

Mezopórusos hibrid anyagok új típusú előállítása

43636

OTKA zárójelentés

Kutatás célja

Az alumínium-szilikát gélrendszerekkel végzett kísérletek célja a szol-gél módszerrel előállított gélminták törékenységeinek csökkentése volt az elért nagymértékű Al-beépülés megőrzése mellett. A szupramolekuláris szerkezetet, valamint a szerkezet által meghatározott szilárdságot vizsgáltuk a kiindulási anyagok; a kémiai összetétel; polimerek; tenzidek adagolása és a hőkezelés függvényében. Al-nitrát, -klorid, szulfát, -acetát, -izopropoxid és tetraetoxi-szilán (TEOS), valamint vízüveg kiindulási anyagokat használtunk fel a kísérleteinkben. Az alkalmazott vizsgálati módszerek Al, Si MAS NMR spektroszkópia, SAXS, XRD, termoanalitika, porozitás, Brinell- és Vickers-keménység mérések voltak.

1. Kísérletek kiindulási anyagokkal, kémiai összetétellel

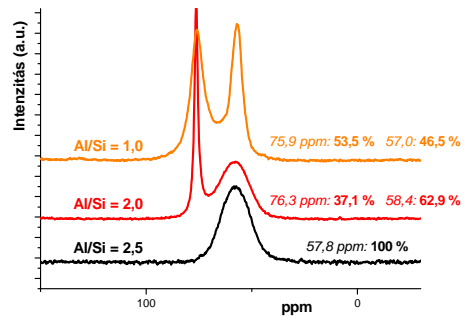
A kiindulási anyagok minősége alapvetően meghatározza mind az atomi, mind a szupramolekuláris szerkezetét a szol-gél módszerrel előállított alumínium-szilikát rendszereknek. Alumínium-klorid alkalmazásával az alumíniumtartalom csekély hányada épül be a szilikáttérhálóba, nagy hányada egyszerű vizes mosással eltávolítható. Az alumínium-nitrátból vagy alumínium-izopropoxidból és tetraetoxi-szilánból (TEOS) készült minták fraktál szerkezetűek, nagy – szilikáttérhálóba beépült – Al-tartalommal (változtathatóan 0-tól 70-80 %-ig). Az olvasztott tömb alumínium-szilikát rendszerek Al-tartalma maximum 10%-a lehet a Si-tartalomnak. (Az olvadékok lehűtéskor szételegyedés következik be nagyobb Al-tartalomnál.) Az elért nagy Al-beépülés a fraktál szerkezetnek köszönhető, mert a fraktál szerkezet kisméretű részecskéinek felületén oktaédesen koordinált pozitív töltésű Al-ionok találhatóak, melyek képesek kompenzálni a részecske belsejében lévő, a SiO_4 -t helyettesítő AlO_4^- -ionok töltését. A fraktálszerkezetet felépítő, kisméretű elemi részecskék az Al-nitrátból előállított mintáknál fraktál jellegűek, az Al-izopropoxidból készültek pedig háromdimenziós, tömör részecskék. Az oldószertartalomtól és szárítási módtól függően széles tartományban változtatható porozitású ($10 - 1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ fajlagos felülettel rendelkező) termékek keletkeztek mind Al-izopropoxidból, mind Al-nitrátból kiindulva. A nagy Al-tartalom, a laza fraktál szerkezet, valamint a nagyon kicsi elemi részecskék garantálják a nagyobb porozitást. A legnagyobb (olvasztott üvegekének megfelelő) szilárdságot nagyon lassú, légköri nyomású szárítással lehetett elérni Al-nitrátból vagy Al-izopropoxidból és TEOS-ból kiindulva.

Alumínium-acetátból és TEOS-ból csak igen kis szilárdságú, nyitott, véletlenszerűen elágazó szerkezetű rendszereket sikerült előállítani erősen savas közegben. Az Al-beépülés elhanyagolható mértékű volt ezekben a mintákban. Gyakorlatilag tiszta szilika-térhálójú gélrendszerek keletkeztek, az Al(III)-ionok gyenge asszociátumokat képezve ékelődnek bele az amorf térhálóba. Az Al-acetát alkalmazása környezetvédelmi okokból előnyös; az acetácionok CO_2 és H_2O molekulákként távoznak a hőkezelés során.

Átütő eredményt hozott a szilárdság javításában a szol-gél módszer **Si-prekurzorának megváltoztatása**; az $\text{Al}(\text{OH})(\text{OOCCH}_3)_2$ mellett a tetraetoxi-szilánt Na_2SiO_3 vizes oldatával (vízüveggel) helyettesítettük. Egyszerű, rendkívül olcsó technológiával már hidrogél állapotban is igen kemény géleket sikerült nyerni belőlük **≥ 2 Al/Si mólaránynál**. A hidrogélek egyszerű 100°C -os, akár nyitott edényű hevítése is nagy szilárdságú tömb kerámiatermékeket eredményezett (1. ábra). (A más kiindulási anyagokból készült gélek nyitott edényű szárítása porrá szétesett, részben átkristályosodott anyagokat eredményezett.)

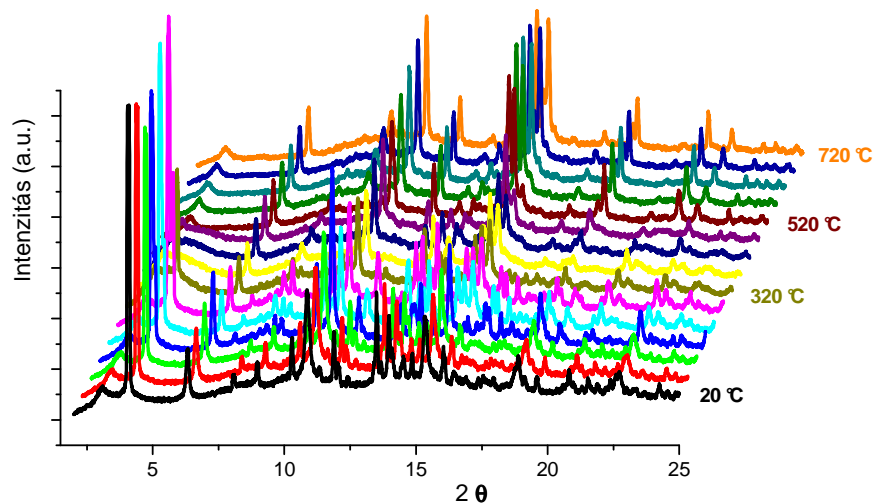


1. ábra. Alumínium-szilikát gél
Al-acetátból és vízüvegből



2. ábra. Al-acetátból és vízüvegből készült gél
 ^{27}Al MAS NMR vizsgálata

Géles szerkezet csak erősen bázikus közegben ($\text{pH} = \geq 12$) alakult ki Al-acetát és vízüveg alkalmazásakor. Savas közegben polikovasas fázisszeparáció következik be, gyengén bázikus közegben pedig a bázikus Al-acetát nem oldódik fel vizes közegben. A SAXS és WAXS (kis- és nagyszögű röntgenszórás), valamint ^{27}Al MAS NMR spektroszkópiai mérések alapján ez a nagy szilárdság egy nanokompozit szerkezetnek köszönhető, nanoméretű alumíniumtartalmú kristályos részecskék ágyazódnak be az amorf alumínium-szilikát háromdimenziós térhálójába (2. ábra). A ^{27}Al MAS NMR spektroszkópia szerint az Al-tartalom $\approx 100\%$ -a tetraédesen kötött a ≥ 2 Al/Si molarányú mintákban (2. ábra). A TR SAXS és USAXS mérések (Hamburg, Hasylab) tanúsága szerint a háromdimenziós térháló elemi részecskéinek kialakulása mellett párhuzamosan megindul a kristályos göcképződés is. A háromdimenziós térháló átlagos mérete folyamatosan nő a gélesedési pontig. Az amorf alumínium-szilikát térháló felépítése fraktálszerű, véletlenszerűen elágazó struktúra. Ebbe a térhálóba épülnek be az Al-tartalmú, kristályos aggregátumok, biztosítva a szerkezet amorf anyagoknál $100\text{ }^\circ\text{C}$ alatti hőkezeléssel ritkán elérhető keménységét. A SAXS mérések szerint a kialakult aggregátumok 10-20 nm-esek. A kristályosodás kinetikáját nagyfelbontású röntgen diffrakcióval (HR XRD) lehetett nyomon követni (3. ábra).

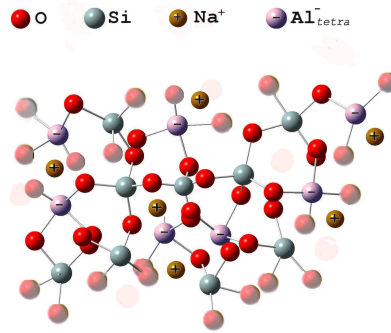


3. ábra. Alumínium-szilikát gélek HR XRD vizsgálata a hőmérséklet függvényében
Kémiai összetétel: 1 mól Na_2SiO_3 , 2,5 mól $\text{Al}(\text{OH})(\text{OOCCH}_3)_2$.

Az XRD és a termoanalitikai mérések $400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ között jeleznek jelentős változást. A HR XRD vizsgálatok $100\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ között csekély $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fázist mutatnak ki, $500\text{ }^\circ\text{C}$ felett pedig NaAlSiO_4 fázist lehetett azonosítani.

Az alumínium-acetát TEOS-szal történő gélesítése sikertelennek bizonyult, az Al(III)-ionok nem épültek be a szilikátérhálóba, mert az erősen savas közeg nem kedvez a kondenzációs reakcióknak, az Al-O-Si kötések kialakulásának. Az erősen bázikus közegben pedig túlzott

mértékben felgyorsulnak a kondenzációs reakciók, és az AlO_4^- egységek töltését nem kompenzálja semmi az oktaéderes Al-ionok jelenlétének hiányában. A vízüvegből kiinduló, bázikus közegű gélesítéskor is az alumínium-acetát gyors kondenzációja dominál, biztosítva a tömör illeszkedésű szerkezetet. Az Al-acetát hidrolízise és reakciója a Si-prekurzorral kevésbé érezhető hatását, mely a lazább, elágazó láncszerkezetű struktúrát, és ehhez kapcsolódóan az oktaéderes Al-ionok keletkezését segítené elő. Ebben az esetben viszont a jelenlévő Na^+ -ionok képesek kompenzálni a tetraéderes AlO_4^- egységek töltését (4. ábra).



4. ábra. Alumínium-szilikát gél (vízüvegből és Al-acetátból) kötésrendszere

A kapott minták mechanikai szilárdságát Brinell és Vickers keménységmérőkkel jellemeztük. A korábbi eljárással, illetve az irodalomban ismertetett módszerrel készült alumínium-szilikát minták legjobb *rel* Brinell-keménységi adata 25 HB volt, az új technikával (vízüvegből és Al-acetátból) kapott mintáknál ez az érték már végtelen nagy volt Brinell-keménységmérővel. A nagyobb szilárdságú anyagok jellemzésére szolgáló Vickers mérővel 100-300 HV értékek adódtak, a többi alumínium-szilikát mintáé 0 volt.

Az Al-acetáttal és vízüveggel folytatott gélesítési kísérletek melléktermékeként, az **Al/Si=1** molaránynál kapott erősen viszkózus anyag nagyon **jó felületi filmképző** anyagnak bizonyult. Egyenletes bevonatként a korrózióknak kevésbé ellenálló anyagoknak (pl. karbidoknak) erős kémiai ellenálló képességet biztosít 800-1000 °C közötti hőkezelés után.

2. Kísérletek hőkezelésekkel

A kísérletek célja egyrészt a szárítási körülmények optimalizálása volt a hőmérséklet (80-tól 400 °C-ig) és a nyomás (légköri, ill. szuperkritikus érték) függvényében. Az eddig alkalmazott szárítási módok közül a léggöri nyomású, alacsony hőmérsékletű szárítás kis porozitású, kompaktabb szerkezetű ún. xerogéleket eredményezett. Sikerült nagy szilárdságú, optikailag tiszta, homogén, üvegszerű tömb alumínium-szilikát xerogéleket előállítani, de csak hosszú ideig tartó, kíméletes szárítással. (Szobahőmérsékleten 2 – 4 cm-es átmérőjű tömb 2-6 hónap szilárdult meg.) A szárítási sebesség gyorsítására tett kísérletek az alumínium-szilikát géleknél kudarcba fulladtak. Zárt körülmények között, 40-80 °C-on a száradás általában erős repedezettséggel járt, 100 °C felett az oldószer eltávolítás pedig már porokat eredményezett. Nyitott rendszerű szárítás a gél szerkezet megszűnéséhez vezetett. A szuperkritikus szárítás körülményeinek variálása (nyomás, hőmérséklet, felfűtés, lehűtés sebessége, Technische Universität Wien) sem hozott számottevő változást az aerogélek mechanikai tulajdonságaiban.

3. Kísérletek hibrid rendszerekkel

A hibridrendszerek kialakításának fő feladata az alumínium-szilikát gél szerkezetek törékenységének javítása mellett a szilikáttérhálóban kötött nagy Al-tartalom megőrzése volt. Polimerekkel való kapcsolása az amorf alumínium-szilikát térhálóinak négy – ötszörösére növelte az alko- vagy xerogél minták keménységét. Ha az így kapott hibridmintákat vízzel vagy szerves oldószerrel mostuk, ekkor a keménység már hét – nyolcszoros értékre nőtt. Az aerogélek szilárdsága csak igen kis mértékben, két – háromszorosra javult hibrid aerogélek kialakítása révén.

A hibrid rendszerekkel folytatott kutatások a makroszkópiusan legjobb tulajdonságokkal rendelkező alumínium-szilikát – polimer (poli(dimetil-sziloxán), PDMS; poliakrilsav, PAA; polivinil-acetát, PVAc) hibridek szupramolekuláris szerkezetének, keménységének és porozitásának vizsgálatára összpontosítottak. A hibridrendszerek kialakítására több út is kínálkozik: a szerves és szervesetlen komponensek monomerként, oligomerként vagy háromdimenziós térhálós makrorendszerként (polimer, xerogél porok) reagálhatnak egymással. A monomerként való közös gélesítés nem eredményezett általában homogén rendszert, a polimer porok és az alumínium-szilikát xerogél porok pedig nem reagáltak egymással még segédanyagok (pl. TEOS) jelenléte mellett sem. A legjobb útnak az bizonyult, ha szerves és szervesetlen oligomereket gélesítettünk együtt. Pl. a PDMS 5000 és 60000 g/mol közötti molekulatömegben volt a legeredményesebben, a legegyszerűbben alkalmazható; a szervesetlen prekursorokat (TEOS, Al-nitrát molekulák) pedig előgélesíteni kellett, mely alatt a hidrolízis és kondenzációs reakciók egy része lejártszódot. A gélesítést a gélpont elérése előtt meg kellett szakítani.

A szilikátvázban kötött Al-tartalom a polimerek hatására vagy nem változott érdemlegesen (PAA, nagy molekulatömegű PDMS-oligomerek esetén) vagy drasztikusan csökkent (PVAc, PDMS $M_t < 600 \text{ g mol}^{-1}$). Az alumínium-szilikát szupramolekuláris szerkezetén a PAA jelenléte alig változtat, a nagy molekulatömegű PDMS beépül a gélvázba, a PVAc és a kis molekulatömegű PDMS pedig szétveri annak fraktál szerkezetét. A kis molekulatömegű PDMS összeépülése az alumínium-szilikát rendszerrel hatékonyan elősegíthető gélpont előtti TEOS-adagolással, kompakt, alig porózus, $\approx 90 \text{ nm}$ -es aggregátumokból felépülő hibrid rendszert eredményezve. Általánosan elmondható, hogy a porozitás erőteljesen csökken a polimerek hatására (az alumínium-szilikát rendszerek $600\text{-}1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ fajlagos felülete $5\text{-}600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ -ra redukálódik). Minél nagyobb a polimerek aránya a hibrid rendszerben, annál kisebb a porozitás, ötszörösre növelve pl. a PDMS mennyiségét a fajlagos felület a felére csökken.

Mélyre hatóan vizsgáltuk az alumínium-szilikát és a PDMS hibridrendszereit. Variáltuk a PDMS végcsoportját, és a molekulatömegét. Az OH-végcsoportú PDMS molekulák tudtak leghatékonyabban összeépülni a szervesetlen komponenssel, a vinil-végcsoportú például alig. Optikailag tiszta vagy csekély mértékben opak hibrid gél tömböt sikerült előállítani alumínium-nitrátból, tetraetoxi-szilánból (TEOS) és poldimetil-sziloxánból (PDMS). Sikerült tisztázni a géleképződéshez vezető folyamatokat is. MAS NMR és IR vizsgálataink szerint a gél előállítás alatt a PDMS OH-csoportja reakcióba lép az Al(III)-ionokkal, mint Lewis-savval. A TEOS molekulák kisebb hányada szintén reagál a PDMS-sel, a SAXS-mérések a PDMS-láncok növekedését valószínűsítik a kölcsönhatás eredményeként. A hidrolizált TEOS molekulák kondenzációs reakcióba lépnek a hidrolizált Al(III)-ionokkal és egymással is, Si-O-Si, valamint Si-O-Al kötések létrehozva. A reakciók intenzitásának arányát főleg a kiindulási anyagok minősége – a polimer molekulatömege és ehhez kapcsolódóan a PDMS OH-csoportjainak száma; a szervesetlen komponensek előhidrolízise, azaz monomerként vagy oligomerként kerül kölcsönhatásba a szervesetlen komponens a polimerrel – határozza meg. Szervesetlen monomer prekursorok esetén, ill. kis molekulatömegű PDMS alkalmazásakor a PDMS reakciói felerősödnek, az Al(III)-ionok kisebb hányada reagál a TEOS molekuláival. Szervesetlen oligomerekből kiindulva a szervesetlen térháló a domináns a gél szerkezetben, a polimer kisebb mértékben kötődik a szervesetlen komponensekhez.

4. Kísérletek tenzidekkel

A tenzidek (Brij56: polioxi-eten(10)-cetil-éter, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$; P123: $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$; TMCS: trimetil-kloroszilán, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$; HMDS: hexametil-diszilán, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$) alkalmazása az alumínium-szilikát géleknél szilárdság csökkenést okozott a fraktál szerkezet megbontása, széttöredezése miatt. A hibridrendszereknél csekély mértékben csökkenthetővé tette a szárítás idejét. A tenzidek alkalmazásának legszembetűnőbb hatása a gélek (különösen az aerogélek) porozitásának csökkenése volt.

Összefoglalva: Polimerek adagolásával 4-5-szörös mechanikai szilárdságnövelést lehetett elérni, a hibridrendszerek vizes közegű mosása pedig 8-szorosra növelte a szilárdságot a fraktál szerkezetű alumínium-szilikát gélek szárított mintáihoz hasonlítva. A tenzidek alkalmazása az alumínium-szilikát géleknél szilárdság csökkenést okozott a fraktál szerkezet megbontása, széttöredezése miatt. Legnagyobb szilárdságnövelő hatást az alumínium-, ill. szilícium-prekurzorok szilárdság szempontjából optimális kiválasztásával érték el. A környezetvédelmi szempontoknak is jól megfelelő Al-acetát és az olcsó vízüveg adta egy új alumínium-szilikát előállítás alapanyagait. A vízüvegből és Al-acetátból nyert gélminta nagy szilárdsága egy nanokompozit szerkezetnek köszönhető, nanoméretű alumíniumtartalmú kristályos részecskék ágyazódnak be egy amorf alumínium-szilikát, háromdimenziós térhálóba. Ezt a kiváló mechanikai paramétert csak egy meghatározott Al/Si molarány felett (≥ 2) lehetett elérni. A nagyobb szilárdságú anyagok jellemzésére szolgáló Vickers mérővel 100-300 HV értékek adódtak a megnövelt szilárdságú minták mérésekor, az összehasonlításul szolgáló fraktál szerkezetű, szárított alumínium-szilikát minták HV értéke 0 volt.

Az Al-acetáttal és vízüveggel folytatott gélesítési kísérletek melléktermékeként, az Al/Si=1 molaránynál kapott erősen viszkózus anyaggal egyenletes bevonatot lehet kialakítani különböző szilárdanyagok felületén. Ez az egyenletes alumínium-szilikát réteg a korrózióknak kevésbé ellenálló anyagoknak (pl. karbidoknak, melyeket jól nedvesített) erős kémiai ellenálló képességet biztosít 800-1000°C közötti hőkezelés után.