

**SYNTHESIS OF NOVEL METAL ALKOXIDES AND PREPARATION OF  
POROUS OXIDE MATERIALS FROM THE SYNTHESIZED METAL  
ALKOXIDES VIA SOL-GEL TECHNOLOGY**



Ms. Bussarin Ksapabutr

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Doctor of Philosophy  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
and Case Western Reserve University

2004

ISBN 974-9651-03-3

**Thesis Title** : Synthesis of Novel Metal Alkoxides and Preparation of Porous Oxide Materials from the Synthesized Metal Alkoxides via Sol-Gel Technology

**By** : Ms. Bussarin Ksapabutr

**Program** : Polymer Science

**Thesis Advisors** : Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit  
Prof. Erdogan Gulari

---

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

*K. Bunyakiat.*  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

**Thesis Committee:**

*Nantaya Yanumet.*  
..... (Chairman)  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

*Sujitra Wongkasemjit*  
.....  
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

*Erdogan Gulari*  
.....  
(Prof. Erdogan Gulari)

*Anuvat Sirivat*  
.....  
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

*Chaiya Chandavas*  
.....  
(Dr. Chaiya Chandavas)

## ABSTRACT

4182001063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

Bussarin Ksapabutr: Synthesis of Novel Metal Alkoxides and Preparation of Porous Oxide Materials from the Synthesized Metal Alkoxides via Sol-Gel Technology.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Prof. Erdogan Gulari, 173 pp. ISBN 974-9651-03-3

Keywords : Zirconia / Ceria / Cerium dioxide/ Ethylene glycolate ligands / Sodium Glycozirconate complex / Cerium glycolate complex / Sol-gel transition/ Alumatrane precursor/ Alumina/ Rheology/ Gelation time/ FTIR/ Sol-gel process/ Hydrolysis/ Condensation/ Thermal stability/ Phase transition/

The synthesis of novel metal alkoxides and preparation of porous oxide materials using the corresponding metal alkoxide precursors have been investigated. Examples of materials synthesized on account of the versatility of the oxide one-pot synthesis process, including sodium tris(glycozirconate), cerium glycolate complex and alumatrane precursors are presented and discussed. Metal alkoxides are useful and clean oxide-precursors because alcohol groups used as ligands do not participate in subsequent processes or can be easily removed from the solution. Simple metal alkoxides with usual ligands are commercially available for a large number of metals. However alkoxides are thermodynamically unstable in aqueous solution, they usually react with water to form precipitates. Generally, more hydrolytically stable metal alkoxides are in fact the reason for which the chemistry of sol-gel process could be exploited. It is known that the alkoxides inertness increases as both the size of the steric effect and the number of alcohol groups in the ligands. In this work, we focused on the use of triisopropanolamine and ethylene glycolate ligands. Our synthetic approach is based on the hydrolytic stability of the obtained products toward water. The most outstanding feature of the atranes and ethylene glycolate

complexes, with respect to simple metal alkoxides, is their moisture inertness towards hydrolysis during the sol-gel process.

The other contribution of this approach lies in the use of atranones and ethylene glycolate complexes as precursors to obtain porous oxides. All the porous materials reported are chemically homogeneous. In addition, the final porous oxides are unimodal pore size distributions. To obtain homogeneous nanoscale macromolecular oxide networks by the sol-gel technique, control of hydrolysis is crucial. The properties and nature of the resulting products are controlled by many factors including the chemical characteristics of particular metal alkoxide precursor employed, the solvent, acid or base content, and other processing conditions (e.g. hydrolysis ratio and temperature). Moreover, one other parameter which can be deliberately accounted for designing porous materials is the temperature of heat treatment. Too low temperature leads to incomplete decomposition of organic residues and too high temperature causes phase transformation or loss of surface areas.

### บทคัดย่อ

นางสาว บุศรินทร์ เหมะปะบุตร : การสังเคราะห์สารตั้งต้นประเภทโลหะอัลคอกไซด์ชนิดใหม่และการเตรียมวัสดุออกไซด์ที่มีรูพรุนจากสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้เองโดยใช้เทคโนโลยีโซล-เจล (Synthesis of Novel Metal Alkoxides and Preparation of Porous Oxide Materials from the Synthesized Metal Alkoxides via Sol-Gel Technology) อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ศาสตราจารย์ ดร. เอโดแกน กุลารี่, 173 หน้า ISBN 974-9651-03-3

งานวิจัยนี้เน้นถึงการสังเคราะห์สารประเภทโลหะอัลคอกไซด์ชนิดใหม่ และการเตรียมวัสดุออกไซด์ที่มีรูพรุนโดยการสังเคราะห์สารตั้งต้นโลหะอัลคอกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นมาได้ ส่วนวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้ นั้น เป็นกระบวนการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียว โดยใช้สารประเภทออกไซด์เป็นสารตั้งต้น ตัวอย่างของสารที่เตรียมได้โดยวิธีนี้ ก็คือสารประกอบโซเดียม ทริส(ไกลโคเซอร์โคเนต) ซีเรียมไกลโคเลต และสารอลูมาเทรน โดยทั่วไปสารโลหะอัลคอกไซด์จัดเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมวัสดุออกไซด์ที่ให้ความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาจะเกี่ยวข้องกับการแทนที่หมู่ที่อยู่ล้อมรอบโลหะ และหมู่อัลกอกซิลสามารถถูกกำจัดออกจากสารละลายได้ง่าย สารโลหะอัลคอกไซด์ที่มีโครงสร้างไม่ซับซ้อนนั้นสามารถหาซื้อได้ง่ายในทางการค้า แต่อย่างไรก็ตามสารอัลคอกไซด์เหล่านี้เมื่ออยู่ในสารละลายที่มีน้ำผสมอยู่ด้วยจะไม่มีคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำได้อย่างง่ายดาย จึงส่งผลทำให้เกิดตะกอนขึ้น โดยทั่วไปในการเตรียมเจล และวัสดุที่มีรูพรุนในช่วงมีโซนั้นจะใช้สารโลหะอัลคอกไซด์ที่มีความว่องไวทางปฏิกิริยาเคมีกับน้ำต่ำ แนวทางที่สามารถแก้ปัญหาทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์ และจลนศาสตร์ได้ จะต้องอาศัยหลักการทางด้านเคมีของสารโลหะอัลคอกไซด์ที่เหมาะสม ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าความเฉื่อยของสารอัลคอกไซด์นั้นเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความเค็มและจำนวนหมู่อัลกอกซิลในลิแกนด์ ดังนั้นการปรับเปลี่ยนลิแกนด์ในสารตั้งต้นจึงเป็นทางเลือกที่ดีในการศึกษาต่อไป ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาลิแกนด์ประเภทไตรไอโซโพรพานอเอมีน และเอทิลีนไกลโคเลต บนพื้นฐานของความเสถียรของสารที่เตรียมได้ต่อการไฮโดรไลซิสเนื่องจากน้ำ คุณลักษณะที่เด่นของสารประกอบอะเทรน และเอทิลีนไกลโคเลต ก็คือมีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในระหว่างการทำกระบวนการโซล-เจล นอกจากนี้สารประกอบเหล่านี้ยังมีความเสถียรต่อความชื้นอีกด้วย

วัสดุออกไซด์ที่มีรูพรุนที่ได้จากการใช้สารประกอบอะเทรน และเอทิลีนไกลโคเลตเป็นสารตั้งต้นนั้น จะมีความเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมี และการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่ได้ยังเป็น

แบบช่วงเคียว การควบคุมอัตราการไฮโดรไลซิสเป็นปัจจัยที่สำคัญในการเตรียมวัสดุออกไซด์ รวมทั้งสารโลหะอัลคอกไซด์ที่ใช้ ตัวทำละลาย ปริมาณกรดและด่าง และสถานะอื่น ๆ เช่น อัตราส่วนการไฮโดรไลซิส และอุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมเจล นอกจากนี้อุณหภูมิในการเผา ยังเป็นปัจจัยที่มีผลต่อวัสดุออกไซด์ที่ได้ ซึ่งถ้าอุณหภูมิต่ำเกินไปทำให้การสลายตัวของสารอินทรีย์ที่อยู่ในระบบนั้นเกิดได้ไม่สมบูรณ์ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงเกินไปสามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส หรือการสูญเสียพื้นที่ผิวของวัสดุออกไซด์ได้

## ACKNOWLEDGEMENTS

This dissertation would not have been possible without her Thai and US supervisor, Associate Professor Sujitra Wongkasemjit and Professor Erdogan Gulari, who not only originated this work, but also gave her intensive recommendation, creative discussion, constructive criticism, encouragement, inspiration and the opportunity to have more experiences in America.

She would like to extend her appreciation to Associate Professor Nantaya Yanumet and Associate Professor Suwabun Chirachanchai who gave her the valuable advice and suggestion.

Special thanks to Associate Professor Anuvat Sirivat and Dr. Chaiya Chandavasv for serving as a member of the committee.

She wishes to express appreciation to all the Professors who have tendered invaluable knowledge to her in the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

She would like to acknowledge Mrs. Wanna Sririnnuth (Science and Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University), Miss Darunee Charoensuk (Department of Chemistry, Chulalongkorn University), Science and Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University, and National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for their helps in NMR and elemental analyses.

Special thanks are due to Mr. Apirat Laobuthee, Ms. Rangrong Yoksan, Ms. Nantana Limsuwan, Ms. Varangkana Jitchum, Ms. Sun Chivin, Mr. Pornponge Sowawattanakul, Ms. Srisuda Thitinun, Ms. Suttinun Phongtammakul, Ms. Kosum Samakrat, Mr. Chatchai Viranitisagul, Mr. Chanchai Threeraworakul, Mr. Phairat Phiriyawirut, Ms. Noppawan Phonthammachai, Ms. Nopporn Thanabodeekij, Ms. Jiraporn Leerat, Mr. Siriphong Roajruechai, for the helps, the encouragement and good memories.

She is grateful to The Petroleum and Petrochemical College for the invaluable opportunity for her study.

She gratefully acknowledges the financial support received from the Thailand Research Fund (TRF), Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology, PPT consortium (ADB) Fund and Ratchadapisake Sompote Fund, Chulalongkorn University.

Finally, she wishes to express his gratitude to her family and Mr. Manop Panapoy for their love, understanding, encouragement, limitless sacrifice, and for being a constant source of her inspiration.



## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	ix
List of Schemes	xii
List of Tables	xiii
List of Figures	xiv

## CHAPTER

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	1
	Porous Oxide Materials	2
	Sol-Gel Chemistry and Technology	3
	Precursor Chemistry	5
	The Scope of the Present Work	10
<b>II</b>	<b>ONE-POT SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL SODIUM TRIS(GLYCOZIRCONATE) AND CERIUM GLYCOLATE PRECURSORS AND THEIR PYROLYSIS</b>	12
	Abstract	12
	Introduction	13
	Experimental Section	14
	Results and Discussion	16
	Conclusions	21
	Acknowledgements	22

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
	References	22
<b>III</b>	<b>SOL-GEL TRANSITION STUDY AND PYROLYSIS OF ALUMINA-BASED GELS PREPARED FROM ALUMATRANE PRECURSOR</b>	40
	Abstract	40
	Introduction	41
	Experimental Section	42
	Results and Discussion	45
	Conclusions	51
	Acknowledgements	51
	References	51
<b>IV</b>	<b>RHEOLOGY AND HEAT TREATMENT OF ZIRCONIA BASED GELS SYNTHESIZED FROM SODIUM GLYCOZIRCONATE PRECURSOR</b>	68
	Abstract	68
	Introduction	69
	Experimental Section	69
	Results	71
	Discussion	74
	Conclusions	75
	Acknowledgements	76
	References	76
<b>V</b>	<b>PREPARATION OF ZIRCONIA POWDERS BY SOL-GEL ROUTE OF SODIUM GLYCOZIRCONATE COMPLEX</b>	86
	Abstract	86
	Introduction	87



**LIST OF SCHEMES**

<b>SCHEME</b>		<b>PAGE</b>
<b>Chapter I</b>		
1	Scheme I	6
2	Scheme II	7
3	Scheme III	7
4	Scheme IV	9
5	Scheme V	9
<b>Chapter II</b>		
1	Scheme I	36

## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
<b>Chapter II</b>		
1	Proposed structures and fragmentation pattern of sodium tris(glycozirconate) complex in crude and purified forms.	38
2	Proposed structures and fragmentation pattern of cerium glycolate complex in crude and purified forms.	39
<b>Chapter III</b>		
1	pH effect on the gel time, and dynamic properties for $h = 9$ at $25^{\circ}\text{C}$	54
2	Hydrolysis ratio effect on the gel time, and dynamic properties for $\text{pH} = 9$ at $25^{\circ}\text{C}$ .	55
3	Temperature effect on the gel time, and dynamic properties for $\text{pH} = 9$ and $h = 9, 18$ and $27$ .	56
<b>Chapter IV</b>		
1	Hydrolysis ratio effect on the gelation time and viscoelastic properties at $25^{\circ}\text{C}$	84
2.	Temperature effect on the gelation time and viscoelastic properties for $h = 12$ .	85

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
<b>Chapter II</b>		
1	FTIR spectra of (a) sodium tris(glycozirconate) complex; (b) ethylene glycol; (c) Zr(OH) <sub>4</sub> .	26
2	FTIR spectra of (a) cerium glycolate complex; (b) ethylene glycol; (c) Ce(OH) <sub>4</sub> .	27
3	TG-DTG thermograms of sodium tris(glycozirconate) complex.	28
4	TG-DTG thermograms of cerium glycolate complex.	29
5	Variable temperature NMR spectra of (a) sodium glycozirconate complex; (b) cerium glycolate complex.	30
6	XRD patterns of sodium tris(glycozirconate) precursor at various pyrolysis temperatures. (a) Na <sub>2</sub> Zr(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> precursor; (b) 500°C; (c) 600°C; (d) 700°C; (e) 800°C. The reflections are according to Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (ICDD no. 21-1179).	31
7	XRD patterns of cerium glycolate precursor at various pyrolysis temperatures. (a) Ce(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> precursor; (b) 500°C; (c) 600°C; (d) 700°C; (e) 800°C. The reflections are according to CeO <sub>2</sub> (ICDD no. 43-1002).	32
8	Surface area versus pyrolysis temperature for (a) sodium tris(glycozirconate) precursor; (b) cerium glycolate precursor.	33
9	(a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms; (b) Pore size distribution of sodium tris(glycozirconate) precursor pyrolyzed at 600°C for 3 h.	34
10	(a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms; (b) Pore size distribution of cerium glycolate precursor pyrolyzed at 600°C for 3 h.	35

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
<b>Chapter III</b>		
1	Plots showing (a) storage modulus ( $G'$ ); (b) loss modulus ( $G''$ ) and (c) complex viscosity ( $\eta^*$ ) as a function of the reaction time for the system pH 7 and $h = 9$ at $25^\circ\text{C}$ .	58
2	Variation of $\tan \delta$ during sol-gel processing as a function of the time for pH 7 at $h = 9$ and temperature of $25^\circ\text{C}$ .	59
3	Determination of the gel time using the statistical loss factor self-similarity method for pH 7 at $h = 9$ and temperature of $25^\circ\text{C}$ .	60
4	Dynamic storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli as a function of the frequency ( $\omega$ ) for the system pH 7 and $h = 9$ at $25^\circ\text{C}$ . The curves were horizontally shifted by the factor, $A = 2$ for $t = 2659$ s, $A = 4$ for $t = 4545$ s, $A = 6$ for $t = 6448$ s, $A = 8$ for $t = 8114$ s, and $A = 10$ for $t > t_{\text{gel}}$ .	61
5	Changes of viscoelastic exponent for $n'$ and $n''$ , the storage and the loss shear moduli, during the gelation reaction, obtained from fits as those shown in Figure 4.	62
6	Semi-logarithmic plot of gel time versus $1/T$ ( $\text{Kelvin}^{-1}$ ).	63
7	FTIR spectra of alumina gel during sol-gel process for pH 9 at $25^\circ\text{C}$ and various hydrolysis ratio of (a) $h = 9$ ; (b) $h = 18$ ; (c) $h = 27$ .	64
8	Variation of hydrolyzed alumatrane as a function of the reaction time at (a) pH dependence, (b) hydrolysis ratio dependence and (c) temperature dependence.	65
9	XRD patterns of hydrolyzed alumatrane at various pyrolysis temperatures of (a) $400^\circ\text{C}$ , (b) $500^\circ\text{C}$ , (c) $700^\circ\text{C}$ , (d) $900^\circ\text{C}$ , (e) $1000^\circ\text{C}$ and (f) $1100^\circ\text{C}$ .	66

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
10	Plots showing (a) pore size distribution; (b) nitrogen adsorption/desorption isotherms of the alumatrane gel pyrolyzed at 500°C for 7 h.	67
<b>Chapter IV</b>		
1	Time evolution of the storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli and complex viscosity ( $\eta^*$ ) for $h = 12$ at 25°C.	78
2	Variation of $\tan \delta$ as a function of time for $h = 12$ at 25°C.	79
3	Semilogarithmic curve of gelation time versus $1/T$ where the temperature is expressed in Kelvin.	80
4	FTIR spectra of zirconia gel at 25°C and various hydrolysis ratio of (a) $h = 6$ ; (b) $h = 12$ ; (c) $h = 24$ .	81
5	XRD patterns of zirconia gel heated up to various temperatures of (a) 400°C; (b) 500°C; (c) 700°C; (d) 800°C; (e) 1000°C.	82
<b>Chapter V</b>		
1	DTA and TGA curves of the zirconia gel obtained from the hydrolysis ratio ( $h$ ) = 12	94
2	XRD patterns of zirconia gels heat-treated at various calcination temperatures for (a) $h = 6$ ; (b) $h = 12$ ; (c) $h = 24$ . : $\circ$ , tetragonal phase of zirconia; $\bullet$ , monoclinic phase of zirconia	95
3	Scanning electron micrographs of $ZrO_2$ powders obtained from $h = 12$ after calcining at (a) 500°C, (b) 800°C, and (c) 1000°C.	96
4	Surface area of zirconia samples prepared at different hydrolysis ratio as a function of heat treatment temperature.	97



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
5	Plots showing (a) nitrogen adsorption/desorption isotherms; (b) pore size distribution of the zirconia gel calcined at 500°C for 7 h.	98
<b>Chapter VI</b>		
1	FTIR spectra of ceria gel during sol-gel process at various hydrolysis ratio of (a) $h = 12$ ; (b) $h = 8$ ; (c) $h = 4$ .	112
2	Variation of hydrolyzed cerium glycolate complex as a function of the reaction time at different hydrolysis ratio.	113
3	TG-DSC curves of the ceria gel obtained from the hydrolysis ratio of 12	114
4	X-ray diffraction patterns of hydrolyzed cerium glycolate precursor for hydrolysis of 12 at various calcination temperatures of (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C, (e) 800°C, (f) 900°C and (g) 1100°C.	115
5	The crystallite sizes of the CeO <sub>2</sub> powders obtained at different hydrolysis ratio ( $h = 12, 8, \text{ and } 4$ ) and various calcination temperatures (500, 600, 700, 800, 900 °C)	116
6	X-ray diffraction patterns of CeO <sub>2</sub> powders at various hydrolysis ratio: (a) $h = 12$ ; (b) $h = 8$ ; (c) $h = 4$ .	117
7	Effect of treatment temperature on the BET specific surface area of CeO <sub>2</sub> powders prepared with different hydrolysis ratio	118
8	Plots showing (a) pore size distribution; (b) nitrogen adsorption/ desorption isotherms of the alumatrane gel pyrolyzed at 500°C for 7 h.	119
9	Scanning electron micrographs of CeO <sub>2</sub> powders prepared at various hydrolysis ratio: (a) $h = 12$ ; (b) $h = 8$ ; (c) $h = 4$ .	120

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
10	Scanning electron micrographs of CeO <sub>2</sub> powders after calcining at (a) 500°C, (b) 700°C, (c) 900°C and (d) 1100°C.	121