



# SOL-GEL ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΑΜΟΡΦΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ <sup>1</sup>

Χ.ΤΡΑΠΑΛΗΣ, Μ.ΚΑΡΑΚΑΣΙΔΗΣ, Γ.ΦΥΡΙΓΟΣ, Γ.ΚΟΡΔΑΣ  
*Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, 153 10 Αγ. Παρασκευή  
 Αττικής-Αθήνα.*  
 Ε.ΚΑΜΙΓΣΟΣ, Γ.ΧΡΥΣΙΚΟΣ, Ι.ΚΑΠΟΥΤΣΗΣ, Α.ΠΑΤΣΗΣ  
*Κέντρο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών Λ. Βασ.  
 Κωνσταντίνου 48, Αθήνα 116 35.*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ,  $\text{NaOR}$ ,  $\text{B}(\text{OR})_3$  όπου  $\text{R}=\text{CH}_3$ , χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση διαλυμάτων και εξ αυτών αμόρφων υλικών με τη μέθοδο Sol-Gel. Παρασκευάστηκαν συστάσεις στο τριαδικό σύστημα  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , υπό σταθερή αναλογία  $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=20:80$  και μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα σε  $\text{Na}_2\text{O}$  (0-30%) mol%. Τα παραχθέντα πηκτώματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία και χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές XRD, SEM, DTA και υπερύθρου φασματοσκοπίας. Τα πειραματικά αποτελέσματα είναι ενδεικτικά της δημιουργίας ενός αμόρφου βοριοπυριτικού πλέγματος και της ευαισθησίας της δομής των πυριτικών και βορικών ομάδων στην παρουσία του νατρίου.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εως σήμερα ένας σημαντικός αριθμός εργασιών επικεντρώνει την προσοχή του στην διαδικασία υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης αλκοξειδίων του πυριτίου με σκοπό την σύνθεση σε χαμηλές θερμοκρασίες, και μελέτη γυαλιών  $\text{SiO}_2$  [1,2,3]. Πηκτώματα (Gels) και ακολούθως γυαλιά διαφόρων συστάσεων έχουν επίσης παρασκευασθεί με τη συμμετοχή δύο ή περισσότερων οξειδίων. Ένα μεγάλο μέρος αυτών των εργασιών αναφέρεται όχι μόνο στην παρασκευή μονολιθικών γυαλιών, αλλά και στη σύνθεση λεπτών υμενίων και ινών [4, 5]. Το τριαδικό σύστημα γυαλιών  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  συγκεντρώνει παραδοσιακά έντονο ενδιαφέρον λόγω κυρίως των σημαντικών τεχνολογικών εφαρμογών που βρίσκουν ορισμένες συστάσεις του (Pyrex και Vycor glasses, antireflective coatings). Πρόσφατα, έχουν γίνει προσπάθειες για την παρασκευή σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες βοριοπυριτικών γυαλιών νατρίου με τη μέθοδο Sol-Gel, και την κατανόηση της Sol - Gel - Glass μετατροπής (6-10). Η παρούσα εργασία αναφέρεται στην Sol - Gel σύνθεση, και μελέτη αμόρφων υλικών στο σύστημα  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , με έμφαση στις συστάσεις με υψηλό περιεχόμενο σε  $\text{Na}_2\text{O}$  (έως και 30 mol %), ενώ έχει διατηρηθεί σταθερός ο λόγος  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2=20 : 80$ . Σκοπός της μελέτης αυτής είναι ο καθορισμός των κατάλληλων συνθηκών θερμικής κατεργασίας που οδηγούν στην υάλωση του πηκτώματος και η κατανόηση των χημικών τροποποιήσεων που υφίσταται το βοριοπυριτικό πλέγμα από την παρουσία ιόντων Νατρίου.

<sup>1</sup> STRIDE HELLAS 1991-1993, Science and Technology for Regional Innovation and Development, The Greek Program.

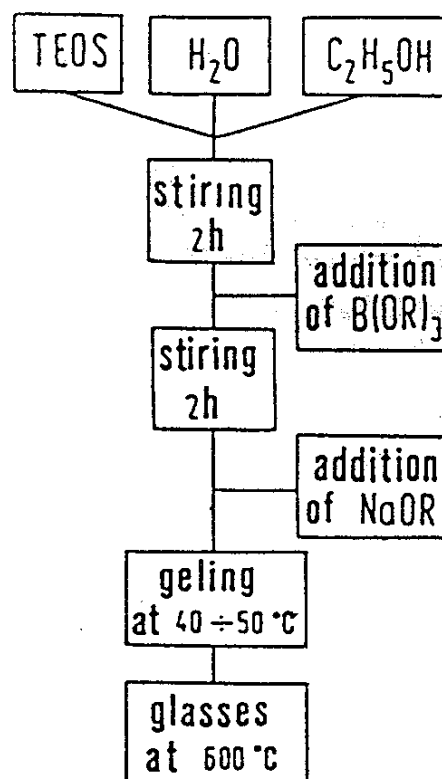
## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1. Παρασκευή Πηκτωμάτων

Παρασκευάσθηκαν τέσσερις συστάσεις με σταθερή αναλογία  $B_2O_3 : SiO_2 = 20 : 80$  και μεταβολή της περιεκτικότητας του  $Na_2O$  από 0 - 30 mol%. Οι συστάσεις δίνονται από τον τύπο  $xNa_2O(100-x)(20B_2O_3 \cdot 80SiO_2)$ , όπου  $x=0,10,17,30$ . Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν τα αλκοξείδια  $Si(C_2H_5O)_4$ ,  $NaOR$ ,  $B(OR)_3$  όπου  $R=CH_3$ .

Η χρησιμοποιούμενη μέθοδος δίδεται σχηματικά στην Εικ.1 και μπορεί να συνοψισθεί στα εξής:

Υδρόλυση του  $Si(C_2H_5O)_4$  (TEOS), με ποσότητα ύδατος ίση με την απαραίτητη για την στοιχειομετρική υδρόλυση ανάδευση για δύο ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Προσθήκη του  $B(OR)_3$  και μετά ανάδευση δύο ωρών προσθήκη υδατικού διαλύματος  $NaOR$ . Η τελική αναλογία  $TEOS : H_2O$  ήταν 1 : 10 ενώ το τελικό PH του διαλύματος ήταν 2. Τα παρασκευασθέντα μείγματα διαλυμάτων αφέθησαν καλυμένα σε θερμοκρασία 40 - 50 °C έως τον σχηματισμό πηκτωμάτων.



Εικ.1 Παρασκευή Βοριοπυριτικών γυαλιών Νατρίου με τη μέθοδο Sol-Gel.

### 2.2. Θερμική Επεξεργασία και Χαρακτηρισμός.

Τα πηκτώματα υπεβλήθησαν στη συνέχεια σε θερμική επεξεργασία για την απομάκρυνση του διαλύτη και των υδροξυλίων υπό μορφή ύδατος. Η Θερμική επεξεργασία που ευρέθη να οδηγεί στα καλύτερα αποτελέσματα ήταν η εξής:

- α). Θέρμανση έως τους 200°C με ταχύτητα 0,5°C/min.
- β). Παραμονή στους 200°C για 6 ώρες.
- γ). Θέρμανση έως τους 350°C με ταχύτητα 1°C/min.
- δ). Παραμονή στους 350°C για 6 ώρες.
- ε). Θέρμανση έως τους 400 και 600°C με ταχύτητα 1,5°C/min και παραμονή σε κάθε θερμοκρασία για 6 ώρες.

Μετά την παραπάνω διαδικασία τα παρασκευασθέντα υλικά ήταν λευκού χρώματος, γεγονός που υποδηλώνει την απουσία οργανικών υπολειμάτων. Η διαφοροθερμική ανάλυση (DTA), έγινε σε χωνευτήρι πλατίνας με  $Al_2O_3$  ως μέσο αναφοράς και ταχύτητα 5°C/min. Η δομή των υλικών μελετήθηκε με τη βοήθεια διάθλασης ακτίνων X, και φασματοσκοπία υπερύθρου σε φασματοφωτόμετρο

οι οποίες προοδευτικά εξαφανίζονται με θέρμανση πάνω από τους 300°C. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης μορίων H<sub>2</sub>O (1605 cm<sup>-1</sup>), σε εκτάσεις δεσμών Si-OH (940 cm<sup>-1</sup>) και σε δονήσεις μορίων του διαλύτη (763, 1355 cm<sup>-1</sup>) [11,12]. Η εξαφάνισή τους με τη θερμοκρασία σηματοδοτεί την έναρξη διαδικασιών με κατεύθυνση την υάλωση. Στην περιοχή των 1385 cm<sup>-1</sup> παρατηρείται ενεργοποίηση της ασύμμετρης έκτασης B - O των τριγωνικών βορικών μονάδων [13]. Η κορυφή αυτή διευρύνεται και εξασθενεί με τη θερμική κατεργασία, ενώ ενισχύεται η απορρόφηση στους 900 cm<sup>-1</sup> που αποδίδεται σε βορικά τετράεδρα [13]. Αυτή η δομική μεταβολή περιγράφει τον μηχανισμό τροποποίησης που υφίστανται οι βορικές μονάδες από την παρουσία του αλκαλικού οξειδίου.

Ο αντίστοιχος μηχανισμός τροποποίησης των πυριτικών κέντρων μπορεί να μελετηθεί μέσω των χαρακτηριστικών εκτάσεων και κάμψεων των δεσμών Si-O και Si - O - Si οι οποίες εμφανίζονται στους 1070 και 465 cm<sup>-1</sup> αντίστοιχα στο φάσμα πηκτώματος που έχει κατεργασθεί στους 60°C. Η παρουσία των κορυφών αυτών πιστοποιεί τον σχηματισμό πυριτικού πλέγματος που παρουσιάζει ομοιότητες με αυτό του διοξειδίου του πυριτίου, ήδη σε χαμηλές θερμοκρασίες [14]. Αύξηση της θερμοκρασίας πέραν των 300°C προκαλεί πτώση της συχνότητας της πρώτης κορυφής και αύξηση της δεύτερης.

Οι μεταβολές αυτές είναι ενδεικτικές του σχηματισμού μη γεφυρωμένων οξυγόνων στα πυριτικά κέντρα (Si-O<sup>-</sup>), και συγκεκριμένα της μετατροπής μονάδων Q<sup>4</sup> σε Q<sup>3</sup> όπου Q<sup>4</sup> - τετράεδρο πυριτίου με όλα τα οξυγόνα γεφυρωμένα, και Q<sup>3</sup>- τετράεδρο πυριτίου με τρία οξυγόνα γεφυρωμένα και ένα αγεφύρωτο.

Εκτός της επιμέρους τροποποίησης των βορικών και πυριτικών κέντρων ενδιαφέρον παρουσιάζει η διερεύνηση σχηματισμού μεικτών βοριοπυριτικών μονάδων. Η κύρια ένδειξη για την ύπαρξή τους προέρχεται από την ασθενή απορρόφηση στους 670 cm<sup>-1</sup> (για T > 300°C), η οποία αποδίδεται σε κάμψεις δεσμών B-O-Si [15,16]. Η χαμηλή ένταση της κορυφής αυτής υποδηλώνει ωστόσο την χημική τάση σχηματισμού δεσμών μεταξύ ομοειδών μονάδων μέσω γεφυρών Si-O-Si ή B-O-B. Στην περιοχή του άπω υπερύθρου εμφανίζονται ενεργές οι δονήσεις των κατιόντων νατρίου στις πλεγματικές θέσεις [17]. Η εξάρτηση της απορρόφησης από την θερμοκρασία είναι ενδεικτική των χημικών μεταβολών που υφίσταται το πλέγμα με θερμική κατεργασία. Η σχετικά στενή κορυφή στους 225 cm<sup>-1</sup> (60°C) μπορεί να συσχετισθεί με την παρουσία μορίων H<sub>2</sub>O στην σφαίρα συντάξεως του κατιόντος νατρίου. Θέρμανση σε T > 300°C προκαλεί προοδευτική ελάττωση της συχνότητας (190 cm<sup>-1</sup>) και αύξηση του εύρους καθώς τα κατιόντα νατρίου αλληλεπιδρούν πλέον με τα πλεγματικά οξυγόνα που ανήκουν σε ποικιλία πυριτικών, βορικών ή μεικτών μονάδων.

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

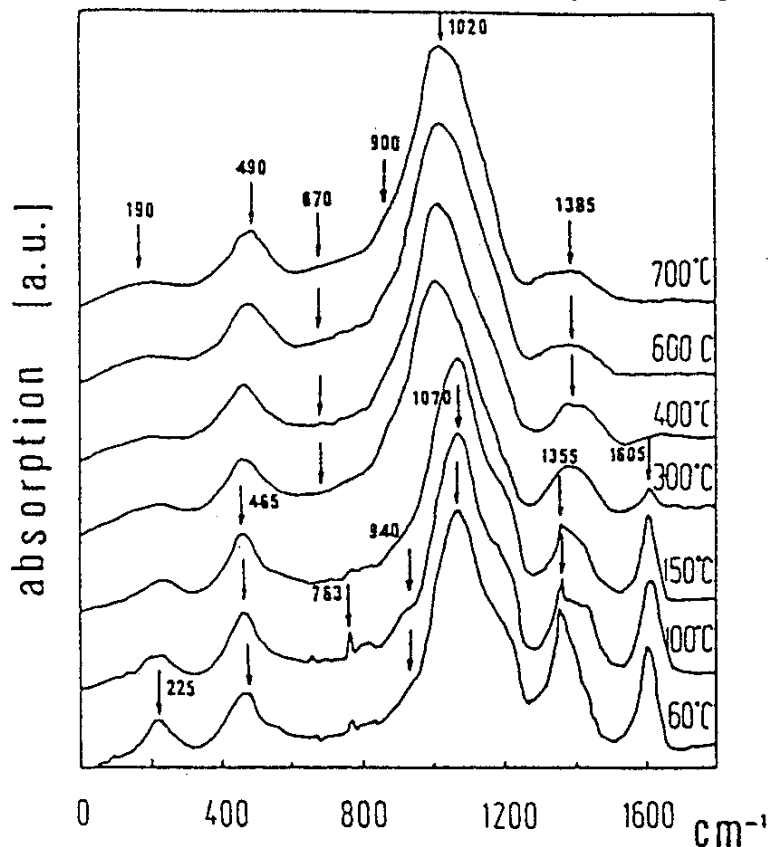
Βοριοπυριτικά γυαλιά νατρίου υψηλής περιεκτικότητας σε Na<sub>2</sub>O παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο sol-gel. Όπως δείχνουν τα διαγράμματα DTA-TGA και XRD τα δείγματα ακολουθούν την τυπική θερμική εξέλιξη υλικών παραχθέντων με τη μέθοδο sol-gel, παραμένοντας άμορφα έως τους 600°C.

Οι απώλειες διαλυτών και υδροξειδίων σηματοδοτούν την έναρξη της τροποποίησης του πλέγματος από το αλκαλικό οξείδιο. Η τροποποίηση αυτή εκδηλώνεται με :

μετασχηματισμού Fourier (Bruker113 ν). Κατάλληλη επιλογή πηγών και ανιχνευτών εξασφάλισε συνεχή φασματική κάλυψη από τους 35 έως τους 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Τα δείγματα συμπίεσθησαν σε μορφή δισκίων, και τα φάσματα μετρήθηκαν με την τεχνική της ανακλαστικότητας ( $11^\circ$ ). Ανάλυση Kramers - Kronig επέτρεψε τον υπολογισμό της απορρόφησης η οποία παρουσιάζεται στην Εικ.2. Κάθε φάσμα αποτελεί μέσο όρο διακοσίων σημάτων με διακριτική ικανότητα 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα DTA-TGA διαγράμματα των δειγμάτων δείχνουν μεγάλα ενδοθερμικά φαινόμενα μεταξύ 60 και 140°C που συνοδεύονται από απώλεια βάρους στις αντίστοιχες TG καμπύλες και οφείλονται στην απομάκρυνση του περιεχομένου ύδατος και των αλκοολών. Στους 300°C παρατηρείται το μέγιστο εξωθερμικού φαινομένου που οφείλεται στην καύση των οργανικών ριζών και συνοδεύεται από αντίστοιχη απώλεια βάρους. Όλα τα δείγματα παραμένουν άμορφα μετά τη θερμική επεξεργασία στους 600°C ως εδείχθει από την XRD ανάλυση. Τα φάσματα υπερύθρου του με σύσταση 0.30  $\text{Na}_2\text{O}$  0.14  $\text{B}_2\text{O}_3$  0.56  $\text{SiO}_2$  πηκτώματος που έχει υποστεί θερμική επεξεργασία φαίνονται στην Εικόνα 2. Οι παρατηρούμενες μεταβολές με αυξανόμενη θερμοκρασία παρέχουν δομικές πληροφορίες για την μετατροπή του πηκτώματος σε γυαλί. Είναι προφανές από την εικόνα 2 ότι θερμική επεξεργασία μέχρι τους 600°C αρκεί για την ολοκλήρωση της μετατροπής αυτής. Τα φάσματα χαμηλών θερμοκρασιών χαρακτηρίζονται από κορυφές στους 940, 1605  $\text{cm}^{-1}$  καθώς και στους 763 και 1355  $\text{cm}^{-1}$ ,



Εικ.2. Φάσματα υπερύθρου συναρτήσει της θερμοκρασίας του γυαλιού με σύσταση 0.30  $\text{Na}_2\text{O}$  · 0.70 (20  $\text{B}_2\text{O}_3$  · 80  $\text{SiO}_2$ ).

- \_ εμφάνιση αγεφύρωτων ατόμων οξυγόνου στα πυριτικά κέντρα μέσω της μετατροπής μονάδων  $Q^4$  σε  $Q^3$ .
- \_ μετατροπή τριγωνικών βορικών μονάδων σε τετραεδρικές.
- \_ σχηματισμό γεφυρών B- O - Si μεταξύ βορικών και πυριτικών μονάδων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. C.J. BRINKER, K.D. KEEFER, D.W. SHAEFER and C.S. ASHLEY, J Non-Cryst. Solids 48 (1982) 47.
2. L.C. KLEIN and G.J. GARVEY, idid 48 (1982) 97.
3. C.J. BRINKER, K.D. KEEFER, D.W. SHAEFER, R.A. ASINK, B.D. KAY and C.S. ASHLEY, J. Non-Cryst. Solids 63 (1984).
4. S.P. MUKHERJEE, W.H. LOWDERMILK, Appl. Optics 21 (1982) 293.
5. S. SAKKA, K. KAMIYA and K. MAKITA, J. Mater. Sci. Lett. 2(1983)395.
6. S.P. MUKHERJEE J. Non-Cryst. Solids 63 (1984) 35.
7. M.A. VILEGAS, J.M. FERNADEZ NAVARRO J. Mat. Sci. 23 (1988) 2142
8. B.C. BUNKER Better Ceramics Through Chemistry II, Brinker C.D., Clark D.E. and Ulrich D.R. Eds.; Mat.Res.Soc. Pittsburg, PA, 1986,p.49
9. C.J. BRINKER, B.C. BUNKER, D.R. TALLANT, K.J. WARD, R.J. KIRKPATRICK, ACS Symposium Series 360, Amer. Chem.Soc., Washington, DC 1988.
10. J. CHANG, A. YASUMORI, M. YAMANE, J Non-Cryst. Solids 134 (1991) 32.
11. M. DECOTTIGNIES, J. PHALIPPOU and J. ZARZYCKI, J. Mater. Sci. 13, (1978) 2605
12. R.H. STOLEN and G.E. WALRAFEN J. Chem. Phys. 64 (1976) 2623 .
13. E.I. KAMITSOS, A.P. PATSIS, M.A. KARAKASSIDES and G.D. CHRYSSIKOS, J. Non-Cryst. Solids 126, (1990) 52.
14. E.I. KAMITSOS, A.P. PATSIS, G. KORDAS in preparation .
15. A.S. TERNEY and I. WONG, J. Chem. Phys. 56 (1972) 5516.
16. N. TOHGE, A. MATSUKA and T. MINAMI, J. am. Ceram. Soc. , 70 ,( 1987) 613
17. E.I. KAMITSOS, M.A. KARAKASSIDES and G.D. CHRYSSIKOS, J. Phys. Chem. 91 (1987) 57.