Аерогел на база силициев оксид - синтез, свойства и приложение. Обзор

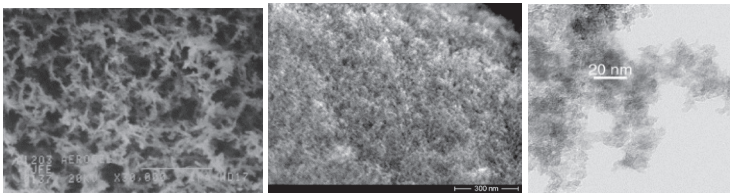
Богдан Богданов, Петър Иванов, Янчо Христов, Росица Райкова

Aerogel has become a material of interest to scientists in recent decades due to its unique physical properties that give it the potential to improve technologies in a variety of fields. In particular, aerogels offer the lowest densities and the lowest thermal conductivities of any known solid. Silica-based aerogels were first synthesized in 1931 by Steven Kistler. Since then, many other types of aerogels have been created, including carbon-based and clay-based aerogels. Silica-based aerogels are the simplest and most widely studied type of aerogel, with new uses and applications arising every day. As such, silica-based aerogels offer a unique platform on which to base further research in the small liberal-arts college setting.

Key words: Aerogel, TMOS, TEOS.

ВЪВЕДЕНИЕ

Аерогелът е материал с пореста структура, изграден от верига сферични молекули, всяка от които е с размер 3-4 nm. Веригите ограждат празни пространства, пори, които са с размер 30-40 nm.(фиг.1)



Фиг.1 Микрофотографии на образци от аерогел

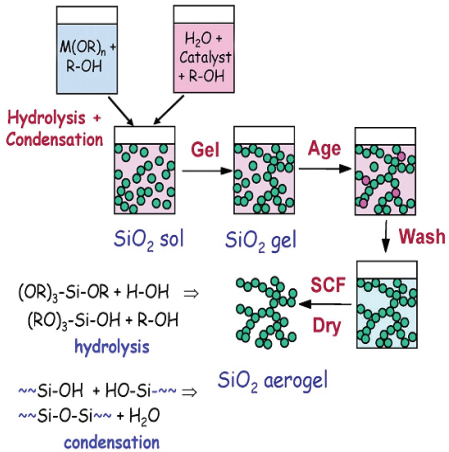
Въпреки своята пористост, аерогелът притежава значителна механична якост, която се дължи на здравината на молекулните връзки. Поради това, че материалът провежда топлина само по съвсем тесни вериги, проводимостта му е ниска и се доближава до тази на въздуха, което го прави необикновен изолатор с топлопроводност (0,016 W $m^{-1}K^{-1}$) [1]. Това е в резултат на свободно молекулярно подреждане на порите на аерогела с големина от 30 nm, спрямо молекулите на въздуха 80 nm [2]. Този материал е с ниска привидна плътност 11 kg/m^3; голяма специфична повърхност (до 3200 m^2/g), малка диелектрична константа 3-40 GHz (1.008) и скорост на разпространение на звука (70 m. s^{-1}).

Аерогелът е създаден през 1931 от Самюъл Кислер [3], лицензиран е в MONSANTO през 1940 г., които произвеждат продукт, известен като SANTOCEL C [4]. В последствие е установено, че методът за неговото производство е нерентабилен и неефективен, вследствие продължителността на процеса свръхкритично сушене с времетраене 2 -3 денонощия, поради което производството е спряно [5]. С използването на въглероден диоксид времето за свръхкритично сушене се намаля от 2-3 денонощия на 10 часа [6].

ИЗЛОЖЕНИЕ

Технологията за производство на силициев аерогел включва следните етапи (фиг.2):

1. Зол-гел метод за получаване на силициев гел от органични силициеви съединения.
2. Хидролиза и кондензация на золите до получаване на силициев гел.
3. Термична обработка на междинните продукти.
4. Свръхкритично сушене на получения гел с използване на CO_2.



Фиг. 2 Принципна схема за синтез на силициев аерогел

Силициев аерогел е синтезиран по зол-гел технология - хидролиза и кондензация, чрез смесване на TMOS (TETRAMETHOXYSILANE) или TEOS (TETRAETHOXYSILANE), катализатори (амоняк или амониев хидрооксид) и вода с протичане на следните реакции [6]:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH \quad (1)$$

$$nSi(OH)_4 \rightarrow (SiO_2)n + 2nH_2O \quad (2)$$

Силициеви частици се оформят чрез хидролиза и образуват суспензия от твърди частици в течност (уравнение (1)). В резултат на реакцията се получава силициева киселина ($Si(OH)_4$) и етанол – (C_2H_5OH). Силициевата киселина се превръща в силициев диоксид и вода с протичане на кондензацията (уравнение (2)).

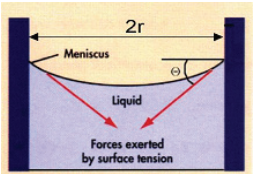
Тези частици на силициев диоксид започват да се свързват, оформяйки вериги и впоследствие структурни елементи. При хидролизата все повече частици SiO_2 се оформят и свързват, образувайки гел със сложна тримерна структура.

С отлежаването на гела протичат процеси, които променят структурата на порестата матрица и по този начин предопределят свойствата на материала. Първият процес е продължаваща кондензация, съпроводена със състяване, дължащо се на излишък от $Si(OH)_4$ - групи след гелиране, в резултат на което повече SiO_2 се свързва към съществуващата структура на формиралата се матрица. Другият важен процес е известен като „Ostwalt ripening", в следствие на който структурата укрепва и се намаля средния размер на порите.

Сушенето на гела представлява отвеждане на течната фаза от структурата на гела без разрушаване на пространствената конфигурация. Течната фаза образува капилярни мениски (фиг.3), което предизвиква допълнително Лапласово налягане, зависещо от кривината на течността в порите:

$$\Delta p = \frac{2.\sigma.\cos\theta}{r_K}$$

където: Δp - разлика от наляганията в течността, имаща изкривена и плоска повърхност; σ - повърхностно напрежение на средата; θ - ъгъл на омокряне на порите; r_K - радиус на капиляра.

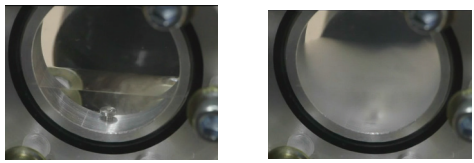


фиг.3 Формиране на налягането в капиляра

От зависимостта се вижда, че капилярното налягане е функция от размера на порите, а в структурата на гела порите са от порядъка на нанометри. Тези огромни сили държат стабилно течната фаза в структурата на гела и препятстват нейното отделяне. При сушене тези сили водят до възникване на напрежения разрушаващи капилярите, а от там и до разрушаване на пространствената структурата на гела. За намаляване на капилярното налягане и запазване структурата на твърдата фаза при сушене е необходимо: първо водата да бъде заменена с химически реагенти, намаляващи междуфазовото напрежение в порите, като органични разтворители, спирт и др., а след това да се извърши сушене на реагентите.

От друга страна сушенето на течността от повърхността води до появата на градиент на концентрацията на течната фаза, който води до появата на смачкващи сили, генериращи допълнителни напрежения. Ето защо стандартните методи на сушене не дават задоволителни резултати при получаване на аерогел.

За получаване на монолитна структура на гела, в настоящият момент най-удачно се явява сушенето в надкритични условия. При тях веществото е в особено състояние, при което кинетичната енергия на молекулите в течната фаза, генерирана от налягането и температурата, е толкова голяма, че се преодоляват силите на повърхностно напрежение, а молекулите на газовата фаза са притиснати от налягането и са толкова близо, че двете фази се сливат в една (фиг.4), имаща поведение на газ, но същевременно запазваща плътността и топлопроводността на течността. Тази фаза се нарича „суперкритическа“ течност. В това особено състояние силите на повърхностно напрежение изчезват и създават условия за отвеждане на веществото от гела без разрушаване на капилярите и монолитната структура на твърдите частици.

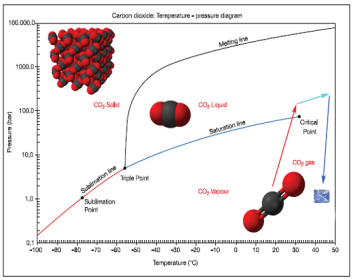


фиг.4 Преминаване на течността в суперкритична фаза

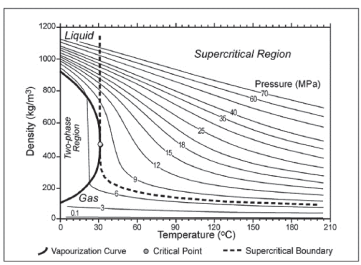
Органичните разтворители имат сравнително високи критични температури между 300-600 °C и критични налягания от 50-100 атм., което ги прави опасно запалими и потенциално взривоопасни при тези условия. В резултат на високата температура свръхкритичното сушене се нуждае от специални предпазни мерки за безопасност и скъпа апаратура. За облекчаване на условията на сушене може да се използва въглероден диоксид, суперкритичната фаза на който се извлича при много по-ниски температури (31,1 °C) с намален риск от изгаряне и взрив и при много по-опростено апаратурно оформяне на процеса.

На фиг.5 и 6 са представени условията на провеждане на процеса свръхкритично сушене на силициев аерогел с използване на въглероден диоксид и

физико-химичните характеристики на суперкритичната фаза на въглеродния диоксид. [7-9]



фиг.5 Условия на провеждане на процеса свръхкритично сушене на силициев аерогел, с използване на CO_2



фиг.6 Физико-химичните характеристики на суперкритичната фаза на CO_2

Благодарение на огромната си разгърната повърхност аерогелът може да се използва за направа на суперкондензатори (Supercapacitor) с огромен капацитет, резервоари за течности, газове и др.[10].

Материалът може да се използва и при дълбоко очистване на отходни газове, той привлича и задържа субстанции като бензен, толуен и ксилол. Тези химически съединения са известни още като BTX (benzene, toluene, xylene) и са едни от най-големите замърсители от колите – особено дизела. Те се явяват отходни продукти и на редица индустриалните процеси. Може да намери приложение при екологично почистване и други дейности, свързани с т. н. молекулярно филтриране, при което се улавят тежки метали, той поглъща тежки метали като живака.

Аерогели на основата на железни оксиди с алуминиеви наночастици служат за получаване на взривни вещества [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аерогелите са мезопорести материали, в които порите заемат от 50 до 99% от обема на материала. Средният размер на порите е около 40 nm. Тези материали имат рекордно ниска плътност (до $0{,}003.10^3$ kg/m^3) и в същото време притежават уникални свойства: твърдост, прозрачност, огнеупорност, ниска топлопроводност и др.

Синтезите им се извършват по зол-гел метод с прилагане на свръхкритично сушене с използване на въглероден диоксид.

Благодарение на огромната си разгърната повърхност, аерогелът може да се използва за направа на суперкондензатори (Supercapacitor), наноконтейнери за течности и газове, молекулярни филтри за тежки метали, катализатори за химични реакции, матрици за взривни вещества и др.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Frank Incropera and David P. Dewitt. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. Wiley, 2006.

[2] Robert S. Brodkey. Transport Phenomena: A Uni_ed Approach. Brodkey Publishing, 2003.

[3] Samuel Stephens Kistler. Coherent expanded aerogels and jellies. Nature, 127(3211), May 1931.

[4] John F. White. Manufacture of silica aerogel description of process and heat transfer problems. In Transactions of the American Society of Mechanical Engineers, 1942.

[5] Monsanto Corp. Monsanto Annual Reports to Shareholders. Monsanto Corp., 1951.

[6] Param H. Tewari and Arlon J. Hunt. Process for forming transparent aerogel insulation arrays, 1986.

[7] Robert C. Reid, John M. Prausnitz, and Bruce E. Poling. The Properties of Liquids and Gases. McGraw-Hill, 1987.

[8] M.J. van Bommel and A.B. de Haan. Drying of silica gels with supercritical carbon dioxide. Journal of Materials Science, 29(4):943{948, January 1994.

[9] Mamata Mukhopadhyay and Bhatta Sakara Rao. Modeling of supercritical drying of ethanol-soaked silica aerogels with carbon dioxide. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 83(7):1101-1109, July 2008.

[10] www.cooperbussmann.com.

[11] www.llnl.gov, Lawrence Livermore National Laboratory. Lawrence, USA.

За контакти:

Маг. инж. Петър Иванов, докторант към катедра “ТВНВиС”, Университет “Проф. д-р Асен Златаров” гр. Бургас, тел.: 056/858-322, e-mail: peter_bs@abv.bg

Докладът е рецензиран.