

SZILIKÁTOK KÜLÖNBÖZŐ ELŐÁLLÍTÁSI LEHETŐSÉGEI

**I. SZILIKÁTOK ELŐÁLLÍTÁSA HAGYOMÁNYOS
OLVASZTÁSI TECHNOLÓGIÁVAL**

II. SZILIKÁT-ELŐÁLLÍTÁS SZOL-GÉL MÓDSZERREL

PhD bővített tézisek

Sinkó Katalin
ELTE, Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Szeged, 1997



I. SZILIKÁTOK ELŐÁLLÍTÁSA HAGYOMÁNYOS OLVASZTÁSI TECHNOLÓGIÁVAL

Kutatás célja

A szilikátipar magas hőmérsékletű gyártási folyamatai révén igen jelentős energia felhasználónak számít. Az energiaszükséglet csökkentése érdekében fontos feladat a nyersanyagkeverékekben a gyártás során lejátszódó átalakulások megismerése. A kutatás a szilikátipar legjelentősebb nyersanyagai közül a kvarc, az alkáli-, alkáliföldfém-karbonátok és az Al_2O_3 biner és terner rendszereinek vizsgálatára koncentrált. A vizsgálatok hőmérséklet-tartománya 25°C -tól 1500°C -ig terjedt.

Kutatás során alkalmazott vizsgálati metodikák

A temoanalitikai mérések Mettler-gyártmányú készüléken folytak 25 - 1500°C tartományban, áramló szintetikus levegőben. A felfűtés sebessége $6^\circ\text{C}/\text{perc}$ volt. A fűthető röntgendiffrakciós vizsgálatok JEOL JDX-8S típusú berendezésen (40 kV , 40 mA) zajlottak, a felfűtés sebessége szintén $6^\circ\text{C}/\text{perc}$ volt.

Kutatás eredményei

SiO_2 - CaCO_3 rendszer

A SiO_2 - CaCO_3 biner rendszer a cement és az üvegyipar nyersanyagösszetételeinél bír alapvető fontossággal.

Az "in situ" körülmények között mért, vagyis a magas hőmérsékletű vizsgálatokból kapott adatok és az irodalomból ismert CaO - SiO_2 fázisdiagram adatai között komoly eltérések adódtak. Ezek az eltérések csak igen kis hányadban származtak az alkalmazott kísérleti anyagok, a CaO és a CaCO_3 különbözőségéből, javarészt a különböző vizsgálati módszerekből eredtek [1]. A magas hőmérsékletű folyamatokat a változások hőmérsékletén kell nyomon követni, a szobahőmérsékletre lehűtött minták elemzéséből következtetni rájuk - különösen a fázisok

minőségének és hőmérséklet-tartományának meghatározásában - tévedésekhez vezethet. Pl. lehűtésekor az olvadékfázisból új kristályos fázisok válhatnak ki, polimorf átalakulások játszódhatnak le, stb.

A SiO_2 - CaCO_3 rendszer hevítésekor először 600°C felett a CaCO_3 dekarbonizálódik, s CaO keletkezik. A dekarbonizáció kezdeti hőmérsékletére a kvarc/mészke arányának nincs hatása, de a folyamat sebességére igen, a növekvő kvarchányad jelentős mértékben gyorsítja a reakciót [1].

A mészke CaO -ként lép reakcióba a kvarccal, az irodalomban ismertett 1200 , sőt gyakran 1400°C feletti hőmérsékletekkel ellentétben már 1000°C alatt. 650°C -tól lehet kalcium-ortoszilikát ($\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$) megjelenésére számítani, metaszilikátéra, wollastonitéra ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) kb. 900°C -tól a kísérleti körülményektől függően. A wollastonit 1300°C -on polimorf módosulást szenved és cyclowollastonittá alakul. A kvarc/mészke aránytól függetlenül az ortoszilikát jelenléte mindig jóval jelentősebb, mint a metaszilikaté. Ennek okát kinetikai alapon lehet megvilágítani, a szilikátok közül az ortoszilikát keletkezési sebessége a legnagyobb. A SiO_2 -felesleg csökkenti a szilikátok megjelenési hőmérsékletét [1].

Az ipari körülményekre jellemző felfűtési rátánál a SiO_2 és a CaCO_3 -ból keletkezett CaO jelentős hányada - melynek mértéke függ a nyersanyagok minőségétől, szemcseméretétől, az alkalmazott technológiától - megmarad átalakulatlanul, s CaO -ként, ill. SiO_2 -ként olvadnak meg, oldódnak bele az olvadékba.

A teljes olvadékfázis igen szűk hőmérséklet-intervallumban kialakul, a DTA-görbén összetételtől függetlenül egy endoterm csúcs rendelhető hozzá 1435°C körüli csúcsmaximummal. 1420 - 50°C felett már csak olvadékfázis van jelen.

Az 1400°C körül vagy afelett hőkezelt olvadékmintákban szobahőmérsékleten a termoanalitikai egyensúlynak megfelelő kristályos fázisok azonosíthatók. Tehát sok esetben az 1400°C alatt kialakuló, kinetikailag kontrollált folyamatokból származó szilikátfázisoktól eltérő minőségű és arányú, a termodinamikai egyensúly szerinti szilikátfázisokat lehet kimutatni a hőkezelt minták szobahőmérsékletű formáiban. Mindezek éles fényt vetnek az ilyen vizsgálati módszerek problémáira[1].

A kvantitatív DTA-mérések szerint az analitikai tisztaságú anyagokhoz képest az ipari nyersanyagok keverékeinek olvasztási energiaszükséglete átlag 20% -kal kisebb, az ipari nyersanyagok szennyező anyagai következtében[1].

SiO₂-dolomit rendszer

A SiO₂-dolomit rendszer az üvegyipari nyersanyag-keverékeknel játszik fontos szerepet.

630-860°C hőmérséklet-tartományban dekarbonizációs folyamatok játszódnak le. A MgCO₃ 770°C-on bomlik legnagyobb sebességgel, a CaCO₃ pedig 800°C körül [2].

Szilikátképzés csak a dekarbonizáció lejátszódása után jöhet létre a kialakult oxidok között. A nagyon kevés számú irodalmi adatoktól eltérően, ahol wollastonit mellett nem tesznek említést más szilikátfázisról, javarészt kalcium-, magnézium-szilikátokat lehetett azonosítani. Kalcium-szilikátot, wollastonitot csak ritka esetben lehetett valószínűsíteni, az azonosítást a diopszid jelenléte zavarja. A nagyobb dolomittartalom az akermanit (2CaO.MgO.2SiO₂) képződését segíti elő. Diopszid (CaO.MgO.2SiO₂) minden mintában megtalálható, de jelentősége csak a nagyobb kvarctartalmú összetételeknél van, ahol más szilikátfázist nem is lehetett kimutatni. Némely mintában megjelenik még a merwinit is (3CaO.MgO.2SiO₂) [2].

Olvadékfázis 1300°C-on már kimutatható mennyiségben van jelen. A teljes olvadékfázis összetételtől függően 1400-1500°C-ig alakul ki.

A kvarc/dolomit arány a dekarbonizáció kezdeti, a szilikátfázis megjelenési hőmérsékletére nincs definiálható hatással. Gyorsítja viszont a CaCO₃ dekarbonizációját, a MgCO₃ bomlásánál ez a gyorsító hatás nem észlelhető [2].

MgCO₃-SiO₂ rendszer

A MgCO₃-SiO₂ rendszer vizsgálata a tűzállóanyag ipar számára érdekes, de a vizsgálatoknál a SiO₂-CaCO₃ és SiO₂-dolomit rendszerrel való összehasonlításban is fontos szerepet játszott.

A MgCO₃ 450-740°C hőmérséklet-tartományban dekarbonizálódik mérhető sebességgel. A kvarc arányának növelése egyértelműen gyorsítja a MgCO₃ bomlását a többi karbonáttartalmú vegyülethez hasonlóan.

25-1500°C tartományban sem a DTA-görbe, sem a kvantitatív DTA-adatok, sem a röntgen nem jelez szilikátképzést, még egy lassúbb 2°C/perc felfűtési sebességnél sem. 1 mól kvarc és 1 mól MgCO₃ összetételű mintákban 800°C-on 20 óra után lehet magnézium-szilikátot kimutatni RTG-vel. Az 1:2 molarányú keverékben csak 1200°C-on 5-6 óra után azonosítható ortoszilikát (Mg₂SiO₄).

1500°C-on, folyamatos felfűtési sebességnél - tehát izoterm hőkezelés nélkül - csak MgO-t és SiO₂-t lehet kimutatni, olvadékfázist nem. Tehát a magnézium-szilikátok képződése jóval lassúbb folyamat, mint a kalcium- vagy kalcium-magnézium-szilikátoké.

Na₂CO₃-SiO₂ rendszer

A Na₂CO₃-SiO₂ rendszer az üvegipar fontos keveréke. Különböző arányú összetételeiben már 400°C felett megindul a szilikátképzés, 500°C felett felgyorsul ez az átalakulás. Először ortoszilikát (Na₂O.2SiO₂), majd valamivel magasabb hőmérsékleten metaszilikát (Na₂O.SiO₂) képződik az összetételtől függő arányban. A dekarbonizáció csak 750°C körül kezd el termoanalitikával mérhető sebességgel lejátszódni, tehát a szilikátok keletkezése iniciálja a szóda bomlását.

850°C-on az el nem reagált szóda megolvad, ill. eutektikus olvadék képződik. Az így kialakult olvadékban a megmaradt SiO₂ könnyen feloldódik.

A SiO₂/Na₂CO₃ aránynak nincs hatása a polimorf-átalakulásokra, az olvadékképzésre, de növelése most is gyorsítja a dekarbonizációt és befolyásolja a kialakuló szilikátfázisok minőségét, megoszlását.

Az összetételtől függően 600-700°C felett már csak röntgenamorf fázisok vannak jelen.

3:1 tömegarányú keverékekben (ez az üvegipari keverékek átlagos homok/szóda aránya) kb. ipari felfűtési rátánál nincs RTG-vel azonosítható szilikátképzés, kevés krisztobalitet, tridimitet lehet kimutatni. A 850°C körül kialakuló olvadékfázisnak van döntő szerepe az átalakulásokban.

Na₂CO₃-CaCO₃ rendszer

A Na₂CO₃-CaCO₃ rendszer vizsgálata az üvegiparban alkalmazott szóda/mészke=3 tömegarányú összetétellel folytak. A felfűtés során 300°C felett - az irodalmi adatoknak megfelelően - dikarbonát (Na₂Ca(CO₃)₂) keletkezik. 6°C/perc felfűtési sebességnél a szóda és mézskő nagyobbik hányada átalakulatlan marad. Az el nem reagált mézskő 400°C körül kezd el bomlani, 500-600°C-on már nincs kimutatható mennyiségben jelen a rendszerben, csak CaO.

Az átalakulatlan szóda a dikarbonáttal együtt 850°C körül megolvad. Az olvadás már kis mennyiségben (valószínűsíthetően a dikarbonátból származóan) már 650°C-on elkezdődik és 875°C-ig tart.

Az olvadt szóda 1100°C felett dekarbonizálódik, a tiszta Na_2CO_3 -hoz hasonlóan. Az olvadt dikarbonát - az irodalmi adatokkal szemben - csak magasabb hőmérsékleten, 1200 - 1400°C között bomlik.

A CaO a szóda és a dikarbonát olvadékában feloldódik, bár kis hányada - a 3:1 szóda/mészke tömegarányánál is - 1400°C -on még kimutatható.

Na_2CO_3 -dolomit rendszer

A Na_2CO_3 -dolomit rendszer vizsgálati összetétele az üvegyipari összetételeknek felelt meg, a szóda/dolomit=2 tömegarányú.

300°C felett itt is elkezdődik a dikarbonát kialakulása, bár röntgendiffrakcióval azonosítható kristályos fázisként nincs jelen. A termoanalitika jelez egy átalakulást, melyhez csak kis tömegvesztés párosul, a röntgen egy amorffázis kialakulását észleli. Az átalakulás itt is csak egy kisebb hányadot (10-20%-ot) érint. Az olvadékfázis kialakulása a szóda-mészke rendszerhez hasonlóan 850°C -on a legintenzívebb. Az 500°C -tól 790°C -ig tartó dekarbonizációs folyamatból származó CaO és MgO mennyisége 850°C -tól kezdve jelentősen csökken a szóda és kis mennyiségben a dikarbonát olvadékában való feloldódás következtében.

SiO_2 - Al_2O_3 rendszer

A SiO_2 - Al_2O_3 rendszerben 6°C /perces felfűtésnél még 50-50 tömeg %-os összetételnél sem lehetett szilikátképzést vagy olvadékfázis megjelenését észlelni 1600°C -ig. Az egyedüli új fázis a krisztobalit. Üvegyipari nyersanyag-keverékekben lejátszódó folyamatoknál tehát alumínium-szilikát keletkezése kizárható.

SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2CO_3 rendszer

A SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2CO_3 rendszer vizsgálati összetétele az üvegyipari nyersanyag-keverékek arányait tükrözi; kvarc/szóda=3, kvarc/ Al_2O_3 =50 tömegarányt. Nagy különbség adódott a terner (SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2CO_3) rendszer és a SiO_2 - Na_2CO_3 rendszer között.

Az Al_2O_3 katalizálja a SiO_2 Na_2CO_3 -tal való reakcióját, az olvadékfázis is alacsonyabb hőmérsékleten jelenik meg. Ebben az összetételben metaszilikát keletkezik először, 650°C -tól kezdődően, ez a 770°C -on megjelenő olvadékfázis alapvető komponense is.

800°C felett megolvad az átalakulatlan szóda, a metaszilikát-olvadék pedig a kvarccal reagál nátrium-diszilikát képződését eredményezve. Közvetlenül 800°C felett lehet számolni a nátrium-szilikát olvadék és az Al_2O_3 egymásra hatásával is, melyből karnegilit (NaAlSiO_4) keletkezik.

A kvarc már 1000°C felett kimutathatatlan a rendszerben, a korund csak 1400°C felett tűnik el feloldódással a NaAlSiO_4 -val együtt.

SiO_2 - Na_2CO_3 - CaCO_3 rendszer

A SiO_2 - Na_2CO_3 - CaCO_3 rendszer vizsgálata visz legközelebb az üvegipari nyersanyag-keverékekben lejátszódó átalakulások megismeréséhez. A méréseknél felhasznált minták tömeg%-os összetétele az üvegipari keverékek arányát tükrözi; 70% SiO_2 , 23% szóda, 7% mészkő.

A hevítés során lejátszódó első szilárd fázisú reakció, a dikarbonátképzés ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) már 300°C-on kimutatható.

450°C körül megindul a szóda és a kvarc szilárd fázisú reakciója, melyet csak termoanalitikával lehetett észlelni, röntgendiffrakcióval nem lehetett azonosítani nátrium-szilikátot.

500°C-tól bomlik a mészkő, jóval alacsonyabb hőmérsékleten (kb. 100°C-kal), mint a SiO_2 - CaCO_3 , ill. CaCO_3 - Na_2CO_3 rendszerben. 700°C felett a RTG szerint már nincs jelen mészkő.

750°C felett az átalakulások mértéke erősen fokozódik, a különböző eutektikus olvadékok kialakulása miatt. Eutektikus olvadék keletkezhet a mészkőből és a szódából $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{CaCO}_3$ összetétellel, a nátrium-szilikát és a kvarc keverékéből, valamint a dikarbonát és a kvarc összetételéből.

A 780°C-on megjelenő $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ terner szilikát már az olvadékfázis és a SiO_2 reakciójából származik.

870°C-on a maradék szóda olvadásával és a SiO_2 nátrium-szilikáttal alkotott eutektikus olvadékképzésével lehet számolni a termoanalitikai mérések és a SiO_2 - Na_2CO_3 rendszer eredményei alapján.

A röntgen 950°C-tól $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, valamivel magasabb hőmérsékleten $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ terner szilikát jelenlétét igazolja.

930°C-ig befejeződnek a tömegveszteséggel járó folyamatok. A biner összetételekhez képest (SiO_2 - CaCO_3 , Na_2CO_3 - CaCO_3) az átalakulások jóval alacsonyabb hőmérsékleten végbemennek, 1000°C felett itt nincs termoanalitikával kimutatható változás, 1000°C-on már kvarc sincs jelen a rendszerben kristályos fázisként.

Összefoglalás

Összefoglalóan az üvegyiparban nagy mennyiségben alkalmazott alkáli-, alkáliföldfém-karbonátok (szóda, mészkő, dolomit) az üvegeképző oxidok (kvarc, Al_2O_3) melletti szerepéről a következők mondhatók el a biner és terner rendszerek vizsgálati adataiból:

A nyersanyag-keverékekben lejátszódó folyamatok 3 fő csoportba oszthatók. Első csoportba a dekarbonizációs átalakulások tartoznak. Először, 450°C körül a mészkő kezd el bomlani és a szilikátképződés miatt a szóda. A dekarbonizációs folyamatokat a SiO_2 -felesleg, a nátrium-szilikátok és a dikarbonát ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) képződése elősegíti, gyorsítja. Az Al_2O_3 kémiai hatása az átalakulások során leginkább az olvadákfázisban lejátszódó bomlásoknál észlelhető, mivel könnyen reakcióba lép az olvadt Na_2CO_3 -tal, és ezáltal elősegíti a dolomit, a szóda, a kettős karbonát dekompozícióját.

A második csoportba a komponensek közötti reakciók sorolhatók, melyeknek egy kisebb hányada (nátrium-szilikátok, dikarbonát keletkezése) játszódik le szilárd fázisban, nagyobbik hányada olvadákfázisban (kálcium-, nátrium- és terner szilikátok). 300°C -on a dikarbonát keletkezése jól észlelhető. A szilikátok közül legkönnyebben, már 400°C felett a nátrium-szilikátok alakulnak ki. Ezt követően 650°C -tól esetleg jelentéktelen mennyiségű kálcium-szilikát, 700°C felett pedig nátrium-kálcium- (terner) szilikátok képződése várható. Kisebb mennyiségű kálcium-magnézium-szilikát a dolomitaránytól függően magasabb hőmérsékleten kialakulhat. A terner szilikátoknak nagy jelentősége van az olvadákképződés hőmérséklet határainak csökkentésében.

A harmadik csoportba az olvadákképzés folyamatai sorolhatók. Legalacsonyabb hőmérsékleten, 750°C -on a szódából és mészkőből keletkező eutektikus olvadék jelentkezik, majd a dikarbonát és a SiO_2 , valamint a nátrium-szilikát és SiO_2 olvadéka. A szóda, a nátrium-szilikátok és SiO_2 olvadékában a maradék oxidok (CaO , MgO és SiO_2) feloldódnak, és 1000°C felett röntgendiffrakcióval már nem azonosítható kristályos fázis az összetételekben.

II. SZILIKÁT-ELŐÁLLÍTÁS SZOL-GÉL MÓDSZERREL

Kutatás célja

A szol-gél módszer a szervesetlen kerámiák és üvegek új előállítási módszere. A szol-gél technológiában a kerámia-szerkezetet adó kötések már oldatfázisban, ill. szol- vagy gélfázisban nagy hányadban kialakulnak.

A szol-gél eljárások előnyei:

- nagy kémiai tisztaság és homogenitás,
- jóval alacsonyabb technológiai hőmérséklet, mint a hagyományos olvasztásos technológiáknál,
- speciális összetételű anyagok előállítása, melyek hagyományos módon nem hozhatók létre az olvadék krisztallizációja, fázis-szeparációja miatt,
- a kialakuló térszerkezet akár nanométeres mérettartományban változtatható.

A szol-gél eljárások hátrányát a gélek szárítás alatt bekövetkező repedései adják.

A szol-gél módszernek különösen a tűzálló anyagok előállításánál van nagy jelentősége. A tűzálló anyagok fontos képviselői az alumínium-szilikát alapú rendszerek, melyek nagy deformációs hőmérsékletük, kémiai stabilitásuk, mechanikai szilárdságuk és elektromos ellenállásuk révén sok alkalmazási lehetőséggel bírnak. Hagyományos úton az alumínium-szilikátok olvasztási hőmérséklete 2000°C felett lenne Al_2O_3 -ból és SiO_2 -ből kiindulva. Ily módon maximum 10% alumíniumot lehetne bevinni a szilikátrendszerbe, nagyobb mennyiségnél lehűtéskor két különálló fázis alakulna ki. Ezen problémák kiküszöbölését célozták meg a szol-gél előállítási kísérletek.

Kutatásnál alkalmazott vizsgálati módszerek

A gélesedési idő (a gélpont eléréséhez szükséges időtartam) meghatározása viszkozitás méréseken alapult. A gélesedési idő azzal az időtartammal azonos, amely alatt a viszkozitás értéke eléri a végtelent. A viszkozitás mérések golyós Höppler mikroviszkoziméter felhasználásával folytak.

Az alumínium-tartalmat komplexometriás titrálással, ill. ICP-vel (Plasmalab 8440, Labtam) mértük. A szilícium-tartalom analízise szintén ICP-n zajlott. A nitrát-koncentráció meghatározása UV-VIS spektrofotométerrel (Perkin-Elmer Lambda 15) történt.

Kémiai kötések azonosításában IR (Perkin-Elmer 1600 FT-IR spektrofotométer) nyújtott segítséget.

A gélesítés kémiai átalakulásainak megismerésében GC-MS mérések játszottak döntő szerepet.

A szerkezetvizsgálatok ^{27}Al MAS-NMR (Bruker 500 MHz), SANS (small angle neutron scattering, Berlin Neutron Scattering Center, KFKI), SAXS (small angle X-ray scattering, Wiener Universität) módszerek alkalmazásával folytak.

Kutatás eredményei

Az alumínium-szilikát géleket TEOS-ból (tetraetoxi-szilán), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ból kiindulva n-propanolban, 80°C -on, reflux mellett lehet egyszerűen, gyorsan előállítani. Ily módon homogén, optikailag tiszta gélek keletkeztek, 1-90% Al-tartalommal.

Alapanyagok kémiai szerepe a gélesítésben

TEOS gyors hidrolízise és kondenzációja a gélesítés alapfolyamata, polimerizációja a gél szerkezetet nagy mértékben meghatározza.

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ra olcsósága, hidrolízisének jó kontrollálhatósága miatt esett a választás [3]. Vízben, ill. alkoholban való oldhatósága is a legjobb a szervesetlen alumíniumsók közül. Az alumínium-nitrát hidrolízise révén a gélesítés oldata olyan savas kémhatású, hogy nincs szükség külön katalizátorra a TEOS gélesítéséhez. Nagy előnye még az alumínium-nitrát alkalmazásának, hogy a nitrátionok könnyen eltávolíthatók a gélekből, nagy hányaduk már a gélpont elérése előtt nitrózus gázként távozik [3].

Míg a szilícium teljes mennyisége részt vesz a gél szerkezet kialakításában, addig az alumíniumnak csak egy hányada, melynek nagysága a kísérleti körülményektől függ. Tehát a gélben a szerkezethez az alumínium kétféle módon kötődhet, egyszer kémiai kötéssel, - így részt vesz a térháló kiépítésében - másszor csak laza, másodrendű kötéssel (főleg hidrogénkötéssel) [4].



N-propanol fő feladta az alumínium-nitrát és a TEOS oldódásának biztosítása. Emellett csökkenti az oldat polaritását, melynek hatására a nitrátionok HNO_3 molekulákká alakulnak. A HNO_3 molekulák a 80°C -os gélesítés alatt nitrózus gázként távoznak [3]. A szol-gél eljárásoknál általánosan alkalmazott etanol helyett éppen ezért esett a választás a propanolra, mert jobban csökkenti a polaritást, mint az etanol. A gélesítés kiindulási oldatának ideális propanol-tartalma 10-20 mólarány propanol/Si+Al között változik a víztartalomtól függően.

A n-propanol 5-10%-a reakcióba lép a HNO_3 -val, a reakcióban legnagyobb hányadban propil-formiát képződik [4].

Gélek kémiai összetétele

A gélek víztartalmának döntő szerepe van abban, hogy a gélek alumínium-tartalmának hányadrésze épül be a térhálóba. A gélesítéshez felhasznált oldatok növekvő víztartalma erőteljesen csökkenti az alumínium kötődését a térhálóban, egyre több alumínium marad "clusterként" jelen a gélben, csak másodrendű kötéssel kapcsolódva a térháléhoz. A legjobb eredményt, melynél a gélek alumínium-tartalmának 60-65%-a beépült a térhálóba, a legkisebb víztartalmú összetétel adta, itt a gélek víz mennyisége csak az alumínium-nitrát kristályvizéből származott [4].

A gélek nitráttartalma, vízzoldhatósága és a gél szerkezetben nem kötött alumínium mennyisége paralel változik a víztartalommal, vagyis amilyen mértékben elhidrolizál az alumínium-nitrát, csökken a nitráttartalom, olyan mértékben épül be az alumínium a térhálóba [4].

A kis víztartalom kedvező hatása abból fakad, hogy egyrészt nő az Al- és Si-koncentráció, ami kedvez a kondenzációs reakciónak. Másrészt a kisebb víztartalomnál a hozzáadott propanol polaritás csökkentő hatása erőteljesebben érvényesül, ezáltal erősödik a nitrátionok bomlása és távozása. A nitráttartalom csökkenésével nő a gélesítendő oldat pH-ja, a nagyobb pH pedig kedvez a kondenzációhoz nélkülönözhetetlen OH-csoportok kialakulásának. Ráadásul a pH fokozatosan nő, mely révén elkerülhető a túl sok OH-csoport hatására keletkező alumínium-hidroxid jellegű amorf csapadék kiválása [4].

A gélek propanoltartalmának növelésével exponenciálisan nő a gélek gélesedési ideje.

A n-propanol a kisebb víztartalmú géleknél elengedhetetlenül szükséges a gélesítéshez, hiányában csak amorf csapadék keletkezik. A

víz tartalomtól függően 6-10 mólarányú propanol/Si+Al összetételű oldatokból optikailag tiszta, homogén gélek állíthatók elő [4].

A nagyobb propanolmennyiségnek (maximum 10 mólarányig) csak a legkisebb víztartalmú összetételeknél volt pozitív hatása az alumínium beépülésére. A többi keveréknél inkább a negatív hatása érvényesült, a nagy propanoltartalom lassítja a gélesedést, valamint opálosodást, kolloidális csapadék kiválást okozhat [4].

Savas, lúgos katalízisnél a gélesedési idő a H^+ -ion koncentráció függvényében egy maximumon halad át pH=2-3 tartományban. Magyarán - az irodalmi szilikagél adatokat alapul véve - az szolgálhat, hogy a szilikarészecskék izoelektromos pontjának (IEP) és a gélesedési idő maximumának pH-tartománya egybeesik, itt a részecskék növekedése polimerizáció révén, ill. aggregációja egy térhálósággá egyszerre játszódik le összemérhető sebességgel.

Katalízissal gyorsítani lehet a gélesedést, növelni lehet kis mértékben az alumínium beépülési százalékát, de a savas vagy lúgos oldattal bevitt vízmennyiség negatív hatása jóval erősebb [4].

A lúgos katalízis nagyon megnöveli a csapadék kiválás valószínűségét, hiszen a nagyobb OH-koncentráció hatására bázikus alumíniumsó alakulhat ki, melynek kicsi az oldhatósága a szerves oldószerben [4].

Összegezve a katalízis kísérleti adatait az alumínium-nitrát mellett nincs szükség katalizátorra a TEOS gélesítéséhez, az alumínium-nitrát hidrolízise elég savas jelleget biztosít hozzá.

Gélesítés optimális körülményei

A gélesítés ideális hőmérséklete $80^{\circ}C$. Alacsonyabb hőmérsékleten a gélesedés folyamata lelassul. A gélesedési idő a növekvő hőmérséklet függvényében exponenciálisan csökken. A lassúbbodást támasztja alá a gél szerkezetben kémiaiilag kötött alumínium, ill. a gélből távozott nitrátionok mennyiségének csökkenése is ugyanolyan időtartamú hőkezelés alatt.

A hőmérséklet növelésének felső határát az alkalmazott n-propanol forráspontja jelenti. A propanolos közegű gélösszetételeknél olyan mértékű buborékosodás következik be $80^{\circ}C$ felett, amely szétzúrdítja a kialakuló gélstruktúrát. Az alumínium-nitrát spontán, ellenőrizhetetlen bomlása is felerősödik, amely bázikus alumínium-tartalmú csapadék kiválásához vezethet [4].

A gélesítés időtartamának, vagyis a 80°C-os hőkezelés idejének meghatározásánál figyelembe kell venni, hogy a gélpont elérése után is játszódhatnak le a gél szerkezetet tovább építő folyamatok. A gélesedési idő - a gélpont elérésének időtartama - 20 perc és 2 hét között változott a vizsgálatok során az összetétel és a kísérleti körülmények függvényében.

Szélsőséges összetételektől eltekintve a gélesítés, a 80°C-os hőkezelés szükséges időtartama 20-25 óra zárt körülmények között, ill. 10-11 óra nyitott rendszerben, reflux mellett [4].

A gélek előállítási módja leginkább a gélesedés sebességére hat. A zárt edényű gélesítéshez képest a reflux melletti, kis vákuumban végrehajtott gélesítés jóval gyorsabb. Nemcsak a TEOS gélesedése gyorsul fel mintegy a kétszeresére, hanem az alumínium gél szerkezetbe történő beépülése, ill. a NO_3^- -tartalom távozása is nagyobb mértékűvé válik [4].

Az alumínium-nitrát előhidrolizálása is segíti az alumínium beépülését. Az alumínium-nitrát hidrolízise lassúbb, mint a TEOS-é. Kis vákuumnál, reflux mellett, 80°C-on a TEOS nagyon gyorsan begélesedik (20-30 perc), és a kialakult gél szerkezet gátolja az Al(III)-ionok további hidrolízisét, a NO_3^- -ionok távozását, az alumínium beépülését a térhálóba.

Az előhidrolizáláshoz nagyobb mennyiségű propanolt kell alkalmazni az előhidrolizált alumínium-nitrát bázikus csapadékként való kiválásának elkerüléséhez. A nagyobb mennyiségű propanol még a TEOS gélesedését is lassítja. Ekkor az 50-55%-os beépülési arány 60-65%-ra javult [4].

Kötött alumínium mennyiségének meghatározása

A látszólag homogén, optikailag tiszta gélek kétféle alumínium-tartalmát (a térszerkezetben kémiai kötött és a gél szerkezethez csak másodrendű kötéssel kapcsolódó alumínium) nagyon nehéz műszeres úton meghatározni. ^{27}Al MAS-NMR méréseknél mindkét helyzetű alumínium oktaéderes koordinációjú. Az erre irányuló vizsgálatoknál a legegyszerűbb meghatározási módnak a vizes mosás bizonyult. Vizes mosással az alumínium-tartalom meghatározott hányada, a másodrendű kötésben résztvevő alumínium mennyisége reprodukálhatóan (5%-on belüli hibahatárral) eltávolítható a gélekből [4].

Gélek szerkezete

A nagyobb víztartalmú összetételeknél (>20 mól víz/Si+Al), 1:1 Si és Al mólaránynál is a TEOS hidrolízise, kondenzációja a gélesítés meghatározó folyamata. A gél szerkezetet az Si-O-Si kötésrendszer adja, ahol a szilícium tetraéderes koordinációjú. Az alumínium ebben a struktúrában mintegy hibaforrásként, "clusterként" vesz részt, a térhálóhoz csak lazán, másodrendű kötéssel (főleg hidrogén-kötéssel) kapcsolódik [5]. Erre bizonyítékul több mérési eredmény is szolgál. Ezekből a gélekből az alumínium-tartalom gyakorlatilag 100%-ban vízzel kimosható, míg a szilícium 100%-a a gélben marad. A gélesítés sebessége a pH-függvényében ugyanolyan módon és mértékben változik, mint a tiszta TEOS esetében [4]. ²⁷Al MAS-NMR vizsgálatoknál a gélek rezonanciasávja ugyanott jelenik meg (0 ppm körül), ugyanolyan rendkívül kicsi sáv szélességgel, mint az alumínium-nitrát vizes oldatáé.

A SAXS, SANS mérések szórási képei szerint itt nagy mennyiségben található a homogén gélstruktúrát megzavaró részecskék [5].

Kis víztartalomnál (<10 mól víz/Si+Al) az alumínium tetemes hányada (50-65%-a) kötődik kémiaiilag a térhálóban, Si-O-Al-OH kötésekben. Bizonyítékul itt is több kísérleti és vizsgálati eredmény szolgálhat. Vízzel a gél alumínium-tartalmának 35-50%-a kioldható, s ez az érték jól reprodukálható. A gélesítés sebességének változása a pH-függvényében nem mutat erős maximumot, mint a TEOS-nál vagy a nagy víztartalmú alumínium-szilikát géleknél [4]. ²⁷Al MAS-NMR vizsgálatok szerint a gélek rezonanciasávja ugyan szintén 0 ppm körül jelentkezik, az oktaéderes koordinációt bizonyítva ezzel, de jóval szélesebb lefutással, mint a nagy víztartalmú összetételeknél. A rezonanciasáv hasonlít az agyagásványok rétegszilikátjaiban lévő Al-atomok sávjaihoz.

A kisszögű szórások (SANS, SAXS) a legkisebb víztartalmú összetételeknél (9 mól víz/Si+Al) mérték a leghomogénebb gél szerkezetet. A gélek szerkezetét megzavaró inhomogenitások mennyisége, az alumínium-tartalmú részecskék száma paralel nő a víztartalommal [5].

Gélek hőkezelése

A "nedves" gélek szobahőmérsékletű vagy 80°C-os óvatos szárítása átlátszó, üvegszerű monolit géleket eredményez. A gyors szárítás repedéseket okoz a gélekben.

A 80°C-on szárított minták IR-felvételei tanúsítják a gélek maradék nitráttartalmát, az Si-O-Si kötések kialakulását, az eltolódott és kiszélesedett OH-sávok pedig a H-kötések jelenlétét. Az Si-O-Al kötések bizonyítása a Si-O-Si rezgési sávjának zavarása miatt nem egyértelmű. Al-O kötések viszont kimutathatók.

További hőkezelés hatására 400°C-on már nincs nitrát jelen a rendszerben, a termoanalitika sem jelez semmilyen tömegveszteséggel járó folyamatot. A termoanalitikai és röntgendiffrakciós vizsgálatok 960°C-on mullit kristályos fázis keletkezését igazolják. A hevítés nem hoz alapvető minőségi változást az IR-spektrumban, a nitrátsúcs gyakorlatilag eltűnik, az OH-é erősen lecsökken, a Si-O-Si (vagy Si-O-Al) kötéshez rendelhető rezgési sáv némileg mérséklődik.

100°C feletti hevítés után nem sikerült monolit aerogélt kapni, mindig kisebb részecskékre estek szét a géltömbök. A részecskék mérete függ a felfűtés sebességétől, nagyon gyorsnál porszerű termék keletkezik. Ilyen levegőn történő hőkezeléssel - még lassú felfűtésnél is - csak film, por vagy szál formájú kerámia anyagok nyerhetők, tömbszerű kerámiákhoz speciális oldószer-mentesítésre van szükség (pl. szuperkritikus szárításra). A hőkezelés hőmérsékletének kiválasztásánál figyelembe kell venni a 960°C-hoz kötődő kristályosodást, mivel a kristályos fázis szinterelése mindig nehezebb, mint az amorfé.

Összefoglalás

Optikailag tiszta, homogén alumínium-szilikát géleket lehet előállítani - bármilyen Al/Si aránnyal - gyorsan, egyszerűen $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ból, TEOS-ból (tetraetoxi-szilánból) n-propanolban 80°C-on, időigényes szolkészítés nélkül. A bevitt szilícium teljes mennyisége részt vesz a gél szerkezet kialakításában, az alumíniumnak viszont csak egy hányada. A térhálóban kémiailag kötött (Si-O-Al-OH kötésekben) alumínium mennyisége a bevitt Al-tartalom százalékában 0-65% között változott. A kémiailag nem kötött alumínium csak másodrendű kötéssel (főleg hidrogénkötéssel) kapcsolódik a térháléhoz. Ezen alapszik az alumínium beépülési %-ának meghatározása is, a térhálóban nem kötött alumínium mennyisége vízzel kioldható.

A kerámiagyártáshoz szükséges hőmérséklet csökkentése céljából az a kedvező, minél nagyobb hányadban vesz részt az alumínium a gél szerkezet kiépítésében, minél nagyobb mennyiségben alakul ki Si-O-Al kötés már a gélesítés során. Az adott kiindulási anyagoknál az alumínium beépülésére a gélek víztartalmának csökkenése gyakorolja a

legnagyobb hatást. A legjobb eredményt (60-65%-os beépülést) a legkisebb víztartalmú összetétel (9 mól víz/Si+Al) adta, melynél a gélek víztartalma csak az alumínium-nitrát kristályvizéből származott.

Az $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ előhidrolizálása szintén segít az alumínium beépülésében, mert különösen egy gyors gélesítésnél az alumínium-nitrát hidrolízise lassúbb, mint a TEOS-é.

A propanol elengedhetetlenül szükséges a gélesítéshez, hiányában - különösen a kis víztartalmú géleknél - csak amorf csapadék keletkezhet. A propanol feladata egyrészt a TEOS és az $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ oldódásának biztosítása, másrészt az oldószer polaritásának csökkentése révén a NO_3^- -ionok nitrózus gázként való távozásának előidézése.

Az alumínium-nitrát mellett nincs szükség katalizátorra a TEOS gélesítéséhez, az Al(III)-ionok hidrolízise elég savas jelleget biztosít lejátszódásához.

A gélesedési folyamatot gyorsítja a hőmérséklet növelése, a kis oldószertartalom, a reflux melletti gélesítés, egy alacsony vákuum a gélesítés alatt.

A SANS, SAXS mérések alapján a térszerkezet annál homogénebb (annál több alumínium épül be), minél kisebb a gélesítéshez felhasznált oldat víztartalma.

^{27}Al MAS-NMR mérések szerint az alumínium nem AlO_4^- tetraéderek formájában (mint az alumínium-szilikát üvegekben) köt be a gélstruktúrába, hanem oktaédes koordinációban (mint az agyagásványok rétegszilikátjaiban). Az oktaédes formáció bizonyítja, hogy a "nedves" gélekben a kötött alumíniumhoz egy vagy két OH-csoport kapcsolódik.

Levegőn történő hőkezeléssel kapott aerogélek - még óvatos szárításnál is - 100°C felett kisebb-nagyobb mértékben összeroppannak a felfűtés sebességétől függően. Ily módon filmek, szálak valamint porok gyártása valósítható meg.

PhD bővített téziseinek irodalmi hivatkozásai

1.K.Sinkó, L.Pöpl, M.Gábor, B. Migály : "Study of CaCO₃-SiO₂ biner system by quantitative DTA method"

J.Thermal Analysis 3.1003 (1988)

2.Sinkó, B.Migály, M.Gábor : "Studies of the silicon dioxide - dolomite system by thermal analysis"

Thermochimica Acta 148,473. (1989)

3.R.Mezei, K.Sinkó : "Preparation of an aluminum oxo-hydroxide gel in organic medium"

Colloid and Polymer Science 274 (1996) 1054-1060.

4.K.Sinkó, R.Mezei,L.Cser, P.Fratzl : " SAS experiments on inorganic gels"

Physica B 229 (1997)

5.K.Sinkó, R.Mezei: "Sol-gel preparation of aluminosilicate gels

I.Effect of conditions of preparation on gels"

J. Non-Cryst. Solids (publikálásra elküldve)

PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

Szabadalom

K.Nádor, K.Sinkó, G.Kraiss . "Neue bicyclische Verbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung"
N.P. 4315\1982

K.Nádor, K.Sinkó, G.Kraiss : "Eljárás új biciklusos vegyületek előállítására"
szabadalom OTH 184960 12, 1985.

Folyóiratcikkek

K.Nádor, K.Sinkó, G.Kraiss : "Herstellung der Verbindungen von N,N-dialkil-bispidon"
Arzneimittel-Forschung 8.336.(1982)

Sinkó K.: "Új módszerek az üveglvadékok tisztulásának vizsgálatára"
Építőanyag 8.243 (1984)

K.Sinkó, L.Pöppel, M.Gábor, B. Migály : "Study of CaCO₃-SiO₂ biner system by quantitative DTA method"
J.Thermal Analysis 3.1003 (1988)

K.Sinkó : "Untersuchung von Andeziten für die Herstellung von Gesteinfasern"
Freiberger Forschungsheft (1989)

K.Sinkó, B.Migály, M.Gábor : "Studies of the silicon dioxide - dolomite system by thermal analysis"
Thermochimica Acta 148,473. (1989)

Sinkó K.: "Magyarországi andezitek vizsgálata szálás szigetelőanyagok előállítására"
Építőanyag 4.134 (1989)

R.Mezei, K.Sinkó, M.Zrínyi : "SANS study on structure and growth process of sol-gel derived alumina and aluminosilicate gels"
BENSC Experimental Reports 317.(1995)

R.Mezei, K.Sinkó : "Preparation of an aluminum oxo-hydroxide gel in organic medium"

Colloid and Polymer Science 274. 1054-1060.(1996)

K.Sinkó, R.Mezei,L.Cser, P.Fratzl : " SAS experiments on inorganis gels"

Physica B 229 (1997)

K.Sinkó, R.Mezei: "Sol-gel preparation of aluminosilicate gels

I.Effect of condition of preparation on gels"

J.Non.Cryst. Solids (1997) megjelenés alatt

Előadások

Kraiss G.,Sinkó K., Nemes P.: "Heterociklusos vegyületek előállítása"

MTA Alkaloida Symp. Balatonfüred (1976)

Sinkó K., Kraiss G., Nádor K.: "Szimmetrikus és aszimmetrikus

bispidonok szintézise és redukciójuk sztereokémiai vizsgálata"

Vegyészkonferencia Debrecen (1977)

Sinkó K.: "Új módszer az üvegolvadék tisztulásának vizsgálatára"

Szilikátkémiai Ankét, Balatonalmádi (1984)

K.Sinkó, L.Pöppel, M.Gábor, B.Migály : "Study of CaCO₃-SiO₂ biner system by quantitative DTA method"

F.European Symp. on Thermal Anal. and Calorimetry Jena, (1987)

Sinkó K.: "Szilikátszálak előállítására alkalmas ásványvagyunk értékelése"

ÉVM Földtani Szolgálat III.T.T. Sümeg, (1987)

K.Sinkó, M.Mészáros : "Untersuchung von Andeziten für die Herstellung von Gesteinsfasern"

Berg- und Hüttenmannischer Tag Freiberg, (1988)

K.Sinkó, B.Migály, M.Gábor : "Studies on the silicium dioxide - dolomite system by thermal analysis"

9th Inter. Congress on Thermal Analysis Jeruzsálem, (1988)

R.Mezei, K.Sinkó, M.Zrínyi : "SANS study on alumina and aluminosilicate gels"
BENSC Workshop Berlin, (1994)

R.Mezei, K.Sinkó : "Preparation of aluminum-oxid-hidroxid gel in organic medium"
Europhysics Conference on Gels Balatonszéplak, (1995)

R.Mezei, K.Sinkó, L.Cser : "SANS and SAXS measurements on inorganic gels"
Workshop on Neutron Scattering Applications Praha, (1995)

K.Sinkó, R.Mezei : "Study of sol-gel preparation's conditions on aluminosilicate gels"
7th Conference on Colloid Chemistry Eger, (1996)

K.Sinkó, R.Mezei, L.Cser, Gy.Kali, P.Fratzl: "SAS experiments on inorganic gels"
1st European Conference on Neutron Scattering Interlaken, (1996)

Könyv

Sinkó K., Igaz S.: Általános, szerves és kvalitatív analitikai kémiai feladatok SOTE Egyetemi Tankönyvkiadó, Budapest (1995)