

Termična analiza cirkonijevih gelov

Thermal Analysis of Zirconia Gels

J. Maček¹, B. Novosel, M. Marinšek, V. Francetič, Fakulteta za kemijo in kem. tehnol., Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-01-22

Cirkonijevi geli so bili pripravljani po metodi gel-precipitacije iz metanolne raztopine cirkonijevega tetraklorida. Zamenjava vode z metanolom kot reakcijskim medijem nam omogoča boljšo kontrolo procesov hidrolize in kondenzacije cirkonijeve začetne snovi, ter s tem možnost vplivanja na kemijsko sestavo pripravljenih cirkonijevih gelov. Narava hidratiziranega cirkonijevega oksida po geliranju je močno odvisna od trenutnih razmer v reakcijski zmesi, t.j. koncentracije cirkonijevih ionov v raztopini, sestave reakcijske zmesi, hitrosti mešanja in temperature ter od množine vode razpoložljive za hidrolizo. Ugotovili smo, da lahko s spreminjanjem začetnega razmerja metanola in vode vplivamo na način vezave vode v geliranem produktu.

Ključne besede: cirkonijevi geli, termična analiza, kristalizacija, nestehiometričen cirkonijev oksid

The zirconia gels were prepared by the method of gel-precipitation from a methanol solution. The substitution of water by methanol provides a reaction medium in which better control of the hydrolysis and condensation reactions of the zirconium precursor and thus also better control of the final properties of dried zirconia gels could be obtained. The nature of the hydrated zirconia gels obtained during the gelation process is strongly influenced by the conditions of the reaction mixture, e.g. concentration of the zirconium precursor, the mixing rate, temperature and particularly by the amount of water added. Water bonding and arrangement in the formed gel is strongly influenced by the initial methanol to water molar ratio.

Key words: zirconia gels, thermal analysis, crystallization, nonstoichiometric zirconia

1 Uvod

Sol-gel tehnike priprave kovinskih oksidov in stekel imajo pred drugimi metodami priprave nekaj pomembnih prednosti. Omogočajo dobro kontrolo mikrostrukture ter relativno enostavno pripravo produktov pri nizkih temperaturah. Za pripravo cirkonijevega oksida kot izhodne snovi za različna področja njegove nadaljnje uporabe (npr. specialna kermika, katalizatorski nosilec, ali v kompozitih z drugimi keramičnimi materiali,...) je bila intenzivno študirana gel-precipitacijska metoda¹.

Med segrevanjem amorfnih cirkonijevih gelov nad 400°C se ti kristalinično uredijo. Kristalizacija cirkonijevega oksida poteka preko metastabilne tetragonalne faze, ki med segrevanjem postopoma preide v nizkotemperaturno-stabilno monoklinsko kristalno strukturo¹⁻³. Različni avtorji razlagajo nastanek tetragonalne strukture v prvi stopnji kristalizacije cirkonijevega oksida kot posledico vpliva velikosti zrn ZrO_2 ³, nestehiometričnosti^{1,7,8}, strukturne podobnosti med amorfnim gelom in tetragonalno fazo¹, vpliva pH vrednosti ali prisotnosti anionskih dodatkov med gel-precipitacijo⁵.

2 Eksperimentalni del

Hidratiziran cirkonijev oksid smo pripravili iz metanolnih raztopin cirkonijevega klorida (0,143M) z različnim molskim razmerjem cirkonijevih ionov in vode ($Zr^{4+}:H_2O = 1:0,68$ do $1:16,18$). Dobljen cirkonijev gel smo odfiltrirali in pred termično analizo sušili v vakuumu dve uri. Termična analiza gelov (TG, DTG in

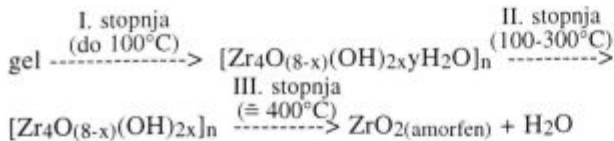
DTA) je potekala v dinamični atmosferi argona (segrevalna hitrost 4 K/min), nasičeni z vodno paro pri 30°C. Produkti so bili okarakterizirani tudi z metodo BET (Ströhlein) in rentgensko praškovno difraktometrijo (Philips PW-1710).

3 Rezultati in diskusija

Gel-precipitacijska metoda je ena izmed možnih tehnik priprave hidratiziranega cirkonijevega oksida. Na lastnosti produktov, pripravljenih po tej metodi, vpliva mnogo parametrov, kot so: pH suspenzije, hitrost mešanja, temperatura, koncentracija, solvacijski medij itd. Za spremljanje vpliva različnih začetnih parametrov na karakteristike sušenja pripravljenih cirkonijevih gelov ter s tem možnost napovedi mikrostrukturnih in površinskih lastnosti končnega produkta so še posebej primerne termoanalitične metode.

Rezultati termične analize svežih cirkonijevih gelov, pripravljenih z različnimi začetnimi razmerji $Zr^{4+}:H_2O$, so prikazani v tabeli 1. Cirkonijeve gele lahko glede na dobljene krivulje TG in DTG ter dehidracijske lastnosti in glede na pogoje priprave posameznih vzorcev razdelimo v dve skupini. Vzorca, ki so bili pripravljani iz raztopin, v katerih je začetno molsko razmerje cirkonijevih ionov in vode preseglo izračunano teoretično vrednost potrebno za popolno hidrolizo začetne snovi ($Zr^{4+}:H_2O > 1:4$, Z4-Z6) v temperaturnem intervalu 30-700°C, kažejo tri stopnje izgube mase. Kot je opisal Blesa⁴, lahko reakcijsko shemo dehidracije cirkonijevih gelov zapišemo kot:

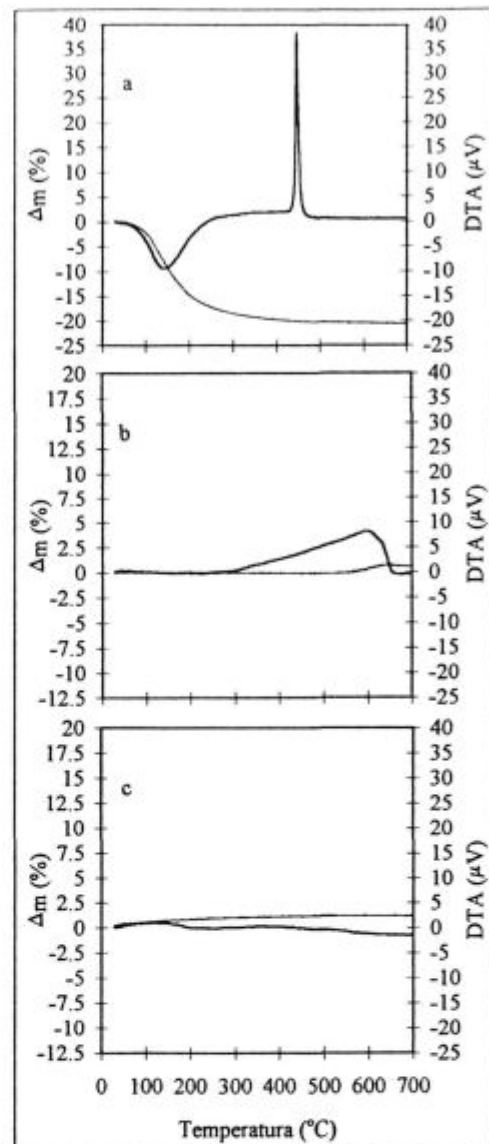
¹ Prof.dr. Jadran MAČEK
Fakulteta za kemijo in kem. tehnol.
1000 Ljubljana, Aškerčeva 5



Izguba mase v prvi stopnji dehidracije, ki je posledica odhlapevanja metanola in vode, adsorbirane na površini, je močno odvisna od načina priprave gela (**Tabela 1**). V drugi stopnji dehidracije je izguba mase posledica eliminacije fizikalno vezane vode v porah gela. Med segrevanjem delno posušenega gela nad 300°C poteče kondenzacija med preostalimi nevezanimi hidroksilnimi skupinami (tretja stopnja). Po drugi strani pa v primeru cirkonijevih gelov, pripravljenih iz začetnih raztopin, v katerih začetno molsko razmerje ne preseže vrednosti $\text{Zr}^{4+}:\text{H}_2\text{O} = 1:4$, nam rezultati TG kažejo, da sta I. in II. stopnja dehidracije združeni v en sam zelo širok dehidracijski proces (vzorci Z1-Z3).

Po končani kondenzaciji nevezanih hidroksilnih skupin poteče kristalizacija. Kristalizacija hidratiziranega cirkonijevega oksida poteče zaradi prednostne nižje površinske energije preko metastabilne tetragonalne strukture, ki pri nekoliko povišanih temperaturah ali z daljšim časom segrevanja preide v termodinamsko stabilno monoklinsko strukturo. Iz **tabele 2** je razvidno, da je delež tetragonalne strukture v bolj hidratiranih gelih večji, kar je v skladu z literturnimi podatki⁵.

Na stabilizacijo kristalne strukture ima bistven vpliv tudi dinamična atmosfera v kateri se hidratiziran cirkonijev oksid kalcinira¹. Če se hidratiziran cirkonijev oksid, pripravljen iz raztopine z malo vode, segreva v inertni atmosferi brez kisika, kristalizira kot črn prah v popačeni tetragonalni strukturi. Med ponovnim segrevanjem v oksidativni atmosferi ta črn prah postane zopet bel, kar spremlja povečanje mase in eksotermen toplotni efekt (**slika 1**). Iz povečanja mase, ki naj bi bila posledica vezave kisika, smo določili empirično formulo nestehiometričnega cirkonijevega oksida; ZrO_{2-x} (x se spreminja glede na eksperimentalne pogoje med 0 in 0,04). Stabilizacijo tetragonalne oblike v prvi fazi kristalizacije nekateri avtorji razlagajo kot posledico njene strukturne podobnosti z amorfnim gelom¹. Z nevtronsko difrakcijo je bilo ugotovljeno, da atomi cirkonija v amorfnem gelu niso razporejeni povsem naključno, temveč se za posamezno ravnino gela ponavljajo na določenih specifičnih mestih (med sosednjima ravninama ni karakterističnih medatomskih razdalj). Ker so specifične razdalje

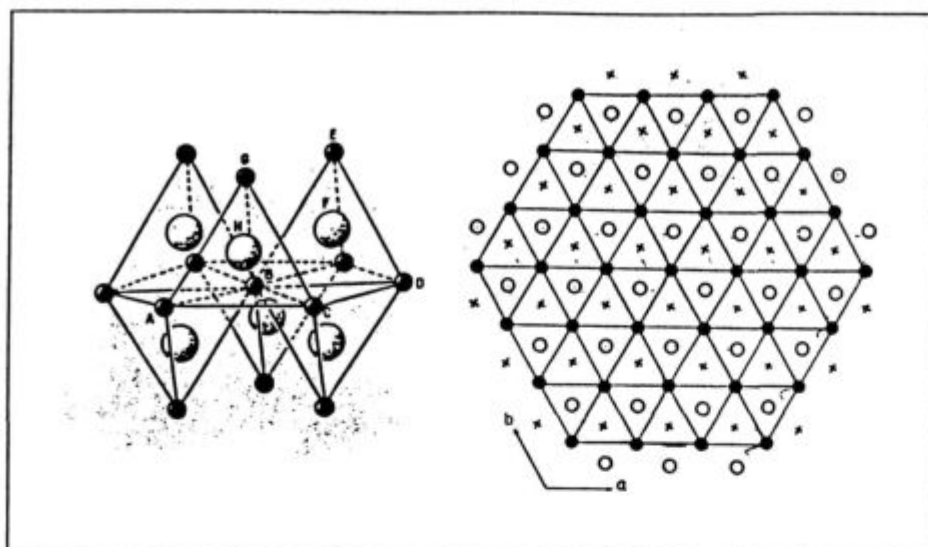


Slika 1: TG(-), DTA(-) krivulje vzorcev: a) Dehidracija (endoter.) in kristalizacija (eksoter.) cirkonijevega gela med segrevanjem v argonu (vzorec Z6); b) Povečanje mase med segrevanjem nestehiometričnega oksida v kisikovi atmosferi (v argonu kalciniran vzorec Z1); c) Nestehiometričnost v bolj hidratiranih vzorcih ni bila opažena (vzorec Z6)

Figure 1: Typical TG(-), DTA(-) curves for zirconia: a) Dehydration (endothermic) and crystallization (exothermic) of fresh zirconia gel in argon (Z6 sample); b) Recovery of oxygen by the black oxide in oxygen atmosphere (in argon calcined gel, Z1 sample); c) No nonstehiometry was observed in water rich samples (Z6 sample)

Tabela 1: Izgube mas in temperature procesov med segrevanjem zirkonijevih gelov

Vzorec	Začetno razmerje molZr ⁴⁺ : molH ₂ O	Izguba mase (%) in temperatura procesa (°C)					
		I. stopnja		II. stopnja	III. stopnja		
Z1	1:0.68	25.19; 84.3		(I.+II. stopnja)	2.98	457.0	
Z2	1:1.18	28.46; 74.8		"	2.54	447.0	
Z3	1:2.17	33.77; 49.2		"	1.72	436.4	
Z4	1:4.19	28.43	42.8	22.76	228.4	2.10	391.6
Z5	1:8.18	28.13	42.8	24.04	231.6	1.60	390.4
Z6	1:16.18	27.91	42.8	23.94	234.8	1.53	388.4



Slika 2: Tetragonalna struktura cirkonijevega oksida in predlagan model ravnine amorfne cirkonijevega oksida (● = cirkonijevi atomi, O = kisikovi atomi nad Zr ravnino, x = kisikovi atomi pod Zr ravnino)¹

Figure 2: Representation of tetragonal zirconia and suggested model for amorphous zirconia (● = Zr atoms, O = oxygen atoms situated above the Zr plane, x = oxygen atoms situated under the Zr plane)¹

med cirkonijevimi atomi v amorfne gelu identične razdalji med cirkonijevimi atomi v tetragonalni strukturi, je bil predpostavljen dvodimenzionalen model strukture amorfne gela ter način stabilizacije tetragonalne oblike cirkonijevega oksida (slika 2)¹. Cirkonijevi atomi, ki se po kalcinaciji in stabilizaciji tetragonalne kristalne oblike nahajajo na robovih ravnin, v primerjavi z notranjimi atomi, nimajo enakega števila sosednjih kisikovih atomov. S tem se atomsko razmerje O/Zr z velikostjo ravnin spreminja. Za dobljeni produkt bi lahko odgovarjala ravnina premera $\approx 2\text{nm}$. Z večanjem ravnin se razmerje O/Zr približuje vrednosti 2, kar pomeni, da nestehiometrija v "velikih" kristalnih ni možna. Z večanjem kristaliniteta in izgubo nestehiometričnosti je tudi stabilizacija tetragonalne strukture cirkonijevega oksida vedno manj izražena.

Z uporabo metode BET smo določili specifično površino vzorcev pred kalcinacijo in po njej (tabela 2). Z večanjem množine vode v začetni reakcijski zmesi se specifična površina svežih gelov, kakor tudi kalciniranih oksidov, zmanjšuje. Zmanjševanje specifične površine gelov s presežkom vode je verjetno posledica načina povezovanja delcev sola v tridimenzionalno strukturo gela. V primeru, ko med potekom kondenzacijskih reakcij vsi cirkonijevi centri v tetramernem kompleksu niso popolnoma hidrolizirani, potekajo kondenzacijske reakcije v prednostnih smereh, kar je vzrok za nastanek mnogo bolj "odprte" strukture gela⁶. Nasprotno, popolnoma hidrolizirane specije med procesom kondenzacije rastejo in se povezujejo v sferične delce, s čimer se njihova specifična površina bistveno zmanjša.

Tabela 2: Kristalna struktura in karakteristične vrednosti specifične površine vzorcev, pripravljenih iz raztopin z različno vsebnostjo vode

Vzorec	Pogoji kalcinacije 700°C	Specifična površina (m ² /g)		Kristalna struktura (pri 700°C)
		pred kalcinacijo	po kalcinaciji	
Z1	zrak, 30 min	19.9	30.1	m(50%) + t(50%)
Z2	zrak, 30 min	12.1	23.8	m(50%) + t(50%)
Z3	zrak, 30 min	10.6	22.2	m(50%) + t(50%)
Z4	zrak, 30 min	5.8	20.4	m(manj),t(večina)
Z5	zrak, 30 min	3.9	18.7	m(v sledeh), t
Z6	zrak, 30 min	1.4	15.2	m(v sledeh), t
Z1	argon, 30 min			t(nestehiometričen)
Z6	argon, 30 min			m(manj),t(večina)

m = monoklinski ZrO₂, t = tetragonalni ZrO₂

4 Sklep

Cirkonijev dioksid z veliko specifično površino smo pripravili po metodi gel-precipitacije. Med segrevanjem cirkonijevih gelov le-ti izgubljajo maso v treh stopnjah, ki so povezane z odparevanjem metanola in vode s površine gela, izgubo fizikalno vezane vode, ujete v porah gela, in kondenzacijo preostalih nevezanih hidroksokupin. Po zadnji stopnji izgube mase gela poteče kristalizacija preko metastabilne tetragonalne strukture, ki je v večji meri stabilizirana v bolj hidratiranih gelih. Segrevanje gelov z manjšo množino vode v inertni atmosferi vodi do nastanka črnega nestehiometrijskega oksida, kateremu bi lahko pripisali podstehiometrično sestavo ZrO_{2-x}, pri čemer x variira glede na eksperimentalne pogoje. S spreminjanjem začetne množine vode v metanolni raztopini lahko v veliki meri vplivamo na površinske lastnosti in mikrostrukturo pripravljenih produktov. Z manjšanjem množine vode v začetni reakcijski zmesi se specifična površina pripravljenih gelov (ter oksidov po segrevanju) bistveno zveča. Ustrezni pogoji priprave gelov, kontrola specifične površine, mikrostruk-

turnih ter kristalografskih lastnosti produktov omogoča njihovo nadaljnjo uporabo za katalizatorske nosilce.

5 Literatura

- ¹ J. Livage, K. Doi and C. Mazieres, Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide, *Journal of The American Ceramic Society*, 51, 1968, 6, 349-353
- ² S. Gutzov, J. Ponahlo, C. L. Lengauer and A. Beran, Phase Characterisation of Precipitated Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1994, 6, 1649-52
- ³ R. C. Garvie, The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystalline Size Effect, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, 4, 1238-43
- ⁴ B. H. Davis, Effect of pH on Crystal Phase of Zirconia Precipitated from Solution and Calcined at 600°C, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 1984, C-168
- ⁵ M. A. Blesa, A. J. G. Maroto, S. I. Passagio, N. E. Fiziolia and G. Rigoti, Hydrated Zirconium Oxide, *J. Mater. Sci.*, 20, 1985, 4601-609
- ⁶ M. Marinšek, B. Novosel and J. Maček, Dehydration of Zirconia-Gels Followed by Thermal Analysis, *23rd International Conference on Microelectronics, MIEL'95 and 31st Symposium on Devices and Materials, SD'95*, (I. Šorli, B. Kren, M. Limpel), Terme Čatež, Slovenia, 1995, 289-94
- ⁷ S. Aronson, Oxidation and Equilibrium in Nonstoichiometric Zirconium Dioxide Powder, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1961, 312-16
- ⁸ M. J. Torralvo, J. Soria, M. A. Alario, Nonstoichiometry and the Glow Phenomenon in Zirconia Gels, *Mater. Sci. Monogr.*, 10 (React. Solids, V2), 1982, 512-16