

Obtención de materiales vítreos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de geles monofásicos y bifásicos

E. OCAÑA, M.J. VELASCO, J. RUBIO, J.L. OTEO

Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C.). 28500 Arganda del Rey. Madrid.

Los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pueden ser preparados fácilmente por el proceso sol-gel a partir de geles monofásicos o bifásicos. Para la obtención de geles monofásicos se utilizaron como precursores tetraetilortosilicato (TEOS) y una solución de $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$, mientras que, para obtener geles bifásicos se utilizó TEOS y un gel de gibsita-bayerita dispersado en etanol. Los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvieron mediante tratamiento térmico a 1000°C de los geles secados a 50°C . La estructura de estos materiales obtenidos fue estudiada por Difracción de Rayos X y por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier. Por Difracción de Rayos X se ha observado que los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos eran amorfos a 1000°C , con tendencia a la cristalización de cristobalita. Sin embargo por Espectroscopía Infrarroja se observó que en los materiales obtenidos a partir de geles bifásicos se formó un retículo mixto de Si-O-Al, mientras que los obtenidos a partir de geles monofásicos además de formarse un retículo mixto de Si-O-Al, se segregaba alúmina.

Palabras claves: sol-gel, monofásico, bifásico, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glass materials obtention from monophasic and biphasic gels

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ materials can easily be prepared by the sol-gel method from monophasic or biphasic gels. Tetraethylorthosilicate (TEOS) and $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ solution were employed as precursors for monophasic gel obtention, whereas TEOS and a gibbsite-bayerite gel dispersed in ethanol were used to obtain biphasic gels. The $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ materials were obtained by thermic treatment at 1000°C of the gels dried at 50°C . These materials were studied by X-Ray Diffraction and by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy. By X-Ray Diffraction it was observed that the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ materials obtained were amorphous at 1000°C , with a tendency to crystallization of cristobalite. However, by Infrared Spectroscopy it was observed that a Si-O-Al mixed reticulum had been formed in the materials obtained from biphasic gels, whereas in the gels obtained from monophasic gels, besides a Si-O-Al mixed reticulum being formed, alumine was segregated.

Key words: sol-gel, monophasic, biphasic, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1. INTRODUCCION

Los materiales vítreos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pueden ser obtenidos por métodos de fusión, proceso sol-gel, etc. La preparación de estos vidrios por métodos de fusión es difícil debido a la alta temperatura requerida. Por el contrario, pueden ser fácilmente obtenidos por el tratamiento térmico de geles obtenidos por el proceso sol-gel a menores temperaturas (1-7).

Estos geles del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ son fases elevadamente metaestables que pueden ser caracterizadas dependiendo de su composición como monofásicos y bifásicos.

Los geles monofásicos consisten en una única fase homogénea de sílice y alúmina mezcladas a escala atómica, formando una estructura no cristalina y en los geles bifásicos dichas fases de sílice y alúmina están mezcladas heterogéneamente, cada una de ellas no cristalina (8,9).

Debido a la presencia de diferentes estructuras de los materiales vítreos de geles monofásicos y bifásicos, en este trabajo se ha estudiado la microestructura de materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de geles monofásicos o bifásicos por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y por Difracción de Rayos X.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los geles

Los geles monofásicos de sílice-alúmina fueron obtenidos a partir de: tetraetilortosilicato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (fuente de sílice), tricloruro de aluminio AlCl_3 (fuente de alúmina) y agua desionizada. Las relaciones molares $r=\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas $r=9$ y $r=4$ han sido preparadas de la misma manera.

El tricloruro de aluminio se disolvió en la cantidad de agua requerida para que la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ fuera de 4. Esta solución $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ se añadió, gota a gota, sobre el TEOS, bajo agitación durante dos horas a 25°C . Terminada la etapa de adición el sol se tapó con parafilm y se mantuvo a 25°C hasta la gelificación total. La agitación fue mantenida durante todo el proceso, hasta la obtención de un gel monolítico incoloro.

Los tiempos de gelificación fueron de 50 horas para los dos soles.

Los geles bifásicos de sílice-alúmina fueron obtenidos con los compuestos de partida: tetraetilortosilicato y un gel de gibsita-bayerita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3, \alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (fuente de alúmina) y etanol absoluto.

Las relaciones molares $r = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas fueron $r=6,6$, $r=3,3$ y $r=1,6$ manteniendo en todos los casos las relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=4$ y $\text{EtOH}/\text{TEOS}=7,7$.

La obtención de hidróxido de aluminio se realizó a partir de la neutralización de 40 ml de una disolución 0,25M de AlCl_3 con otra disolución 0,25M de NaOH a 25°C con agitación durante 2 horas. La relación molar OH/Al fue de 3 en un intervalo de pH de 8 a 11. De esta manera se obtuvo un gel blanco formado por $\text{Al}(\text{OH})_3$ y NaCl que posteriormente se lavó y filtró obteniéndose el gel de gibsita-bayerita.

Los geles bifásicos de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se obtuvieron adicionando una suspensión de etanol y gel de gibsita-bayerita sobre una solución de etanol/TEOS, bajo agitación durante 2 horas a 25°C .

El volumen de agua requerido se adicionó sobre la solución blanca obtenida durante 30 minutos con agitación a 25°C . Finalizada la adición, la solución se mantuvo cerrada con papel parafilm, con agitación constante a 25°C hasta la obtención de un gel monolítico blanco.

Los tiempos de gelificación fueron aproximadamente de 20 días para todos los geles.

Una vez obtenidos los geles monofásicos y bifásicos de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se introdujeron en la estufa a 50°C cerrados con papel parafilm hasta sequedad.

Los materiales de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se obtuvieron mediante el tratamiento térmico de los geles secos a 1000°C durante una hora y a una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.2. Técnicas experimentales

2.2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas de los materiales de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se llevaron a cabo en un difractómetro de Rayos X (Siemens Diffraktometer D5000) con una radiación $\text{CuK}\alpha$, en el intervalo de 2θ de 10° a 70° .

2.2.2. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA

Los espectros infrarrojos de los materiales de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se realizaron en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (Perkin-Elmer 1760x) en el rango de frecuencias de 4000 a 400 cm^{-1} . Para cada espectro se realizaron 10 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} .

Para un estudio más detallado de la estructura de los materiales obtenidos se utilizó el método de deconvolución espectral, en el cual cada espectro infrarrojo es separado en un número mínimo de bandas de forma que la suma de todas ellas (espectro teórico) tenga la mínima desviación con el espectro experimental. En este trabajo hemos supuesto que la forma de las bandas es de tipo gaussiana.

Este método permite determinar las bandas existentes, así como el área encerrada por cada una de ellas. De esta forma puede asignarse a cada una de las bandas los enlaces que la originan y estudiar su evolución con el contenido de alúmina en el gel monofásico y bifásico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran los difractogramas de Rayos X de los materiales de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenidos por tratamiento térmico de geles monofásicos para las relaciones molares 9 y 4.

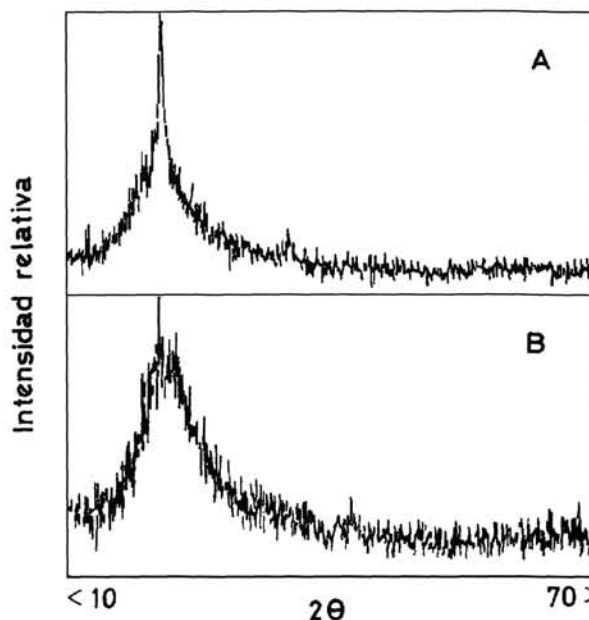


Fig. 1: Difractogramas de Rayos X de los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos a partir de geles monofásicos para las relaciones molares: A) $r=9$ B) $r=4$.

Se observa que para ambas relaciones el material es amorfo, aunque con tendencia a la cristalización de la α -cristobalita, forma cristalina de la sílice.

Los difractogramas de los materiales de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenidos por tratamiento térmico de geles bifásicos para las relaciones molares 6,6, 3,3 y 1,6 se muestran en la figura 2.

Para las relaciones molares 6,6 y 3,3 se observa que los materiales son amorfos, con tendencia a la cristalización de α -cristobalita mientras que la relación 1,6 presenta una mayor cristalización de la α -cristobalita. Al disminuir el contenido en sílice, aumenta la tendencia a cristalizar la estructura de α -cristobalita, al contrario de lo que ocurría para los geles monofásicos. Este resultado puede ser debido al diferente carácter de los geles (monofásico y bifásico) y por lo tanto la diferente distribución de sílice y alúmina que en ellos se produce.

En la figura 3 se muestran los espectros infrarrojos de los materiales de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenidos por tratamiento térmico de los geles monofásicos para las relaciones molares 9 y 4. En la figura 4 se muestran los espectros infrarrojos de los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos por tratamiento térmico de los geles bifásicos para las relaciones molares 6,6, 3,3 y 1,6.

La banda ancha comprendida entre $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ y la banda situada a 1630 cm^{-1} corresponden a las tensiones y flexión del enlace O-H del agua (10) existente en el KBr, respectivamente.

En todos los espectros aparecen las bandas típicas de la sílice. A 1180 y 1095 cm^{-1} aparece un hombro y una banda muy intensa correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace Si-O, respectivamente. La banda situada a 800 cm^{-1} es asignada a la vibración de tensión simétrica del enlace Si-O-Si de la red de sílice. También ha sido atribuida a los modos de vibración de tensión asimétrica de los anillos de tetraedros de SiO_4 (13,14). La vibración de flexión del enlace Si-O-Si aparece a 470 cm^{-1} .

Las bandas correspondientes a los enlaces Si-O de la sílice se han ensanchado debido a la presencia del aluminio (13,14).

En los espectros A,B (figura 3) de los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos a partir de geles monofásicos aparece una

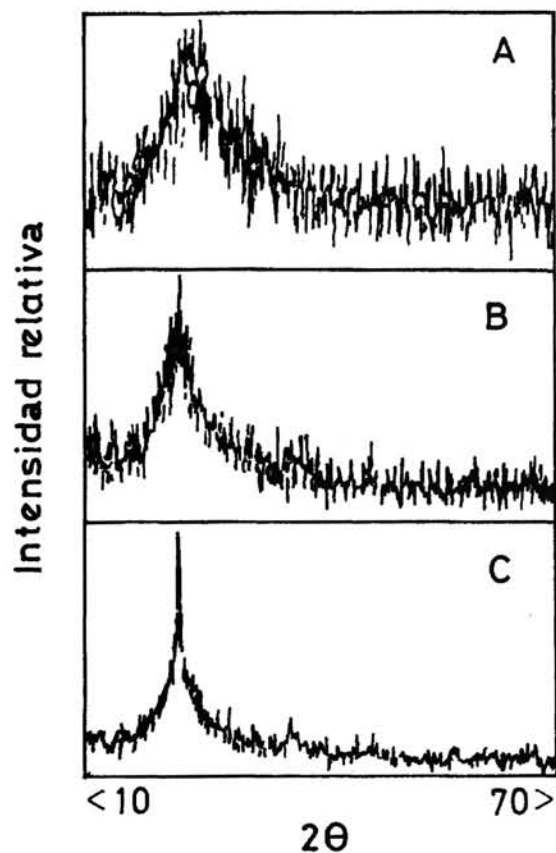


Fig. 2: Difractogramas de Rayos X de los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos a partir de geles bifásicos para las relaciones molares: A) $r=6,6$ B) $r=3,3$ C) $r=1,6$

banda de intensidad débil situada a 880 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace Al-O (12), sin embargo, en los espectros A,B,C (figura 4) de los materiales obtenidos a partir de geles bifásicos no aparece dicha banda. Todos estos espectros fueron deconvolucionados en sus bandas infrarrojas correspondientes.

En la figura 5 se muestran las deconvoluciones de los espectros infrarrojos de los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos a partir del gel monofásico de relación molar 9 (A) y del gel bifásico de relación molar 6,6 (B).

En las deconvoluciones (A,B) se observan las bandas situadas a $1470, 1340, 1235, 1198, 1095, 1008, 800$ y 535 cm^{-1} correspondientes a la sílice. También aparecen las bandas situadas a 824 y 562 cm^{-1} asignadas a la vibración del enlace Al-O en coordinación tetraédrica y octaédrica, respectivamente (11,12).

En los dos espectros aparece una banda situada a 1035 cm^{-1} asignada a la tensión del enlace Si-O-Al (11) y una banda nueva situada a 505 cm^{-1} sin asignación bibliográfica. La única diferencia entre los dos espectros (A,B) es la banda situada a 880 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace Al-O en coordinación tetragonal, que aparece en el espectro (A) de los materiales obtenidos a partir de geles monofásicos.(12)

El estudio de la formación de los enlaces Si-O-Al en la estructura de los materiales obtenidos, se realizó con la evolución del área integrada de las bandas situadas a $1235, 1035$ y 505 cm^{-1} con el contenido de alúmina en los geles precursores monofásicos y bifásicos (fig. 6). Se observa que la banda situada a 1235 cm^{-1} atribuida a la despolimerización del retículo de sílice por la presencia del aluminio (15) aumenta su área integrada al aumentar el contenido de alúmina, lo que indica que está ocu-

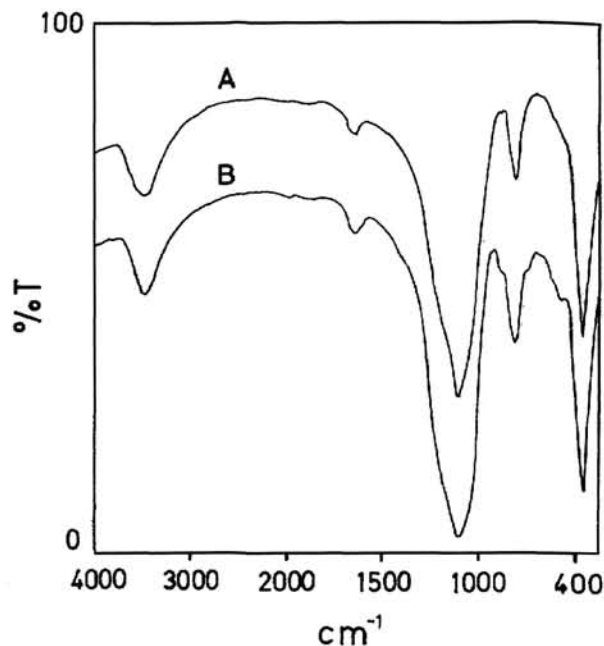


Fig. 3: Espectros infrarrojos de los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos a partir de geles monofásicos para las relaciones molares: A) $r=9$ B) $r=4$

riendo la ruptura del retículo de sílice, sustituyéndose el aluminio en los enlaces Si-O-Si para formar enlaces Si-O-Al.

El área integrada de la banda situada a 1035 cm^{-1} atribuida bibliográficamente a la vibración del enlace Si-O-Al, también aumenta con el contenido de alúmina, indicando que en la microestructura de los materiales aumenta la concentración del enlace Si-O-Al.

La evolución del área integrada de la banda nueva situada a 505 cm^{-1} es análoga a la banda situada a 1035 cm^{-1} . Por tanto, se puede asignar la banda situada a 505 cm^{-1} a la flexión del enlace Si-O-Al.

4. CONCLUSIONES

La estructura de los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos a partir de geles monofásicos o bifásicos ha sido estudiada por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y por Difracción de Rayos X. Se ha observado experimentalmente que los geles monofásicos obtenidos de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ son incoloros y transparentes, mientras que los geles bifásicos son blancos y opacos.

Las conclusiones de este trabajo han sido:

1.- La formación de materiales de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de geles monofásicos requiere menor tiempo que a partir de geles bifásicos debido a que los tiempos de gelificación de los geles monofásicos son menores.

2.- Los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos son amorfos a 1000°C , con tendencia a la cristalización de cristobalita al aumentar el contenido de sílice en los materiales obtenidos a partir de geles monofásicos, mientras que en los obtenidos a partir de geles bifásicos esta tendencia ocurre al aumentar el contenido de alúmina.

3.- En los materiales de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenidos a partir de geles bifásicos se forma un retículo mixto de Si-O-Al, mientras que en los obtenidos a partir de geles monofásicos además de formarse un retículo mixto de Si-O-Al se segrega alúmina.

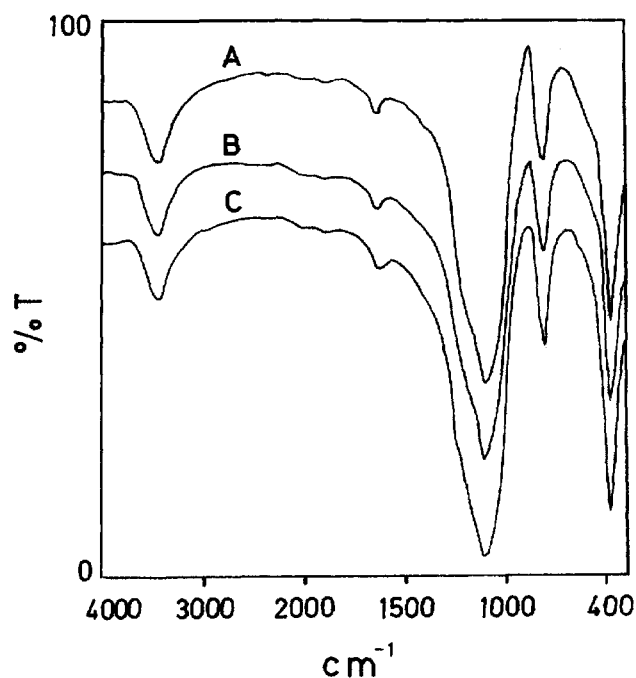


Fig. 4: Espectros infrarrojos de los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos a partir de geles bifásicos para las relaciones molares: A) $r=6,6$ B) $r=3,3$ C) $r=1,6$

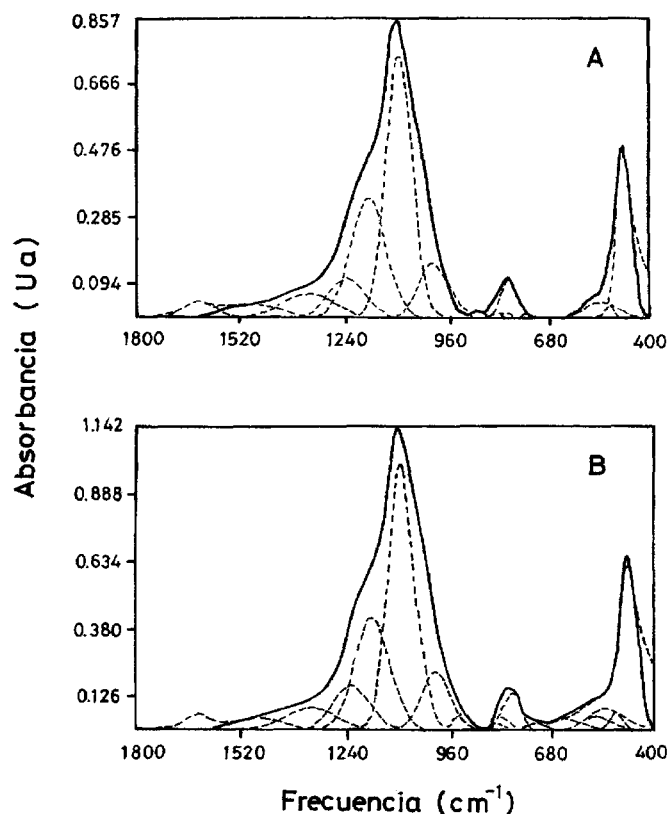


Fig. 5: Deconvoluciones de los espectros infrarrojos de los materiales de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos a partir de: A) gel monofásico de relación molar 9 B) gel bifásico de relación molar 6.6.

5. BIBLIOGRAFIA

1. B.E. Yoldas. « Microstructure of Monolithic Materials Formed by Heat Treatment of Chemically Polymerized Precursors in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Binary » *Am. Ceram. Bull.* **59** 479-483 (1980).

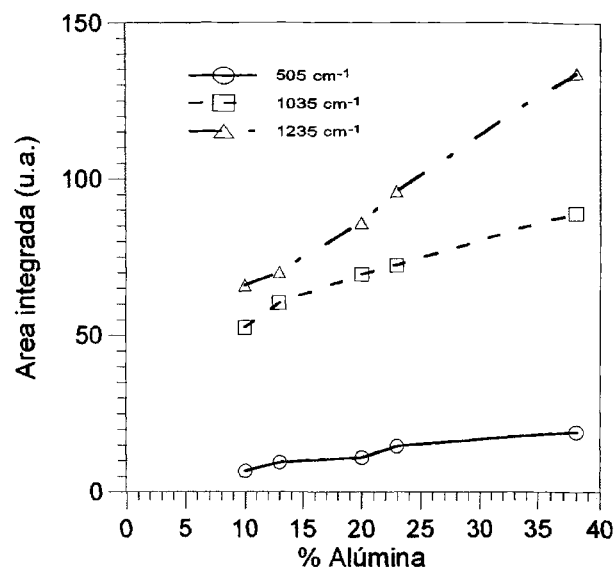


Fig. 6: Evolución del área integrada de las bandas situadas a 1235, 1035 y 505 cm^{-1} con el contenido de Al_2O_3 en los geles precursores monofásicos y bifásicos.

2. S. Komarneni, R. Roy, C.A. Fyfe, G.J. Kennedy. "Preliminary Characterization of Gel Precursors and Their High-Temperature Products by ^{27}Al Magic-Angle Spinning NMR". *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** C-243-C-245 (1985).
3. S. Komarneni, R. Roy, C.A. Fyfe, G.J. Kennedy, H. Trobl. «Solid-State ^{27}Al and ^{29}Si Magic-Angle Spinning NMR of aluminosilicate Gels». *J. Am. Ceram. Soc.* **69** C-42-C-44 (1986).
4. S.L. Hietala, D.M. Smith, C.J. Brinker, A.L. Hurd, A.H. Carim, N. Dando. « Structural Studies of Anomalous Behavior in the Silica-Alumina Gel System » *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 2815-2821 (1990).
5. N.P. Bansal. « Influence of Several Metal Ions on the Gelation Activation Energy of Silicon Tetraethoxide » *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 2647-2652 (1990).
6. S. Prabakar, K.J. Rao, N.R. Rao. « A MAS NMR investigation of aluminosilicate, silicophosphate and aluminosilicophosphate gels and the evolution of crystalline structures on heating the gels » *J. Mater. Res.* **6** 592-601 (1991).
7. I.M. Miranda Salvado, J.M. Fernández Navarro. « $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glassy materials prepared by the alkoxide route » pp. 1115-1120 en vol. 2: *Properties of Ceramics*, 3 Third Euro-Ceramics Proceedings, Madrid (España) Sept. 1993. Ed. P. Durán, J.F. Fernández, Faenza Editrice Ibérica S.L. España (1993).
8. D.W. Hoffmann, R. Roy, S. Komarneni. « Diphasic Xerogels, A New Class of Materials: Phases in the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ » *J. Am. Ceram. Soc.* **67** 468-471 (1984).
9. M. Fukuoka, Y. Onoda, S. Inoue, K. Wada, A. Nukui, A. Makishima. « The Role of Precursors in the Structure of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Sols and Gels by the Sol-Gel Process » *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1** 47-56 (1993).
10. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon. "Espectroscopía de infrarrojo" pp. I5-I195 en "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos" *J. Castells, F. Camps. Ed. Alhambra Madrid (España)* (1988).
11. K. Okada, N. Otsuka. « Characterization of the Spinel Phase from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Xerogels and the Formation Process of Mullite » *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (9) 652-656 (1986).
12. W.E. Cameron. « Composition and Cell Dimensions of Mullite » *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56** 1003-1007, 1011 (1977).
13. A. Bertoluzza, C. Fagnano, M.A. Morelli. « Raman and infrared spectra on silica gel involving toward glass » *J. Non-Cryst. Solids.* **48** 117-128 (1982).
14. M. Decottignies, J. Phalippou, and J. Zarzycky. « Synthesis of glassed by hot-pressing of gels » *J. Mat. Sci.* **13** 2605-2618 (1978).
15. M.C. Bautista. « Modificación de fibras de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Influencia de las características superficiales en las propiedades de materiales compuestos fibras-polipropileno ». Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (1994).

Recibido: 10-4-96

Aceptado: 12-10-96