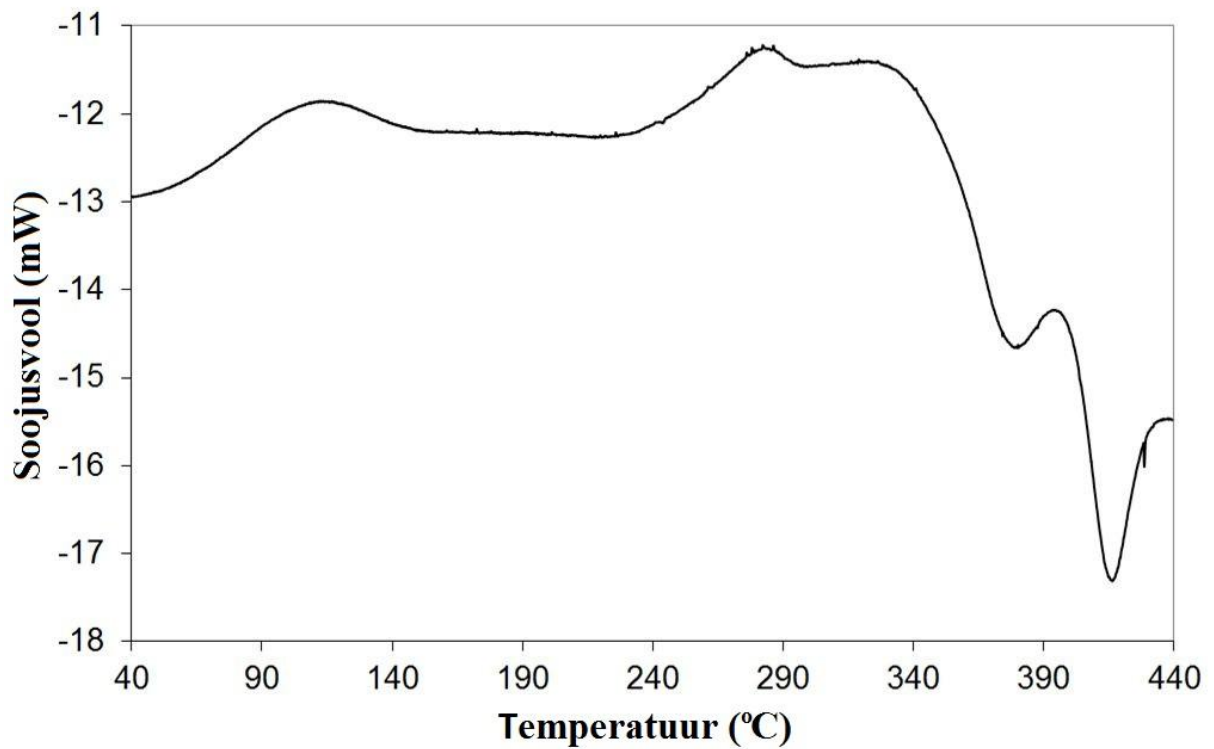
Joonis 10. Erineva ioonse vedeliku sisaldusega MTICl-Ti(OBu)₄ fiibrite pildid saadud kasutades SEMi: a) 1,5% MTICl b) 9,5% c) 11,7% d) geeltoru MTICl kontsentratsiooniga 2,6%. Fiibreid mehaaniliselt lõhastati enne mõõtmisi teostamist.

Ioonse vedeliku olemasolu fiibrites detekteeriti elementanalüüsi abil nii fiibri sees kui ka fiibri pinnal (tabel 2), millest tehti järeldus, et ioonse vedelik on jaotatud materjalis ühtlaselt. IR spektroskoopia analüüsil saadud spektris (lisa 9) on raske välja tuua ioonsele vedelikule karakterseid piikid, sest ioonse vedeliku kontsentratsioon oli väga madal (3,2%). Titaantetrabutoksiidi ja MTICl piikid võiksid omavahel ka kattuda. Näiteks lai piik sagedusega 1630 cm^{-1} võib endas sisaldada ka imidasooliumi ringi C=C sideme valentsvõnkumise sagedusega 1570 cm^{-1} või intensiivne ja suhteliselt lai neeldumine sagedusel 1096 cm^{-1} võiks kattuda ioonse vedeliku Si-O (1071 cm^{-1}) ja C-O (1116 cm^{-1}) sidemete valentsvõnkumiste sagedustega.

Tabel 2. EDX analüüsi tulemused.

Element	Mass (%)	Aatom (%)
C	40,4	56,5
O	31,0	28,5
Si	1,2	0,6
Cl	1,2	0,4
Ti	24,0	12,0
N	2,2	2,0

Ionogelide termiliste omaduste määramiseks viidi läbi DSC analüüsi, mis teostati Tallinna Tehnikaülikoolis. Joonisel 11 on termilise analüüsi tulemused, mis saadi kasutades DSC mõõtesüsteemi. Eksperiment viidi läbi tingimustel, kus temperatuuri tõsteti $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ning skaneeriti läbi temperatuurivahemik $40\text{-}440\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esimene lai piik temperatuurivahemikus $100\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ arvatavasti on tingitud ionogeeeli adsorbeerunud vee ja madalamal temperatuuril lagunevate orgaaniliste ühendite aurustamisest. Järgmine kitsas piik $282\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures on tingitud MTICl lagunemisest. Kirjanduse andmete järgi imidasooliumi soolad kloriid aniooniga hakkavad lagunema temperatuurivahemikus $250\text{-}300^{\circ}\text{C}$ [33]. 1-alküül-3-metüülimidiasooliumi katioonil põhinevatel sooladel lagunemise temperatuurid varieeruvad sõltuvalt kasutatavast anioonist. Ioonse vedeliku termiline stabiilsus kasvab reas $\text{Cl}^{-} < \text{BF}_4^{-} \sim \text{PF}_6^{-} < \text{NTf}_2^{-}$, seega mida nõrgem nukleofiil on anioon, seda termiliselt stabiilsem on vastav ioonne vedelik. Ioonsete vedelike lagunemise esimeseks etapiks on alküülahelate elimineerumine imidasooliumi küljest (pöördreaktsioon kvaterneerumisele) [33]. Edasistes etappides toimub juba imidasooliumi tsükli lagunemine. Graafikul olevad kaks maksimumi temperatuurivahemikus $350\text{-}440^{\circ}\text{C}$ võivad olla tingitud imidasooliumi tsükli lagunemisest ja kogu orgaanika pürolüüsist. Termilise analüüsi tulemuste põhjal saab väita, et ionogeeeli võib kasutada ja töödelda ilma probleemideta suhteliselt kõrgel temperatuuril kuni $282\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Joonis 11. MTiCl/ Ti(OBu)₄ hübriidfiibrite diferentsiaalne skaneeriv kalorimeetrilise analüüsi temperatuursõltuvus. MTiCl sisaldus on 1,5 massi%.

Magistritöö käigus välja töötatud homogeenised hübriidmaterjalid on potentsiaalselt rakendatavad optikas tänu komponentide murdumisnäitajate erinevusele, tekstiilitööstuses funktsionaliseeritud kiudude lähtematerjalina kui ka potentsiaalsete elektroodide väljatöötamises tänu ioonse vedeliku juhtivusele. Eeliseks on ka sool-geel meetodi võime anda produktile erinevaid kujusid tahkes maatriksis ning paindlikkus materjalide valikul. Ioonne vedelik tagab aga ioonse juhtivuse, läbipaistvuse ning mehhaanilise ja termilise stabiilsuse laias temperatuurivahemikus.

5. Kokkuvõte ja järeldused

5.1. Kokkuvõte:

Magistritöö eesmärgid saavutati täies mahus: sünteesiti homogeenne ioonse vedeliku ja sool-geel alkoksiidi segud. Töö käigus võrreldi erinevate ioonsete vedelike ([EMIM][BF₄], [DMIM][BF₄] ja MTICl) segunemist titaantetrabutoksiidiga homogeenne stabiilse sool-geel hübriidi väljatöötamiseks ning leiti, et MTICl seguneb alkoksiidiga ühtlaselt. [EMIM][BF₄] ja [DMIM][BF₄] korral tekib alkoksiidses geelis vastava ioonse vedeliku emulsioon. Homogeensete ionogelide väljatöötamiseks lahendati järgmised ülesanded:

- Sünteesiti trietoksüsilaaniga funktsionaliseeritud ioonse vedelik – MTICl, mille keemiline struktuur karakteriseeriti, kasutades tuumamagnetresonants- ja infrapunaspektroskoopiat .
- Töötati välja meetodika MTICl-st ja titaantetrabutoksiidist homogeensete ionogelide valmistamiseks. Selleks tehti rida eksperimente leidmaks optimaalseid eksperimentaalseid parameetreid: varieeriti ioonse vedeliku ja metallialkoksiidi kontsentratsioone ning ionogeli polümeriseerimiseks sobiva vee ja alkoksiidi suhet.
- Välja töötatud ionogelist valmistati fiibrid ning kiudude visuaalseks iseloomustamiseks kasutati skaneeriva elektron mikroskoopi, materjalide keemilise koostise määramiseks kasutati energiadiispersiivse röntgenspektroskoopilist analüüsi ja infrapunaspektroskoopiat, hübriidmaterjalide termilist stabiilsust määrati kasutades diferentsiaalset skaneerivat kalorimeetrilist analüüsi.
- Töö tulemused esitleti Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi üliõpilaste stipendiumikonkursil ja tunnustati preemiaga.
- Töö raames on ilmumas artikkel: „Highly homogeneous gel fibres and capillaries from blend of titanium tetrabutoxide and siloxane functionalized ionic liquid”, ajakirjas Journal of Sol-Gel Science and Technology, mida refereerib Thomson Reuters WoS (lisa 10).

5.2. Järeldused:

- Titaantetrabutoksiidist ja MTICl-st on võimalik sool-geel meetodil valmistada ajas stabiilseid, homogeenneid hübriidmaterjale. Materjali stabiilsus on tingitud ioonse vedeliku seostumisest titaantetrabutoksiidiga kovalentsete Si-O-Ti sidemete kaudu.
- Uudsetest ionogelidest saab valmistada suures ulatuses defektivabasid fiibreid ning mikrotorusid. Pragude ja muude defektide suurus ning jaotus on minimaliseeritud tänu

MTICl orienteerivale mõjule materjali struktuuris. Madala aururõhuga ioonne vedelik ei aurustu geeli vananemisel, mille tulemusena ei teki hübriidmaterjalis pingeid, mis viivad pragude tekkele.

- Leiti, et torude ja kiudude tõmbamiseks peab olema vee ja alkoksiidi moolsuhe vahemikus 0,8 – 0,9, mis tagab segu sobiva viskoossuse nii, et ionogeelid polümeriseeruksid niiske õhu tingimustes sobiva kiirusega.
- MTICl moodustab supramolekulaarseid struktuure ja seepärast aja jooksul selle lahustamisomadused halvenevad. Supramolekulaarseid struktuure on raskem lahustada kui üksikuid molekule.
- MTICl-st ja titaantetrabutoksiidist tehtud hübriidmaterjalid on tehnoloogias kasutatavad kuni 282 °C-ni, st. ioonse vedeliku lagunemise temperatuurini.
- Tänu suurtele võimalustele sünteesitud materjali kuju ja suuruse valiku osas on saadud materjalidel potentsiaalseid rakendusi erinevates valdkondades, näiteks kiudoptikas, sensorikas, elektrokeemilistes seadmetes, tekstiilitööstuses. Viimase osas on tehtud esmased katsed, mille tulemused on tööstuslikult lootustandvad.

5.3. Perspektiivid töö jätkamiseks

Edasisteks plaanideks on selgitada väljatöötatud homogeensete ionogeelide elektrilisi ja mehaanilisi omadusi tagamaks nende potentsiaalselt võimalikud rakendused. Kuna ioones vedelikus olevad värvilised lisandid võivad mõjutada mitmeid hübriidmaterjalide parameetreid, näiteks muuta elektrijuhtivust ja optilisi omadusi on mõttekas edaspidistes uuringutes rakendada sünteesitud ioonse vedeliku värvi eemaldamiseks peatükis 2.4 kirjeldatud meetodeid. Tööstuslike rakenduste seisukohalt plaanitakse saadud ionogeele rakendada tekstiilitööstuses ja elektrokeemilistes seadmetes. Edusammud on tehtud süsiniknanotorude ühtlasel dispergeerimisel ionogeelis potentsiaale elektroodi välja töötamisel ning keemiliselt modifitseeritud tekstiili katmisel ionogeeli kihiga. Valminud on artikli käsikiri, R Välbe, M. Tarkanovskaja, et al. „Ionic liquid – sol-gel approach modifying carbon nanotubes and cellulose fibers” mis plaanitakse esitada Thomson Reuters WoS kategooria ajakirjale avaldamiseks.

6. Summary

Homogeneous hybrid materials from ionic liquid and metal alkoxide.

Marta Tarkanovskaja

The preparation of ionogels by sol-gel processing has attracted much attention recently, because these novel hybrid materials combine properties of both the inorganic matrix (thermal and mechanical stability) and the ionic liquid (ionic conductivity, nonvolatility), which potentially allows usage of the materials in different fields such as electrochemical devices (lithium batteries, electric double-layer capacitors, dye-sensitized solar cells, fuel cells), optics, sensors, separation techniques.

The aim of this work was to combine different imidazolium based ionic liquids with titanium(IV) butoxide to produce homogenous hybrid fibers using aqueous sol-gel reaction. In this work three imidazolium based ionic liquids [EMIM][BF₄], [DMIM][BF₄] and trialkoxylilyl functionalized 1-methyl-3-(triethoxysilylpropyl)imidazolium chloride (MTICl) were combined with titanium(IV) butoxide. The study showed that ionic liquid miscibility with metal alkoxide plays an important role in homogenous fibres production. MTICl was miscible with titanium tetrabutoxide, while [EMIM][BF₄] and [DMIM][BF₄] did not show good miscibility with the alkoxide. As a result of that, functionalized ionic liquid was dispersed homogeneously in fibers, although homogenous dispersion was not obtained with simple imidazolium salts. However, main advantage of MTICl over [EMIM][BF₄] and [DMIM][BF₄] is derived from its chemical structure. MTICl reacts with the titanium alkoxide during the sol-gel process and therefore the ionic liquid was covalently immobilized to gel structure.

The morphology of the prepared ionogel fibers was characterized by scanning electron microscopy. Dependent on the drawing speed and concentration, [EMIM][BF₄] and [DMIM][BF₄] can form channels and pores in fibers. The fibers containing MTICl were homogenous and almost without any defects. Presence of MTICl in the fibers was detected and analysed by elemental analysis, FTIR and differential calorimetry. Elemental analysis detected the ionic liquid both inside of the fibers and on their surface. From this fact a conclusion can be made that MTICl was homogeneously dispersed in the prepared hybrid materials. Thermal analysis showed that MTICl begins decompose at 282 °C.

The main conclusions from this work are:

- It is possible to obtain stable and homogeneous materials from titaniumtetrabutoxide and MTICl through the aqueous sol-gel reaction. Functionalized ionic liquid can be involved

in the sol-gel processes through ethoxy groups and associate with titanium alkoxide network forming Si-O-Ti covalent bonds. As a result, in the obtained hybrid material MTICl is covalently bonded through the cation with titanium alkoxide network and therefore possible leakage of the confined ionic liquid is prevented.

- On a large scale crack free fibers and microtubes can be prepared from the novel ionogels. MTICl can act as a coordinating agent preventing cracking of the material. Also MTICl does not evaporate during the gel aging and so formation of surface strains, which generally leads to cracking, is avoided.
- Water/alkoxide ratio must be in range 0,8 – 0,9 for preparing MTICl/Ti(OBu)₄ mixture with suitable viscosity. With those parameters ionogels polymerize in humid air with appropriate velocity to form fibers and tubes by drawing.
- MTICl tends to form supramolecular structures, which are harder to solvate than single molecules. That is why solvating properties of ionic liquid become worse during some time after its synthesis.
- Potential applications for obtained homogeneous materials are in different fields, for instance, in optics, sensors, electrochemical devices and textile industry due to versatility of sol-gel process towards obtainable materials size and shape. Investigation of possible applications of the synthesized ionogels as electrode materials and textile coatings as well as their electrical and mechanical properties will be the focus of the future research.

The results of this work are summarized in an article: „Highly homogeneous gel fibres and capillaries from blend of titanium tetrabutoxide and siloxane functionalized ionic liquid”, which is accepted for publishing in Journal of Sol-Gel Science and Technology.

7. Kasutatud kirjandus

1. Nanko, M. Definitions and categories of hybrid materials. *Adv. Tech. Mater. Mater. Processing*, **2009**, 11, 1-8.
2. Le Bideau, J.; Viau, L.; Vioux, A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 907-925.
3. Freemantle, M. An Introduction to Ionic Liquids. RSC: Cambridge, UK, **2010**.
4. SciFinder and mebaas: <https://scifinder.cas.org>, viimati alla laetud 01.04.2013.
5. Taaber, T.; Põhako-Esko, K.; Saal, K.; Lõhmus, R.; Mäeorg, U.; Kink, I. *Novel anti-wear lubricants based on nanoparticles/ionic liquid combination*. „Functional materials and nanotechnologies“, **2013**, konverentsi abstrakt.
6. Must, I.; Kaasik, F.; Põldsalu, I.; Johanson, U.; Punning, A.; Aabloo, A. A carbide-derived carbon laminate used as a mechano-electrical sensor. *Carbon*, **2012**, 50(2), 535-541.
7. Kurig, H. Ioonsetel vedelikel baseeruvad elektrilise kaksikkihi kondensaatorid, *doktoritöö*, Tartu Ülikool, **2011**.
8. Borissova, M. Kapilaarelektroforees alküülimidiasooliumsooladega, *doktoritöö*, Tallinna Tehnikaülikool, **2007**.
9. Susan, A. B. H.; Kaneko, T.; Noda, A.; Watanabe, M. Ion gels prepared by in situ radical polymerization of vinyl monomers in an ionic liquid and their characterization as polymer electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4976-4983.
10. Ueno, K.; Hata, K.; Katakabe, T.; Kondoh, M.; Watanabe, M. Nanocomposite ion gels based on silica nanoparticles and an ionic liquid: ionic transport, viscoelastic properties, and microstructure. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 9013-9019.
11. Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes. *Science*, **2003**, 300(5628), 2072-4.
12. Vioux, A.; Viau, L.; Volland, S.; Le Bideau, J. Use of Ionic Liquids in Sol-gel; Ionogels and Applications. *C. R. Chimie*. **2010**, 13, 242-255.
13. Dai, S.; Burleigh, M. C.; Ju, Y. H.; Gao, H. J.; Lin, J. S.; Pennycook, S.; Barnes, C. E. Preparation of Silica Aerogel Using Ionic Liquids and Metal Ions. *Chem. Commun.* **2000**, 243.
14. Donato, R. K.; Migliorini, M. V.; Benvegna, M. A.; Stracke, M. P.; Gelesky, M. A.; Dupont, J.; Pavan, F. A.; Schrekker, C. M. L.; Schrekker, H. S. Synthesis of Silica Xerogels with Highly Distinct Morphologies in the Presence of Imidazolium Ionic Liquids. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, 49, 71-77.

15. Yoo, K. S.; Lee, T. G.; Kim, J. Preparation and characterization of mesoporous TiO₂ particles by modified sol-gel method using ionic liquids. *Micropo. Mesopor. Mater.*, **2005**, 84, 211-217.
16. Choi, E. H.; Hong, S. I.; Moon, D. J. Preparation of thermally stable mesostructured nano-sized TiO₂ particles by modified sol-gel method using ionic liquid. *Catal Lett.*, **2008**, 123, 84-89.
17. Liu, Y.; Li, J.; Wang, M.; Li, Z.; Liu, H.; He, P.; Yang, X.; Li, J. Preparation and properties of nanostructure anatase TiO₂ monoliths using 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate room-temperature ionic liquid as template solvents. *Crist. Growth. Des.*, **2005**, 5, 1643-1649.
18. Shi F; Zgang Q; Li D; Deng Y. Silica-gel-confined ionic liquids: a new attempt for the development of supported nanoliquid catalysis. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5279-5288.
19. Bellayer S; Viau L; Tebby Z; Toupance T; Bideau J; Vioux A. Immobilization of ionic liquid in translucent tin dioxide monoliths by sol-gel processing. *Dalton Trans.*, **2009**, 8, 1307-1313.
20. Neoze, M. A.; Bideau, J. L.; Leroux, F.; Vioux, A. A route to heat resistant solid membranes with performances of liquid electrolytes. *Chem. Commun.*, **2005**, 28(8), 1082-4.
21. Neoze, M. A.; Bideau, J. L.; Gaveau, P.; Bellayer, S.; Vioux, A. Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3931-3936
22. Neouze, M. A.; Bideau, J. L.; Vioux, A. Versatile heat resistant solid electrolytes with performances of liquid electrolytes. *Prog. Solid State Ch.*, **2005**, 33, 217-222.
23. Kavanagh, A.; Byrne, R.; Diamond, D.; Fraser, K. J. Stimuli responsive ionogels for sensing applications – an overview, *Membranes*, **2012**, 2, 16-39.
24. Mahltig, B.; Textor, T. Nanosols and Textiles, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, London, **2008**.
25. Lin, Y. T.; Zeng, T. W.; Lai, W. Z.; Chen, C. W.; Lin, Y. Y.; Chang, Y.-S.; Su, W.-F. Efficient photoinduced charge transfer in TiO₂ nanorod/conjugated polymer hybrid materials. *Nanotechnology*, **2006**, 17, 5781–5785.
26. Gońska, P.; Zaleska, A.; Kowalska, E.; Klimczuk, T.; Sobczak, J. W.; Skwarek, E.; Janusz, W.; Hupka, J. TiO₂ photoactivity in vis and UV light: The influence of calcinations temperature and surface properties. *Appl. Catal., B*, **2008**, 84, 440–447.
27. World health organization international agency for research on cancer ‘IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans’, *WHO Press*, **2010**, 93.
28. Reedo, V. Elaboration of IV group metal oxide structures and their possible applications, *dokoritöö*, Tartu Ülikool, **2008**.
29. Välbe, R. Tsirkooniumdioksiidi kileliste kehandite parameetrite kontrollimine substraadi struktuuriga tööstusmaterjali prototüübi arendamiseks, *magistritöö*, Tartu Ülikool, **2010**.

30. Järvekülg, M. Tubular microstructures by Hf-, Zr- and Ti-butoxide gel sheet rolling, *dokoritöö*, Tartu Ülikool, **2011**.
31. Reedo, V. Madaladimensionaalsete optiliste materjalide valmistamine sool-geel meetodil, *magistritöö*, Tartu Ülikool, **2004**.
32. Tarkanovskaja, M.; Polümeriseeritava ioonse vedeliku süntees ja selle oksiidse komposiidi väljatöötamine, *bakalaureusetöö*, Tartu Ülikool, **2011**.
33. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*. 2nd ed.; WileyVCH:Weinheim, Germany, **2008**.
34. Robinson, J.; Osteryoung, R. A. An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminium chloride-*n*-butylpyridinium chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 323-327.
35. Wilkes, J.S.; Levinsky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: A new class of room temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1263-1264.
36. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965-967.
37. Sigma-Aldrich, Enabling technologies: Ionic liquids. *ChemFiles*, **2005**, 5, 2.
38. Yang, Z.; Pan, W. Ionic liquids: green solvents for nonaqueous biocatalysis. *Enzyme Microb. Technol.*, **2005**, 37, 19-28.
39. Berthod, A.; Carda-Broch, S. Uses of Ionic Liquids in Analytical Chemistry. *CNRS*, **2010**.
40. Romero, A.; Santos, A.; Tojo, J.; Rodriguez, A. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 151, 268-273.
41. Properties of fluids: http://www.thermexcel.com/english/tables/eau_atm.htm viimati uuendatud 06.**2003**.
42. Bermudez, M. D.; Jimenez, A. E.; Sanes, J.; Carrion, F. J. Ionic liquids as advanced lubricant fluids. *Molecules*, **2009**, 14, 2888-2908.
43. Galinski, M.; Lewandowski, A.; Stepniak, I. Ionic Liquids as Electrolytes, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 5567-5580.
44. Kosmulski, M.; Gustafsson, J.; Rosenholm, J. B. Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Thermochim. Acta*, **2004**, 412, 47-53.
45. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 2441-2452.

46. Murakami, N.; Kamai, T.; Tsubota, T.; Ohno, T. Control of the crystal structure of titanium(IV) oxide by hydrothermal treatment of a titanate nanotube under acidic conditions. *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, 12, 532–537.
47. Ma, Z.; Yu, J.; Dai, S. Preparation on inorganic materials using ionic liquids. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 261-285.
48. Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, K.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrofobic highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168-1178.
49. Seddon, K.R.; Stark, A.; Torres, M.J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 2275-2287.
50. Stoppa, A.; Hunger, J.; Buchner, R. Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents. *J. Chem. Eng. Data*, **2009**, 54, 472-479.
51. Wideger, J.A.; Saurer, E. M.; Marsh, K. N.; Magee, J. W. Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity. *J. Chem. Thermodyn.*, **2005**, 37, 569-575.
52. Jarosik, A., Krajewski, R., Lewandowski, A., Radzimski P. Conductivity of ionic liquids in mixtures. *J. Mol. Liq.*, **2006**, 123, 43-50.
53. Shuhang, R.; Yucui, H.; Weize, W.; Wiena, L. Purification of Ionic Liquids: Sweeping Solvents by Nitrogen. *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, 55 (11), 5074-5077.
54. Burrell, A. K.; Del Sesto, R. E.; Baker, S. N.; McCleskey T. M.; Baker, G. A. The Large Scale Synthesis of Pure Imidasolium and Pyrrolidinium Ionic Liquids. *Green Chem.*, **2007**, 9, 449-454.
55. Nockemann, P.; Binnemans, K.; Driesen, K. Purification of Imidasolium Ionic Liquids for Spectroscopic Applications. *Chem. Phys. Let.*, **2005**, 415, 131-136.
56. Ivanova, Y.; Iordanova, R.; Dmitriev, Y. History of sol-gel science and technology. *J. Univ. Chem. Tech. Metal.*, **2008**, 43(2), 181-192.
57. Tätte, T.; Avarmaa, T.; Lõhmus, R.; Mäeorg, U.; Pistol, M. E.; Raid, R.; Sildos, I.; Lõhmus, A. Transparent and conductive Sb-doped tin oxide SPM tips prepared by sol-gel method. *Mat. Sci. Eng. C*, **2002**, 19, 101-104.
56. Järvekülg, M.; Välbe, R.; Jõgi, J.; Salundi, A.; Kangur, T.; Reedo, V.; Kalda, J.; Mäeorg, U.; Lõhmus, A.; Romanov, A. E. A sol-gel approach to self-formation of microtubular structures from metal alkoxide gel films. *Phys. Status Solidi A*, **2012**, 209(12), 2481-2486.
57. Tätte, T.; Hussainov, M.; Paalo, M.; Part, M.; Talviste, R.; Kiisk, V.; Mändar, H.; Põhako, K.; Pehk, T.; Reivelt, K.; Natali, M.; Gurauskis J.; Lõhmus, A.; Mäeorg, U. Alkoxide-based precursors for direct drawing of metal oxide micro- and nanofibers. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, 12, 034412.

58. Rath, K.; Novel materials from sol-gel chemistry, S&TR, <https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>, viimati uuendatud 05.05.2005.
59. Young S. K.; Sol-gel science for ceramic materials. *Material Matters*, **2006**, 1.3, 8
60. Kozuka, H. Fundamental issues on sol-gel coatings: Stress evolution, cracking and radiative striations, Handbook of sol gel science and technology, vol 1, **2005**.
61. Lee, J.; Aida, T. „Bucky gels“ for tailoring electroactive materials and devices: the composites of carbon materials with ionic liquids. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 6757-6762.
62. Lee, U. H.; Kudo, T.; Honma, I. High-ion conducting solidified hybrid electrolytes by the self-assembly of ionic liquids and TiO₂. *Chem. Commun.*, **2009**, 3068-3070.
63. Noor, S. A. M.; Bayley, P. M.; Forsyth, M.; MacFarlane. Ionogels based on ionic liquids as potentially highly conductive solid state electrolytes. *Electrochim. Acta*, **2013**, 91, 219-226.
64. Ahmad, S.; Deepa, M. Ionogels encompassing ionic liquid with liquid like performance preferable for fast solid state electrochromic devices. *Electrochem. Comm.*, **2007**, 9, 1635-1638.
65. Lunstroot, K.; Driesen, K.; Nockemann, P.; Görller-Walrand, C.; Binnemans, K.; Bellayer, S.; Le Bideau, J.; Vioux, A. Luminescent ionogels based on europium-doped ionic liquids confined within silica-derived networks. *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 5711-5715.
66. Ducros, J. B.; Buchtova, N.; Magrez, A.; Chauvet, O.; Bideau, J. Ionic and electronic conductivities in carbon nanotubes – ionogel solid device. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 2508.
67. Ohtlike kemikaalide identifitseerimine, klassifitseerimine, pakendamise ja märgistamise nõuded ning kord: <https://www.riigiteataja.ee/aktalisa/0000/1325/6120/13256123.pdf> viimati alla laetud 05.03.2013.
68. <http://www.sigmaaldrich.com> viimati allalaetud 05.03.2013.
69. Kemikaalide andmebaas GESTIS: <http://gestis-en.itrust.de> viimati allalaetud 05.03.2013.
70. Brenna, S.; Posset, T.; Furrer, J.; Blümel, J. ¹⁴N NMR and two-dimensional suspension Hand ¹³C HRMAS NMR spectroscopy of ionic liquids immobilized on silica. *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 2880–2888.
71. Saal, K., Tätte, T., Järvekülg, M., Reedo, V., Lõhmus, A. and Kink, I. Micro- and nanoscale structures by sol-gel processing. *Int. J. Materials and Product Technology*, **2011**, 40, 1/2, 2–14.
72. Chi, Y. S.; Lee, J. K.; Lee, S.; Choi, I. S. Control of wettability by anion exchange on Si/SiO₂ surfaces. *Langmuir*, **2004**, 20, 3024–3027.
73. Liu, G.; Hou, M.; Song, J.; Zhang, Z.; Wu, T.; Han, B. Ni²⁺ containing ionic liquid immobilized on silica: effective catalyst for styrene oxidation with H₂O at solvent-free condition. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, 316, 90–94.
74. Earle, J. M.; Gordon, C. M.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Welton, T. Decolorization of ionic liquids for spectroscopy, *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 758-764.

75. Craig, S.L. From ionic liquid to supramolecular polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 2645–2646.
76. Imam, M.R.; Peterca, M.; Edlund, U.; Balagurusamy, V.S.K.; Percec V. Dendronized supramolecular polymers self-assembled from dendritic ionic liquids. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 4165–4193.
77. Marko, P.; Tätte, T.; Mäeorg, U.; Kiisk, U.; Nurk, G.; Vorobjov, A.; Hanschmidt, K. A method of preparing metal oxide microtubes, University of Tartu, WO 2012/089839, **2012**.

Tänuavaldused

Töö autor avaldab oma tänu ja tunnustust eelkõige juhendajatele Raul Välbele ja Kaija Põhako-Eskole mitmekülgse abi ja suunamise eest. Kaija Põhako-Eskole kuulub tänu abi eest NMR spektrite mõõtmisel ning Raul Välbele abi eest SEM uuringute teostamisel.

Autor tänab ka Ants Lõhmust, Valter Reedot ja Uno Mäeorgu väärtuslike konsultatsioonide eest.

Suur tänu Ilmar Kingile ja Rando Saarele EDX analüüsi teostamise eest.

Abi eest DSC analüüsi läbiviimisel tänab autor Andres Krummet.

Samuti on autor tänulik FI nanostruktuuride füüsika labori ja KI orgaanilise keemia labori sõbralikule ja abivalmis kollektiividele.

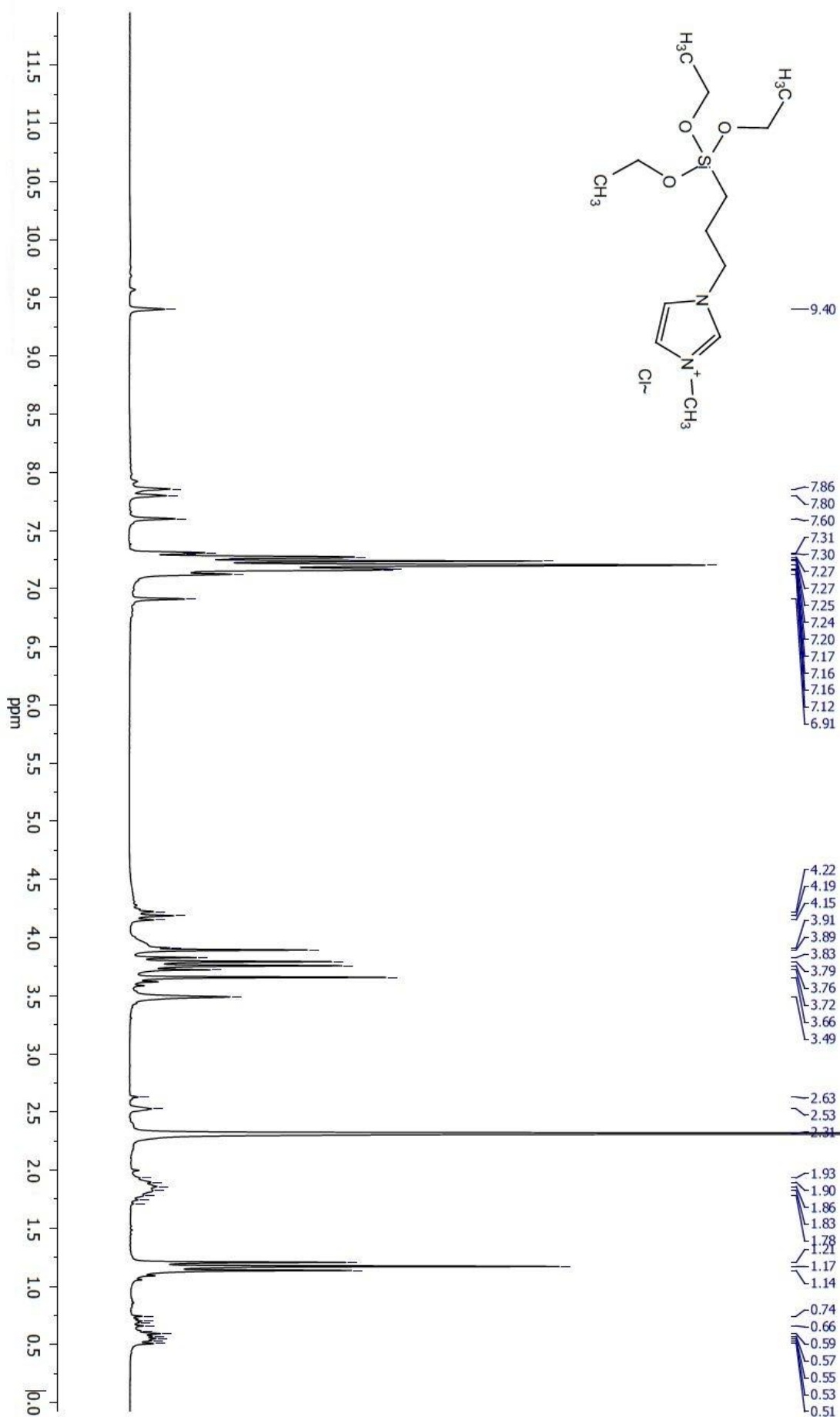
Autori siiras tänu kuulub ka pereliikmetele ja sõpradele toetuse ning kaasaelamise eest.

Käesolev töö sai võimalikuks tänu Eesti Teadusfondi (grandid nr. 9281, 8377) ja ETag institutsionaalse uurimistoetuse IUT 25 toetusele.

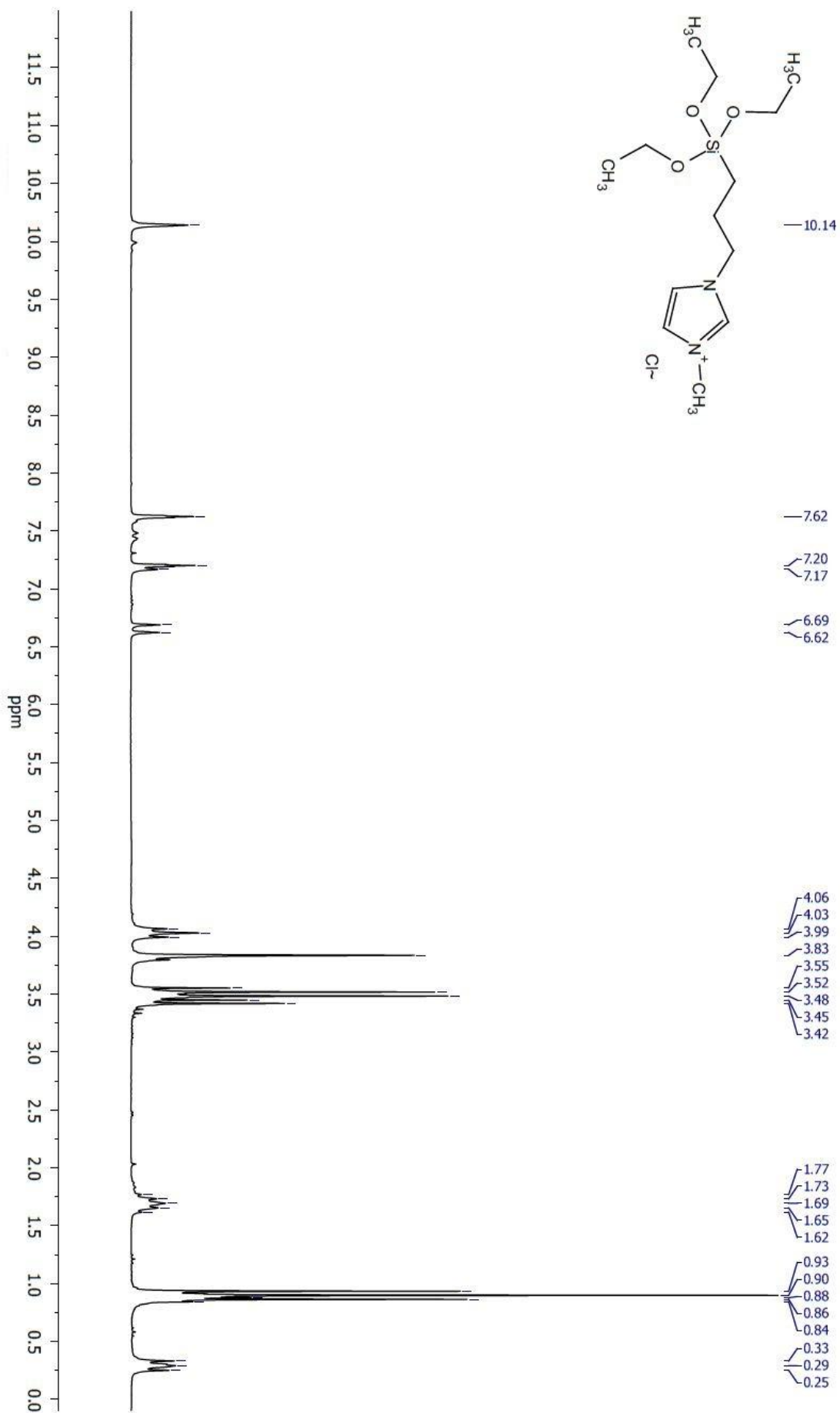
Lisad

- Lisa 1. Puhastamata MTiCl ^1H NMR spekter
- Lisa 2. MTiCl 2. sünteesi ^1H NMR spekter
- Lisa 3. MTiCl 2. sünteesi ^{13}C NMR spekter
- Lisa 4. MTiCl 2. sünteesi kontroll ^1H NMR spekter
- Lisa 5. MTiCl 2. sünteesi IR spekter
- Lisa 6. MTiCl 2. sünteesi kontroll IR spekter
- Lisa 7. MTiCl 3. sünteesi ^1H NMR spekter
- Lisa 8. MTiCl 3. sünteesi ^{13}C NMR spekter
- Lisa 9. IR spekter MTiCl-Ti(OBu)₄ sool-geel kilest
- Lisa 10. Töö raames kirjutatud artikkel

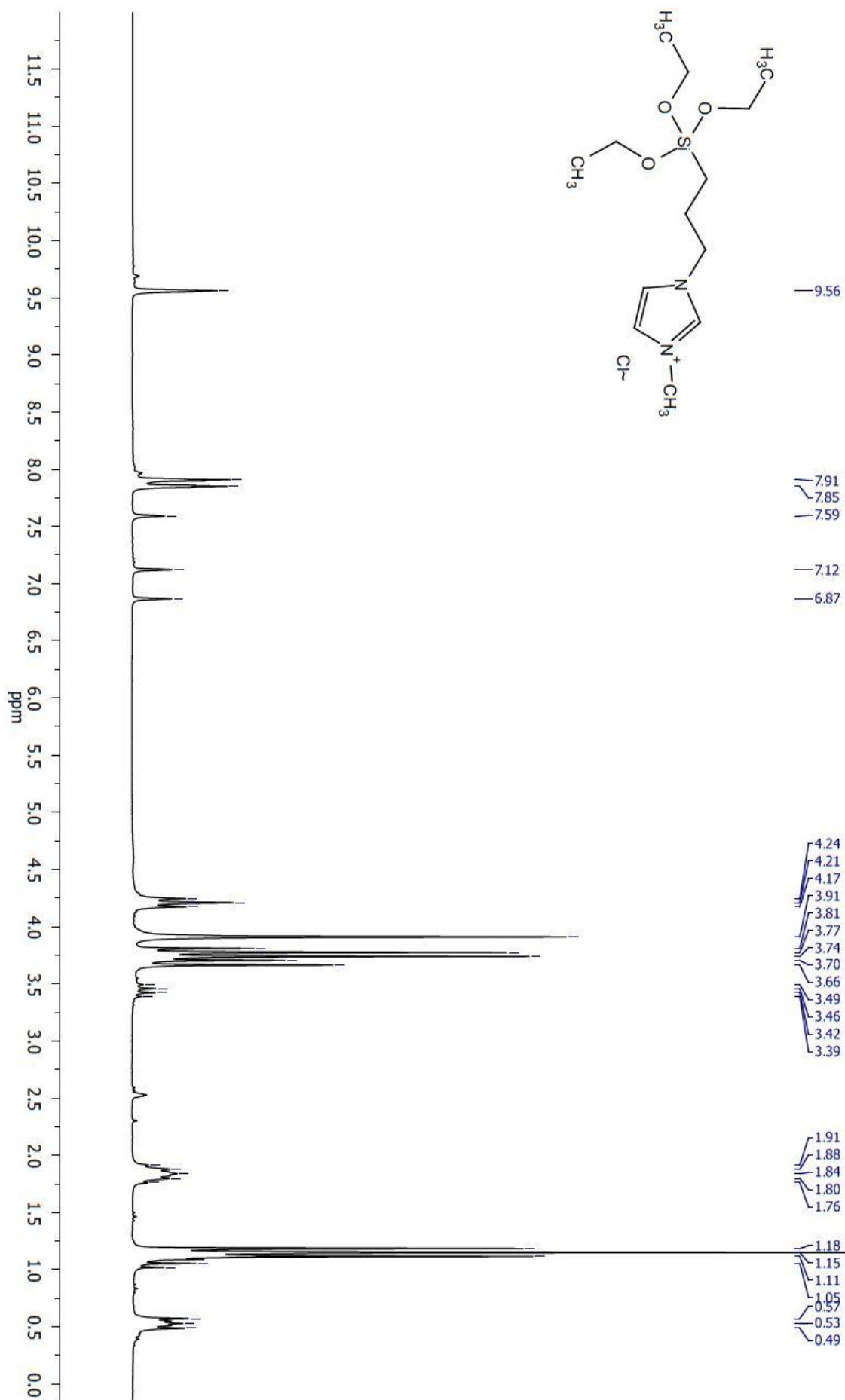
Lisa 1. Puhastamata MTICl ¹H NMR spekter



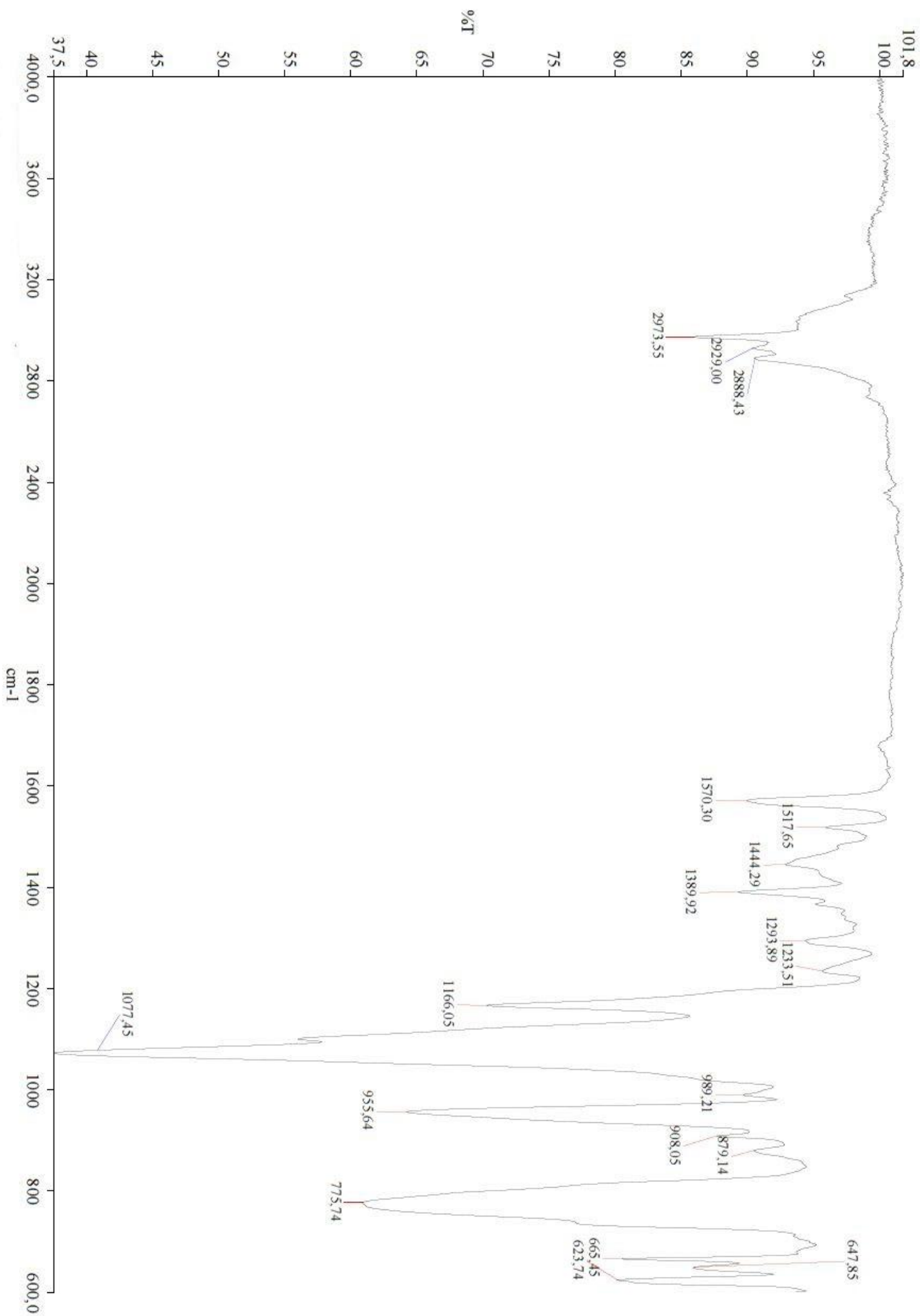
Lisa 2. MTICl 2. sünteesi ^1H NMR spekter



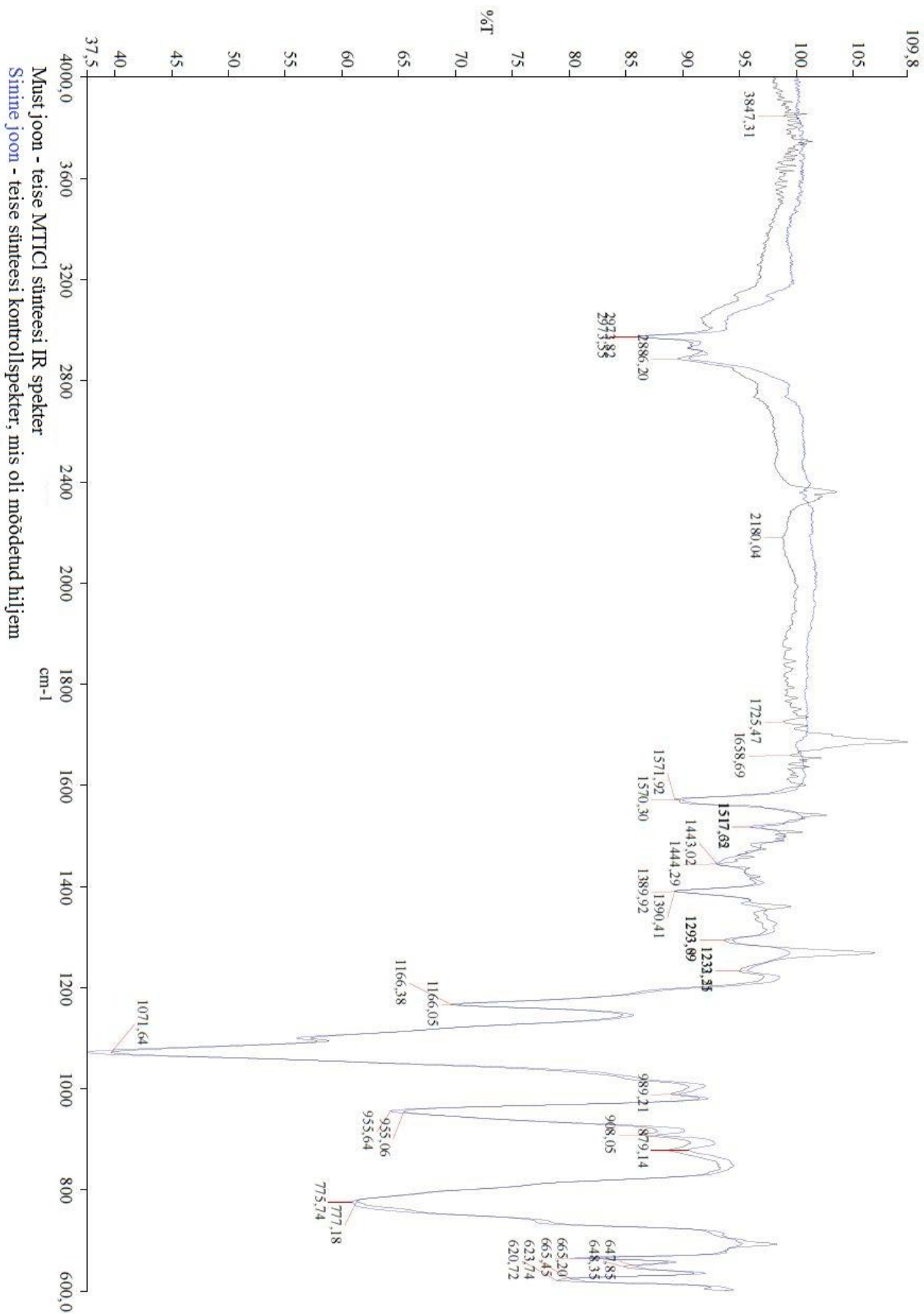
Lisa 4. MTICl 2. sünteesi kontroll ^1H NMR spekter



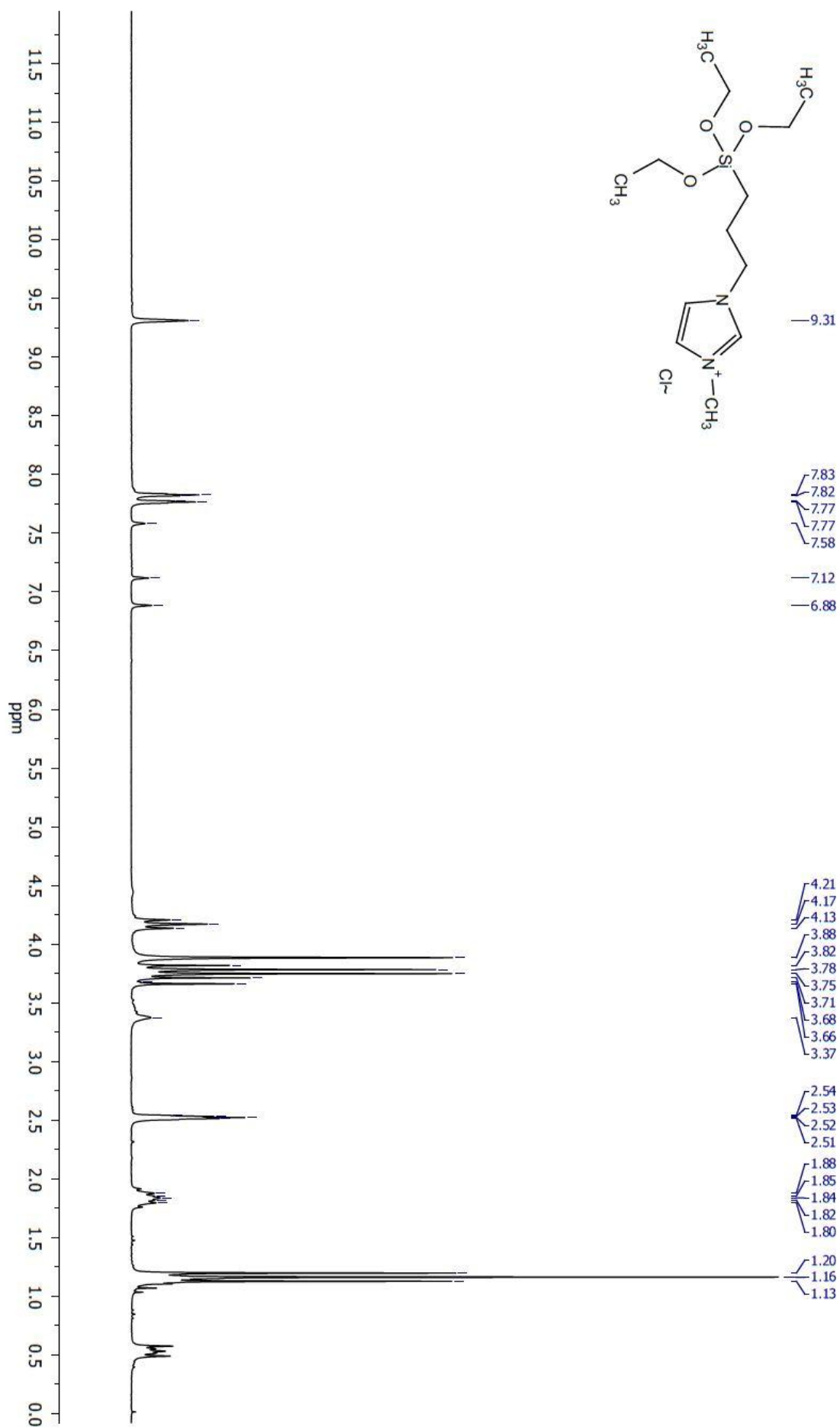
Lisa 5. MTICI 2. sünteesi IR spekter



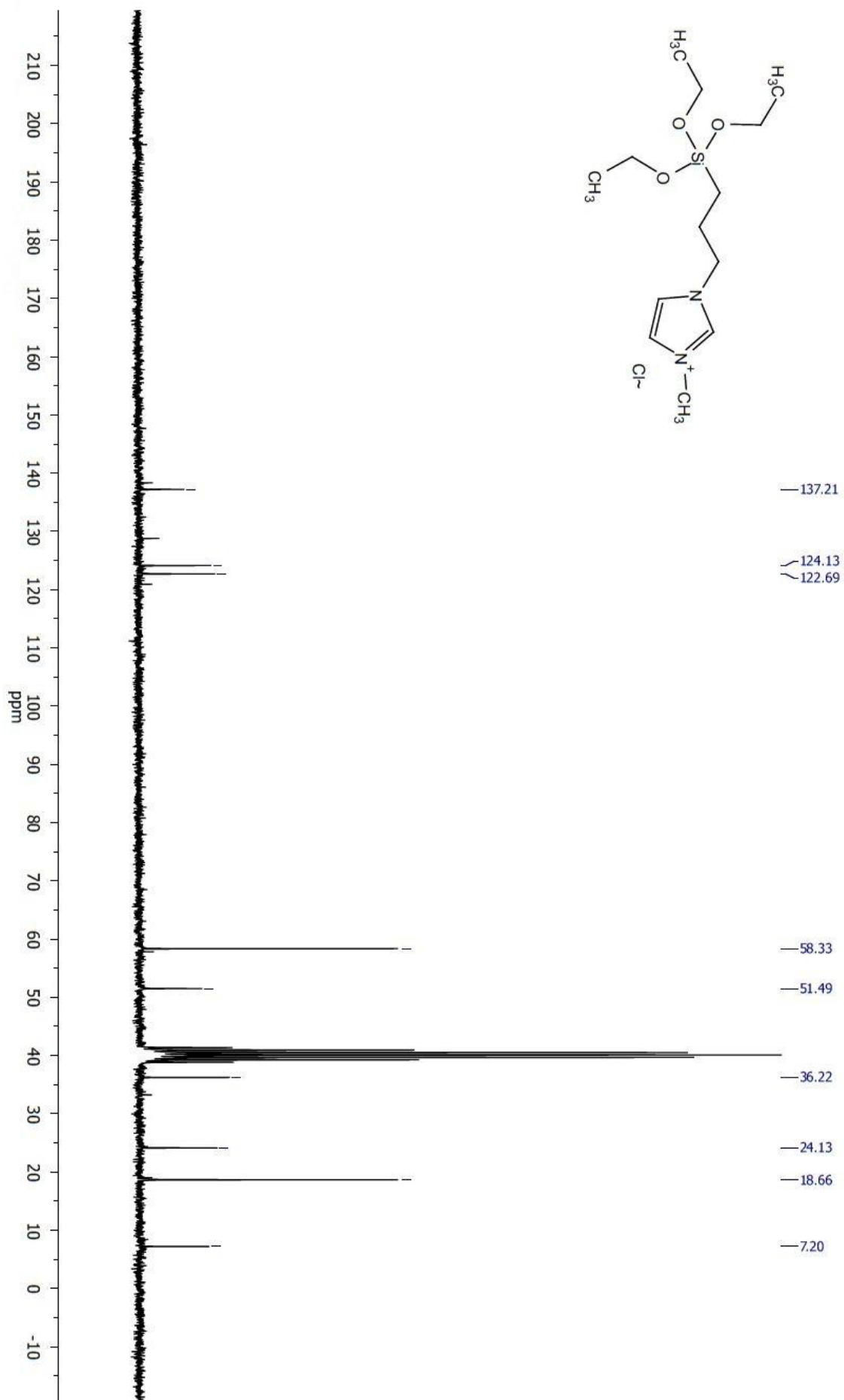
Lisa 6. MTICI 2. sünteesi kontroll IR spekter



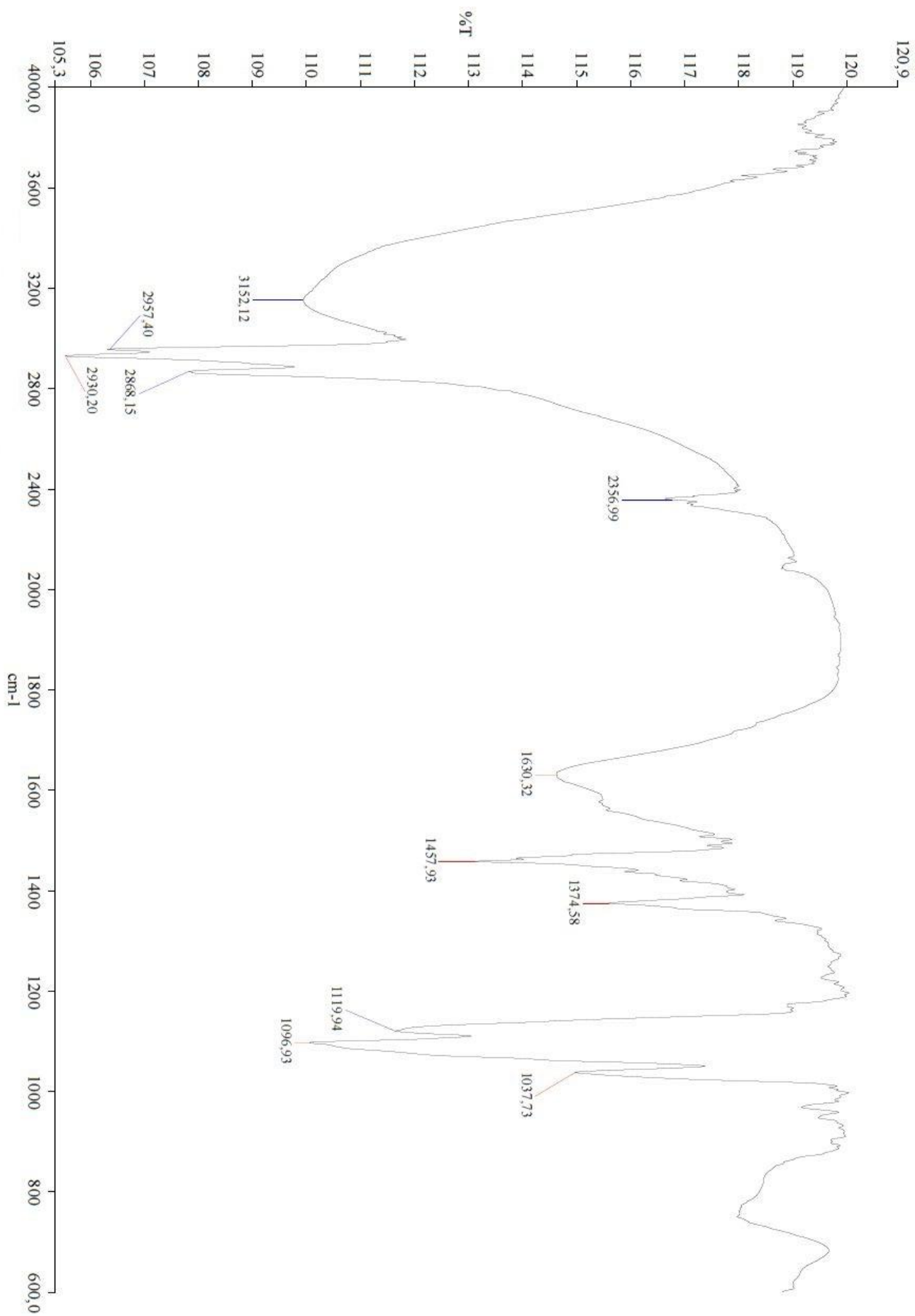
Lisa 7. MTICl 3. sünteesi ^1H NMR spekter



Lisa 8. MTICl 3. sünteesi ^{13}C NMR spekter



Lisa 9. IR spekter MTiCl-Ti(OBu)₄ sool-geel kilest



Journal of Sol-Gel Science and Technology

Highly homogeneous gel fibres and capillaries from blend of titanium tetrabutoxide and siloxane functionalized ionic liquid

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JSST3693R1
Full Title:	Highly homogeneous gel fibres and capillaries from blend of titanium tetrabutoxide and siloxane functionalized ionic liquid
Article Type:	Original Paper
Keywords:	Sol-gel; ionic liquid; ionogel; hybrid material
Corresponding Author:	Raul Välbe, MSc University of Tartu Tartu, ESTONIA
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	University of Tartu
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Raul Välbe, MSc
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Raul Välbe, MSc Marta Tarkanovskaja Kaija Põhako-Esko Uno Mäeorg, Phd Valter Reedo, Phd Andres Hoop Kristjan Saal, Phd Andres Krumme, Prof. Ilmar Kink, Phd Ants Lõhmus, Phd
Order of Authors Secondary Information:	
Abstract:	<p>Abstract</p> <p>The preparation of ionogels by sol-gel processing has attracted much attention, because they combine properties of both inorganic matrix (thermal, mechanical stability) and the ionic liquid (ion conductivity). The aim of this study was to combine different imidazolium based ionic liquids with titanium(IV) butoxide to produce homogenous hybrid fibers through aqueous sol-gel reaction. The study showed that important role in homogenous fibres production plays ionic liquid miscibility with metalalkoxide. Unlike simple imidazolium salts functionalized ionic liquid was dispersed homogeneously in fibres, but the main advantage is derived from its chemical structure. New stable ionic liquid can be involved in sol-gel processes through ethoxy groups and as a result it associates with titanium alkoxide network by covalent bonding. Characterization studies of the product were carried out by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopies; also infrared spectra (IR) were recorded. Thermal analyses were performed by differential scanning calorimetry (DSC).</p>
Response to Reviewers:	Dear reviewer,

Highly homogeneous gel fibres and capillaries from blend of titanium tetrabutoxide and siloxane functionalized ionic liquid

1
2
3 **Marta Tarkanovskaja^{1,2}, Raul Välbe^{1*}, Kaija Põhako-Esko^{2,5}, Uno Mäeorg², Valter**
4 **Reedo¹, Andres Hoop³, Kristjan Saal^{1,5}, Andres Krumme⁴, Ilmar Kink^{1,5}, Ants Lõhmus¹**
5
6
7

8 ¹ Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, 51014 Tartu, Estonia.
9

10 ² Institute of Chemistry, University of Tartu, Ravila 14A, 50411 Tartu, Estonia.

11 ³ Haine Paelavabrik OÜ, Tehase 21, 50106 Tartu, Estonia.

12 ⁴ Institute of Polymer Materials, Tallinn University of Technology, Ehitajate tee 5, 19086
13 Tallinn, Estonia.

14 ⁵ Estonian Nanotechnology Competence Center, Riia 142, 51014 Tartu, Estonia.
15
16
17
18

19 * Correspondence to:

20 Raul Välbe

21 Institute of Physics,

22 University of Tartu,

23 Riia 142, 51014 Tartu, Estonia

24 E-mail: raul.valbe@ut.ee

25 Tel: +37253475388
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Abstract

1 The preparation of ionogels by sol-gel processing has attracted much attention, because they
2 combine properties of both inorganic matrix (thermal, mechanical stability) and the ionic
3 liquid (ionic conductivity). The aim of this study was to combine different imidazolium based
4 ionic liquids with titanium(IV) butoxide to produce homogenous hybrid fibers through
5 aqueous sol-gel reaction. The study showed that important role in homogenous fibres
6 production plays ionic liquid miscibility with metalalkoxide. Unlike simple imidazolium salts
7 functionalized ionic liquid was dispersed homogenously in fibres, but the main advantage is
8 derived from its chemical structure. New stable ionic liquid can be involved in sol-gel processes
9 through ethoxy groups and as a result it associates with titanium alkoxide network by covalent
10 bounding. Characterization studies of the product were carried out by energy-dispersive X-ray
11 spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopies; also
12 infrared spectra (IR) were recorded. Thermal analyses were performed by differential
13 scanning calorimetry (DSC).
14
15
16
17
18

19 **Keywords:** sol-gel; ionic liquid; ionogel; hybrid material
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 Introduction

1 Ionic liquids are a diverse group of salts, which are liquid at ambient temperature. Since the
2 synthesis of first air- and moisture stable imidazolium salts by Wilkes group in 1991 [1], ionic
3 liquids have been in the focus of many investigations because of their unique physico-
4 chemical properties like negligible vapour pressure [2], high ionic conductivity [3], wide
5 electrochemical window [4] and low flammability [5]. Due to ability to solvate different
6 compounds ionic liquids have attracted the attention in organic synthesis as an alternative
7 reaction media [6] and in preparing different composites. The immobilization of ionic liquids
8 within organic or inorganic matrices makes it possible to take advantage of their unique
9 properties in the solid state, thus circumventing some drawbacks related to shaping and risk of
10 leakage.
11

12
13 In this context, the sol-gel approach is currently attracting a growing interest due to its
14 simplicity and flexibility. In sol-gel processes ionic liquids play different roles. It is shown
15 that they are able to act as drying control chemical additives, catalysts, structure directing
16 agents and even as solvents (or co-solvents) [7]. To date most of the research in this field has
17 been focused on approaches where ionic liquid is removed after the sol-gel process. However,
18 in rapidly growing alternative approach ionic liquids are used as an additive in solid
19 composite materials, as it opens many possibilities for functionalization of oxide materials.
20
21

22
23 Retaining ionic liquids in sol-gel materials results in new type of hybrid materials, also called
24 ionogels in scientific literature. The material possesses good mechanical and transparency
25 properties of solid network and high conductivity of electrolyte. Due to these properties
26 ionogels have potential applications in numerous fields in materials science and engineering
27 like optics, sensors, separation techniques and in electrochemical devices such as actuators,
28 lithium batteries, electric double-layer capacitors, dye-sensitized solar cells and fuel cells
29 [8,9,10].
30
31

32
33 In current study we prepared ionogels based on imidazolium salts and titanium alkoxide. Our
34 aim was to achieve homogenous ionogel fibers. Titanium tetrabutoxide was chosen due to its
35 physico-chemical properties and potential application, which were mentioned in literature
36 previously.
37
38

39 In recent years TiO_2 has been the object of study for fabricating functional fibers [11].
40 Excellent charge transfer and separation, unique photoactivity and low toxicity [12,13,14] of
41 TiO_2 , makes TiO -gels attractive precursor for textile coatings [11]. In our case prepared
42 ionogel fibers based on imidazolium salts and titanium alkoxide, combine properties of both
43 inorganic matrix TiO_2 (mechanical stability) and the ionic liquid (ion conductivity, non-
44 flammability, non-leaking) could be hypothetically used as antistatic textile fibers [11]. Using
45 also some different R functional alkylimidazolium salts, instead of N-methylimidazolium, it is
46 possible to functionalize these materials. As it was described before, ionic liquid can act as a
47 coordinating agent and it enables to prevent avoid cracking, which is unfortunately common
48 for sol-gel materials [15].
49
50
51

52 In the present study four imidazolium based ionic liquids were investigated for preparation of
53 ionogel fibers. Three of them were simple alkylimidazolium salts with different
54 alkylsubstituents and one was trialkoxysilyl functionalized 1-methyl-3-[3'-
55 (triethoxysilyl)propyl]imidazolium chloride (MTICl). In our study the MTICl showed very
56 good miscibility with titanium tetrabutoxide which lead to homogenous sol. By comparison
57 with the other ionic liquids it becomes clear that good miscibility is crucial for the preparation
58
59
60
61
62
63
64
65

of homogenous fibres Also, as it was described in our previous work, simple alkyimidazoliums with BF_4^- anion showed instability in aqueous environment [16].

2 Experimental

2.1 Materials

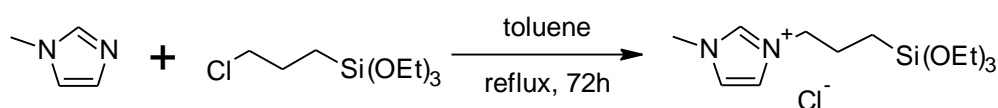
1-Methylimidazole ($\geq 99\%$), 3-(triethoxysilyl)propyl chloride (95%), titanium tetrabutoxide (97%), 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM][BF_4], $\geq 98\%$) and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM][BF_4], $\geq 98\%$) were purchased from Sigma Aldrich and used as received. 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate was purchased from Merck KGaA and used without additional purification. Toluene and diethyl ether were obtained from Lachner. N-butanol ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) was dried and distilled over CaH_2 .

2.2 Characterization

^1H - and ^{13}C -NMR spectra were recorded at ambient temperature on a Avance II 200 spectrometer (Bruker), using DMSO-d_6 as a solvent. The ^1H -NMR spectra were measured at 200 MHz and the ^{13}C -NMR spectra at 50 MHz. The chemical shifts were internally referenced by the residual solvent signals relative to tetramethylsilane. Infrared (IR) spectra were recorded on Spectrum BXII FTIR spectrophotometer (Perkin Elmer). The scanning electron microscopy (SEM) was performed on a Vega microscope at 10 kV (Tescan). Carbon tape was used for sample preparation. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses were performed on a Helios NanoLab 600 SEM (FEI). Optical characterizations were carried on a BX 51 optical microscope (Olympus). Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out on a DSC analyser DSC 7 (Perkin-Elmer) with heating and cooling rates $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Nitrogen was used as the furnace purge gas. Temperature and heat flow calibrations were done with indium and tin standards.

2.3 Synthesis of MTICl

1-methyl-3-[3'-triethoxysilyl]propyl]imidazolium chloride was synthesized according to the method reported previously in the literature (Scheme 1) [17].



Scheme 1. Synthesis of MTICl.

MTICl was prepared using 1:1 mole ratio of 1-methylimidazole and 3-chloropropyl triethoxysilane through one step synthesis (scheme 1). In the experiment, 3-chloropropyl triethoxysilane (36.23 g; 0.15 mol) was added dropwise to 1-methylimidazole (12.29 g; 0.15 mol) dissolved in toluene (150 mL). Then the mixture was refluxed at 111°C for three days in Ar atmosphere. As a result, two layers were formed: brown MTICl at the bottom and toluene at the top. Layers were separated and MTICl layer was purified from any unreacted starting materials by washing three times with diethyl ether (50 mL). After drying overnight at room temperature under vacuum ($<1\text{ mm Hg}$) 17.23 g (36 %) of MTICl as yellowish viscous liquid was obtained.

2.4 Preparation of [EMIM][BF₄]/Ti(OBu)₄ and [BMIM][BF₄]/Ti(OBu)₄ mixtures.

Using ionic liquids [EMIM][BF₄] and [BMIM][BF₄] two experimental series were performed with different ionic liquid concentrations and water/alkoxide ratio (R). In the first experiment, 0.03 g of ionic liquid ([EMIM][BF₄] in one case and [BMIM][BF₄] in other case) were dissolved in water so that water/Ti(OBu)₄ ratio R was 1.84. Then water/ionic liquid solutions were dissolved in butanol (4.10 g) and added portion wise (1 ml after every 5 minutes) to stirred 1.80 g of Ti(OBu)₄ in 50 mL borosilicate glass reaction bulb closed with septum. The water/Ti(OBu)₄ ratio R was 1.84. Prepared solutions were added to the bulb.

In the second experiment, the same compounds and methodology were used only with different concentrations: 1 g Ti(OBu)₄, 0.10 g ionic liquid, and 3.70 g n-butanol. Water/alkoxide ratio R was 5.36.

2.5 Preparation of MTiCl/Ti(OBu)₄ and [DMIM][BF₄]/Ti(OBu)₄ mixtures

Experiments with MTiCl of different concentrations using various water/Ti(OBu)₄ ratio were carried out. Experiments showed that the optimal R value which is giving suitable viscous MTiCl/alkoxide fiber precursor is 0.8. Ionic liquids (0.05-0.30 g MTiCl in one case and 0.20 g [DMIM][BF₄] in other case) were added directly to the Ti(OBu)₄ (1.80 g) by stirring. All MTiCl/alkoxide and [DMIM][BF₄]/alkoxide mixtures were measured into 50 mL borosilicate glass reaction bulbs and closed with airtight septums. Then water/n-butanol solutions were added to the ionic liquid/alkoxide bulb portion wise 1 ml after every 5 minutes. Water was dissolved in n-butanol (4.30 g in 100 g of water), because ionic liquids used in the experiment are immiscible with water. All solutions were stirred for 24 h at room temperature.

2.6 Fiber preparation

Fibres were prepared using the common sol-gel procedure for preparation different metal oxide or alkoxide fibers utilizing our extensive previous experience on the preparation of such materials [18].

After removal of solvents and low molecular mass organics in vacuum at 2 mm Hg using rotary evaporator and 70° C water bath, all ionic liquid/alkoxide mixtures turned into highly viscous syrup-like substances. Before detaching the bulbs from the evaporator they were filled with argon until ambient pressure was achieved. Fibres were formed by pulling oligomeric mass in humid air using borosilicate glass stick at ambient atmospheric pressure and temperature. Exposing the pulled fibers to air resulted in immediate formation of thin solid layer on the materials surface due to polymerization caused by water vapour in air. Dimensions of the fibres depend greatly on viscosity of the precursor, humidity of the surrounding atmosphere and pulling speed. Pulled fibres were left to stand for two days at the ambient temperature (21° C) and relative humidity (33 %).

3 Results and discussion

The focus of current study was on the preparation of ionic liquid containing fibres. The key step in this case is the formation of ionic liquid containing titanate sol. Miscibility of components is required for homogenous fibres. We compared four different imidazolium based ionic liquids. [EMIM][BF₄], [BMIM][BF₄] and [DMIM][BF₄] did not show good miscibility with titanium tetrabutoxide. From [EMIM][BF₄] and [BMIM][BF₄] the formation of homogenous precursor succeeded by using water as an universal co-solvent, but during the fibre drawing the separation of phases still occurred. [DMIM][BF₄] itself is not miscible with water, so the preparation of sols by described method using ionic liquids with longer alkyl substituents is not suitable.

Synthesis of MTICl gave good yield and the structure of product was confirmed by NMR and FTIR. Although the synthesized ionic liquid was yellowish, analysis did not indicate any impurities and the yield of synthesis was comparable with the results of other authors [17,19,20]. Take on colour is likely caused by heating the reaction mixture for long time at relatively high temperature. It is well known that in the quaternization reaction heating above 40-50° C is not recommended [6], but here the reaction does not occur at lower temperatures.

¹H NMR (200 MHz, DMSO): δ 9.31 (s, 1H, -N-CH-N-), 7.83 (s, 1H, -N-CH=CH-N-), 7.77 (s, 1H, -N-CH=CH-N-), 4.17 (t, 2H, J = 7.0 Hz, -N-CH₂-), 3.88 (s, 3H, -N-CH₃), 3.77 (q, 6H, J = 7.0 Hz, -O-CH₂-), 1.84 (quint., 2H, J = 7.6 Hz, -CH₂-CH₂-CH₂-), 1.16 (t, 9H, J = 7.0 Hz, -CH₂-CH₃), 0.53 (t, 2H, J = 7.6 Hz, Si-CH₂-).

¹³C NMR (50 MHz, DMSO): δ 137.21 (-N-CH-N-), 124.13 (-N-CH=CH-N-), 122.69 (-N-CH=CH-N-), 58.33 (-O-CH₂-), 51.49 (-N-CH₂-), 36.22 (-N-CH₃), 24.13 (-CH₂-CH₂-CH₂-), 18.66 (-CH₂-CH₃), 7.20 (Si-CH₂-).

IR (cm⁻¹): 2974, 2886, 1572, 1390, 1293, 1166, 1071, 995, 777, 665, 648, 620.

In the FTIR spectrum (Fig. 1 b) the absorption peaks at 2973-2888 cm⁻¹ are characteristic to different C-H bond stretching vibrations. The peak at 1570 cm⁻¹ can be attributed to C=C stretching of the imidazole ring. The peak at 1389 cm⁻¹ is assigned to be stretching vibrations of C-N of imidazole ring [21]. The peak at 1166 cm⁻¹ corresponds to C-O bond stretching. The peaks at 1077 cm⁻¹ and 755 cm⁻¹ appear due to Si-O and Si-C stretching vibration respectively [22].

Ionic liquid bearing siloxane moiety mixes very readily with titanium tetrabutoxide even without water. By mixing MTICl and titanium tetrabutoxide an interesting phenomenon was observed. Directly after synthesis and a few weeks later the solvating properties of functionalized ionic liquid were quite different. It can be explained by self organization of ionic liquid. It is well known that ionic liquids tend to form supramolecular structures, which are harder to solvate than single molecules. Observed tendency cannot be explained by chemical changes in ionic liquid (e.g. hydrolysis of ethoxy group due to moisture) because no changes were detected in corresponding NMR and IR spectra.

In the current study we were able to produce fibres with content of MTICl up to 11.7 w/w%. Unlike simple imidazolium salts functionalized ionic liquid was dispersed homogeneously in fibres, but the main advantage is derived from its chemical structure. MTICl involves in sol-gel processes through ethoxy groups and as a result it associates with titanium alkoxide network by covalent bonding. The novel hybrid fibres have length of up to 10 cm and diameter of 1 μm up to 100 μm. When drawing speed decreases diameters of fibres increase and by drying tubes are formed when diameter is over 100 μm [23].

3.1 Characterization of fibres

1 The morphology of fibres was characterized by SEM. Dependent on the drawing speed
2 [EMIM][BF₄], [BMIM][BF₄] and [DMIM][BF₄] form channels and pores in the fibres (Fig
3 2). Fibres containing MTICl were without any defects and homogenous (Fig 3). Presence of
4 ionic liquid in fibres was also detected and analysed by differential calorimetry, elemental
5 analysis and IR.
6

7 The decomposition peaks in the Figure 4, from the beginning of 282 °C presumably
8 corresponds to the decomposition of the MTICl. Decomposition of imidazolium salts
9 proceeds through E2 elimination on the N-substituent, which is the reversible reaction of Sn2
10 substitution carried out for preparation of imidazolium cations. Thermal stability of ionic
11 liquids is influenced by anion nucleophilicity. For imidazolium salts with Cl⁻ anion this first
12 step of decomposition is reported to occur between 250 °C and 300 °C. Two maximum in
13 temperature range 350-440 °C can be attributed to degradation of imidazole ring and
14 pyrolysis of all organic matter [6].
15
16

17
18 Elemental analysis detected ionic liquid both inside of fibres and on its surface (TABLE 1).
19 From this conclusion can be made that ionic liquid was homogeneously dispersed in the
20 titanium alkoxide sol and prepared fibers.
21
22

23 FTIR spectra indicate the existence of MTICl in fibres (Fig. 1 a). In the spectra peaks both
24 characteristic for titanium butoxide and MTICl are detectable. The bands centered at ~ 600
25 cm⁻¹ and 745 cm⁻¹ are likely due to the vibration of the Ti–O bonds [24]. The peak at 1570
26 cm⁻¹ can be attributed to C=C stretching of the imidazole ring and the peak at 1077 cm⁻¹
27 appear due to Si-O vibration as it was described in the case of MTICl. Less intensity of the
28 peaks were obtained because the fibers tend to shatter between the ATR crystal and acquiring
29 the signal could be sophisticated.
30
31
32
33
34

4 Conclusions

35
36
37
38 In current study ionogels based on imidazolium salts and titanium alkoxide were prepared.
39 Our results show that ionic liquid miscibility with metal alkoxide plays an important role in
40 the production of homogenous fibres. Four different imidazolium based ionic liquids were
41 investigated. [EMIM][BF₄], [BMIM][BF₄] and [DMIM][BF₄] did not show good miscibility
42 with titanium tetrabutoxide, ionic liquid bearing siloxane moiety mix very readily with
43 titanium alkoxide. In current study we presented a method to produce fibres with content of
44 MTICl up to 11.7 w/w%. Unlike simple imidazolium salts functionalized ionic liquid was
45 dispersed homogeneously in fibres, but its main advantage is derived from its chemical
46 structure. MTICl involves in sol-gel processes through the ethoxy groups and as a result it
47 associates with the titanium alkoxide network by covalent bonding. To the best of authors'
48 knowledge there is no information about these homogeneous fibres being synthesized or
49 described before. These materials can potentially be used as functional fibres in textiles.
50
51
52
53
54

Acknowledgment

55
56
57 This work was supported by Estonian Science Targeted Projects No SF0180058s07
58 0180032s12 and the Estonian Science Foundation Grants no. 8377, 8794, 9281, 8420, the
59 Estonian Nanotechnology Competence Center and the European Science Foundation Fanas
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

program “Nanoparma” the Graduate School on Functional Materials and Technologies and the EU Social Funds Project 1.2.0401.09-0079, the European Regional Development Fund (Center of Excellence “Mesosystems”, TK114, ERDF “TRIBOFILM” 3.2.1101.12-0028, “IRGLASS”, 3.2.1101.12-0027 and “NANO-COM” 3.2.1101.12-0010 and European Social Fund’s Doctoral Studies and Internationalisation Programme DoRa, which is carried out by Foundation Archimedes.

Figure captions:

Fig. 1 FTIR spectrum of a) MTICl-Ti(OBu)₄ fibers, b) pure MTICl in the 400-4000 cm⁻¹ spectral range. Only major peaks wavenumbers are numbered.

Fig. 2 SEM images of different mechanically cleaved gel fibres: a) a gel fibres synthesized, using [EMIM][BF₄] (9.4% w/w), pores are seen; b) using [DMIM][BF₄] (8% w/w), pores are seen; c) using [EMIM][BF₄] (1.7% w/w), channels are seen.

Fig. 3 SEM images of different mechanically cleaved gel fibers: a) a gel fiber synthesized using MTICl 1.5% w/w; b) using MTICl 9.5% w/w; c) using MTICl 11.7% w/w; d) a gel tube using MTICl 2.6% w/w.

Fig. 4 Differential scanning calorimetry of gel fibers, using MTICl 1.5% w/w. Peak from the beginning of 282 °C corresponds to the decomposition of MTICl.

Tables:

Table 1
EDX analysis of MTICl- Ti(OBu)₄ hybrid fibers

Element	Weight (%)	Atomic (%)
C	40.4	56.5
O	31	28.5
Si	1.2	0.6
Cl	1.2	0.4
Ti	24	12
N	2.2	2.0

Figures:

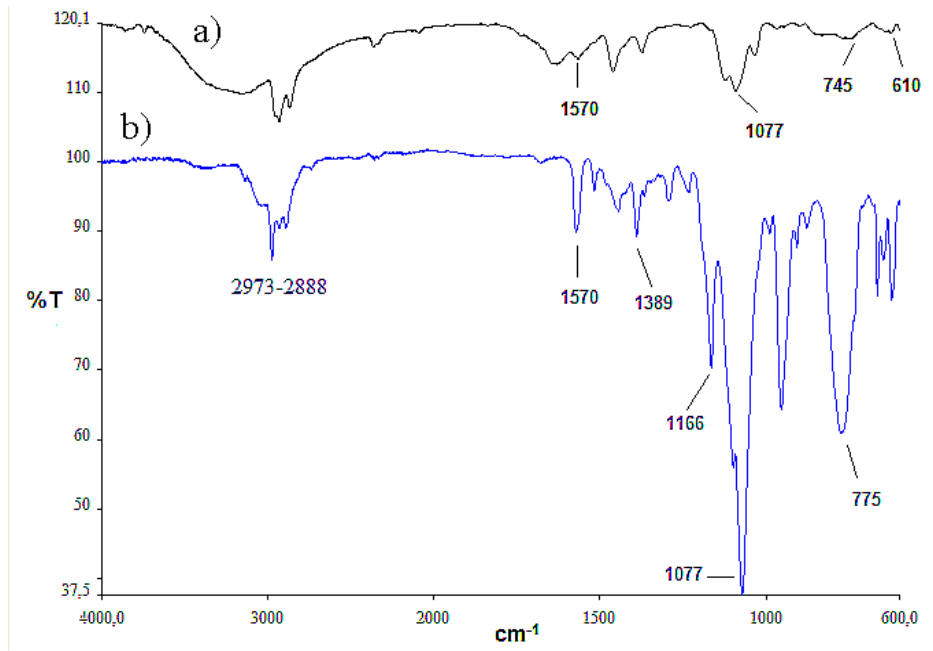


Fig 1

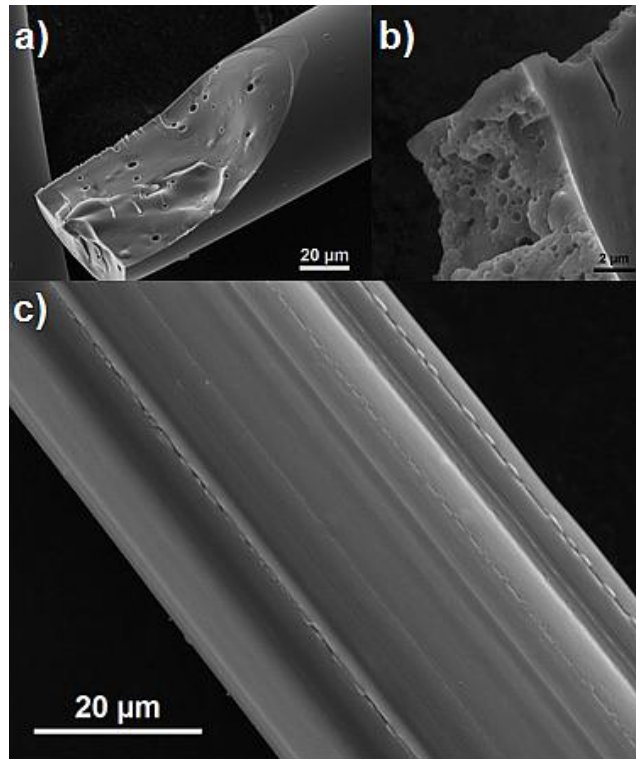


Fig.2

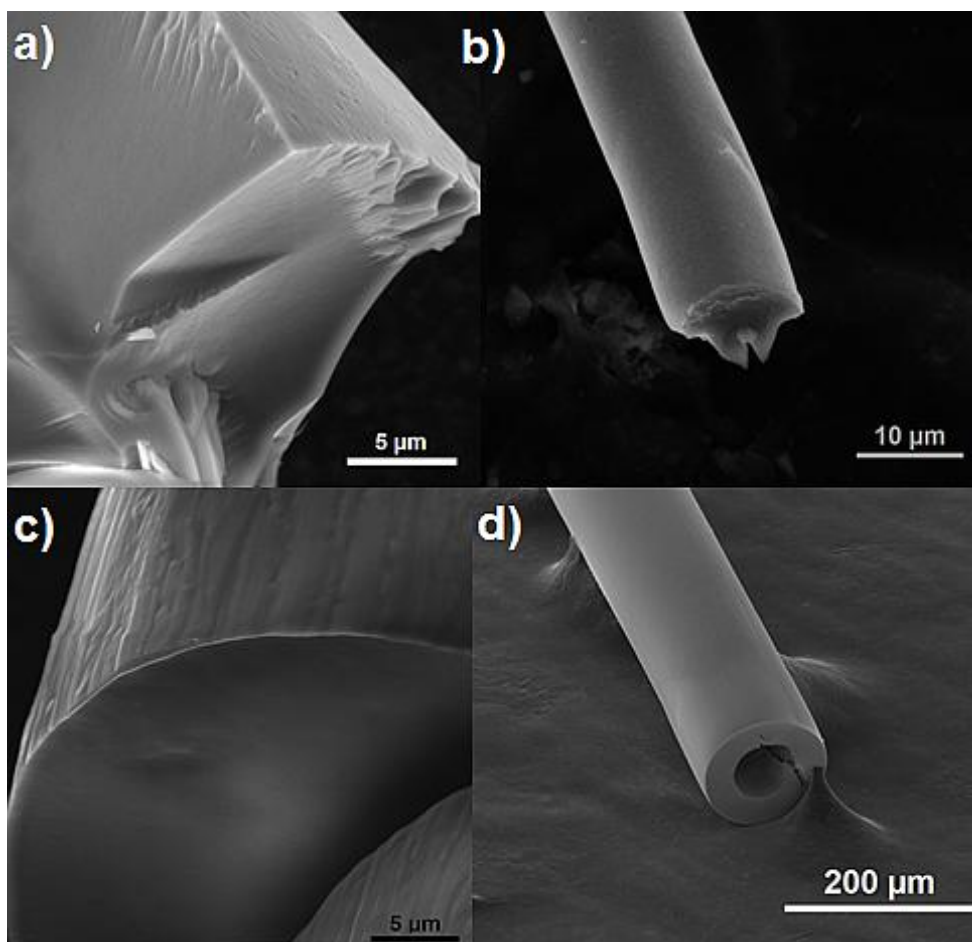


Fig. 3

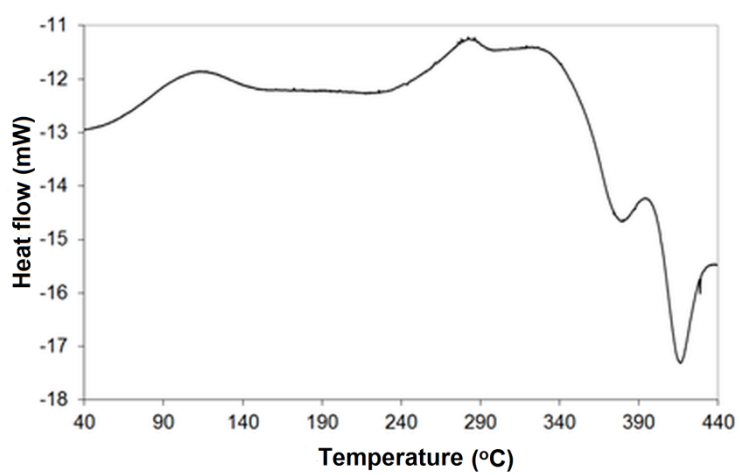


Fig. 4

References

- 1 ¹ Wilkes JS, Zaworotko MJ (1992) Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based
2 ionic liquids. *Chem Commun* 13:965-967
- 3 ² Earle MJ, Esperanca JMSS, Gilea MA, Canongia Lopes JN, Rebelo LPN, Magee JW,
4 Seddon KR, Widegren JA (2006) The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*
5 439:831-834
- 6 ³ Galinski M, Lewandowski A, Stepniak I (2006) Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim*
7 *Acta* 51:5567–5580
- 8 ⁴ Zhang S, Sun N, He X, Lu X, Zhang X (2006) Physical Properties of Ionic Liquids:
9 Database and Evaluation. *J Phys Chem Ref Data* 35:4
- 10 ⁵ Fox DM, Gilman JW, Morgan AB, Shields JR, Maupin PH, Lyon RE, De Long HC, Trulove
11 PC (2008) Flammability and thermal analysis characterization of imidazolium-based ionic
12 liquids. *Ind Eng Chem Res* 47:6327–6332
- 13 ⁶ Wasserscheid P, Welton T (2002) *Ionic Liquids in Synthesis* Wiley-VCH Verlag GmbH &
14 Co, Electronic
- 15 ⁷ Vioux A, Viau L, Volland S, Bideau JL (2010) Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and
16 applications. *C R Chimie* 13:242-25
- 17 ⁸ Le Bideau J, Viau L, Vioux A (2011) Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem*
18 *Soc Rev* 40:907–925
- 19 ⁹ Ne'ouze MA, Le Bideau J, Gaveau P, Bellayer S, Vioux A (2006) Ionogels, new materials
20 arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. *Chem Mater*
21 18:3931-3936
- 22 ¹⁰ Kavanagh A, Byrne R, Diamond D, Fraser KJ (2012) Stimuli responsive ionogels for
23 sensing applications – an overview. *Membranes* 2:16-39
- 24 ¹¹ Mahltig B, Textor T (2008) *Nanosols and Textiles* World Scientific Publishing Co Pte Ltd,
25 London
- 26 ¹² Lin YT, Zeng TW, Lai WZ, Chen CW, Lin YY., Chang YS., Su WF (2006) Efficient
27 photoinduced charge transfer in TiO₂ nanorod/conjugated polymer hybrid materials.
28 *Nanotechnology* 17:5781–5785
- 29 ¹³ Go'rska P, Zaleska A, Kowalska E, Klimczuk T, Sobczak JW, Skwarek E, Janusz W,
30 Hupka J (2008) TiO₂ photoactivity in vis and UV light: The influence of calcination
31 temperature and surface properties. *Appl Catal B* 84:440–447
- 32 ¹⁴ World health organization international agency for research on cancer (2010) IARC
33 monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. WHO Press 93:236-251
- 34 ¹⁵ Järvekülg M, Vålbe R, Jõgi J, Salundi A, Kangur T, Reedo V, Kalda J, Mäeorg U, Lõhmus
35 A, Romanov AE (2012) A sol-gel approach to self-formation of microtubular structures from
36 metal alkoxide gel films. *Phys Status Solidi A* 12:1–6
- 37 ¹⁶ Vålbe R, Mäeorg U, Lõhmus A, Reedo V, Koel M, Krumme A, Kessler V, Hoop A,
38 Romanov AE (2012) A novel route of synthesis of sodium hexafluorosilicate two component
39 cluster crystals using BF₄⁻ containing ionic liquids. *J Cryst Growth* 361:51–56
- 40 ¹⁷ Brenna S, Posset T, Furrer J, Blümel J (2006) ¹⁴N NMR and two-dimensional suspension
41 ¹H and ¹³C HRMAS NMR spectroscopy of ionic liquids immobilized on silica. *Chem Eur J*
42 12:2880–2888
- 43 ¹⁸ Saal K, Tätte T, Järvekülg M, Reedo V, Lõhmus A, Kink I (2011) Micro- and nanoscale
44 structures by sol-gel processing *Int J of Materials and Product Technology* 40(1/2):2-14
- 45 ¹⁹ Chi YS, Lee JK, Lee S, Choi IS (2004) Control of wettability by anion exchange on
46 Si/SiO₂ surfaces. *Langmuir* 20 3024–3027

20 Liu G, Hou M, Song J, Zhang Z, Wu T, Han B (2010) Ni²⁺ containing ionic liquid immobilized on silica: effective catalyst for styrene oxidation with H₂O₂ at solvent-free condition. *J Mol Catal A Chem* 316:90–94

21 Katsyuba SA, Zvereva EE, Vidis A, Dyson PJ, (2007) The Temperature-Dependent Prediction of the Liquid Entropy of Ionic Liquids. *J Phys Chem A* 111:352-370

22 Cappeletti LB, Moncada E, Poisson J, Butler IS, Dos Santos JHZ (2013) Determination of the Network Structure of Sensor Materials Prepared by Three Different Sol-Gel Routes Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). *Applied Spectroscopy* 67(4):441-447

23 Part M, Riikjärv K, Hanschmidt K, Tamm A, Mändar H, Nurk G, Kukli K, Tätte T (2012) Novel method in synthesis of YSZ microtubes and their application as ALD substrates TNT International Conference 13

24 Gao Y, Masuda Y, Peng Z, Yonezawa T, Koumoto K (2003) Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution. *J Mater Chem* 13:608-613

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Marta Tarkanovskaja,

(autori nimi)

(sünnikuupäev: 17.08.89)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose:

Ioonse vedeliku ja metallialkoksiidi homogeenised hübriidmaterjalid,

(lõputöö pealkiri)

mille juhendajad on Raul Välbe ja Kaija Põhako-Esko,

(juhendaja nimi)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus/Tallinnas/Narvas/Pärnus/Viljandis, **19.05.13**