

Silicijev aerogel – supertoplotnoizolacijski material

Silica Aerogel – Thermal Superinsulation Material

Pregledni znanstveni članek/Scientific Review

Prispelo/Received 10–2012 • Sprejeto/Accepted 11–2012

Izvleček

V članku je predstavljen silicijev aerogel kot potencialni supertoplotnoizolacijski material za oblačila in tehnične tekstilije, namenjen rabi v ekstremnih temperaturnih okoljih. Opisani so danes znani postopki izdelave silicijevega gela iz vodnega stekla in alkoksidnih prekurzorjev ter ekstrakcije topila pri nadkritičnih in atmosferskih pogojih. Sodoben razvoj postopkov je usmerjen v cenejšo proizvodnjo aerogela, ki temelji na uporabi vodnega stekla in sušenju gela pri atmosferskih pogojih. V nadaljevanju članka so opisane nanoporozna struktura silicijevega aerogela in izstopajoče lastnosti, ki so majhna gostota ($3\text{--}350\text{ kgm}^{-3}$), visoka poroznost (80–99 %), velika specifična površina ($600\text{--}1000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), nizka toplotna prevodnost (pod $15\text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$), velika zvočna izolativnost in odlične absorpcijske sposobnosti. Ekstremne lastnosti silicijevega aerogela skupaj z negorljivostjo, kemično stabilnostjo in ekološko sprejemljivostjo omogočajo njegovo specifično rabo. Prav tako so opisane tudi nekatere slabosti silicijevega aerogela, med katere spadajo krhkost, prašenje in togost.

Ključne besede: silicijev aerogel, vodno steklo, silicijev alkoxid, toplotna superizolacija, nanoporoznost

Abstract

This article presents silica aerogels as a potential super thermal insulation material for clothing and technical textiles to be used in extreme temperature environments. The well-known manufacturing process of silica gel from water glass and alkoxide precursors, and solvent extraction at supercritical and atmospheric conditions are described. The development of silica aerogel is directed towards a cheaper production, based on using water glass and drying the gel at atmospheric conditions. The following article describes the nanoporous structure of silica aerogels. The outstanding properties of silica aerogel are its low density ($3\text{--}350\text{ kgm}^{-3}$), high porosity (80–99%), large specific surface area ($600\text{--}1000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), low heat conductivity (below $15\text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$), great sound insulation and high absorption capacity. The extreme properties of silica aerogels, together with their inflammability, chemical stability and ecological acceptability enable their specific uses. The disadvantages of silica aerogels, e.g. fragility, dusting and rigidity are included as well.

Keywords: silica aerogel, water glass, silica alkoxyde, thermal superinsulation nanoporosity

1 Uvod

Aerogeli so sodobni materiali, za katere je značilna edinstvena kombinacija zelo majhne gostote in visoke poroznosti (nanoporoznosti s premerom por pod 100 nm). Klasični porozni materiali (npr. poliuretan-

ske pene) se od aerogelov razlikujejo v tem, da je njihova gostota obratnosorazmerna z velikostjo por: manjše pore kot ima material (PUR pena), gostejši je. Nanoporozna struktura omogoča aerogelom veliko notranjo specifično površino (okrog $900\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) in obenem visoko razmerje med trdnostjo in maso [1].

Korespondenčna avtorica/Corresponding author:

Doc. dr. Tatjana Rijavec

tel. 00386 1 200 3224

e-pošta: tatjana.rijavec@ntf.uni-lj.si

Tekstilec, 2012, letn. 55, št. 4, str. 314–322

Aerogeli so anorganskega in organskega izvora. Anorganski aerogeli so na osnovi kovinskih alkoksidov, ki vsebujejo silicij (SiO_2) – silicijev aerogel, karbide, aluminij, titan (TiO_2), cirkonij (ZrO_2) in druge okside. Organski aerogeli so najpogosteje celulozni, poliuretanski, rezorcinolformaldehidni ali poliimidni. V primerjavi z anorganskimi aerogeli imajo organski manjšo poroznost. Organske aerogele lahko s pirolizo preoblikujejo v anorganske ogljikove aerogele, ki so sposobni prevajati električni tok [2].

Silicijev aerogel je okolju prijazen nanoporozen material, ki je med aerogeli tržno najzanimivejši. V 70. letih prejšnjega stoletja so ga uporabili za shranjevanje kisika in raketnega goriva. V 80. letih je razvoj silicijevih aerogelov pospešila njihova uporaba v proizvodnji detektorjev električno nabitih delcev za potrebe sinhrotrona DESY v Hamburgu in Cernu. Silicijev aerogel so uporabili pri raziskovanju vesolja za zbiranje kozmičnega prahu. Zanimanje za silicijev aerogel se je v 80. letih povečalo tudi zaradi odličnih toplotnoizolacijskih lastnosti in okolju prijazne tehnologije pridobivanja aerogela v primerjavi s freoni (CFC) kot alternativnega materiala klasičnim toplotnim izolacijskim materialom za različne aparate. Zdaj silicijeve aerogele uporabljajo na različnih civilnih področjih za toplotno izolacijo toplovodov, naftovodov, plinovodov, rezervoarjev, gospodinjskih aparatov, stavb, v transportu idr. [3, 4]. Primerni so tudi za katalizatorske substrate in absorbente. Zaradi absorpcije velike količine energije ob udarcu, kjer zaradi drobljenja aerogela ni povratnega učinka (kot npr. pri penah, ki energijo deformacije akumulirajo in jo pri relaksaciji povrnejo) je aerogel primeren kot material za osebno zaščito v motornih vozilih, za zaščito opreme v letalih, prenosnih računalnikov ipd.

Silicijevi aerogeli se zaradi odlične toplotne izolacije in paroprepustnosti uveljavljajo tudi pri posebnih oblačilih za delo pri ekstremno nizkih temperaturah v hladilnicah v živilski industriji, pri potapljaških oblekah in zimskih oblačilih, kakor tudi pri oblačilih za delo pri zelo visokih temperaturah, kot so gasilska oblačila za približevanje ognju in za vstop v ogenj. Znani so uspešni primeri vgradnje silicijevega aerogelnega kompozita v čevlje, škornje, steljke, rokavice, v posebno športno opremo (potapljaška oblačila, alpinistično opremo), prototipno so ga vgradili v zaščitno obleko za gasilce [5], v oblačilo za pilote ultralahkih letal [6], spalne vreče in

šotore [7]. So potencialni materiali tudi za vgrajevanje v posebne medicinske pripomočke, kot so npr. grelni ledvični pasovi, grelni pasovi za revmatsko koleno ipd., kjer lahko z zadrževanjem telesne toplote silicijev aerogel ugodno vpliva na zdravljenje vnetih sklepov in izboljša počutje [8].

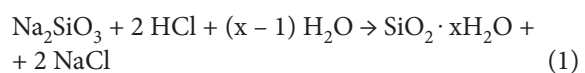
Namen članka je predstaviti postopek izdelave, strukturo in lastnosti silicijevega aerogela kot superizolativnega materiala, ki ga lahko v obliki aerogelnih kompozitov, v katerih je silicijev aerogel ojačen z vlaknovino, vidimo kot primeren material za kombiniranje s tekstilijami za vgrajevanje v oblačila in tehnične tekstilije.

2 Postopki izdelave silicijevega aerogela

2.1 Kistlerjev postopek z vodnim steklom

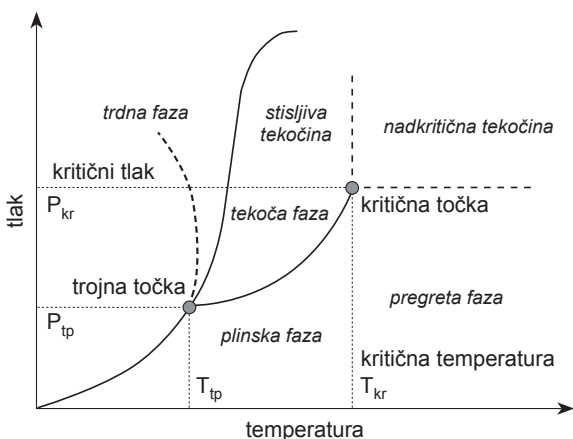
Postopek izdelave silicijevega aerogela je leta 1931 odkril Steven S. Kistler. Kot izhodno snov je uporabil vodno raztopino natrijevega metasilikata Na_2SiO_3 (vodnega stekla). Vodno steklo spada med najcenejše vire industrijskega silicija. Dobijo ga v reakciji kremenčevega peska (silicijev dioksid, SiO_2) z NaOH in/ali Na_2CO_3 pri povišani temperaturi in tlaku. Vodno steklo s pH-vrednostjo okrog 12,5 je polarno (Si-O^- in Na^+) in ni nagnjeno h geliranju. V kislem, pri pH pod 3,5, obstaja v protonirani obliki (H_2SiO_3 ali H_4SiO_4), ki pri zelo nizkih vrednostih pH teži k dimerizaciji ($\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ali $\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$), z dodajanjem silicijeve kisline pa nastajajo tudi trimeri ($\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$). Stopenjska kondenzacija silicijevih oligomerov (di- in trimerov) vodi do nastanka cikličnih struktur koloidnih dimenzij, s 3–6 silicijevimi atomi v obroču (sôla).

Na_2SiO_3 pri pH pod 3,5 (ob dodatku kisline) polimerizira v hidrogel $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [9]. Reakcija nastanka hidrogela (enačba 1) poteka počasi.



Iz hidrogela nastane aerogel z zamenjavo tekoče faze (vode) v gelu s plinasto fazo (zrakom), tako da se pri tem čim bolj ohrani nanoporozna struktura gela SiO_2 . Primerne pogoje ekstrakcije gela je Kistler dosegel v avtoklavu pri nadkritični temperaturi in nadkritičnem tlaku tekoče faze (slika 1), ki je bila zajeta v gelu.

Pri nadkritičnih pogojih se lastnosti tekoče in plinaste faze izenačijo, tako da ne moremo več razlikovati tekočine od plina. Pri teh pogojih je površinska napetost tekoče faze enaka nič, ne ustvari se fazna meja, ki bi povzročila tlak na stene por, zaradi česar bi se pri odstranjevanju tekoče faze gel sesedel (skrčil).



Slika 1: Fazni diagram s prikazom kritične točke in nadkritične tekočine [10]

Zaradi nižje kritične temperature in kritičnega tlaka etanola od vode (preglednica 1) je Kistler pred ekstrakcijo silicijevega gela zamenjal vodo v gelu z etanolom.

Preglednica 1: Parametri kritične točke nekaterih tekočin [11]

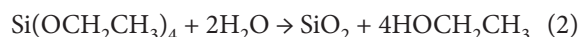
Tekočina	T_{kr} (°C)	P_{kr} (MPa)
voda	374,1	22,04
etanol	243,0	6,38
metanol	239,4	8,09
CO ₂	31,0	7,37
freon (CF ₃)	19,7	2,97

2.2 Postopek sol-gel s silicijevimi alkoksidi

Kistlerjev postopek izdelave silicijevega aerogela iz vodnega stekla je zamuden, ker zahteva naknadno

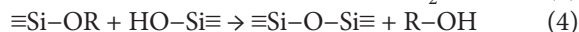
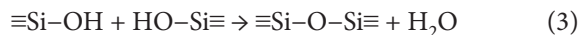
izpiranje pri reakciji nastalih soli (NaCl), odloženih v gelu (1). Leta 1968 je S. J. Teichner s svojo raziskovalno skupino [12] izdelal silicijev aerogel v hitrejšem postopku sôl-gel iz alkoksidnih prekurzorjev oziroma alkoksilsilanov Si(OR)₄, kjer pomeni – R alkilno oziroma – OR alkoksidno skupino. Alkoksilsilani so za okrog 50 odstotkov dražji od vodnega stekla.

Kot alkoksidne prekurzorje danes najpogosteje uporabljajo nasičene tetrametil ortosilikate (tetrametoksi silani, TMOS, Si(OCH₃)₄) ali nasičene tetraetil ortosilikate (tetraetoksi silani, TEOS, Si(OCH₂CH₃)₄). Sintezo silicijevega dioksida iz silicijevega tetraetil ortosilikata (TEOS) v vodi prikazuje reakcija (2).

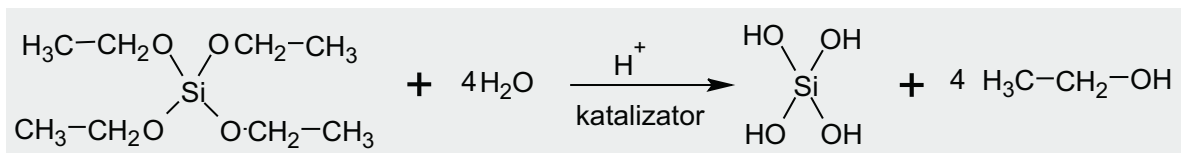


V nasprotju z vodnim steklom zahteva uporaba alkoksidnih prekurzorjev najprej »aktiviranje« prekurzorja s hidrolizo silicijevega alkoksida v mešanici vode in matičnega alkohola do silicijeve kisline ($\equiv\text{Si}-\text{OR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{R}-\text{OH}$) (slika 2).

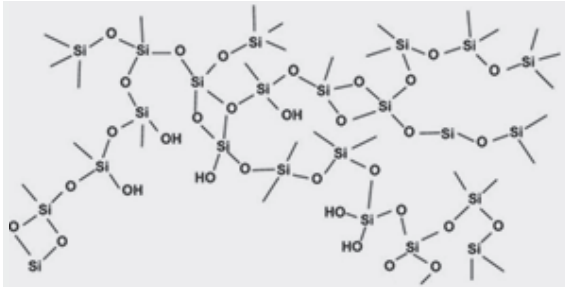
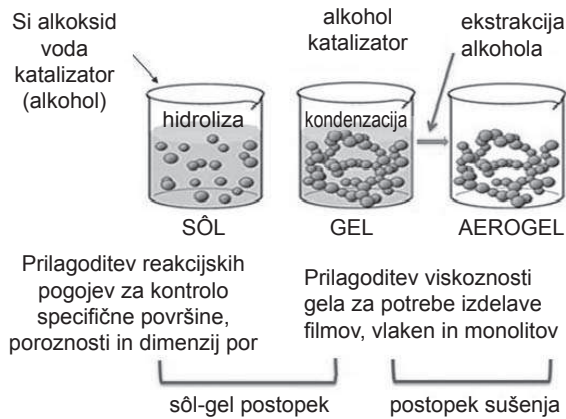
Bolj ali manj popolno hidrolizirani silicijevi alkoksidi dimerizirajo (reakciji 3 in 4):



trimerov, ... in naprej do nastanka koloidne raztopine (sôla) s cikličnimi strukturami s 3–6 silicijevimi atomi. Ob dodatku baze (–NR₃, R = H, alkil) se koloidna raztopina pretvori v alkogel z zamreženo polimerno strukturo SiO₂ v alkoholu (slika 3). Polikondenzacija je odvisna od pH-vrednosti (kisli ali bazični katalizatorji), temperature (pri sobni temperaturi poteka reakcija zelo počasi) in koncentracije raztopine. Gel določen čas zorijo v matičnem topilu, pri čemer nastanejo morfološke spremembe, ki izboljšajo mehanske lastnosti in prepustnost gela za tekočine. Z zorenjem se zmanjša nagnjenost gela h krčenju v fazi odstranitve topila. Aerogel dobijo z ekstrakcijo alkohola in njegovo nadomestitvijo z zrakom [13]. Shema postopka je prikazana na sliki 4.



Slika 2: Popolna hidroliza tetraetoksi silana (TEOS) s kislim katalizatorjem [9]

Slika 3: Struktura zamreženega SiO_2 

Slika 4: Shema postopka pridobivanja aerogela

Znani so različni postopki ekstrakcije alkohola iz silicijevega gela:

- visokotemperaturna ekstrakcija pri nadkritičnih pogojih topila v avtoklavu,
- nizkotemperaturna ekstrakcija pri nadkritičnih pogojih CO_2 v avtoklavu,
- metoda sublimacije zamrznjenega topila ali
- izhlapevanje topila pri atmosferskem tlaku.

Pod **a)** Metodo ekstrakcije alkohola iz alkogela *pri visoki temperaturi in nadkritičnem tlaku* je leta 1931 prvi uporabil Steven S. Kistler in jo še danes uporabljajo za proizvodnjo aerogela, čeprav vnetljivost topila pri visoki temperaturi pomeni veliko nevarnost. Pri tem postopku nastopi tudi esterifikacija površine aerogela, ki postane *hidrofobna*.

Pod **b)** Metodo ekstrakcije alkohola *pri nizki temperaturi in nadkritičnem tlaku* je leta 1985 razvil Tewari s sodelavci [4], s čimer so silicijev aerogel začeli tudi industrijsko pridobivati, saj ni bilo več nevarnosti eksplozij zaradi alkohola. Pri tem postopku topilo, ki je prisotno v aerogelu, pred ekstrakcijo najprej zamenjajo s tekočim CO_2 , ki ima kritično točko blizu sobne temperature. Ekstrakcijo

izvedejo pri temperaturi pod $40\text{ }^\circ\text{C}$ in tlaku pod 8 MPa . V tem postopku nastali aerogel ima *hidrofilne lastnosti*. Takšen postopek ekstrakcije topila uporabljajo tudi za proizvodnjo aerogelnih kompozitov pri ameriškem Aspen Aerogels [12]. Slaba stran postopkov ekstrakcije topila pri nadkritičnih pogojih je delo v avtoklavih, kar pomeni, da so postopki diskontinuirni in pomenijo ozko grlo v proizvodnji silicijevega aerogela.

Pod **c)** Pri postopku sublimacije zamrznjenega topila gel hitro zamrznejo v tekočem dušiku (hitrost zamrzovanja nad 10 Ks^{-1}). V te namene izberejo topilo z nizkim koeficientom razširjenja pri zamrzitvi in visokim sublimacijskim tlakom. Aerogel, ki ga tako dobijo, imenujemo kriogel (angl. *cryogel*). Slabe strani tega postopka so dolgotrajno stabiliziranje kriogela in nevarnost kristalizacije topila, ki povzroči poškodbe gela ali celo razpad njegove strukture in posledično nastanek velikih por [11]. S tem postopkom dobijo silicijev aerogel s številnimi razpokami ali v obliki prahu, zelo težko pa ga izdelajo v monolitni obliki.

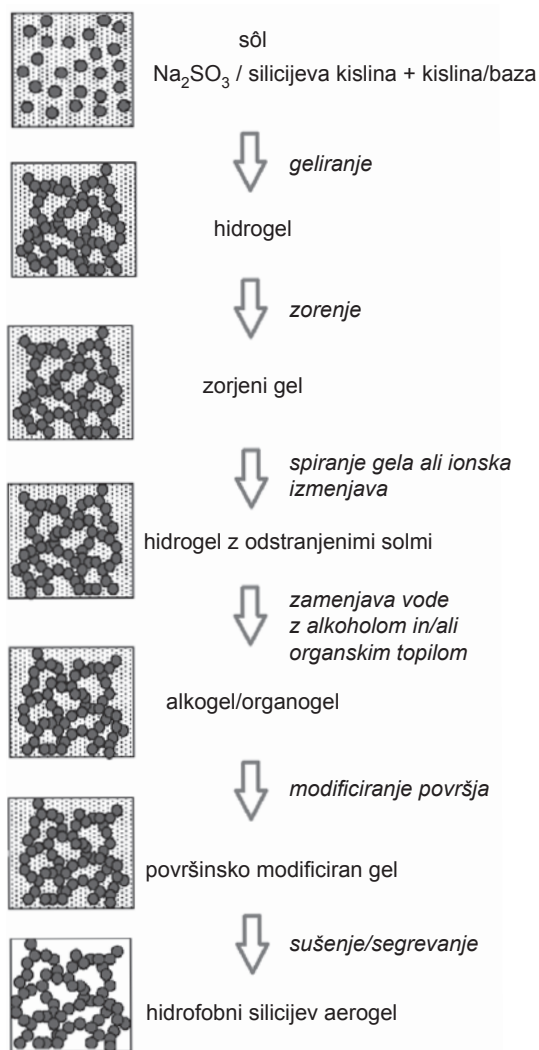
Pod **č)** Zaradi visoke cene ekstrakcije alkogela pri visokem tlaku raziskovalci intenzivno iščejo možnosti za ekstrakcijo alkohola iz gela pri atmosferskem tlaku in temperaturah od sobne do $200\text{ }^\circ\text{C}$. Priprava aerogela pri atmosferskih pogojih je mogoča le, kadar je silicijev gel hidrofoben. Zaradi odboja nepolarnih alkilnih skupin in njihove močne interakcije z organskimi topili pride do pomembnega znižanja kapilarnega tlaka na zamreženo strukturo silicijevega gela, zaradi česar se originalna struktura gela pri sušenju ne poruši. Modifikacija notranje površine s postopkom sililiranja naredi strukturo aerogela prožnejšo.

S sušenjem alkogela pri atmosferskem tlaku dobijo aerogel, ki ima manjšo gostoto.

2.3 Postopek z vodnim steklom in sušenjem pri atmosferskih pogojih

Tradicionalni postopek izdelave silicijevega aerogela po postopku sol-gel z zelo dragimi alkoksidnimi prekursorji (ti pomenijo tudi do 50 odstotkov končne cene aerogela) in dragim postopkom diskontinuirnega nadkritičnega sušenja omejuje široko uporabo silicijevega aerogela. Postopek, ki bi omogočil široko komercializacijo silicijevega aerogela, mora temeljiti na poceni prekursorju (npr. vodnem steklu, ki ga je uporabljal S. S. Kistler) in kontinuirnem postopku ekstrakcije topila iz gela pri atmosferskih pogojih.

Raziskave ekstrakcije topila iz silicijevega gela pri atmosferskih pogojih z uporabo vodnega stekla kot prekursorja potekajo že od leta 1995, po letu 2005 pa prevladujejo nad raziskavami nadkritičnega sušenja. Postopek zajema pripravo gela in njegovo zorenje, izpiranje soli ali ionsko izmenjavo, izmenjavo topila, modifikacijo površja gela (sililiranje) in sušenje pri atmosferskih pogojih (slika 5) [15].



Slika 5: Shema izdelave silicijevega aerogela iz vodnega stekla s sušenjem pri atmosferskih pogojih

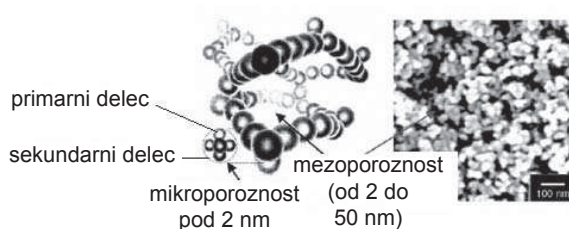
Atmosferski postopek sušenja silicijevega alkogela danes že omogoča identične lastnosti silicijevega aerogela kot postopek nadkritičnega sušenja. Leta 2002 je Lee s sodelavci razvil sintezo aerogela iz vodnega stekla z modificirano metodo sušenja pri atmosferskih pogojih, kjer je alkogel pred sušenjem sililiziral s pomočjo raztopine izopropil alkohol/trimetilkloro silan/

n-heksan. Nastali aerogel je bil brez razpok, s poroznostjo 93–94 %, gostoto 0,12–0,15 g/cm³ in specifično površino okrog 630 m²/g [16].

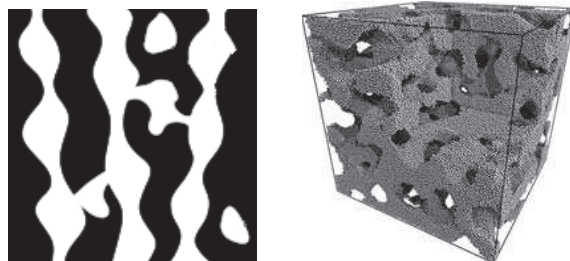
Raziskave potekajo v smeri optimiziranja postopka z združevanjem posameznih faz, da bi skrajšali proizvodni čas. Uspešno je že razvita metoda s koprurzorjem, kjer dodajo sredstvo za površinsko modifikacijo skupaj z vodnim steklom že na samem začetku postopka, in sicer pri geliranju (metoda s koprurzorjem).

3 Struktura silicijevega aerogela

Silicijev aerogel ima posebno mikro- in makroporozno strukturo. Primarni delci silicijevega aerogela so neporozne kroglice s premerom 2–5 nm in gostoto kvarca (2200 kgm⁻³). Ti so med seboj povezani v nanoporozne sekundarne delce, ki vsebujejo t. i. mikropore s premerom pod 2 nm in imajo že za polovico manjšo gostoto kot kvarc. Sekundarni delci se povezujejo v verige, ki tvorijo krhko, t. i. mezoporozno strukturo z nanoporami s premerom 2–50 nm (slika 6). Mezopore pomenijo pretežni delež nanopor v silicijevem aerogelu, medtem ko sta zelo majhna deleža mikropor (dimenzij manj kot 2 nm) in makropor (dimenzij od 50 do 100 nm). Velikost mezopor je odvisna od pogojev v procesu nastanka gela, in sicer od temperature, pH-vrednosti in koncentracije molekul, ki sodelujejo pri polimerizaciji.



Slika 6: Struktura aerogela [17]

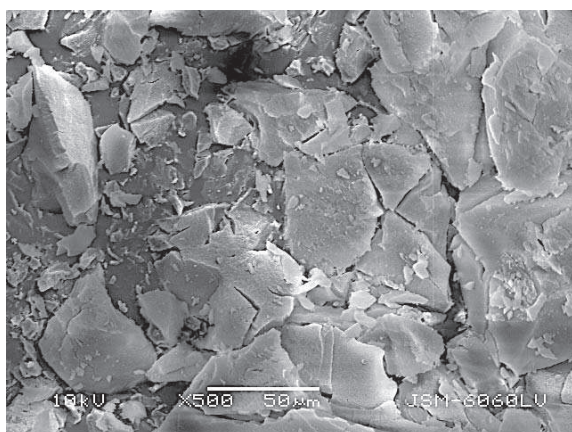


Slika 7: Odprta nanoporozna struktura silicijevega aerogela [18]

Slika 7 prikazuje odprto strukturo nanopor v silicijevem aerogelu. Pore so mes seboj povezane v mrežo. Plini in tekočine lahko vstopajo v material skozi nanopore na eni strani in izstopajo na drugi.

4 Lastnosti silicijevega aerogela

Čisti silicijev aerogel je na trgu v obliki prahu (granulata), ki je cenejši od monolitnega aerogela v obliki plošč. Je krhek material in nagnjen k drobljenju (slika 8), vendar kljub temu dovolj trden za uporabo. Silicijev aerogel je anorganski material, kemično odporen in nevnetljiv. Tališče ima okrog 1200 °C [19]. Ni škodljiv za zdravje ljudi in za okolje. Pri delu in uporabi sta najbolj moteči lastnosti prašenje in oleofilnost. Izpostavljenost aerogelnemu prahu izsuši kožo, lahko draži očno sluznico, vdihavanje prahu lahko sproži draženje zgornjih dihalnih poti, zato je pri delu z njim priporočljivo uporabljati zaščitno masko.



Slika 8: Silicijev aerogel (iz silicijevega kompozita Spaceloft®, Aspen Aerogels, Inc.). Posneto na vrstičnem elektronskem mikroskopu JSM-6060LV, Univerza v Ljubljani, NTF, Oddelek za tekstilstvo.

Izjemne lastnosti silicijevega aerogela so posledica njegove izjemno visoke nanoporoznosti (80–99,8 %) in majhne gostote (3–350 kgm⁻³), ki je najmanjša med trdnimi materiali, ter velike notranje specifične površine (600–1000 m²g⁻¹) [4].

Silicijev aerogel ima najnižjo **toplotno prevodnost** med vsemi znanimi trdnimi materiali, in sicer tudi do približno 3 mWm⁻¹K⁻¹ pri atmosferskem tlaku [4]. Toplotnoizolacijske sposobnosti materiala so splošno odvisne od sposobnosti lastne toplotne

prevodnosti materiala oziroma kondukcije toplote, od konvekcijskih zmožnosti prenosa toplote s tekočinami (kapljevina in plini) in od sposobnosti prenosa energije sevanja infrardečih valov (radiacije), ki je pomembna predvsem pri visokih temperaturah (zanemarljiva pa pri nizkih temperaturah). Zaradi majhne gostote ima silicijev aerogel nizko konduktivnost, zaradi nanopor slabo konvekcijo toplote, visoka motnost pa zmanjšuje toplotno radiacijo silicijevega aerogela.

Silicijev aerogel vsebuje od 1 do 10 % trdnega silikata. Silikati (npr. steklo) imajo odlično konduktivno prevodnost toplote. Kondukcija silicijevega aerogela je zaradi majhnega deleža silikata in specifične mrežaste strukture zelo nizka. Prevod toplote poteka prek stičnih točk med primarnimi oziroma sekundarnimi delci (slika 6).

Konvekcijski prenos toplote (z gibanjem zraka) skozi aerogel je odvisen od volumna aerogela, ki ga tvorijo pore, zapolnjene z zrakom. Zaradi težkega pretoka zraka skozi pore je konvekcija zelo omejena [20].

Transparentni aerogeli (glej odstavek o optični prepustnosti) prevajajo toploto predvsem z radiacijo v območju vidne svetlobe in v infrardečem območju valovnih dolžin med 3 in 5 μm. Pomemben parameter, ki vpliva na ta način prenosa toplote, je optična debelina materiala, ki je produkt geometrijske debeline in koeficienta optične ekstinkcije aerogela. Radiacijska komponenta prenosa toplote prevladuje pri visokih temperaturah. Dodatek ogljika v obliki saj v aerogel poveča odboj vidne svetlobe in absorpcijo infrardečih žarkov in s tem zmanjša radiacijski prenos toplote skozi aerogel, kar je pomembno za uporabo aerogela pri temperaturah nad 200 °C. Z zniževanjem zračnega tlaka (z vakuumiranjem aerogela) se v območju med 100 in 10 mbari toplotna prevodnost silicijevega aerogela zniža pod 10 mWm⁻¹K⁻¹ [19].

Silicijev aerogel je odličen **zvočni izolator**. Hitrost širjenja longitudinalnih valov je okrog 100 m/s.

Mehanske lastnosti

Silicijev aerogel ima ekstremno visoko razmerje med trdnostjo in maso [1]. Odlikuje se po visoki tlačni trdnosti. Zaradi nanoporozne strukture ima nizek modul elastičnosti, posledica tega sta krhkost in drobljivost. Krčenje pri visokih temperaturah proizvodnje in uporabe povzroča v aerogelu razpoke in posledično nastajanje prahu.

Optična prepustnost silicijevega aerogela je odvisna od pogojev postopka sôl-gel, vezane vode in

absorpcije organskih komponent. Silicijev aerogel je lahko popolnoma neprepusten za vidno svetlobo do skoraj popolnoma transparenten (»zamrznjen dim«), kar je za porozen material dokaj nenavadno. Vzrok transparentnosti aerogela za vidno svetlobo je v veliko manjših dimenzijah strukturnih elementov aerogela (pod 100 nm), kot je valovna dolžina vidne svetlobe (400–800 nm) in v veliki poroznosti, kar omogoča prehod vidne svetlobe z minimalnim izotropnim sipanjem svetlobe [4]. Dodatek aditivov (saj, kovinskih delcev) zmanjša njihovo transparentnost.

Oleofilnost – hidrofilnost

Silicijev aerogel, ki ga pripravijo z ekstrakcijo alkohola pri nadkritičnem tlaku in visoki temperaturi, vsebuje na površini številne alkoksidne skupine ($\equiv\text{Si-R}$) in je po naravi hidrofoben in stabilen pri atmosferski vlagi. Hidrofobnost silicijevega aerogela je odličen *oleofilni material*, ki olje zelo hitro navzame. Hidrofobnost mu omogočajo, da plava na vodi. Če ga potopimo, priplava na površje in ne spremeni strukture. Oleofilnost aerogela dodatno povečajo s kemično funkcionalizacijo silicijevega aerogela s povečanjem števila fluorkarbonskih ($\text{CF}_3-(\text{CH}_2)-$) skupin [21].

Silicijev aerogel, ki nastane z ekstrakcijo ogljikovega dioksida pri nadkritičnem tlaku in nizki temperaturi, ima na površini 4–6 hidroksilne skupine na nm^2 ($\equiv\text{Si-OH}$) [22], zato je *hidrofilen*. Pri uporabi hidrofilnega silicijevega aerogela povzroči absorpcija zračne vlage tudi do 20-odstotno povečanje mase, ki jo odstranijo in ne vpliva na fizikalne lastnosti aerogela. Drugače je s tekočo vodo, ki prodre v kapilare aerogela in tam pri sušenju povzroči rušenje nanopor, posledica tega pa je postopno razpadanje monolitnega aerogela v prah. Uporaba hidrofilnega

aerogela je časovno omejena, saj vsako sušenje vode delno poruši pore. Zato je za podaljšanje življenjske dobe hidrofobiranje notranje strukture silicijevega aerogela nujno.

Hidrofobiranje silicijevega aerogela izvedejo s sililiranjem, kjer hidroksilne skupine na površini silicijevega alkogela pretvorijo v hidrofobne organosilanske skupine (slika 9). Hidroksilne skupine z zaestrenjem pretvorijo v nepolarne alifatske skupine ($\equiv\text{Si-R}$), kjer je alifatska skupina največkrat skupina metoksi ($-\text{OCH}_3$). Zaestrenje izvedejo v alkogelu pred odstranitvijo topila [4, 23]. Hidrofobne lastnosti aerogela se na zraku po določenem času lahko poslabšajo in aerogel postane ponovno vodovpojen.

5 Uporaba

Izdelovalci silicijevega aerogela so American Aerogel Co. [24], Aspen Aerogels, [25], Cabot Corporation [26], CF Technologies Inc. [27] in Dow Corning Co..

Silicijev aerogel največ namenjajo za toplotno izolacijo (za superizolacijo) za vzdrževanje temperature v območju 2–8 °C (hladilni sistemi), v območju 0 °C (moker led), v območju –78 °C (suh led) in v visokotemperaturnem območju do 650 °C.

Zaradi velike specifične površine in nanoporoznosti je učinkovit za filtracijo, razsoljevanje morske vode, absorpcijo (oljni absorberji, absorpcija tekočin in trdih onesnaževalcev), kot nosilec snovi (katalizatorjev). Kot odličen zvočni izolator je silicijev aerogel tudi potencialni material za zvočne pregrade. Prav tako je uporaben kot absorber energije udarcev za mehansko zaščito (čelade, druge zaščitne naprave).



Slika 9: Sililiranje silicijevega gela [4] (HMDS – heksametildisilan, HMDZ – heksametildisiloksan, TMCS – trimetilklorosilan)

Silicijev aerogel uvrščajo med zelene proizvode, njegova proizvodnja je okolju prijazna, prav tako sam material, uporaba pa pripomore k zmanjšanju ogljičnega odtisa.

Slabe strani silicijevega aerogela so predvsem visoki proizvodni stroški in slabe mehanske lastnosti, z vidika uporabe na področju oblačil in tehničnih tekstilij pa sta slabosti tudi togost in prašenje.

6 Sklep

Silicijev aerogel sestavljajo delci SiO_2 s povprečnim premerom pod 10 nm, ki so povezani v nanostrukturo s porami povprečnega premera pod 50 nm. Odlikuje se po izjemno nizki toplotni prevodnosti (pod 10 mW(mK)^{-1}), visoki poroznosti (okrog 99 %), visoki optični prepustnosti v vidnem delu spektra (okrog 90 %), veliki specifični površini ($1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), nizki dielektrični konstanti ($\sim 1,0-2,0$), nizkem lomnem količniku ($\sim 1,05$) in visoki zvočni izolativnosti (hitrost širjenja zvoka skozi aerogel je okrog 100 ms^{-1}) [12].

Znan je že dobrih 80 let, a šele zadnjih dvajset let ga industrijsko proizvajajo in uporabljajo za oljne absorberje, za absorpcijo prašnih delcev, zvoka ipd. ter kot toplotni superizolacijski material.

Zaradi visoke cene silicijevih alkoksidov in dragega postopka ekstrakcije pri nadkritičnem tlaku in visokih temperaturah je cena silicijevega aerogela še vedno zelo visoka, zato je njegova uporaba omejena predvsem na področja, kjer s klasičnimi materiali ne dosežejo zelenih učinkov. V kombinaciji s tekstilnimi materiali je perspektivna uporaba silicijevega aerogela za toplotno izolacijo, kjer zaradi velikega toplotno izolacijskega učinka zadoščajo že nekaj milimetrov debele plasti aerogela za uporabo v ekstremnih temperaturnih okoljih.

Novejše raziskave kažejo, da je mogoča izdelava kakovostno primerljivega silicijevega aerogela iz vodnega stekla z ekstrakcijo topila iz gela pri atmosferskem tlaku, kar napoveduje širšo komercializacijo silicijevega aerogela v prihodnosti.

Modifikacije silicijevega aerogela so usmerjene v odpravljanje pomanjkljivosti, predvsem izboljšanje mehanskih lastnosti in odpornosti na vodo ter v funkcionalizacijo površja silicijevega aerogela (hidrofobiranje površine), ki je pomembna za daljšo življenjsko dobo silicijevega aerogela. Med uveljavljene modifikacije spadajo funkcionalizacija aerogela z

impregniranjem z reaktivnimi molekulami, cepljena kopolimerizacija (an. *graft copolymerisation*) z impregniranjem silicijevega aerogela v raztopini ali plinu, vlaganje v polimere in izdelava aerogelnih kompozitov z ulivanjem silicijevega sôla v vlaknovino ali v organske pene.

Uporabo silicijevega aerogela na področju tehničnih tekstilij in oblačil bomo predstavili v naslednjem članku. Silicijev aerogel je mogoče uporabiti v kombinaciji s tekstilijami v obliki granulata, monolitnih kosov ali v obliki z kompozitov, kjer vlaknovina podeli aerogelu večjo trdnost in preprostejšo uporabo.

7 Literaturni viri

1. *Defining aerogel technology*. [Dostopno na daljavo]. [citirano 15. 06. 2012] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.americanaerogel.com>>.
2. FILETIN, T. *Primjena nanomaterijala u tehnici*. [Dostopno na daljavo]. [citirano 15. 06. 2012] Dostopno na svetovnem spletu: <http://titan.fsb.hr/~tfiletin/pdf/hazu_nano1.pdf>.
3. STEPANIAN, C. J. Highly flexible aerogel insulated textile-like blankets. *US Patent Application Publication, 2007/0154698 A1, 05. julij 2007*.
4. DORCHEH, A. S. in ABBASI, M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterisation. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, vol. 199, p. 10–26.
5. PREŠA, P., NANUT, Z. in KURALT, S. Izdelava laminiranega aerogela. V *Zbornik prispevkov : 39. simpozij o novostih v tekstilstvu*. Ljubljana : Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2008, str. 43–48.
6. KRANER, P. *Sodobna tehnologija v pilotskih oblačilih – diplomsko delo*. Ljubljana : Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Oddelek za tekstilstvo, 2009, 63 str.
7. *Obláčila, obutev, oprema*. [Dostopno na daljavo]. [citirano 18. 4. 2012] Dostopno na svetovnem spletu: <http://www.aerogel.si/4_oblacila_obutev_oprema.htm>.
8. VÖRÖŠ, A. *Aerogelni kompoziti za tekstilne namene : diplomsko delo*. Ljubljana, 2012, 81 f.
9. KOEBEL, M., RIGACCI, A. in ACHARD, P. Aerogel-based thermal superinsulation: an overview. *J Sol-Gel Sci Technol*, 15. maj 2012. [Dostopno na svetovnem spletu: <<http://rd.springer.com/article/10.1007/s10971-012-2792-9>>].

10. Phase-diag. [Dostopno na daljavo]. [citirano 15. 06. 2012] Dostopno na svetovnem spletu: <http://sl.wikipedia.org/wiki/Slika:Phase-diag_sl.svg>.
11. PIERRE, A. C. History of aerogels. V *Aerogels handbook*. Uredil M. A. Aegerter, N. Leventis in M. M. Koebel. New York, Dordrecht, Heidelberg, London : Springer, 2011, p. 7.
12. VENKATESWARA RAO, A., PAJONK, G. M., BANGI, U. K. H., PARVATHY RAO, A. in KOEBEL, M. M. Sodium silicate based aerogels via ambient pressure drying. V *Aerogels handbook*. Uredil M. A. Aegerter, N. Leventis in M. M. Koebel. New York, Dordrecht, Heidelberg, London : Springer, 2011, p. 103–124.
13. *Aerogel Research Laboratory. The Norris Research Group. Aerogel production*. [Dostopno na daljavo]. [citirano 15.06.2012] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://pamelanorris.wordpress.com/research/aerogel-lab/>>.
14. *Glossary of nanotechnology and related terms* [online]. Rusnano, 2009–2011. [citirano 10. 11. 2012] Dostopno na svetovnem spletu: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article507?sphrase_id=3029>.
15. PIERRE, A. C. in RIGACCI, A. SiO₂ aerogels. V *Aerogels handbook*. Uredil M. A. Aegerter, N. Leventis in M. M. Koebel. New York, Dordrecht, Heidelberg, London : Springer, 2011, p. 28.
16. LEE, C. J., KIM, G. S. in HYUN, G. S. Synthesis of silica aerogels from waterglass via new modified ambient drying. *Journal of Material Science*, 2002, vol. 37, p. 2237–2241.
17. QINGHONG YAO (osebna stran) [Dostopno na daljavo]. [citirano 15.06.2012] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.chem.wayne.edu/brockgroup/qinghong.html>>.
18. *Development of improved molecular models of amorphous nano-porous materials*. [Dostopno na daljavo]. [citirano 15. 06. 2012] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://chumba.che.ncsu.edu/research.html>>.
19. HUMMER, E., LU, X., RETTELBAACH, Th. in FRIKE J. Heat transfer in opacified aerogel powders. *Journal of Non Crystalline Solids*, 1992, vol. 145, p. 211–216.
20. HUNT, A. in AYERS, M. *A brief history of silica aerogels*. Lawrence Berkeley Laboratories: Microstructured Materials Group. [Dostopno na daljavo]. [citirano 15. 06. 2012] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://pamelanorris.wordpress.com/resources/history-of-silica-aerogels/>>.
21. REYNOLDS, J. G., CORONADO, P. R. in HRUBESH, L. W. Hydrophobic aerogels for oil-spill clean-up – synthesis and characterisation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, vol. 292, p. 127–137.
22. PIERRE, A. C. in RIGACCI, A. SiO₂ aerogels. V *Aerogels handbook*. Uredil M. A. Aegerter, N. Leventis in M. M. Koebel. New York, Dordrecht, Heidelberg, London : Springer, 2011, p. 33.
23. SHEWALE; P. M., VENKATESWARA RAO, A. in PARVATHY RAO, A. Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels. *Applied Surface Science*, 2008, vol. 254, p. 6902–6907.
24. *American Aerogel Co.* [Dostopno na daljavo]. [citirano 15. 06. 2012] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://americanaerogel.com/>>.
25. *Aspen Aerogels* [Dostopno na daljavo]. [citirano 15.06.2012] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.aerogel.com/>>.
26. *Cabot Corporation* [Dostopno na daljavo]. [citirano 15.06.2012] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.cabot-corp.com/>>.
27. *CF Technologies Inc.* [Dostopno na daljavo]. [citirano 15.06.2012] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.cftechnologies.com/>>.