

USE OF SOL-GEL METHOD FOR INTRODUCTION AND LOCALIZATION OF SiO_2 IN WOOD

SiO_2 IEVADĪŠANA UN LOKALIZĀCIJA KOKSNĒ, IZMANTOJOT SOLA-GĒLA METODI

Janis Locs, student, Mg.sc.ing

Riga Technical University, Riga Biomaterials Innovation and Development Centre

Address: Pulka street 3/3, LV-1007, Riga, Latvia

e-mail: janis.locs@rtu.lv

L. Bērzina-Cimdina, Assoc.Prof., Dr.ing.

Riga Technical University, Riga Biomaterials Innovation and Development Centre

Address: Pulka street 3/3, Riga, LV-1007, Latvia

e-mail: liga@ktf.rtu.lv

Aivars Zhurins, director, Dr.ing.

Latvian State Institute of Wood Chemistry

Address: Dzerbenes 27, LV-1006, Riga, Latvia

e-mail: koks@edi.lv

Kristīne Morozova, student,

Riga Technical University, Riga Biomaterials Innovation and Development Centre

Address: Pulka street 3/3, Riga, LV-1007, Latvia

e-mail: kristine.morozova@rtu.lv

Atslēgas vārdi: koksne, silīcija dioksīds, lokalizācija

Ievads

Zinātne arvien vairāk pievērš uzmanību dabas veidotām struktūrām. Miljoniem gadu laikā evolūcijas ceļā koksne ir radušās struktūras, kas ir ideāli pielāgotas lielām statiskām un dinamiskām slodzēm. Koksnei kā materiālam ir trūkumi, piemēram, tai ir zema termiskā un ķīmiskā noturība. Silīcija (Si) ievadīšana koksne paver iespēju tālākai paraugu apdedzināšanai inertā atmosfērā, iegūstot porainu silīcija karbīda (SiC) keramiku [1, 2]. SiO_2 sola izmantošana Si ievadīšanai koksne ir viena no perspektīvākajām tehnoloģijām, jo tās priekšrocības, salīdzinājumā ar plašāk izmantotajām tādām kā izkausēta Si reaktīvās infiltrēšanas un izkausēta Si tvaiku uznešanas tehnoloģijām, ir vieglāk kontrolējams ievadītā

Si prekursora daudzums un lielāki iegūstamo izstrādājumu izmēri. Iepriekšējos pētījumos tika veikta paraugu piesūcināšana ar SiO₂ solu un novērtēta piesūcināšanas efektivitāte, kā arī masas izmaiņas piesūcinot paraugus atkārtoti. Šajā darbā ir veikti papildus pētījumi par gēla aizņemto poru tilpumu, paraugu izmēru izmaiņu pirolīzes laikā un gēla lokalizāciju paraugā.

Metodes apraksts

Eksperimentiem izvēlētais koks ir priede (*Pinus silvestris*), izvēlētie paraugu izmēri ir 20 x 20 x 5 (garenvirzienā) mm. Paraugu žāvēšanas režīms ir aprakstīts iepriekšējā darbā [2]. Paraugi tika sadalīti divās daļās, no kuriem pusei veicām ekstraktvielu ekstrakciju, izmantojot tradicionālo Soksleta ekstrakcijas iekārtu, par šķīdinātāju ņemot toluola un etilspirta maisījumu tilpuma attiecībās 2:1. Ekstrakcijas process ilga 24 stundas [3]. SiO₂ sols tika pagatavots izmantojot tradicionālo sola-gēla pagatavošanas metodi, izmantojot tetraetilortosilikātu (TEOS), sālsskābi (HCl), etilspirtu (C₂H₅OH) un destilētu ūdeni sekojošās molārās attiecībās 1:0.05:4:2.

Paraugu piesūcināšana vakuumā un zem spiediena tika veikta īpaši šim mērķim modificētās laboratorijas iekārtās, izmantojot izstrādāto divpakāpju vakuuma/spiediena piesūcināšanas tehnoloģiju. Pirms piesūcināšanas paraugus ievieto pirmās piesūcināšanas pakāpes iekārtā, 5 minūtes vakuumē pie 520 mbar dziļa vakuuma, tad apļē ar iepriekš pagatavotu SiO₂ solu un iztur 5 minūtes. Tālāk paraugus kopā ar SiO₂ solu pārvieto uz otrās pakāpes piesūcināšanas iekārtu, kurā paaugstina spiedienu līdz iepriekš izvēlētiem vērtībām (0.311; 0.622 un 1.243 kbar). Sasniedzot noteikto spiedienu, paraugus iztur 5 minūtes. Lai koksnē ievadītu SiC sintēzei nepieciešamo SiO₂ daudzumu, piesūcināšanu veic atkārtoti.

Piesūcināto paraugu žāvēšanai izmantota divpakāpju žāvēšana – istabas temperatūrā un 105 °C temperatūrā līdz nemainīgām svara izmaiņām.

Pirolīze veikta laboratorijas pirolīzes retortē bezskābekļa vidē, paaugstinot temperatūru līdz 500 °C ar soli 2 °C/min un izturēšanas laiku pie maksimālās temperatūras 2 stundas. Paraugu pirolīzēšana nepieciešama, lai atvieglotu to sagatavošanu elektronu mikroskopijas pētījumiem, kā arī sagatavotu tālākai SiC sintēzei augsttemperatūras inertā vidē.

Masas % izmaiņas aprēķināts, masu pēc pirolīzes attiecinot pret masu pirms pirolīzes, pareizinātu ar 100%.

Gēla lokalizācija paraugos pētīta, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopiju.

Rezultāti un to izvērtējums

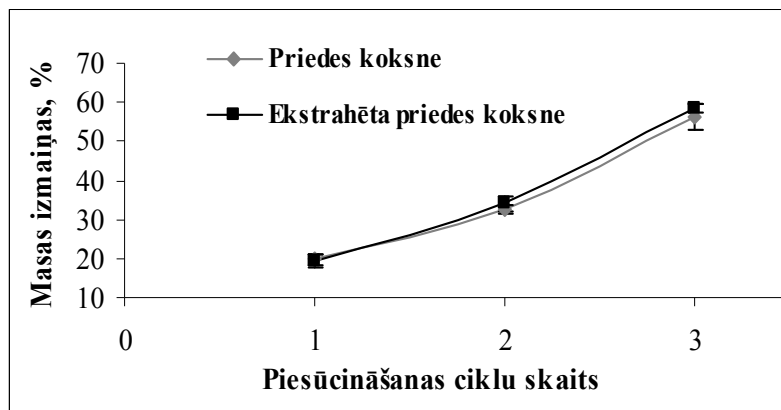
Novērojām, ka ekstrakcijas rezultātā paraugu masa samazinājās vidēji par 2 %, tādēļ secinājām, ka ekstrakcijas laikā atbrīvojas sveķailes, kas paaugstina piesūcināšanas procesa efektivitāti [2]. Vizuāli novērtējot paraugus pēc ekstrakcijas, netika konstatēti defekti (plaisas).

Lai nodrošinātu optimālu oglekļa un SiO₂ reakcijas norisi, koksnē jāievada ievērojams daudzums SiO₂. Vispārēja SiC iegūšanas reakcija augstās temperatūrās, izmantojot SiO₂ un C, ir sekojoša [4]:



Aprēķinājām, ka ievadītā SiO₂ gēla masai attiecībā pret koksnes masu ir jābūt 0,51.

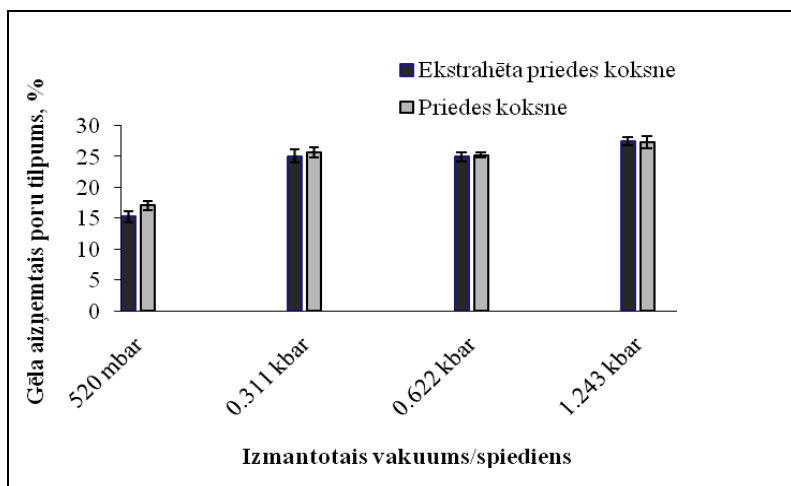
Atkārtojot piesūcināšanas ciklus vairākas reizes, ir iespējams ievērojami palielināt ievadītā SiO₂ daudzumu paraugos, pēc trešā piesūcināšanas cikla sasniežot nepieciešamo 51% masas izmaiņu vērtību (skat. 1.att.).



1.att. Masas pieaugums priedes koksnes paraugiem atkārtojot piesūcināšanas ciklu vairākas reizes, piesūcināšanai izmantojot 0.311 kbar absolūto spiedienu

Novērtējot paraugos ievadītā SiO_2 gēla daudzumu aprēķinājām vidējo poru tilpuma aizpildījumu ar izžāvētu SiO_2 gēlu (skat. 2.att.).

Kā redzams 2. attēlā, piesūcināšanai izmantojot tikai vakuumu, ar SiO_2 gēlu izdodas aizpildīt aptuveni 15 % no teorētiskā poru tilpuma, taču, piesūcināšanai izmantojot papildus spiedienu, poru aizpildījums paaugstinās līdz pat 25%. Tāpat redzams, ka poru aizpildījums izmantojot 0.311, 0.622 un 1.243 kbar spiedienu, ir praktiski vienāds un starpība starp ekstrahētu un neekstrahētu paraugu ir aptuveni 2%.



2.att. Gēla aizņemtais tilpums no kopējā poru tilpuma pēc 3 piesūcināšanas cikliem, %

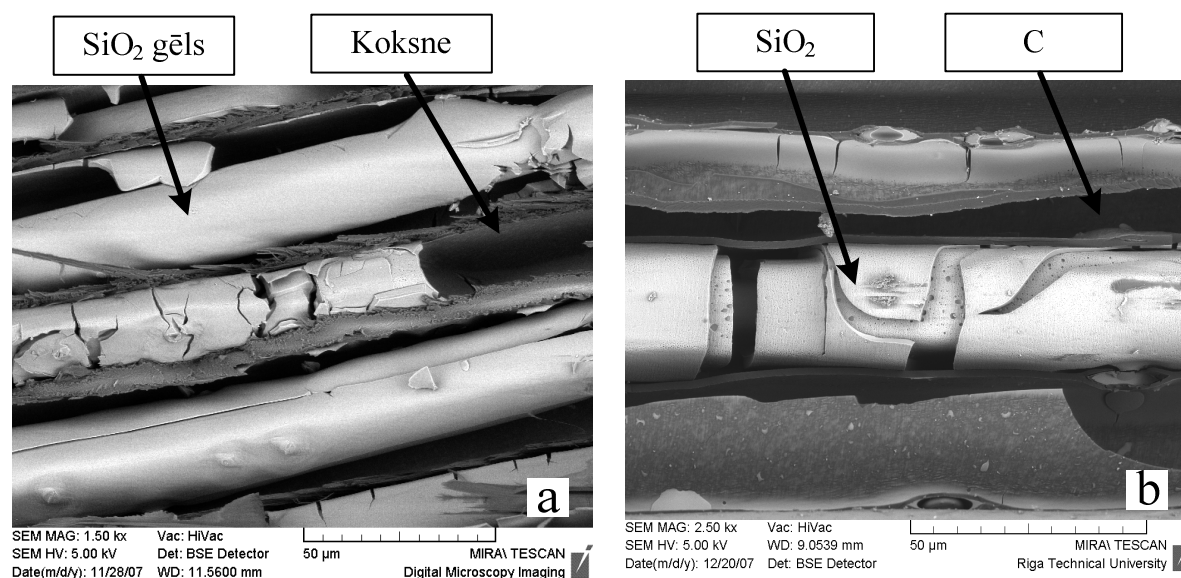
Pirms pirolīzes paraugus var uzskatīt par koksnes/ SiO_2 -gēla kompozītiem, savukārt pēc pirolīzes par C/ SiO_2 kompozītiem. 1. tabulā parādītas piesūcināto un references paraugu masas un ģeometriskos izmērus izmaiņas pirolīzes rezultātā.

1. tabula

Priedes koksnes paraugu izmēru izmaiņas un masas iznākums pēc pirolīzes

Paraugi	Izmēru izmaiņas, %			Masas iznākums, %
	Tangensiāli	Radiāli	Garenvirzienā	
Ekstrahēta, 3x piesūcināta priede	25,5 ±2,1	18,9 ±1,7	8,2 ±1,6	50,9 ±2,8
3x piesūcināta priede	25,6 ±1,4	19,4 ±0,9	8,5 ±0,7	49,8 ±2,1
Priede (references paraugs)	31,2 ±1,3	26,6 ±1,3	25,2 ±1,2	28,9 ±1,5

Kopumā novērtējot pirolizētos paraugus secinājām, ka SiO_2 klātbūtne paraugā pirolīzes laikā ietekmē to ģeometrisku izmēru izmaiņas. Piesūcināto paraugu izmēri tangensiālā, radiālā un garenvirzienā attiecīgi samazinās aptuveni par 6, 7 un 17 procentiem. Masa pieaug par 20% nekā nepiesūcinātajiem paraugiem, kas ir saistīts ar SiO_2 klātbūtni paraugos. Ekstrahētu un neekstrahētu piesūcināto paraugu izmēru un masas izmaiņas pirolīzes laikā būtiski neatšķiras. Elektronu mikroskopijas mikrofotogrāfijas uzskatāmi ataino koksnes/ SiO_2 -gēla kompozīta traheīdu aizpildījumu ar izžāvētu SiO_2 gēlu (3.a. att.) un C/ SiO_2 kompozīta poru aizpildījumu (3.b. att.) garenvirziena šķēlumā. Pirolizēto paraugu elektronu mikroskopijas pētījumi parādīja, ka, izmantojot izstrādāto piesūcināšanas tehnoloģiju, iegūtajos paraugos nerodas plaisas, no kā var secināt, ka paraugos nerodas ievērojami iekšējie spriegumi, kas sekmētu plaisu rašanos. Apskatot paraugu garenvirziena šķēlumu skenējošajā elektronu mikroskopā, konstatējām, ka ir izdevies iegūt paraugus ar vienmērīgu SiO_2 sadalījumu visā tilpumā.



3.att. Piesūcināta (a), piesūcināta un pirolizēta (b) priedes koksnes parauga garenvirziena šķēluma mikrofotogrāfija

Secinājumi

1. Atkārtota koksnes piesūcināšana ar SiO₂ gēlu ir efektīvāks risinājums, nekā paraugu ekstrakcija pirms piesūcināšanas.
2. Atkārtotot piesūcināšanas ciklu trīs reizes ir iespējams sasniegt paraugu masas pieaugumu par 51 %.
3. SiO₂ klātbūtne pirolīzes laikā samazina paraugu ģeometriskās izmaiņas, tai pašā laikā neradot paraugā plaisas.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas „Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem” projekta „Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” ietvaros.

Literatūra

1. R.Klinger, J.Sell, T.Zimmermann, A Herzog *et.al.* Wood-Delivered Porous Ceramics via Infiltration of SiO₂-Sol and Carbothermal Reduction. *Holzforschung*, **2003**, 57, 440-446.
2. J.Ločs, R.Cimdiņš, A.Žūriņš, D.Loča, K.Morozova. SiO₂ ievadīšana koksnē, izmantojot Sola-Gēla metodi. *RTU Zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, **2006**, 12, 116-118.
3. C.Zollfrank, R.Kladny, H.Sieber, P.Greil. Biomorphous SiOC/C-ceramic composites from chemically modified wood templates. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **2004**, 24, 479-487.
4. U.Schubert, N.Husing. *Synthesis of Inorganic Materials*; WILEY-VCH Verlag: Weinheim, **2000**, 19-22. lpp.

J. Ločs, L. Berzina-Cimdina, A. Zhurins, K. Morozova. Use of Sol-Gel Method for Introduction and Localization of SiO₂ in Wood.

Preparation of wood samples and their impregnation with sol-gel solution containing silica. Several technologies of increasing the impregnation efficiency as well as gel localization in sample were investigated. Applying only vacuum during the impregnation procedure it is possible to achieve only 55 - 65 % fill up of total theoretical free pore volume. Additionally use of pressure leads to noticeably higher results and the fill up reaches almost maximum of total theoretical free pore volume. For the investigation of gel localization in the sample, sample pyrolysis and scanning electron microscopy were used. In electron microphotography all three impregnation cycle gel layers can be recognized. It can be seen that introduced gel amount in early wood is significantly bigger than in latewood. It is calculated that after three impregnation cycles dried SiO₂ gel takes about 25% of total free cell volume.

J. Ločs, L. Bērziņa-Cimdiņa, A. Žūriņš, K. Morozova. SiO₂ ievadīšana un lokalizācija koksnē, izmantojot sola-gēla metodi.

Darbā veikta dabisko prekursoru - koksnes paraugu sagatavošana un piesūcināšana ar silīciju saturošu sola-gēla šķīdumu. Eksperimentāli pārbaudītas vairākas tehnoloģijas parauga piesūcināšanas efektivitātes paaugstināšanai, tāpat arī ir novērtēta gēla lokalizācija paraugā. Paraugu piesūcināšanai izmantojot tikai vakuumu iespējams aizpildīt aptuveni 53 - 65% no kopējā teorētiskā poru tilpuma. Papildus izmantojot spiedienu rezultāti ir ievērojami lielāki un piesūcinot izdodas aizpildīt gandrīz visu iespējamo poru tilpumu. Gēla lokalizācijas novērtēšanai paraugos tika izmantota paraugu pirolizēšana un elektronu mikroskopija. Elektronu mikrofotogrāfijā ir atšķirami visu trīs piesūcināšanas ciklu gēla slāņi. Tāpat ir redzams, ka agrīnajā koksnē ievadītā gēla daudzums ir lielāks, nekā vēlīnajā koksnē. Ir aprēķināts, ka pēc trīs piesūcināšanas reizēm gēls aizņem 25% no teorētiskā poru tilpuma.

Я.Лочс, Л.Берзиня-Цимдиня, А.Журиньш, К.Морозова. Введение в древесину SiO_2 при помощи соль-гель метода и локализация SiO_2 в древесине.

В данной работе проведены подготовка естественных прекурсоров – образцов древесины сосны – и их насыщение кремний-содержащим соль-гель раствором. Экспериментально проверено несколько технологий повышения эффективности насыщения образцов. Для насыщения образцов, используя только вакуум, можно заполнить примерно 53-65% от общего теоретически возможного объема пор. Результаты по дополнительному использованию давления и экстрагированию экстрактивных веществ значительно выше, и объем пор удалось заполнить почти полностью. Для оценки локализации геля в образцах были использованы пиролиз образцов и электронная микроскопия. На электронной микрофотографии различимы слои геля всех трех циклов насыщения. Также видно, что количество геля, введенного в раннюю древесину, выше, чем в позднюю древесину. Подсчитано, что гель, после трех циклов насыщения, занимает 25% от теоретического объема пор.