

SILICA AERO- OG XEROGELER
NYE FREMSTILLINGSMETODER, EGENSKABER OG ANVENDELSER

John Engell og K. Tobias Winther,
Instituttet for Mineralindustri, DTH, Byg. 204, 2800 Lyngby.

INDLEDNING

Fremskridt indenfor sol-gel teknologien og udviklingen af nye tørre processer har indenfor de sidste år gjort det muligt at fremstille større emner af amorf silica i form af højporøse, transparente aerogeler ($0.02-0.3 \text{ g/cm}^3$; 6, 17 & 19) og xerogeler ($1.2-1.4 \text{ g/cm}^3$; cf. 7). Porevolumet i disse materialer varierer fra knapt $30 \text{ cm}^3/\text{g}$ i de mest porøse aerogeler til ca. $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ i xerogelerne. Materialernes transparens skyldes, at porene i disse alle har diametre, der er mindre end bølgelængden af synligt lys.

Disse avancerede materialer har talrige anvendelsesmuligheder:

- * Transparente aerogeler er velegnede som isolationsmateriale i f.eks. termoruder, solfangere og solvægge (3, 4, 6, 13 & 17).
- * Aerogeler har akustiske egenskaber, der gør dem interessante til konstruktion af f.eks. antireflekerende $\lambda/4$ -lag til piezoelektriske transducerer og til dispersions fri forsinkelse af akustiske signaler (5).
- * Aero- og xerogeler er velegnede som udgangspunkt for fremstilling af lysledere og en lang række andre optiske komponenter (7, 12 & 20).
- * De har mange anvendelser som bærematerialer indenfor så forskellige områder som fusionsreaktorer, katalyse og optoelektronik (10, 14 & 18).
- * De kan benyttes til gelering af en lang række væsker, som f.eks. raketbrændstoffer eller svovlsyre i blyakkumulatorer (14 & 18).
- * Fint pulveriseret aerogel er et fortræffeligt insektbekæmpelsesmiddel, der ikke giver nogen toksisk forurening (8 p. 752 & 18).

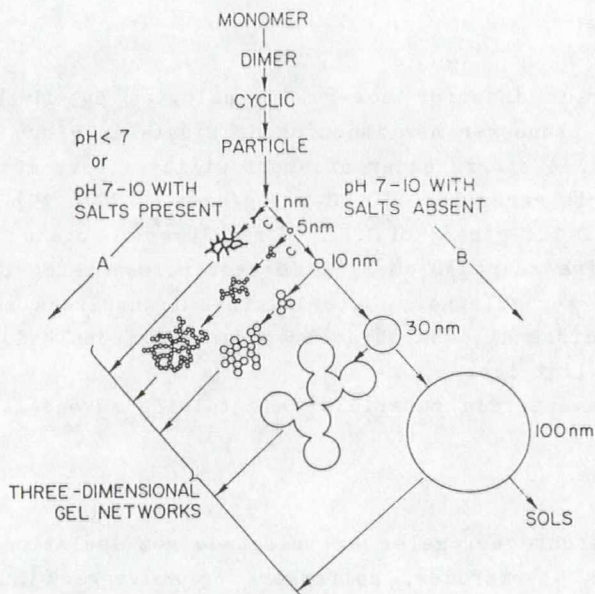


Fig. 1. Sol-gel udvikling for silica i vandige opløsninger som funktion af pH (Iler 1979).

SILICA GELER - FREMSTILLING, TØRRING OG SINTRING

Fremstillingen af silica geler (cf. 8) involverer polymerisering af monomer kiselsyre, $\text{Si}(\text{OH})_4$, til en sol af kugleformede silica partikler. Under geleringsprocessen vokser disse partikler sammen som perlekæder i et tilfældigt tredimensionalt mønster. Sol dannelsen og geleringen er stærkt afhængig af pH, temperatur, koncentrationen af kiselsyre/silica, tilstedeværelsen af salte m.v. (Fig. 1).

Kiselsyre har en stærk tendens til at polymerisere på en sådan måde, at der dannes det størst mulige antal $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ bindinger, således at de dannede sol-partikler i det væsentlige kun indeholder $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ grupper på overfladen (cf. 8). Under

det isoelektriske punkt (ca. pH 2 i vandige opløsninger) er polymeriseringshastigheden proportional med koncentrationen af H^+ , medens den ved højere pH er proportional med koncentrationen af OH^- . Størrelsen af de dannede sol-partikler afhænger af de nærmere procesbetingelser (Fig. 1).

Geleringen af en silica sol afhænger først og fremmest af pH, samt af sol-partiklernes størrelse og koncentrationen af disse. Geleringen sker hurtigst omkring pH 6. Ved lavere pH udviser geleringstiden et maksimum omkring det isoelektriske punkt ved ca. pH 2 på grund af den ringe dissociation af $\equiv SiOH$ grupperne.

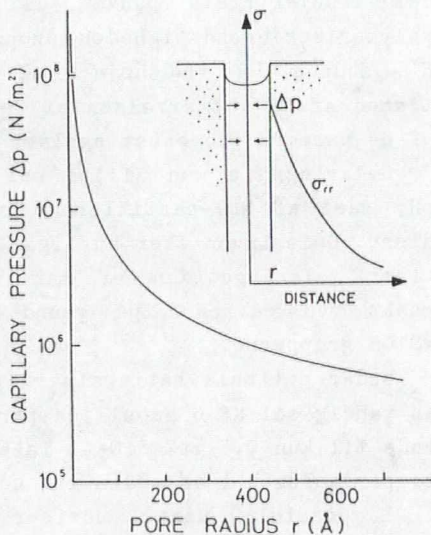
Under optimale betingelser (pH 5.5) er det muligt at gelere en vandig sol af 6 nm silica partikler i en koncentration svarende til kun 0.5 vt% SiO_2 i løbet af 5 døgn (8). Det væskefyldte porevolumen i en sådan gel udgør ca. 99.75 vol%.

I modsætning hertil udviser monodisperse sol-partikler med diametre i intervallet 10 nm til 100 nm langtidsstabilitet i saltfri, basiske opslemninger ($8 < pH < 10$) selv ved koncentrationer svarende til et SiO_2 indhold på 50 vt%. Sådanne opslemninger har været kommercielt tilgængelige gennem mange år (cf. 8 Tabel 4.3).

Den klassiske silica sol-gel teknologi er baseret på fremstillingen af hydrogeler ud fra vandige opløsninger af natriumsilikater. Metoden har været kendt og anvendt i mere end hundrede år (cf. 8). Denne teknologi er ikke umiddelbar anvendelig til fremstilling af transparente aero- eller xerogeler. BASF AG har dog udviklet metoden til fremstilling af mm store aerogel kugler (2). Større emner af disse materialer fremstilles i stedet efter nye metoder (Tabel 1), der er baseret på kontrolleret hydrolyse og polymerisering af siliciumalkoxider (6, 7, 9, 10, 12, 15, 17, 18, 19, 20).

Hovedproblemet ved fremstilling af aero- og xerogeler er tørringen (cf. 20). Den meget lille porestørrelse (0-100 nm) i de våde geler giver anledning til meget store kapillærkræfter (Fig. 2). For at kunne fremstille større emner er det nødven-

Fig. 2. Kapillartryk som funktion af poreradius for delvist vandfyldte porer og det resulterende spænding omkring disse (Zarzycki 1984).



dig, enten at eliminere disse kræfter, eller i det mindste at minimere de differentielle spændinger i emnerne under tørringen. Begge dele kan opnås ved anvendelsen af forskellige varianter af alkoxidmetoden (Tabel 1).

Kapillarkræfterne kan ophæves ved at foretage tørringen under superkritiske betingelser, det vil sige ved temperaturer og tryk, der ligger over væskefasens kritiske punkt. Allerede i 1932 påviste S. Kistler, at det var muligt at fremstille aerogeler på denne måde, ved anvendelse af hydrogeler, i hvilke vandfasen først var udbyttet med ethanol. Metoden havde vist sig uanvendelig til tørring af uudbyttede silica hydrogeler på grund af kiseltsyres store opløselighed i superkritisk damp.

Først i 1960'erne blev metoden videreudviklet af Teichner og medarbejdere, der simplificerede processen betydeligt ved at indføre anvendelsen af silica alkogeler fremstillet ved hydrolyse af siliciummetoxid, $\text{Si}(\text{OMe})_4$. Baggrunden for dette arbejde var et fransk projekt om udvikling af et lagringsmedium for

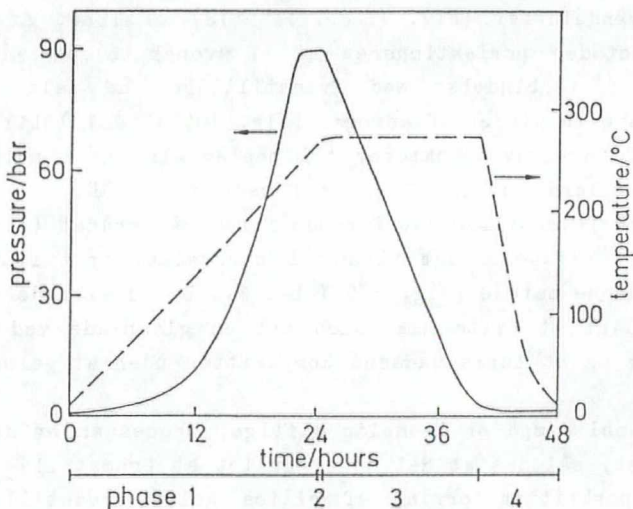


Fig. 3. Autoklavcycle for superkritisk tørring af silica metanol-alkogel (Henning 1986). 1) Opvarmning. 2) Ligevægt. 3) Tørring. 4) Afkøling.

Tabel 1. Nogle alkoxid baserede metoder til fremstilling af silica aero- og xerogeler.

Alkoxid	Geleringsbetingelser		Tørring			Produkt rumvægt g/cm ³	Ref.
	DCCA	Katalysator	Super Krit.	Temp. °C	Tryk bar		
						Aerogeler	
Si(OMe) ₄		NH ₄ OH	MeOH	270	90	0.1 - 0.27	6
Si(OEt) ₄			EtOH+N ₂	300	240	0.03-0.27	12
Si(OEt) ₄		HCl +HF	EtOH	275	120	0.06-0.16	17
Si(OEt) ₄		NH ₄ OH+NH ₄ F	CO ₂	40	90		19
						Xerogeler	
Si(OMe) ₄	Formamid	HNO ₃		60	1	1.42	7
	Oxalsyre	?		120	1	1.2	7

raketbrændstoffer (Fig. 9; cf. 14 & 18). I løbet af 1970'erne blev metoden perfektioneret af en svensk (6) og en tysk (15) gruppe i forbindelse med fremstillingen af ialt 2700 liter transparente plader af aerogel (Fig. 10, 12 & 13) til konstruktion af Cerenkov detektorer til bestemmelse af hurtige elementarpartiklers hastighed under forsøg ved CERN.

I dag fremstiller det førende firma på området (Airglas A/B, Sverige) aerogeler som plader i størrelser op til $60 \times 60 \times 2 \text{ cm}^3$ efter denne metode (Fig. 3 & Tabel 1). Den udviklede proces gør det muligt at hæfte alkogelen til en glasplade ved en kemisk binding og at tørre sådanne kompositter uden at gelen skrumper (6).

Metanol dampe er temmelig giftige, processen er derfor også udviklet, således at det nu er muligt at fremstille aerogeler ved superkritisk tørring af silica geler fremstillet ud fra siliciumetoxid, $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (Tabel 1; 12, 17 & 19). Det har yderligere vist sig muligt at udvikle en to trins metode, der gør det muligt at replacere alkohol i gelen med flydende CO_2 ved stuetemperatur (19). Efter udbygningen kan den superkritiske tørring foretages ved 40°C og 80 bar (Tabel 1, Fig. 11). Dette vil reducere anlægsudgifterne til en kæmpe autoklav til tørring af kvadratmeter store plader væsentligt.

Frysetørring er en anden måde, ved hvilken det skulle være muligt at fremstille aerogeler. Metode har været anvendt til fremstilling af aerogel-fibre ud fra hydrogeler (11). Den relativt store volumenudvidelse ved omdannelsen af vand til is gør det tilsyneladende umuligt at fremstille større monolitiske emner ud fra hydrogeler på denne måde. Anvendeligheden af frysetørring til fremstilling af aerogeler ud fra alkogeler undersøges for tiden ved IMI, DTH.

Alkoxidmetoden kan også benyttes til fremstilling af større emner af transparente xerogeler. Denne type geler adskiller sig fra aerogeler ved, at de udviser en betydelig skrumpning under tørringen (Fig. 4). Dette er en fordel bl.a. i forbindelse med fremstillingen af geler dopet med optisk og optoelektrisk akti-

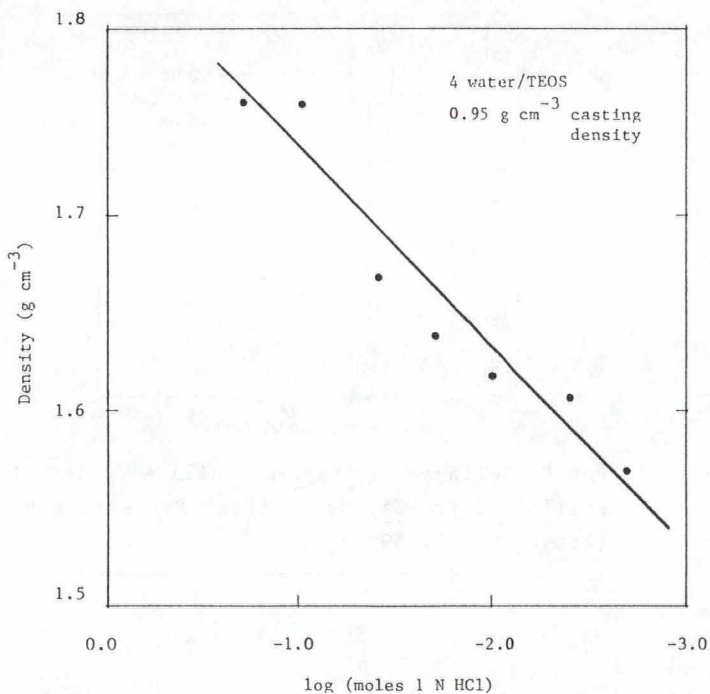


Fig. 4. Rumvægt af konventionelt tørrede silica geler fremstillet ud fra $\text{Si}(\text{OEt})_4$ som funktion af den tilsatte mængde af HCl (Klein & Garvey 1984).

ve organiske stoffer til brug i avancerede komponenter (10).

Overfladespændingen for alkoholer er så meget lavere end for vand, at det ved direkte tørring af alkogeler i en kontrolleret atmosfære er muligt at fremstille monolitiske xerogeler i form af skiver med en diameter på op til i alt fald 5 cm og en tykkelse på 5 mm i løbet af ca. 5 døgn (9).

Hench og medarbejdere opdagede i 1984 en række tilsætningsstoffer (DCCA, engelsk Drying Control Chemical Agents), der har gjort det muligt rutinemæssigt at fremstille transparente mono-

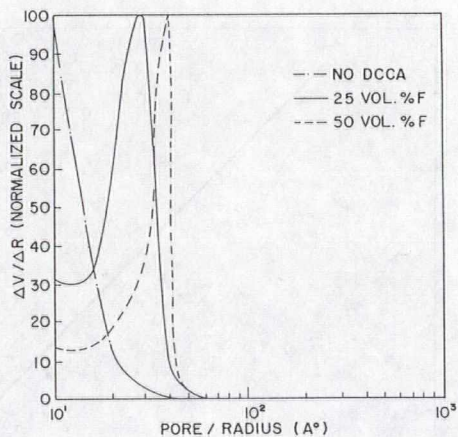


Fig. 5. Porefordelingen i tørrede silica geler fremstillet ud fra $\text{Si}(\text{OMe})_4$ tilsat formamid som DCCA (Artaki et al. 1986).

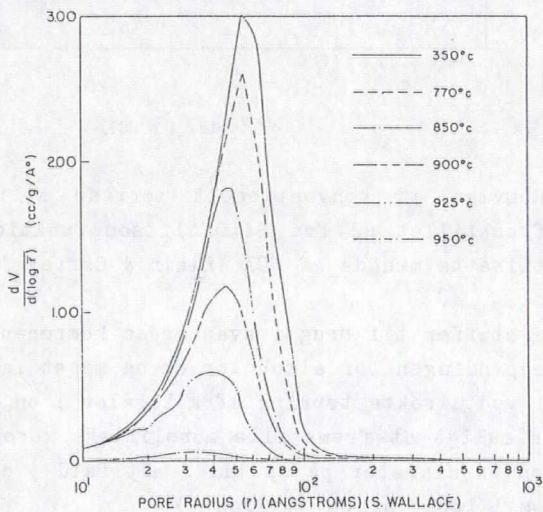


Fig. 6. Sintringstemperaturens indflydelse på porefordeling i silica gel fremstillet ud fra $\text{Si}(\text{OMe})_4$ tilsat formamid som DCCA (Hench 1986).

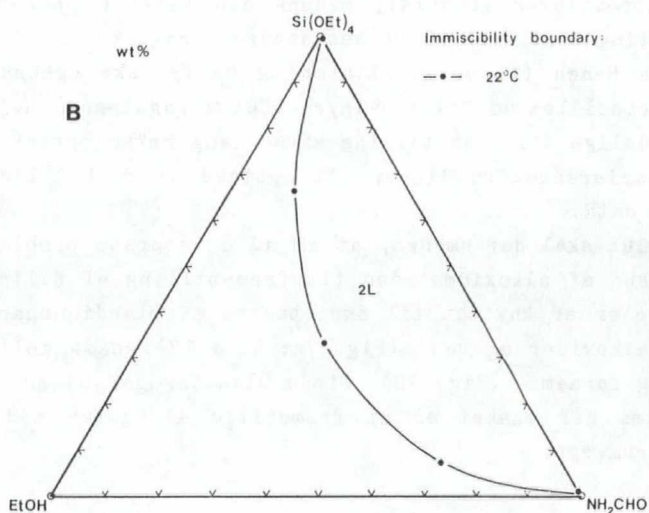
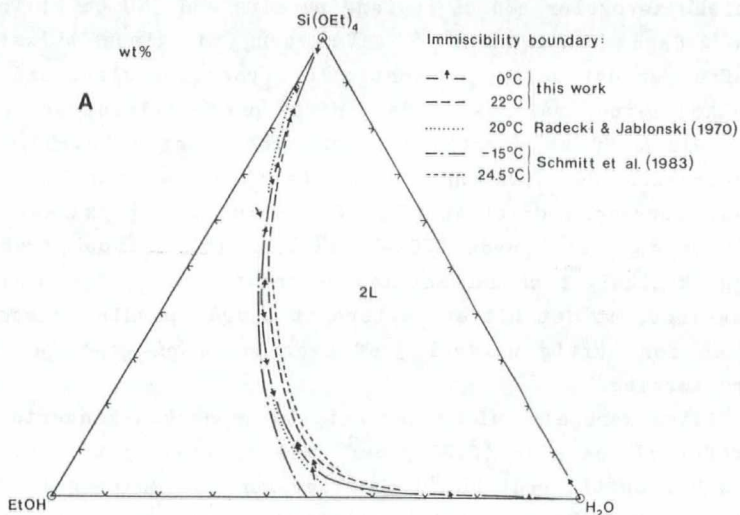


Fig. 7. Blandingsgab i systemerne vand-ethanol-silicium-
etoxid (A) og formamid-ethanol-siliciumetoxid (B).

litiske xerogeler med et rumfang på mere end 100 cm^3 i løbet af kun 2 døgn (Tabel 1; cf. 7). Ved brug af disse tilsætningsstoffer er det muligt at kontrollere porestørrelsesfordelingen i alkogelerne, således at de mindste porer elimineres, uden at størrelsen af de største forøges væsentligt (Fig. 5). Herved formindskes de spændinger, som kapillærkræfterne forårsager under tørringen drastisk (Fig. 2). Formamid og oxalsyre synes at være de mest egnede DCCA-kemikalier (7). Da damptrykket af begge kemikalier er markant lavere end for alkohol, bevirker de samtidigt, at det bliver lettere at undgå spændinger som følge af en for hurtig udtørring af overfladen på grund af en for hård tørring.

Silica xerogeler af de her omtalte typer kan konverteres til porefri silica glas (2.20 g/cm^3) ved opvarmning til ca. 1000°C (7 & 9). Op til godt 700°C sker der kun små ændringer af xerogelernes porestruktur. Ved højere temperaturer reduceres det totale porevolumen gradvist, medens den relative porestørrelsesfordeling forbliver stort set uændret (Fig. 6).

Ifølge Hench (7) er kvaliteten og de fysiske egenskaber af emner fremstillet ud fra oxalsyre-DCCA xerogeler så høj, at de er anvendelige til fremstilling af en lang række optiske komponenter varierende fra linser til optiske diske til lagring af digitale data.

Til slut skal det nævnes, at et af de største problemer ved anvendelsen af alkoxidmetoden til fremstilling af silica aero- og xerogeler er knyttet til eksistensen af blandingsgab mellem siliciumalkoxider og vand (Fig. 7A; 16 & 17), samt mellem alkoxidet og formamid (Fig. 7B). Disse blandingsgab udgør specielt et problem når ønsket er at fremstille alkogeler med en høj initial rumvægt.

AEROGELERS EGENSKABER

Aerogeler har en række usædvanlige egenskaber, der gør dem

Fig. 8. Forskydningshastighed som funktion af forskydningspænding for vand immobiliseret i 3.8 vt% silica aerogel (Pajonk & Teichner 1986).

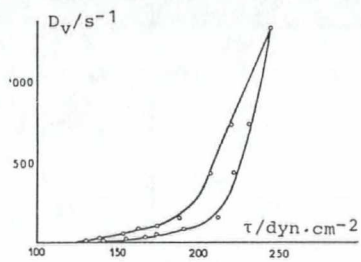
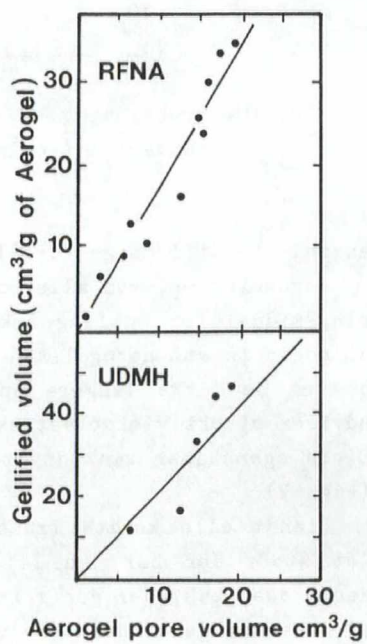


Fig. 9. Silica aerogel som geleeringsmiddel for raketbrændstof. Lagringskapacitet for rygende salpetersyre (RFNA) og usymmetrisk dimetylhydrazine (UDMH) som funktion af porevolumet (Pajonk & Teichner 1986).



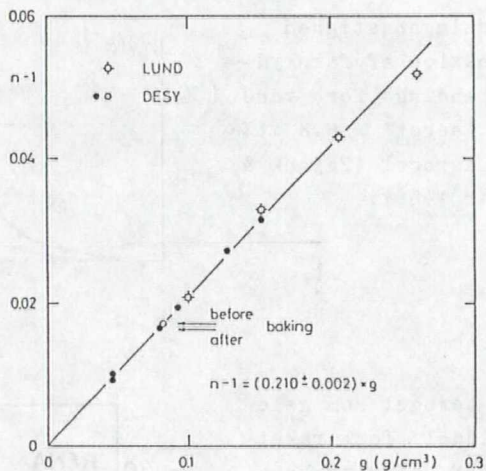


Fig. 10. Lysbrydning af silica aerogeler som funktion af rumvægten (Poelz 1986).

anvendelige til mange formål.

Aerogeler er, som allerede nævnt, et meget effektivt fortykningsmiddel for en lang række væsker (14 & 18). Ved tilsætning af nogle få vt% aerogel kan vands flydeegenskaber ændres, således at det ikke længere opfører sig som en Newton væske, men udviser stærkt viskoplastiske egenskaber og tixotropi (Fig. 8). Disse egenskaber kan udnyttes til lagring af raketbrændstoffer (Fig. 9).

Blandt alle kendte transparente faste stoffer er aerogeler det stof, der har den laveste lysbrydning (Fig. 10). Det er denne egenskab, der gør materialet anvendeligt til konstruktion af Cerenkov detektorer (15).

Aerogeler er transparente for synligt lys, men absorberer infrarøde stråler (Fig. 11). Samtidig har materialet en meget lav varmeledningsevne (3, 4 & 17), der ved atmosfæretryk er af størrelsesorden 2×10^{-2} W/mK, og ved tryk på under 100 mbar er

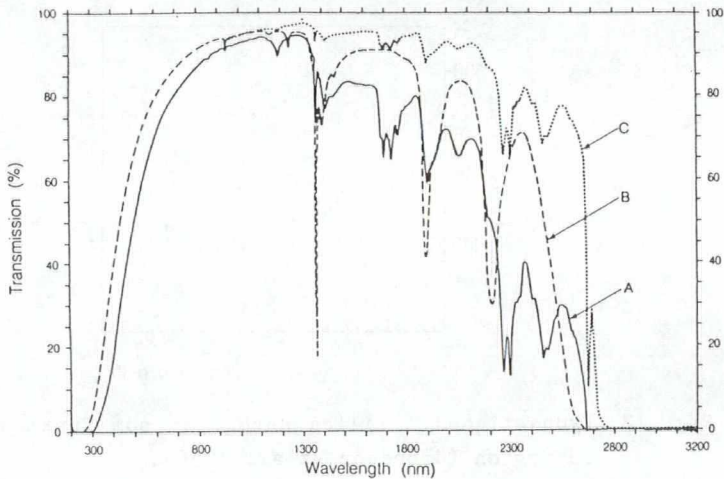


Fig. 11. Transmissionsspektre for 4 mm tykke silica aerogeler fremstillet ved base-katalyseret hydrolyse af $\text{Si}(\text{OEt})_4$ og superkritisk CO_2 -tørring (Tewari et al. 1986). A - Som fremstillet. B - Efter 4 timer ved 250°C . C - Efter 12 timer ved 500°C .

ca. det halve, uafhængigt af trykket. Dette gør materialet særdeles interessant som isoleringsmateriale i forbindelse med termoruder og solfangere m.v. (cf. 4).

Afhængigt af vægtfylden varierer lydhastigheden i aerogeler fra 100 m/sek til godt 300 m/sek (Fig. 12). Den lave lydhastighed hænger sammen med usædvanligt lave Young's moduler, der udviser en tilsvarende variation fra 10^6 N/m^2 til ca. 10^{11} N/m^2 (Fig. 13). Aerogeler kan belastes med tryk på op til ca. 3 bar uden at gå i stykker, og lydabsorptionen er lille ved frekvenser op til MHz-området. Dette gør aerogeler til et interessant akustisk konstruktionsmateriale (5).

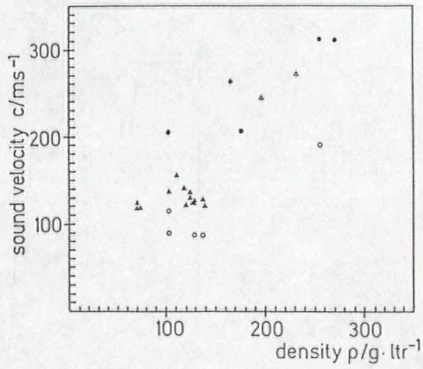


Fig. 12. Lydhastighed i silica aerogeler som funktion af rumvægten (Gronauer et al. 1986).

Geler fra: DESY Lund

Longitudinal hastighed: ▲ ●

Transversal hastighed : ○ ○

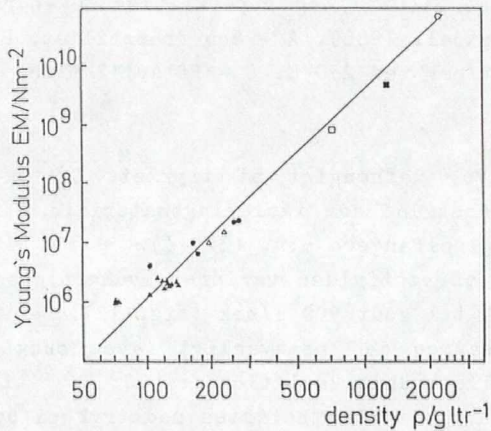


Fig. 13. Young's modul for silica aerogeler, xerogeler og glas som funktion af rumvægten (Gronauer et al. 1986).

TAK

Dette arbejde er udført med støtte fra Energiministeriets forskningsprogram, DTH's fond for Teknisk Kemi og Statens Naturvidenskabelige Forskningsråd.

LITTERATURLISTE

- (1) Artaki, I., Bradley, M., Zerda, T.W., Jonas, J., Orceel, G. & Hench, L.L.: NMR, Raman Study of the Effect of Formamide on the Sol-Gel Process.
In Hench, L.L. & Ulrich, D.R. (Ed.): Ceramic Chemical Processing (John Wiley & Sons 1986) 73-80.
- (2) Broecker, F.J., Heckmann, W., Fischer, F., Mielke, M., Schoeder, J. & Stange, A.:
Structural Analysis of Granular Silica Aerogels.
In Fricke, J. (Ed.): Aerogels
(Springer-Verlag 1986) 160-166.
- (3) Büttner, D., Caps, R., Heinemann, U., Hümmer, E., Kadur, A., Scheuerpflug & Fricke, J.:
Thermal Conductivity of SiO₂-Aerogel Tiles.
In Fricke, J. (Ed.): Aerogels
(Springer-Verlag 1986) 104-109.
- (4) Fricke, J.: Thermal Transport in Porous Superinsulations.
In Fricke, J. (Ed.): Aerogels
(Springer-Verlag 1986) 94-103.
- (5) Gronauer, M., Kadur, A. & Fricke, J.:
Mechanical and Acoustic Properties of Silica Aerogel.
In Fricke, J. (Ed.): Aerogels
(Springer-Verlag 1986) 167-173.
- (6) Henning, S.: Large-Scale Production of Airglass.
In Fricke, J. (Ed.): Aerogels
(Springer-Verlag 1986) 38-41.

- (7) Hench, L.L.: Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in Controlling Sol-Gel Processing.
In Hench, L.L. & Ulrich, D.R. (Ed.): Ceramic Chemical Processing (John Wiley & Sons 1986) 52-64.
- (8) Iler, K.R.: The Chemistry of Silica.
(John Wiley & Sons 1979) 1-866.
- (9) Klein, L.C. & Garvey, G.J.:
Drying and Firing Monolithic Silica Shapes from Sol-Gels.
In Hench, L.L. & Ulrich, D.R. (Ed.): Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites (John Wiley & Sons 1984) 88-99.
- (10) Makishima, A. & Tani, T.: Preparation of Amorphous Silica Doped with Organic Molecules by the Sol-Gel Process.
J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) C72-C74.
- (11) Mahler, W. & Chowdhry, U.:
Morphological Consequences of Freezing Gels.
In Hench, L.L. & Ulrich, D.R. (Ed.): Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites (John Wiley & Sons 1984) 207-218.
- (12) Mulder, C.A.M. & Lierop, J.G.van: Preparation, Densification and Characterization of Autoclave Dried SiO₂ Gels.
In Fricke, J. (Ed.): Aerogels (Springer-Verlag 1986) 68-75.
- (13) Nilsson, O., Fransson, Å. & Sandberg, O.:
Thermal Properties of Silica Aerogel.
In Fricke, J. (Ed.): Aerogels (Springer-Verlag 1986) 121-126.
- (14) Pajonk, G.M. & Teichner, S.J.:
On Some Recent Applications of Aerogels.
In Fricke, J. (Ed.): Aerogels (Springer-Verlag 1986) 193-199.
- (15) Poelz, G.: Aerogels in High Energy Physics.
In Fricke, J. (Ed.): Aerogels (Springer-Verlag 1986) 176-187.

- (16) Radecki, A. & Jablonski, J.: Badania Rownowag Fazowych w Ukladzie Trojskladnikowym Cztereoalkoksysilan-Alkohol-Woda. Rozprawy Wydz. III, Z, 7, GTN (1970) 85-92.
- (17) Schmitt, W.J., Grieger-Block, R.A. & Chapman, T.W.: The Preparation of Acid-Catalysed Silica Aerogel. In Paulaitis (Ed.): Super Critical Fluid Cond. (Chem. Eng. 1983) 445-460.
- (18) Teichner, S.J.: Aerogels of Inorganic Oxides. In Fricke, J. (Ed.): Aerogels (Springer-Verlag 1986) 22-30.
- (19) Tewari, P.H., Hunt, A.J. & Lofftus, K.D.: Advances in Production of Transparent Silica Aerogels for Window Glazings. In Fricke, J. (Ed.): Aerogels (Springer-Verlag 1986) 31-37.
- (20) Zarzycki, J.: Monolithic Xero- and Aerogels for Gel-Glass Processes. In Hench, L.L. & Ulrich, D.R. (Ed.): Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites (John Wiley & Sons 1984) 27-42.

