

VPLIV EKSPERIMENTALNIH POGOJEV HIDROLIZE NA KARAKTERISTIKE INTERMEDIATOV IN PRODUKTOV PRI PRIPRAVI Zr OKSIDA PO SOL-GEL POSTOPKU

THE INFLUENCE OF EXPERIMENTAL HYDROLYSIS CONDITIONS ON INTERMEDIATE AND PRODUCT CHARACTERISTICS WHEN PREPARING Zr OXIDE BY THE SOL-GEL PROCESS

Tinkara Kopar¹, Jadran Maček²

¹Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

²Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1999-09-16; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-06-21

Za pripravo hidratiziranega cirkonijevega oksida smo kot izhodno raztopino uporabili vodno raztopino cirkonijevega tetraklorida in raztopino amoniaka kot gelirajoči reagent. Spremljali smo vplive eksperimentalnih pogojev, še posebej vpliv končnega pH suspenzije, na velikost in porazdelitev velikosti gel-precipitativ, način vezave vode v gelu in druge karakteristike končnega produkta. Morfologijo dobljenih delcev smo določili z vrstičnim elektronskim mikroskopom in sipanjem laserskega žarka z $\lambda = 632$ nm. Stopnje dehidracije hidratiziranega cirkonijevega oksida med termično obdelavo smo spremljali s termično analizo.

Ključne besede: materiali, keramika, sol-gel, cirkonijev oksid

Hydrous zirconia has been obtained by the hydrolysis of aqueous solutions of zirconium tetrachloride with ammonia under diverse experimental conditions. The influence of experimental conditions on the size and the particles' size distribution, the way of water-binding in the gel and other characteristics of the final product were investigated. Particle morphology has been examined by scanning electron microscopy and scattering of laser radiation ($\lambda = 632$ nm). Dehydration of hydrous zirconia gels has been analyzed using thermo-gravimetric analysis.

Keywords: materials, ceramics, sol-gel, zirconia

1 UVOD

V zadnjih letih se za pripravo nekaterih kompleksnejših anorganskih materialov, kot so keramika, katalizatorji, nosilci za katalizatorje in adsorbenti, uporabljajo sol-gel postopki. Prednost le-teh je, da lahko pripravimo materiale z visoko stopnjo homogenosti in izboljšanimi lastnostmi, sestavljene iz ene ali več komponent, z mešanjem začetnih snovi na molekularnem nivoju¹. Če poznamo te procese, lahko ob njihovem natančnem vodenju vplivamo na lastnosti dobljenih produktov, kot so velikost in porazdelitev velikosti delcev, oblika delcev, gostota, poroznost materiala, čistost in stehiometrija končnega materiala¹. Eksperimentalni pogoji, ki vplivajo na lastnosti končnega produkta, so sestava izhodnih snovi, reakcijski pogoji (koncentracija reagentov, temperatura, vrednost pH reakcijske zmesi, mešanje, zaporedje dodajanja reagentov, različni dodatki - npr.: površinsko aktivne snovi⁴, spiranje) in toplotna obdelava gelov (sušenje, kalcinacija, sintranje). Pogoji, pri katerih nastane gel, odločajo o nekaterih njegovih lastnostih in vplivajo s tem tudi na nekatere lastnosti produktov, ki jih dobimo pri nadaljnji termični obdelavi gelov.

Z eksperimentalnim delom smo želeli ugotoviti vpliv, ki ga imajo različni parametri hidrolize na lastnosti intermediatov in po termični obdelavi dobljenih produktov. Ugotavljali smo vpliv, ki ga ima končna vrednost pH suspenzije, na velikost in porazdelitev velikosti gel-precipitativ, način vezave vode v gelu in druge karakteristike končnega produkta.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Hidratizirani cirkonijev oksid smo pripravljali s precipitacijo izhodne vodne raztopine cirkonijevega tetraklorida z amoniakom. V 200 ml destilirane vode smo raztopili ustrezno količino cirkonijevega tetraklorida in dodajali 25% raztopino amoniaka do izbrane končne vrednosti pH. Pri pH 2 se je začela pojavljati bela oborina. Homogenizacijo reakcijskega medija smo zagotavljali z mešanjem z magnetnim mešalom. Po končani precipitaciji smo flokulirani gel odfiltrirali in sprali z destilirano vodo, prisotnost Cl⁻ ionov v filtratu smo preverjali z raztopino AgNO₃. Spiranje smo ponavljali, dokler se v filtratu ni več pojavila oborina. Flokulirani gel smo 24 ur sušili na zraku pri sobni temperaturi.

Velikost in porazdelitev velikosti gel-precipitativ smo merili takoj po precipitaciji s sipanjem laserskega žarka ($\lambda = 632$ nm) na suspenzijah vzorcev (Fritsch Analysette 22). S to aparaturo smo določali velikost flokulatov, in ne porazdelitve primarnih delcev. Morfologijo gel-precipitativ smo spremljali z vrstičnim elektronskim mikroskopom tipa JEOL T300. Stopnje dehidracije vzorcev smo opredelili s termogravimetrijo (TG) in derivativno termogravimetrično metodo (DTG), ki imata natančnost $\pm 1\%$. Uporabljali smo dinamično atmosfero suhega zraka in meritve izvedli z aparaturo Mettler TA 3000 v temperaturnem območju med 30 °C in 500 °C s segrevalno hitrostjo 4 °C/min. Zatehte vzorcev so bile okoli 50 mg.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Hidratizirani cirkonijev oksid smo pripravljali pri konstantni temperaturi (20 °C) in konstantni koncentraciji začetne snovi (1 g/l). S kontroliranim dodatkom raztopine amoniaka smo spreminjali pH reakcijske zmesi. Povprečne velikosti gel-precipitativ, merjene s sipanjem laserskega žarka na suspenzijah po precipitaciji, v odvisnosti od končne vrednosti pH raztopine so grafično prikazane v **diagramu 1**. Povprečna velikost gel-precipitativ se med precipitacijo spreminja. S povečevanjem pH raztopine se povprečna velikost gel-precipitativ najprej povečuje, doseže maksimum in nato zmanjšuje do določene vrednosti. Diagram 1 smo razdelili na tri dele: $\text{pH} < 6$, $6 < \text{pH} < 7$ in $\text{pH} > 7$. V prvem območju opazimo, da povprečna velikost gel-precipitativ z naraščajočim pH narašča. V drugem območju povprečna velikost gel-precipitativ doseže maksimalno vrednost in v tretjem območju povprečna velikost gel-precipitativ pada, dokler ne doseže konstantne vrednosti pri pH 10.

Na **diagramu 2** je prikazano spreminjanje povprečne velikosti gel-precipitativ pri izbranem pH v odvisnosti od časa. Osredotočili smo se predvsem na dve območji ($6 < \text{pH} < 7$ in $\text{pH} > 7$) precipitacije hidratiziranega cirko-

nijevega oksida. V prvem območju pH je bila začetna povprečna velikost gel-precipitativ 116 μm , in je po 70 minutah neprekinjenega mešanja padla na 25 μm . Hkrati se je spremenila tudi pH-vrednost raztopine, in sicer je padla z začetne pH $6,6$ na končno pH vrednost $6,0$. Ob konstantnem mešanju se je povprečna velikost gel-precipitativ zmanjšala približno na četrtno začetne velikosti. Sklepamo lahko, da se vezi v aglomeratih med konstantnim mešanjem deloma pretrgajo, posledica tega pa je zmanjšanje njihove povprečne velikosti. Sprememba pH za $0,6$ enot pa nakazuje, da hidrolizne reakcije^{1, 2} v raztopini pri teh pogojih še vedno potekajo. Obstoj slednjih je glavni razlog za zmanjšanje povprečne velikosti delcev.

V območju $\text{pH} > 7$ je bila začetna velikost gel-precipitativ 27 μm in je v enakem času, 70 minut, padla na 20 μm . Spremembe pH nismo zaznali, iz česar sklepamo, da so hidrolizne reakcije^{1, 2} v največjem delu že končane. Spremembo povprečne velikosti gel-precipitativ, ki je bistveno manjša kot v prejšnjem primeru, in je le približno 7 μm , lahko pripišemo vplivu mešanja na razbitje skupkov.

S posnetki z vrstičnim elektronskim mikroskopom smo določili morfologijo gel-precipitativ hidratiziranega cirkonijevega oksida, pripravljenih pri različnih vrednostih pH. Posnetki svežih gelov kažejo, da so le-ti v obliki aglomeratov. Aglomerati nastanejo z združevanjem manjših delcev. Med seboj se povežejo tako, da med njimi ostanejo prazni prostori, kamor se med procesom rasti in aglomeracije lahko tudi ujame neka množina reakcijske zmesi.

Na **sliki 1a** je posnetek vzorca, pripravljenega pri pH 4 . Opazimo lahko nastanek sferičnih delcev premera $0,2$ do $0,8$ μm , ki so združeni v aglomerate. Gelsko strukturo precipitativ, pripravljenih pri pH 6 (**slika 1b**) in pH 8 (**slika 1c**), prav tako v osnovi sestavljajo delci sferične oblike, združeni v aglomerate. Velikost delcev na **sliki 1b** je med 2 in 3 μm , na **sliki 1c** pa med $0,5$ in $1,5$ μm . Pri delcih na **slikah 1b in 1c** se že vidijo razpoke, ki so posledica sušenja.

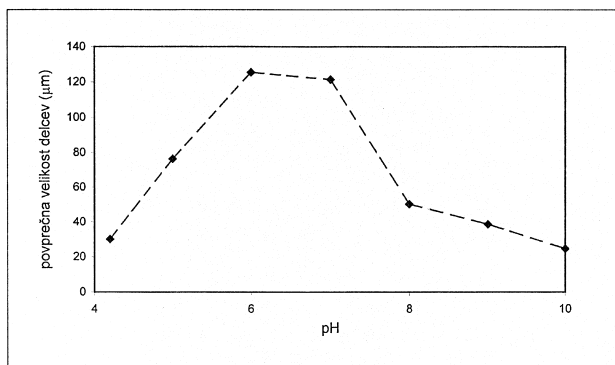


Diagram 1: Povprečna velikost gel-precipitativ v odvisnosti od končnih vrednostih pH

Graph 1: The average size of gel-precipitates as a function of final pH value

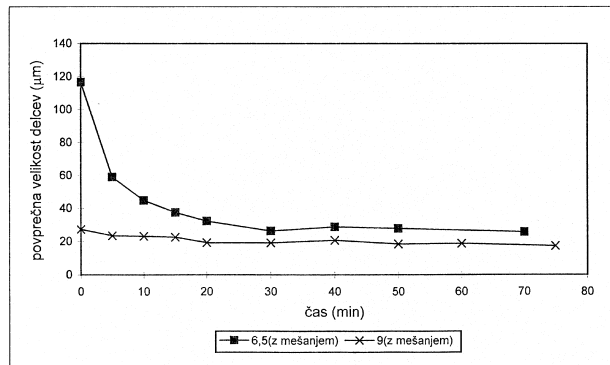
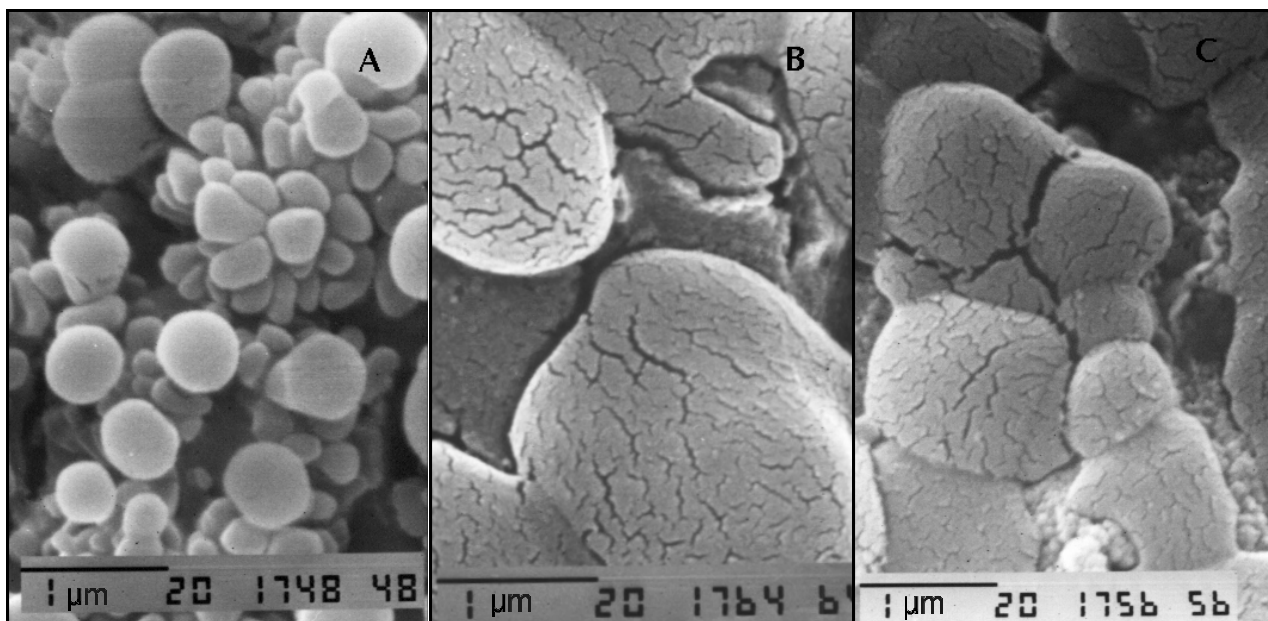


Diagram 2: Spreminjanje povprečne velikosti gel-precipitativ od časa pri izbranih pH vrednostih

Graph 2: The average particle size of gel-precipitates as a function of time



Slika 1: Posnetki gel-precipitativ s SEM: a - C1-4, b - C1-6, c - C1-8
Figure 1: SEM images of gel-precipitates: a - C1-4, b - C1-6, c - C1-8

Rezultati merjenja velikosti gel-precipitativ s sipanjem laserskega žarka in z vrstičnim elektronskim mikroskopom se v absolutnih vrednostih ne ujemajo, vendar smo pri rezultatih obeh metod ugotovili isto težnjo spreminjanja velikosti gel precipitativ od pH. Razlog za neujemanje vrednosti za velikosti gel-precipitativ, dobljenih po obeh metodah, je predvsem posledica različne priprave vzorcev za posamezno meritev.

Iz rezultatov študije vpliva pH reakcijske zmesi na velikost gel-precipitativ v raztopini lahko sklepamo, da verjetno dosežemo stabilnost gel-precipitativ v vodni raztopini pri pH vrednostih reakcijske zmesi večjih, od 8, saj so v tem območju hidrolizne reakcije^{1, 2} že praktično končane, prav tako pa manj intenzivno potekajo procesi aglomeracije in agregacije¹. S tem dosežemo tudi odmik od izoelektrične točke, ki je za hidratiziran cirkonijev oksid v vodni raztopini med pH 6 in pH 8, glede na

preostale ione, ki so v raztopini⁴. Stabilnost zahteva odbojni potencial $\phi_{\zeta} \geq 30-50$ mV¹.

Vsi poskusi so bili izvedeni pri enakih pogojih (enaki časi), kar je omogočilo primerjavo poteka hidroliznih reakcij v odvisnosti od pH. Proces je dinamičen in pod danimi pogoji nismo dosegali ravnotežnega stanja, saj so v suspenziji potekale še nadaljnje reakcije in staranje gelov. Krajše časovne intervale, v katerih smo poskuse izvedli, smo izbrali tudi zaradi možnosti kasnejše uporabe rezultatov pri načrtovanju procesa v večjem merilu.

Za pripravo cirkonijevega oksida s specifičnimi mikrostrukturnimi in površinskimi lastnostmi je bistvena pomena primerna termična obdelava cirkonijevega gela. Rezultati termične analize vzorcev C1-4, C1-6, C1-8, C1-10, ki so bili pripravljene pri 20 °C in različnih pH vrednostih reakcijske zmesi, so zbrani v **tabeli 1** in grafično prikazani **diagramih 3, 4, 5 in 6**. Reakcijsko

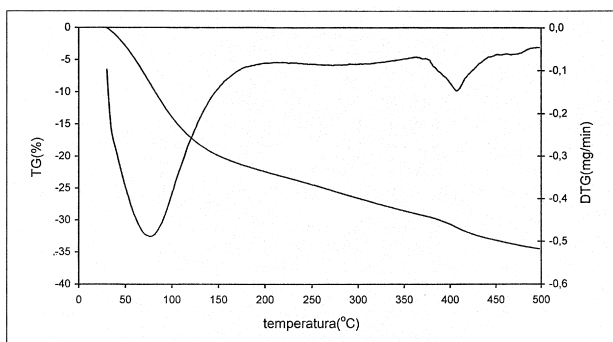


Diagram 3: TG/DTG krivulje vzorca C1-4
Graph 3: TG/DTG curves of sample C1-4

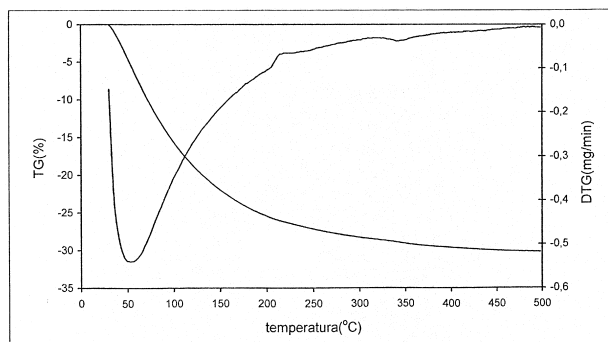


Diagram 4: TG/DTG krivulje vzorca C1-6
Graph 4: TG/DTG curves of sample C1-6

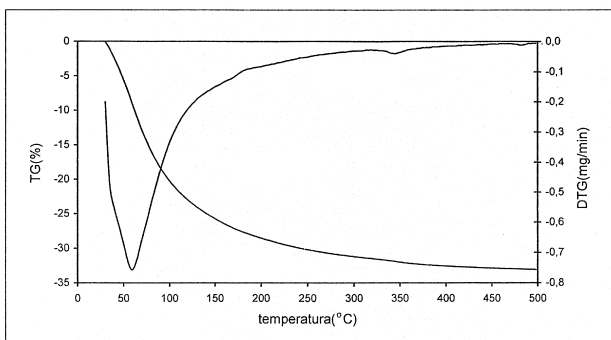


Diagram 5: TG/DTG krivulje vzorca C1-8
Graph 5: TG/DTG curves of sample C1-8

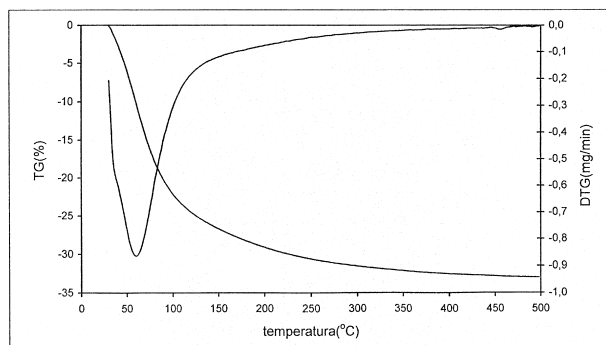


Diagram 6: TG/DTG krivulje vzorca C1-10
Graph 6: TG/DTG curves of sample C1-10

shemo dehidracije cirkonijevih gelov lahko predstavimo s shemo, kot so jo predložili Blesa in sodelavci³. Prvo stopnjo dehidracije (do 100 °C) lahko pripišemo odhlapevanju na površini absorbirane vode oz. vlage:

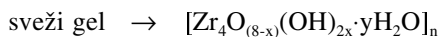


Tabela 1: Rezultati termične analize

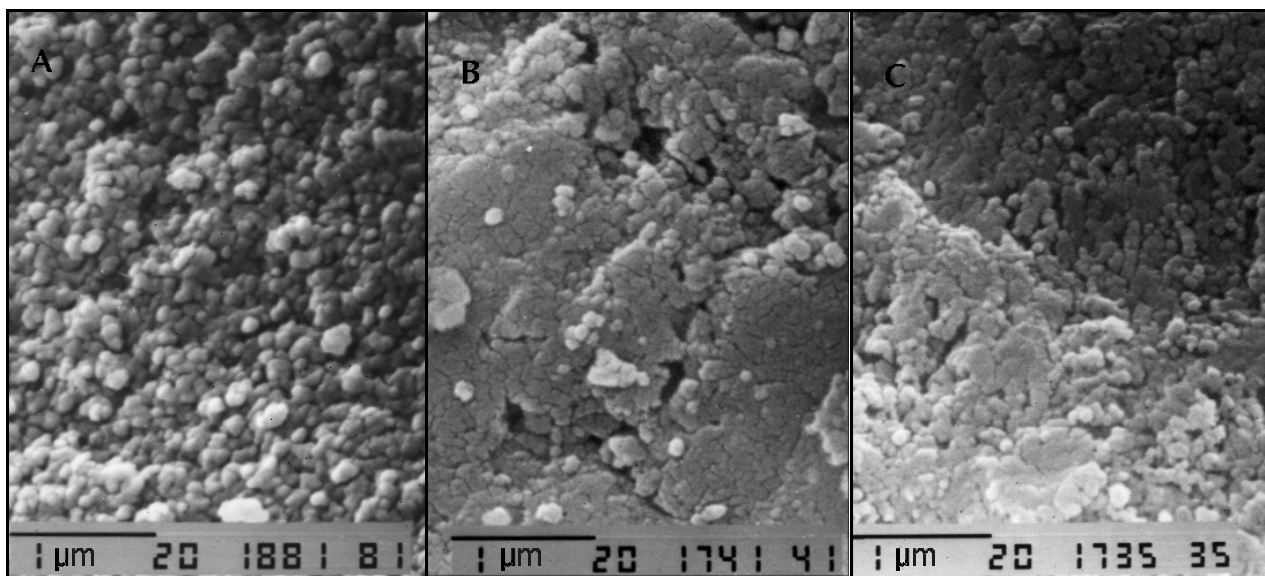
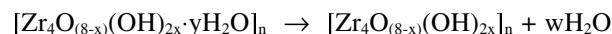
Table 1: The results of thermal analysis

Oznaka vzorca	1. stopnja	2. stopnja	3. stopnja			
			izguba mase (%)	temp. ekstrema (°C)	izguba mase (%)	temp. ekstrema (°C)
C1-4	22,0	75,3	6,9	278,0	5,0	408,0
C1-6	26,8	52,7	/	/	2,0	338,5
C1-8	31,5	59,5	/	/	1,6	345,1
C1-10	32,5	59,5	/	/	/	/

Na diagramu 3 je prikazano, da dehidracija vzorca C1-4, ki je bil pripravljen pri pH 4, poteka v treh jasno

ločenih stopnjah. Prva stopnja dehidracije poteka v temperaturnem intervalu od 30 °C do 200 °C. Izguba mase v tej stopnji je 22%, temperatura ekstrema pa je pri 75 °C. Dehidracija cirkonijevega gela, pripravljenega pri pH 6 (C1-6; diagram 4) in pH 8 (C1-8; diagram 5), poteka v dveh stopnjah. Prva stopnja poteka v temperaturnem intervalu od 30 do 310 °C. Izguba mase v prvi stopnji za vzorec C1-6 je 26,8%, temperatura ekstrema pa je pri 53 °C (diagram 4) in za vzorec C1-8 je 31,5%, temperatura ekstrema je pri 59°C (diagram 5). Dehidracija vzorca C1-10, ki je bil pripravljen pri pH 10, je poteka le v eni stopnji. Vzorec je izgubil 32,5% mase in je imel temperaturo ekstrema pri 59,5 °C (diagram 6).

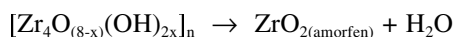
Druga dehidracijska stopnja poteče preko daljšega temperaturnega območja (od 100 °C do 300 °C). V tej stopnji polimer izgubi vso fizikalno vezano vodo, ki je ujeta v porah že delno suhega gela.



Slika 2: Posnetki kalciniranih vzorcev s SEM: a - C1-4, b - C1-6, c - C1-8
Figure 2: SEM images of calcinated samples: a - C1-4, b - C1-6, c - C1-8

Druga stopnja dehidracije vzorca C1-4 poteka od 200 do 360 °C. Izguba mase v tej stopnji je manjša kot v prvi in je 6,9% pri temperaturi ekstrema pri 278 °C. Pri vzorcih C1-6 in C1-8 opazimo, da je nakazana tudi druga stopnja, čeprav ni popolnoma ločena od prve. Vzorec C1-6 ima nakazano drugo stopnjo približno pri temperaturi 200 °C in vzorec C1-8 pri temperaturi 170 °C.

Med tretjo stopnjo dehidratizacije cirkonijevih gelov (okoli 400 °C) poteče kondenzacija med preostalimi hidroksilnimi skupinami, kar spremlja eliminacija vode.



Izguba mase vzorca C1-4 v tej stopnji je 5% pri temperaturi ekstrema 408 °C. Izguba mase vzorca C1-6 je 2,0% pri temperaturi ekstrema 338 °C. V tej stopnji izgubi vzorec C1-8 1,6% mase in ima temperaturo ekstrema pri 345,1 °C.

Končni produkt razgradnje vseh vzorcev je bel prah ZrO_2 . Z vrstičnim elektronskim mikroskopom smo ugotovljali velikost in obliko delcev po končani termični analizi. Vzorci so bili termično obdelani do 500 °C, kar je nad temperaturo kristalizacije cirkonijevega dioksida, ki je okoli 400 °C⁵. Na **sliki 2a** vidimo kalciniran cirkonijev gel, ki je bil pripravljen pri pH 4. Delci cirkonijevega dioksida so velikosti med 70 in 200 nm. **Sliki 2b** in **2c** predstavljata kalciniran gel, pripravljen pri pH 6, in kalciniran gel, pripravljen pri pH 8. Opazimo, da je močno izražena aglomeracija delcev cirkonijevega dioksida, tako da je zelo težko oceniti njihovo velikost. Meje med nekaterimi delci praktično ne opazimo. Velikost delcev na **sliki 2b** je od 100 do 200 nm in na **sliki 2c** pa od 70 do 150 nm.

4 SKLEPI

Namen dela je bil, da določimo vpliv, ki ga imajo različnih parametri hidrolize na lastnosti intermediatov in termična obdelava na dobljene produkte. Pri pripravi gela nastopa vrsta dejavnikov, ki vplivajo na potek hidrolize in končne lastnosti produktov. Potek hidroliznih reakcij je močno odvisen od pH raztopine. Dinamika hidrolize in oblikovanje trde faze v raztopini ter medsebojne interakcije dobljenih intermediatov, gelov, so odvisni od PH, kar se pokaže pri končni obdelavi na lastnostih končnega produkta. Sistem smo raziskovali z namenom, da bi določili kako parametri

priprave intermediatov, Zr-gelov, vplivajo na lastnosti dobljenih produktov. Spreminjali smo pH končne suspenzije in z različnimi metodami spremljali karakteristike končnega produkta. S sipanjem svetlobe smo ugotovili, da povprečna velikost gel-precipitativ s pH najprej narašča (pH<6), doseže maksimalno vrednost (6<pH<7) in nato pade (pH>7). Vplive pH suspenzije na velikosti delcev potrjujejo tudi rezultati elektronske mikroskopije, saj so delci vzorca C1-4 veliki do 0,8 µm, vzorca C1-6 2 do 3 µm in vzorca C1-8 do 1,5 µm. S termično analizo (TG in DTG) smo določali potek dehidracije vzorcev hidratiziranega cirkonijevega oksida. Z naraščajočim pH končne raztopine se manjša število stopenj dehidracije. Pri vzorcu, pripravljenem pri pH 4, poteka dehidracija v treh ločenih stopnjah, pri vzorcih, pripravljenih pri pH 6 in pH 8, poteka dehidracija v dveh stopnjah, in dehidracija vzorca, pripravljenega pri pH 10, le v eni stopnji. Pri vzorcih, pripravljenih nad pH 6, se prvi dve stopnji dehidracije prekrivata. Geli, pripravljeni pri nižjih vrednostih pH, vsebujejo več hidroksilnih skupin kot geli, pripravljeni pri višjih vrednostih pH, pri katerih so kondenzacijske reakcije potekle v večji meri. Izguba mase v tretji stopnji pada z naraščajočim pH. Pri nadaljnjem razvoju postopka pridobivanja cirkonijevega oksida s specifičnimi lastnostmi (granulacija, specifična površina, kristalna oblika,...) bi bilo treba raziskati še vpliv različnih dodatkov, kot so kationski in anionski surfaktanti, na karakteristike gela in kasneje lastnosti končnega produkta.

5 LITERATURA

- ¹ C. J. Brinker, G. W. Sherer, *Sol-gel Processing*, Academic Press, Inc, San Diego, 1990, 36-37, 127-130
- ² J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Sol-gel Chemistry of Transition Metal Oxides*, Prog. Solid St. Chem, Vol. 18, Pergamon Press, 1988, 259-286
- ³ M. A. Blesa, A. J. G. Maroto, S. I. Passagio, N. E. Filliolia, G. Rigotti, *Hydrous Zirconium Oxide: Interfacial Properties, the Formation of Monodisperse Spherical Particles and its Crystallisation at High Temperatures*, J. Mat. Science, 20 (1985), 4601-4609
- ⁴ M. J. Hudson, J. A. Knowles, *Preparation and characterisation of mesoporous, high-surface-area zirconium(IV) oxide*, J. Mater. Chem., 6 (1996) 1, 89-95
- ⁵ Kirk - Othmar, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol. 24, John Wiley & Sons, New York, 1981, 863-888