



# Aerogély

Prof. Ing. Peter Palček, PhD.

Katedra materiálového inžinierstva



# Základné pojmy

- **Aerogél** – rôsol, gél, tvorený pevnou štruktúrou inertnej matrice, ktorá obsahuje kanály a dutiny vyplnené vzduchom
- **Sól** – kvapalná forma koloidných sústav
- **Koloid** – veľmi jemné tuhé častice rozptýlené vo vode (kvapaline), ktoré si síce zachovávajú molekulovú samostatnosť, ale v dôsledku nízkej hmotnosti sa ani v stojatej vode neusadia, spôsobuje to relatívne veľký povrch vo vzťahu k objemu
- **Aerosól** – veľmi jemné čiastočky tuhej, alebo kvapalnej látky rozptýlené vo vzduchu, alebo inom plyne tvoriace spolu stabilnú sústavu
- **Prekurzor** – východisková látka, alebo medziprodukt, z ktorého, napr. metabolizmom, vzniká výsledný produkt

# Charakteristika

- Doteraz najvýraznejším úspechom v snahe o zvyšovanie špecifického povrchu pórovitých materiálov sú látky označované skupinovým názvom „aerogély“.
- V porovnaní s klasickými prírodnými, ale aj syntetickými pórovitými materiálmi aerogély predstavujú výraznú kvalitatívnu zmenu a je možné ich označiť za špičkový produkt súčasnej chémie.
- Na tejto skupine látok sa ukázalo, že metódami zvyšovania špecifického povrchu a zároveň metódami ovplyvňovania distribúcie veľkosti pórov tuhých látok je možné dosiahnuť *také fyzikálne a fyzikálno-chemické parametre*, ktoré inými metódami získať nemožno

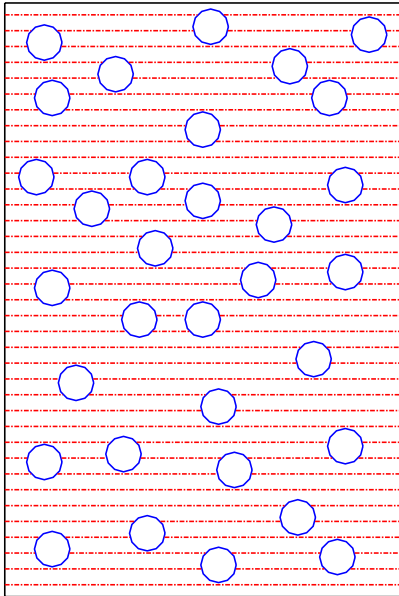
# Typy aerogélov

- *Skupinu organických* aerogélov reprezentujú podľa typu organických prekursorov dve hlavné skupiny: *melamín - formaldehydové a rezorcinol - formaldehydové*.
- *Anorganické* aerogély možno rozdeliť na jednozložkové a viaczložkové. Skupinu viaczložkových aerogélov reprezentujú najmä binárne (dvozzložkové) a ternárne (trojzložkové) aerogély

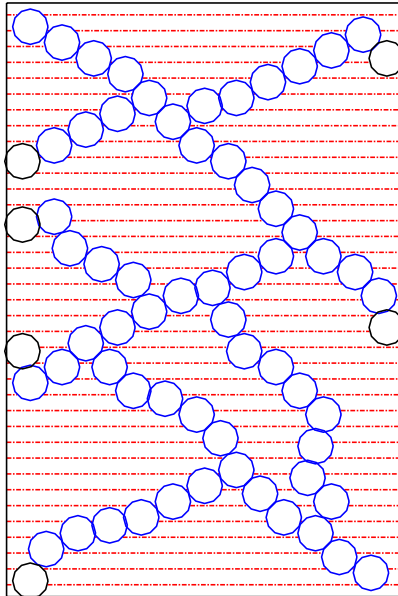
Jednozložkové	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub> , PbO, NiO
Dvozzložkové	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> , NiO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO - SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
Trojzložkové	NiO - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO - SiO <sub>2</sub> - MgO, NiO - V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - MgO

# Metódy prípravy, Sól-gélová fáza

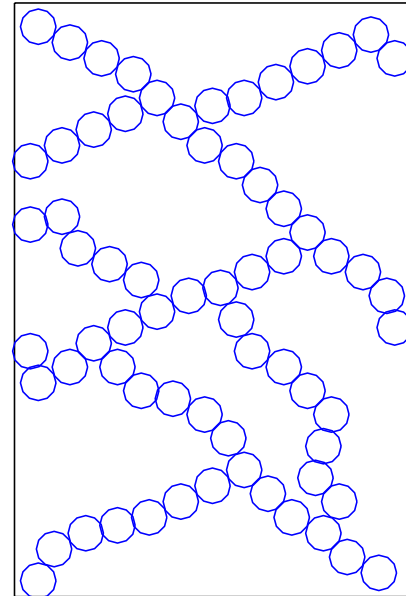
- Aerogély sa v súčasnosti pripravujú rôznymi postupmi, všetky však majú dva hlavné kroky:
  - sólgélovú fázu
  - fázu superkritického sušenia.
- Zmenou podmienok prípravy gélu možno zásadne ovplyvňovať všetky fyzikálno-chemické vlastnosti aerogélov, a preto **sól-gélovú fázu možno považovať za podstatnú časť prípravy**



sól



gél

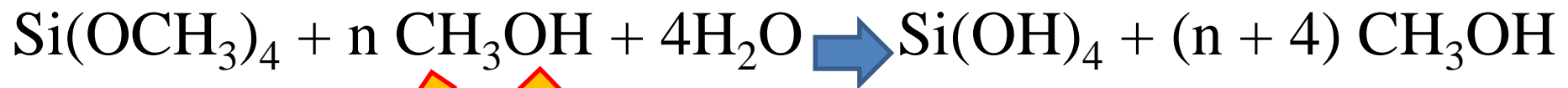


aerogél

- Prvýkrát bol aerogél pripravený začiatkom tridsiatych rokov. Táto syntéza vychádzala z vodného roztoku kremičitanu sodného (vodného skla), ktorý sa okyslil prebytkom roztoku kyseliny chlorovodíkovej.
- Produktom tejto reakcie bol gél s polymérou štruktúrou, ktorá obsahovala vysoký podiel vody s rozpusteným chloridom sodným, ako produktom reakcie a nezreagovanú kyselinu chlorovodíkovú.
- Z tohto takzvaného „*akva-gélu*“ boli v ďalšom kroku odstránené všetky nadbytočné zložky (NaCl, HCl a H<sub>2</sub>O). To sa realizovalo difúznou výmenou vody za metanol v kvapalnej fáze.
- Tento krok prípravy „*alkogélu*“ aj pri malých laboratórnych vzorkách trvá niekoľko týždňov a ukázal sa byť najväčším experimentálnym nedostatkom celého postupu

- Výraznou zmenou sól-gélovej fázy prípravy SiO<sub>2</sub>-aerogélu, ktorá ju podstatne urýchlila, bol postup pripraviť alkogél bez nutnosti prípravy akva-gélového prekurzora
- Východiskom sa ukázala reakcia tetrametoxysilánu rozpusteného v metanole s vodou, ktorá poskytuje gél v jedinom kroku.
- Reakciu naznačuje zjednodušená schéma:

metanol



Metanol

CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH etanol

- Na tvorbe produktu sa podieľajú dve hlavné reakcie
  - hydrolýza tetrametoxysilánu
  - následná polykondenzácia.
- V hlavnej fáze tvorby gélu prebiehajú obe reakcie paralelne.
- Uvedený postup prípravy sa stal základom väčšiny moderných príprav SiO<sub>2</sub>-aerogélu.
- Sú známe aj modifikácie tohoto postupu prípravy najmä v zmene typu východiskového prekurzora (napríklad – tetraetoxysilán je použitý namiesto tetrametoxysilánu) a použitého rozpúšťadla (napríklad etanol, propanol resp. butanol *namiesto metanolu*).



•  $\gamma$   
 $\epsilon$

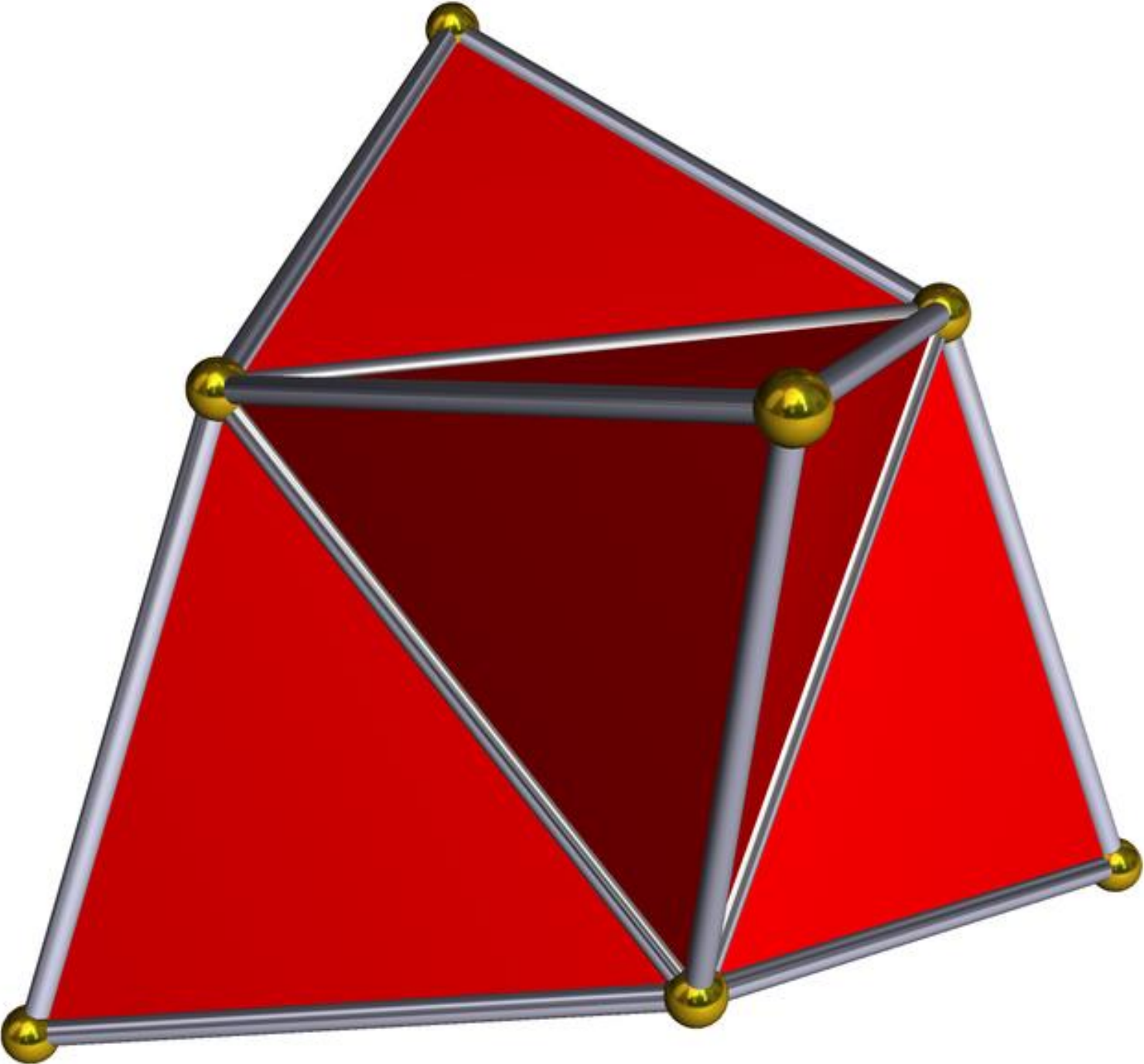
vané  
vané

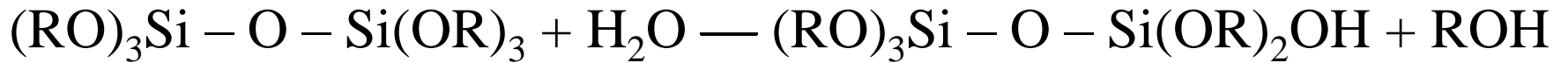
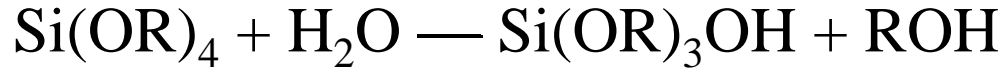
'adla),

• F  
f  
*alka*  
*stec*  
*rovi*

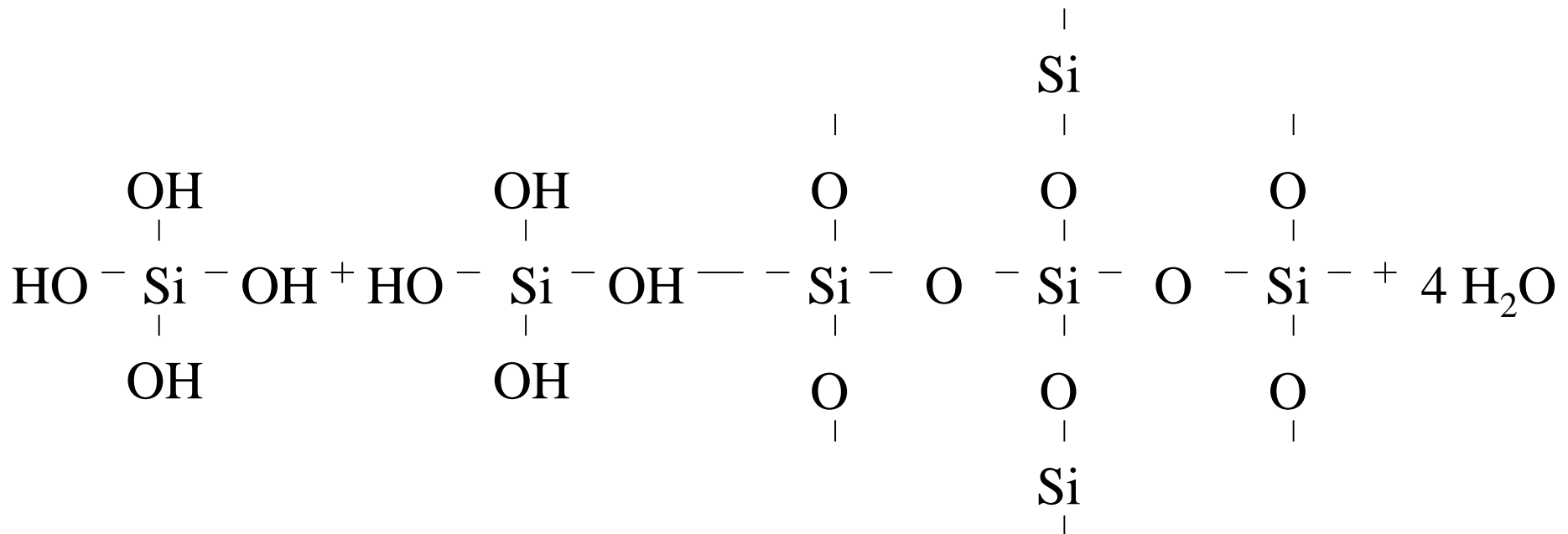
lostne

*alkohol*  
*klade*





Nadstechiometrické množstvá vody vedú spravidla k tvorbe priestorovej siete teraédrov



# Superkritické sušenie

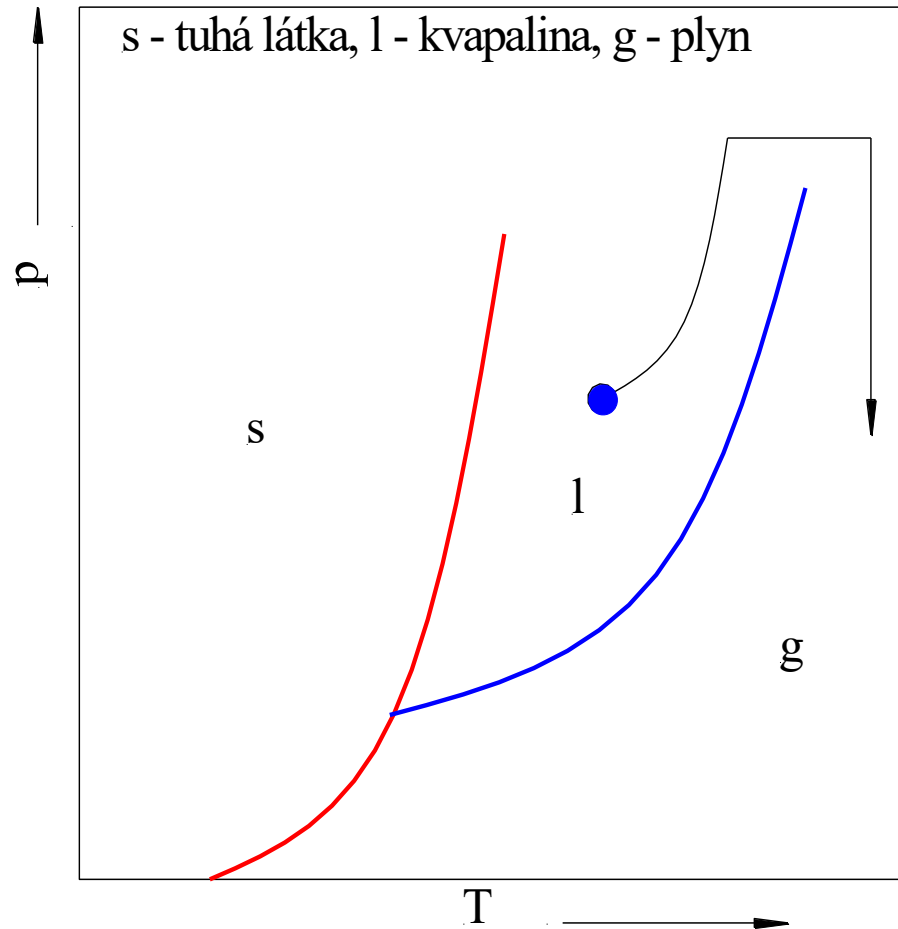
- Veľký obsah kvapalnej fázy v alkogéloch (resp. akvagéloch) je jednou z príčin ich nízkej mechanickej pevnosti.
- Jej odstránenie, s požiadavkou vyhnúť sa deštrukcii polymérnej štruktúry vytvorenej počas sól-gélového procesu, je preto obyčajne veľký technický problém.
- Príčin je niekoľko; hlavným dôvodom je však to, že počas odparovania sú v póroch tvorených stenami tejto štruktúry prítomné súčasne obe fázy – kvapalná aj plynná.
- Na ich rozhraní je stena vtáňovaná kapilárnymi silami dovnútra póru.
- Kým pri väčšine tuhých látok, ako je napríklad keramika alebo porézne minerály, tieto sily nie sú dostatočne veľké na to, aby spôsobili trvalú deformáciu štruktúry, pri sušení gélov vyvolávajú jej úplný kolaps.

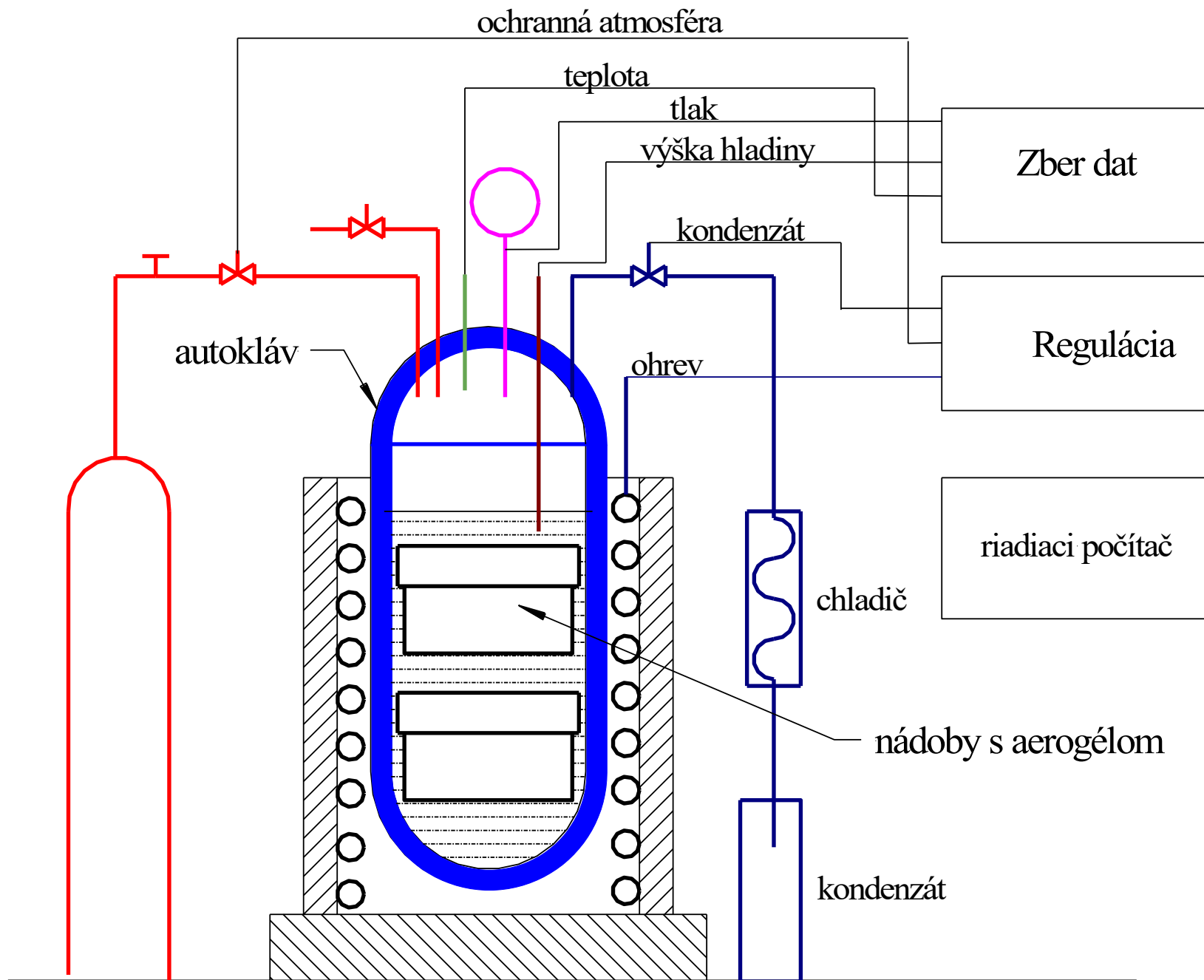
# Superkritické sušenie

- Použitie metódy vymrazovacieho sušenia nie je vhodným riešením, pretože vykryštalizovanie kvapaliny v géli má podobné dôsledky a to najmä v prípade, keď gély obsahujú vodu.
- Uspokojivým riešením sa pri sušení gélov ukázala metóda superkritického sušenia.
- Princíp sušenia spočíva v premene kvapaliny v celom objeme gélu na superkritickú tekutinu.
- Tento stav látky je na fázovom diagrame lokalizovaný v priestore nad kritickým bodom látky.
- V tejto oblasti možno plynulo meniť vlastnosti látky – od vlastností blízkych kvapaline (vysoká hustota, nízka objemová roztlačnosť, nízka hustota



- Hlavnou výhodou metódy superkritického sušenia oproti klasickému spôsobu sušenia a metóde vymrazovacieho sušenia je to, že počas sušenia nedochádza k náhlej fázovej premene.





- Aerogély pripravené metódou superkritického sušenia sú látky, ktorých hlavný tuhý podiel tvoria anorganické oxidy.
- Okrem toho obsahujú malý reziduálny organický podiel, reprezentovaný najmä  $-O-CH_3$  skupinami, ktoré sú viazané na povrchu anorganickej kostry aerogélu.
- Metoxyskupiny (*metoxyskupina – jednosytná skupina odvodená od metanolu*) sú príčinou čiastočnej hydrofóbnosti aerogélov
- Ich odstránenie sa realizuje kalcináciou (*kalcinácia – žíhanie na odstránenie vody*) v oxidačnej atmosfére pri teplotách okolo 400 °C.
- Pri teplotách nad 500 °C dochádza k postupnej kontrakcii aerogélov, spojenej so znižovaním ich porozity.

# Charakteristiky štruktúry aerogélov

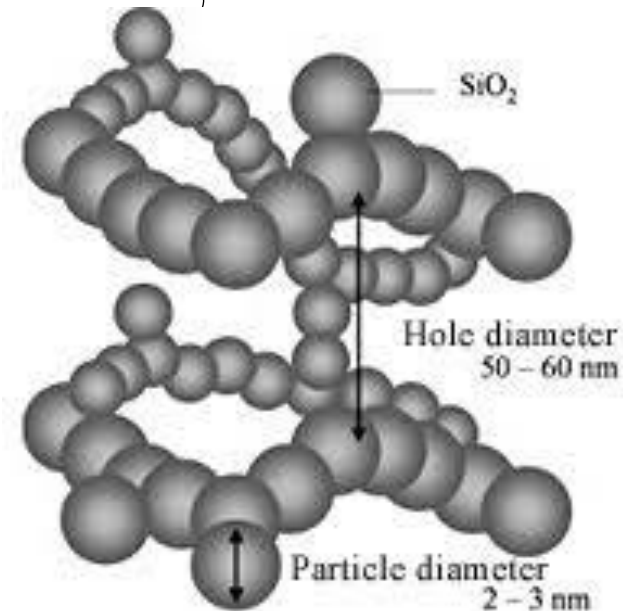
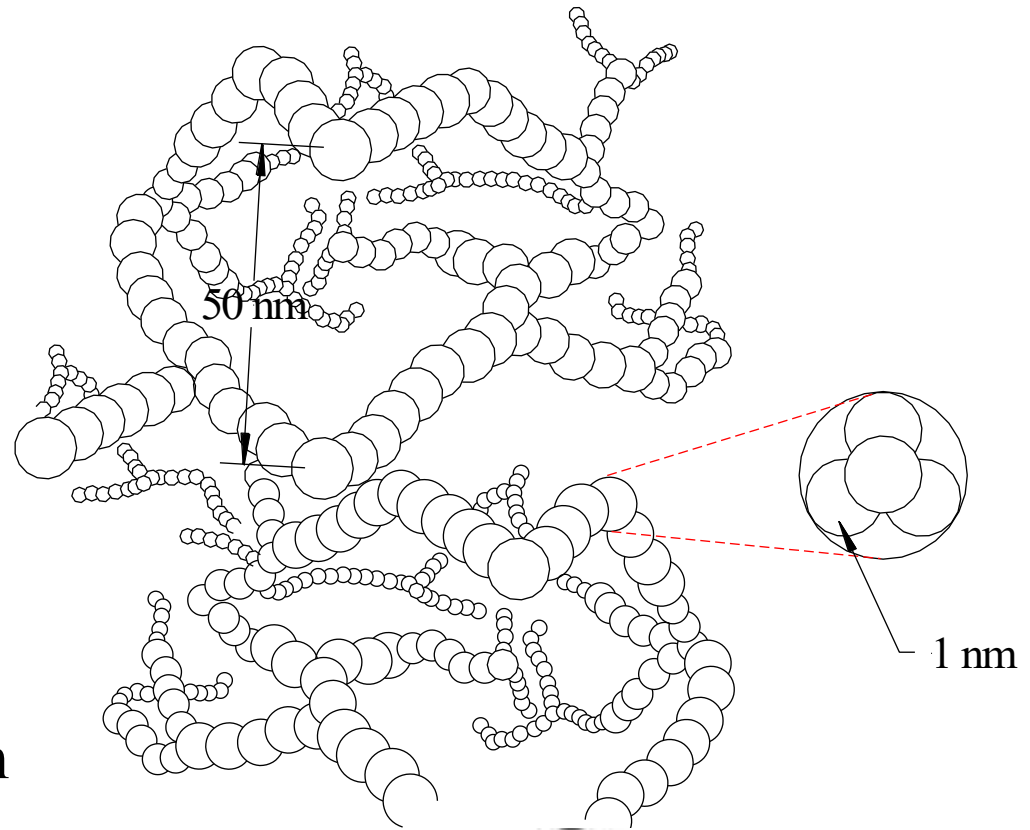
- Aerogély sú amorfné látky.
- V niektorých prípadoch sa však nepodarilo pripraviť vzorky bez podielu kryštalických fáz.
- Vzhľadom na veľké praktické a vedecké uplatnenie sa doteraz najviac pozornosti venovalo štruktúre SiO<sub>2</sub>-aerogélu.
- Štruktúra pozostáva z niekoľkých výstavbových úrovní.



Najnižšou štruktúrnou jednotkou je podobne ako v bežných kryštallických alebo amorfných formách oxidu kremičitého  $\text{SiO}_4$  tetraéder (*teraéder* – pravidelný štvorsten).

Ďalšou je zoskupenie niekoľkých tetraédrov s veľkosťou asi 1 nm, v ktorom sa predpokladá štruktúra podobná amorfnému oxidu kremičitému.

Šesť týchto zoskupení tvorí „aglomerát“ vytvárajúci reťazce, ktorých hustota zosieťovania závisí najmä od podmienok prípravy gélu



# Vlastnosti aerogélov

- Špecifický povrch aerogélov sa pohybuje vo veľmi širokom intervale.
- Spodná hranica je asi  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .
- Pri väčšine prakticky využiteľných aerogéloch sa povrch pohybuje od 300 do  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; najvyššie hodnoty sú okolo  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .
- Tieto vysoko prekračujú hodnoty špecifických povrchov väčšiny prírodných a syntetických pórovitých látok.
- Rozmedzie hustôt aerogélov nemožno presne definovať.
- Spodnú hranicu hustôt určuje aktuálny stav vývoja metódik prípravy.
- V posledných rokoch sa pozoruje jej výrazný posun k nízkym hodnotám. „Najľahšie“ aerogély majú hustotu asi  $0,003 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ba dokonca aj  $0,0019 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

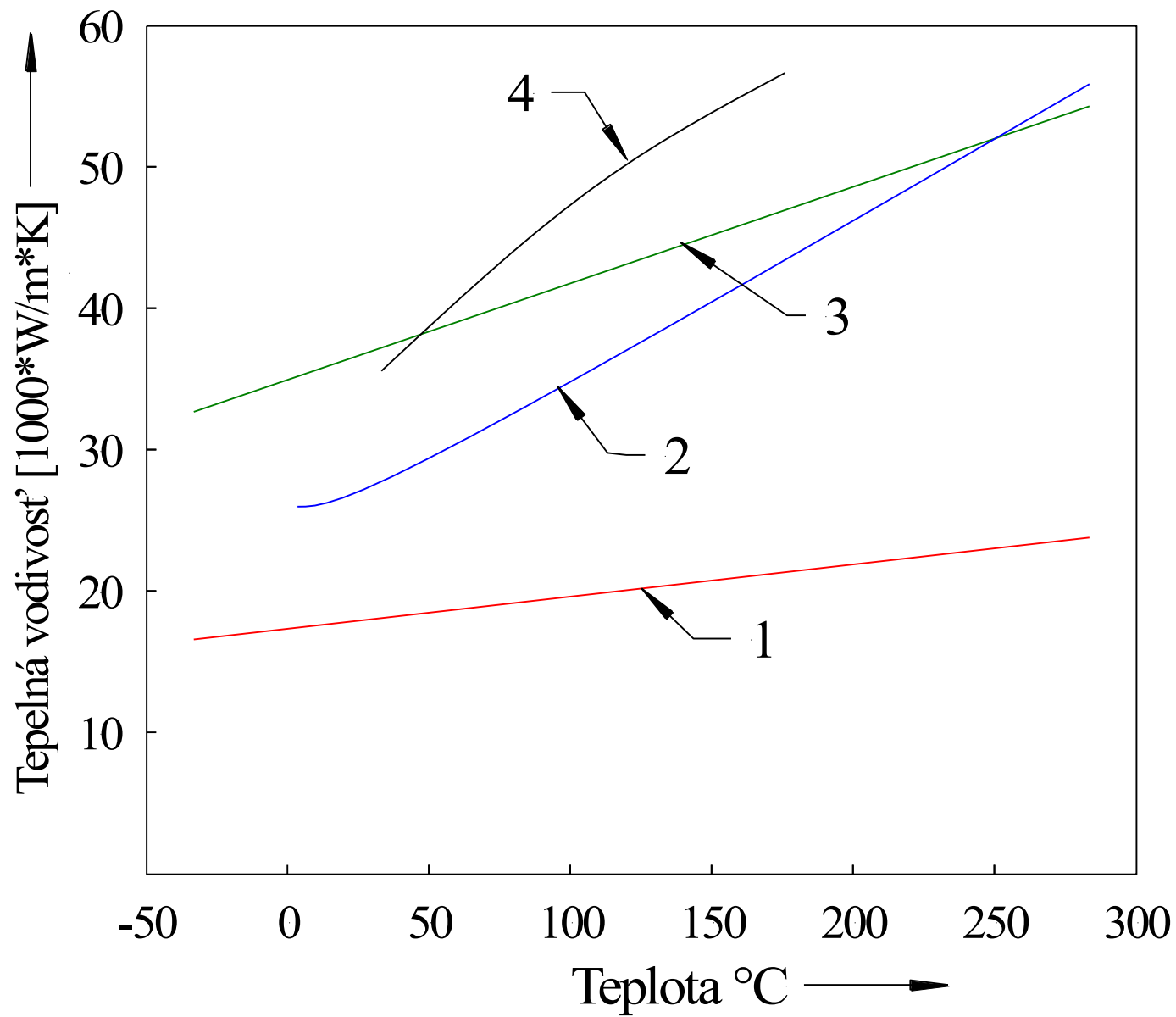
# Optické vlastnosti

- SiO<sub>2</sub>-aerogély majú odlišné optické vlastnosti ako oxid kremičitý.
- Vo viditeľnej oblasti spektra svetlo prepúšťajú.
- Absorbanciu však významne ovplyvňuje rozmerové zloženie pórov.
- Aerogél možno pripraviť ako mliečne zakalenú netransparentnú alebo ako priehľadnú vzorku.
- SiO<sub>2</sub>-aerogél neprepúšťa takmer celú ultrafialovú oblasť vlnových dĺžok svetla. Prudké zvýšenie absorpcie možno pozorovať pri vlnových dĺžkach pod 350 nm. V infračervenej časti spektra možno pozorovať širokú oblasť vysokej absorpcie v rozsahu vlnových dĺžok 8 až 50 μm.

# *Tepelné vlastnosti*

- Väčšina typov aerogélov má veľmi nízku tepelnú vodivosť, ktorá je prirodzeným dôsledkom vysokopórovitej štruktúry.
- výrazne závisí od teploty nielen pri vysokých teplotách, pri ktorých už dochádza k štruktúrnym zmenám, ale aj pri teplotách pod 100 °C.
- Tepelné vodivosti SiO<sub>2</sub>-aerogélov majú pri bežných podmienkach hodnotu približne 0,02 W.m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> a v evakuovaných vzorkách asi 0,01 W.m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.
- SiO<sub>2</sub>-aerogély s vysokou porozitou dosahujú tepelné vodivosti asi 0,002 W.m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.





1 – práškový aerogél  $SiO_2$  s 15 % prídavkom sadzí, 2 – polyuretánová pena, 3 – koloidný  $SiO_2$ , 4 – sklenené vlákna

# Elektrické vlastnosti

- Meraním v širokom frekvenčnom a teplotnom rozsahu sa zistili extrémne nízke hodnoty permitívít, ktoré v širokom teplotnom rozsahu nevykazujú významné závislosti od teploty.
- Podobne ako iné, aj dielektrické vlastnosti sú ovplyvňované porozitou aerogélu.
- V širokom intervale existuje takmer lineárna závislosť medzi hodnotami relatívnych permitívít ( $\epsilon_r$ ) a hustotou aerogélov.
- Aerogély s porozitou vyššou ako 75 % majú relatívnu permitivitu spravidla nižšiu ako 2. Táto hodnota je nižšia ako pri väčšine bežných elektroizolačných látok, používaných v elektrotechnickej praxi. V súčasnosti najnižšia hodnota  $\epsilon_r$  (1,008) bola zistená pri  $\text{SiO}_2$ -aerogéli s hustotou  $0,008 \text{ g.cm}^{-3}$ .
- Je to vôbec najnižšia hodnota zistená v tuhej látke.

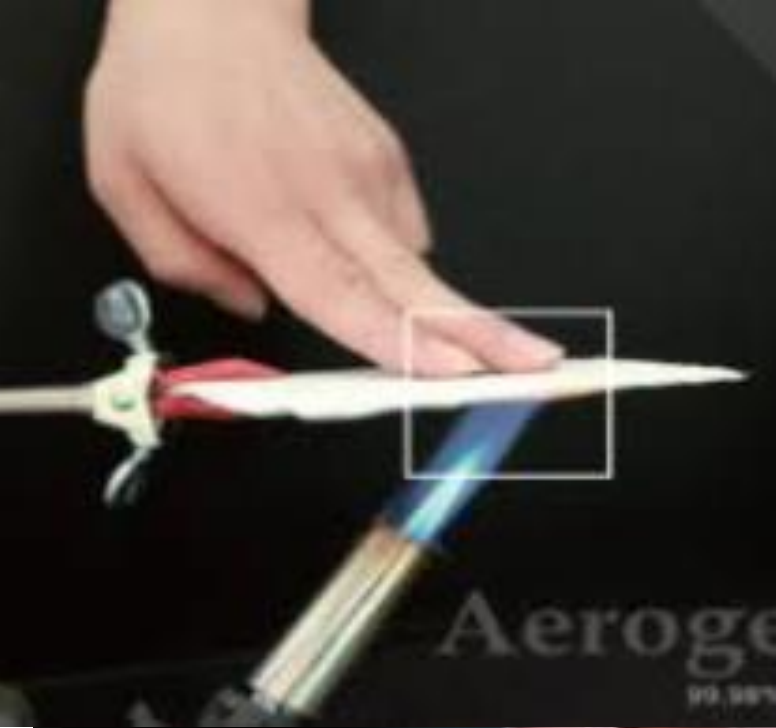
# *Mechanické vlastnosti*

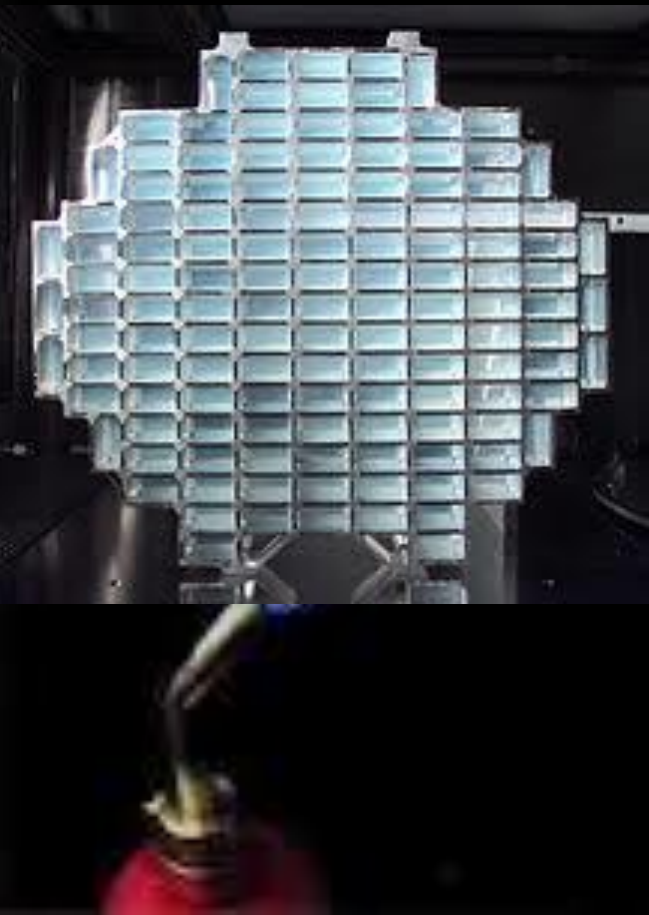
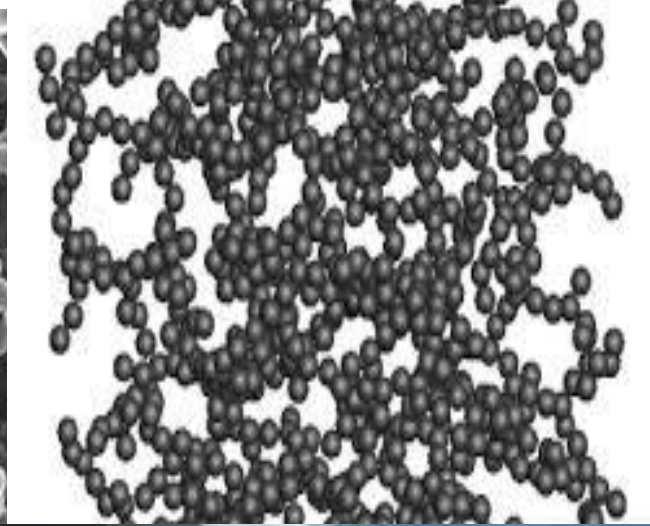
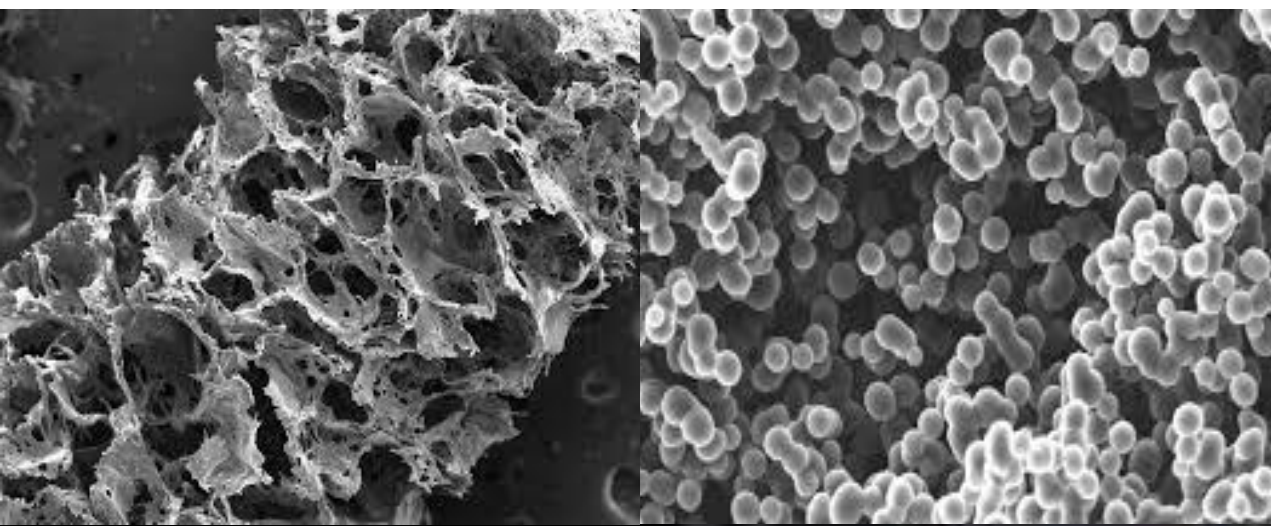
- Aerogély sú krehké látky s nízkou mechanickou pevnosťou proti tlaku a ešte nižšou odolnosťou proti ťahovému namáhaniu.
- Všeobecne možno mechanické vlastnosti aerogélov hodnotiť z hľadiska väčšiny ich praktických aplikácií negatívne.
- V závislosti od hustoty a typu aerogélu sa pevnosti pri tlaku pohybujú v obrovskom rozsahu asi šiestich rádov
- Aerogély, napriek krehkosti, prejavujú určité známky elastickejšosti.
- Po prekročení medze pevnosti sa triešťa na úlomky s lastúrovitým lomom. SiO<sub>2</sub>-aerogély s porozitou vyššou ako 95 % možno reverzibilne stláčať asi na 65 % pôvodného objemu.

# *Akustické vlastnosti*

- Šírenie zvuku v látkach závisí najmä od mechanických vlastností.
- Všeobecne platí, že v látkach, ktoré majú ľahko deformovateľnú štruktúru, sú rýchlosti šírenia zvuku spravidla veľmi nízke.
- Naopak, látky s tuhou a málo deformovateľnou štruktúrou (napríklad sklo alebo keramika), sa vyznačujú vysokými rýchlosťami šírenia zvuku.
- Napriek tomu, že väčšina aerogélov sú tuhé a krehké látky, rýchlosť zvuku je v nich rádovo nižšia ako v nepórovitých materiáloch rovnakého alebo podobného chemického zloženia.
- Pre porovnanie možno uviesť, že rýchlosti šírenia zvuku v sklách, amorfnom oxide kremičitom alebo  $\text{SiO}_2$ -aerogéloch sú asi 2000 až 5000  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . V  $\text{SiO}_2$ -aerogéloch, sa v závislosti od hustoty aerogélu a tlaku vzduchu tieto rýchlosti pohybujú v rozsahu 200 až 300  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .
- Najnižšie zistené hodnoty, merané v evakuovaných vzorkách  $\text{SiO}_2$ -aerogélu, dosahujú hodnotu 20  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .









Ďakujem za pozornosť