

معرفی سیلیکا آبروژل‌ها و تهیهی آن‌ها به روش سل-ژل

میترا توکلی^{*}، مینا اسحاقی

یزد، دانشگاه یزد، پردیس فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر

چکیده ...

در سال‌های اخیر فناوری نانو تحولات چشمگیری را در صنایع مختلف ایجاد کرده است. ساختارهای مختلفی از نانومواد به صورت تجاری یا تحقیقاتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آبروژل‌ها دسته‌ای از نانومواد متخلخل‌اند که امروزه مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته‌اند. آبروژل‌ها می‌توانند از جنس کربن، سلولز، سیلیکا و... باشند. اولین نوع این مواد از جنس سیلیکا بود که در بین آبروژل‌ها بسیار محبوب‌تر شده است، زیرا این مواد طیف گسترده‌ای از خواص استثنایی از جمله مساحت سطح زیاد، تخلخل بالا، چگالی بسیار کم، هدایت حرارتی بسیار پایین، ضریب شکست کم، ثابت دی‌الکتریک بسیار پایین را دارا هستند. این مواد عموماً با روش شناخته شده سل-ژل از پیش‌ماده‌های مختلف از جمله سدیم سیلیکات و آلکوکسیدها تهیه می‌شوند. توسعه سریع فرایند سل-ژل در طول دو دهه گذشته منجر به پیشرفت سریع در سنتز مواد متخلخل شده است. روش سل-ژل، منجر به تولید سیلیکا آبروژل با خواص استثنایی می‌شود که این خواص کاربردهای مختلفی مانند عایق‌های صوتی و حرارتی، کاتالیزور، عبوردهی نوری بالا، جذب آلاینده‌ها از آب و... را برای آن‌ها به همراه دارد. هدف از این مطالعه معرفی کلی سیلیکا آبروژل‌ها و بررسی روش سل-ژل و نکات مربوط به آن در تهیهی سیلیکا آبروژل‌ها است.

واژه‌های کلیدی:

سیلیکا آبروژل
روش سل-ژل
سدیم سیلیکات
آلکوکسید

^{*}پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

mtavakoli@yazd.ac.ir

۱ مقدمه

اصطلاح آبروژل‌ها به‌طور کلی دو تعریف دارد: (۱) همه مواد به‌دست آمده از فرایند خشک کردن خاص (روش فوق بحرانی) ژل‌های مرطوب، صرف نظر از خصوصیات ساختاری، آبروژل نامیده می‌شوند. با توسعه روش‌های جدید خشک کردن (خشک کردن در شرایط معمولی و خشک کردن انجمادی)، این تعریف، دیگر مناسب به نظر نمی‌رسد [۱]. (۲) موادی که در آن‌ها ساختار معمولی منافذ و شبکه تا حد زیادی حفظ می‌شود و مایع درون منافذ ژل با هوا جایگزین می‌شود، آبروژل نامیده می‌شوند. این کار همیشه با روش خشک کردن فوق بحرانی اتفاق نمی‌افتد؛ از طرفی مشخص نیست که ساختار ژل تا چه اندازه حفظ شده است. انقباض و شکل‌گیری مجدد بدنه ژل در طی خشک شدن، پدیده‌ای عادی است. به‌طور عمده این تعریف در مورد خصوصیات ویژه این دسته از مواد کاربرد دارد [۲].

اغلب تحقیقات بر اساس تعریف دوم بر روی ویژگی‌های فیزیکی و کاربردهای آبروژل‌ها متمرکز است [۳]. در بین همه مواد متخلخل جامد شناخته‌شده، آبروژل‌ها با ویژگی‌های منحصربه‌فردی شناخته شده‌اند که به انواع آن‌ها در بخش‌های پیش رو اشاره شده است. اولین نوع آبروژل‌ها از جنس سیلیکا بود. این مواد دارای خواص ویژه مانند مساحت سطح مخصوص زیاد ($500-1200 \text{ m}^2/\text{g}$)، تخلخل بالا ($\sim 90\%$)، چگالی بسیار کم ($\sim 0.003 \text{ g/cm}^3$)، هدایت حرارتی بسیار پایین (0.005 W/m.K)، ضریب شکست کم (~ 1.05)، ثابت دی‌الکتریک بسیار پایین (۱-۲) هستند که از مزایای آن‌ها محسوب می‌شود [۴]. از طرفی شکنندگی سیلیکا آبروژل‌ها و خواص مکانیکی ضعیف مانند استحکام فشاری (Compressive Strength)، استحکام کششی (Tensile Strength) و کشسانی (Elasticity) بسیار پایین از معایب این مواد در تمامی زمینه‌های کاربردی آن‌ها است. معمول‌ترین روش برای تهیه سیلیکا آبروژل‌ها روش سل-ژل است. این فرایند در تهیه سیلیکا آبروژل‌ها نیازمند در نظر گرفتن نکات مهمی مانند حفظ ساختار ژل است. تاکنون مطالعات انجام شده درصدد رفع یا بهبود موانع تهیه سیلیکا آبروژل‌ها، معایب آن‌ها و گسترش کاربردهایشان بوده است [۵]. در این مقاله، طی معرفی سیلیکا آبروژل‌ها به بررسی سازوکار شیمیایی و فیزیکی فرایند سل-ژل در تهیه این مواد پرداخته می‌شود. هم‌چنین برخی از مولفه‌های مهم برای تهیه سیلیکا آبروژل یک پارچه و مقاوم از نظر مکانیکی از جمله نوع روش خشک کردن و انتخاب تقویت‌کننده مورد بررسی قرار گرفته است.

۲ روش سل-ژل

فرایند سل ژل (sol-gel)، روشی عمومی و قابل اعتماد برای تهیه مواد، به‌طور خاص اکسیدهای فلزی با اندازه منافذ کوچک و یکنواخت و ریزساختارهای متنوع است. به‌طور کلی این فرایند شامل انتقال سامانه‌ای از مایع (سل) به داخل فاز (ژل) جامد است [۶،۷]. روش سل-ژل به‌طور معمول شامل سه مرحله مجزا است: (۱) مرحله تبدیل سل به ژل (ژل شدن)، (۲) تشکیل شبکه (پیرسازی) و (۳) تبدیل ژل به آبروژل (خشک کردن). پس از انتخاب مواد مورد نظر برای ساخت آبروژل، پیش‌ماده‌ها در مایع پراکنده می‌شوند (پراکنندگی کلئیدی) و به ژل اجازه داده می‌شود تا شبکه پیوسته‌ای از جامد تشکیل دهد (پیرسازی) [۳]. ژل‌ها معمولاً مطابق محیطی که در آن پراکنده شده‌اند به سه دسته آبروژل، آکوژل و آلکوژل تقسیم می‌شوند (به ترتیب برای هوا، آب و الکل). به‌طور کلی فرایند سل-ژل شامل واکنش‌های آب‌کافت (Hydrolysis) و واکنش‌های تراکم (Condensation) است. واکنش‌های آب‌کافت در طول کلیه مراحل فرایند، هم‌زمان با واکنش‌های تراکم رخ می‌دهند [۶].

۳ سازوکار فرایند سل-ژل

فرایند سل-ژل به معنی سنتز شبکه‌ای معدنی توسط واکنش شیمیایی در محلول، در دماهای پایین یا تشکیل شبکه‌ای آمورف با تبلور از محلول است. بارزترین ویژگی این واکنش، انتقال از محلول کلئیدی (مایع) به ژل دو یا چند فاز (جامد) است که منجر به بیان عبارت «فرایند سل-ژل» شده است. از مزایای مهم این فرایند، سادگی و مقرون‌به‌صرفه بودن آن برای تولید مواد با کیفیت بالا است. فرایند سل-ژل در تولید ژل‌ها، روکش‌های فیلم نازک و پودرهای اکسیدی کاربرد دارد [۸]. شکل‌گیری تعلیقی یکنواخت ذرات کلئیدی را می‌توان با محاسبه نرخ رسوب‌گذاری، درک کرد. با توجه به کروی بودن ذرات می‌توان قانون استوکس (Stokes Law) را برای آن‌ها به کار برد. میزان رسوب عبارت است از:

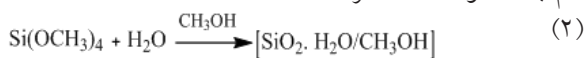
$$\frac{dx}{dt} = \left[\frac{4\pi r^3}{3} (\rho' - \rho) g \right] / 6\pi r \eta \quad (1)$$

$$= \left[2r^2 (\rho' - \rho) g \right] / 9\eta$$

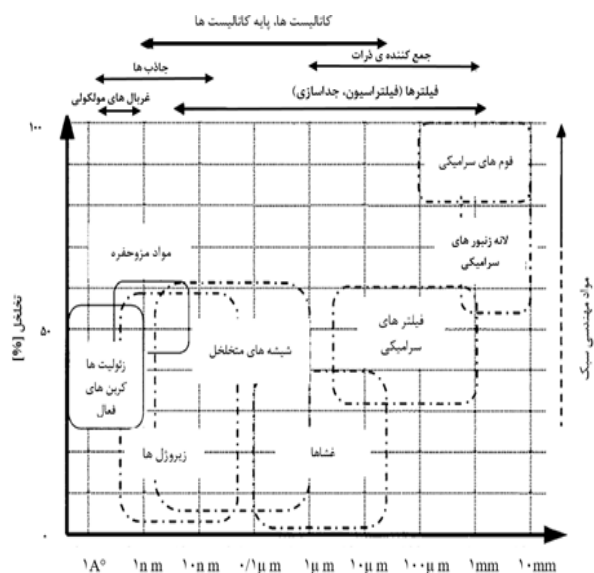
η گرانیوی محیط اطراف، r شعاع ذرات کلئیدی، ρ' وزن مخصوص مواد دارای ذرات کلئیدی و ρ وزن مخصوص محیط اطراف است [۹،۱۰].

سل، تعلیقی کلئیدی از ذرات جامد در مایع است که در آن فاز پراکنده بسیار کوچک است ($1-1000 \text{ nm}$). بنابراین نیروی

Kistler برای تبدیل آکوژل‌ها به آبروزل‌ها، NaCl تشکیل شده در محیط واکنش را با چندین بار شست‌وشو حذف و سپس آب را با حلال دیگری جایگزین کرد. او نشان داد که مایع درون ژل‌ها می‌تواند بدون تخریب ساختار ژل حذف شود اما روش او زمان‌بر و خسته‌کننده بود؛ به همین دلیل تا سال ۱۹۶۸ پیگیری نشد اما بعد از آن به وسیله تیم تحقیقاتی به سرپرستی پروفیسور S.J. Teichner در دانشگاه Claude Bernard فرانسه مجدداً مورد مطالعه قرار گرفت. آن‌ها روش را ساده‌تر کردند. همانند واکنش ۲ تترامتوکسی سیلان را در متانول حل کردند و مقدار مشخصی آب را برای شروع واکنش آب کافت و تراکم به محلول اضافه کردند [۱۳].



اولین آشکارساز برای سیلیکا آبروزل‌ها (Cerenkov Radiation Detector) در سال ۱۹۷۴ توسط Cantin و همکاران توسعه یافت. از آن به بعد سیلیکا آبروزل‌ها برای استفاده در لیزر، حسگرها، عایق‌های حرارتی، مدیریت ضایعات، هادی‌های نوری، وسایل الکترونیکی، خازن‌ها، کاتالیزورها و... در نظر گرفته شدند [۹]. انواع مختلفی از مواد متخلخل تولید شده‌اند که لازم است جایگاه دقیق آبروزل‌ها نسبت به آن‌ها مشخص شود. شکل ۱ این موقعیت را مشخص می‌کند. شایان گفتن است که توانایی ساخت موادی با اندازه حفرات کنترل شده بین ۲ تا ۵۰ نانومتر (نانو متخلخل) از سال‌های ۱۹۹۰ به بعد صورت



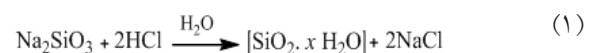
شکل ۱ مقایسه توزیع اندازه حفرات و میزان تخلخل مواد مختلف با مواد نانو متخلخل [۱۴].

گرانشی ناچیز بوده، نیروهای کوتاه‌برد، مانند جاذبه و اندروالس و بارهای سطحی، بر برهم‌کنش‌ها حاکم هستند. عدم تحرک فاز پراکنده به اندازه کافی کم است؛ به گونه‌ای که حرکت براونی (Brownian Motion) را نشان می‌دهد، مانند برخوردهای تصادفی در پیاده‌رو که توسط مولکول‌های محیط تعلیقی انجام می‌شود. سل می‌تواند با دو روش تراکم (Condensation) و پراکندگی (Dispersion) ذرات به وجود آید [۱۱]. تراکم، حاصل رشد هسته ذرات تا اندازه مناسب است؛ در حالی که پراکندگی، شامل کاهش ذرات بزرگ به ابعاد کلوئیدی است. اندازه و خصوصیات ذرات حاصل به میزان نسبی این دو فرایند بستگی دارد. هنگامی که سرعت هسته‌سازی زیاد باشد و سرعت رشد بلور پایین باشد، تشکیل سل، ارجح است. بسته به درجه اتصالات عرضی و فرایند رشد، خوشه‌های معدنی می‌توانند به صورت کلوئیدی یا پلیمری باشند و قطر آن‌ها بین ۱۰ Å تا ۲۰۰ Å است. فاکتورهای مختلفی از جمله قطبیت حلال، مقاومت یونی (Ionic Strength) محیط واکنش و دما در تشکیل سل جزء متغیرهای سامانه هستند [۹].

ژل‌سازی فرایندی است که به وسیله آن، جریان سل آزاد به شبکه جامد سه‌بعدی تبدیل می‌شود که حلال را محصور می‌کند. ژل، نیمه جامدی حاوی مایع است. مایع اجازه نمی‌دهد شبکه جامد از هم بپاشد و شبکه جامد اجازه خروج مایعات را نمی‌دهد. نقطه ژل شدن معمولاً با افزایش ناگهانی گرانشی و عکس‌العمل کشسان در برابر تنش، مشخص می‌شود. برای تهیه آبروزل‌ها، ژل شدن به راحتی از طریق تغییر در pH محلول واکنش ایجاد می‌شود. وضعیت مکانیکی ژل به تعداد اتصالات عرضی شبکه بستگی دارد. بدیهی است که هرچه درجه اتصالات بیشتر باشد، ساختار سفت‌تری حاصل می‌شود [۱۰].

۴ آبروزل‌های SiO₂

اولین بار در سال ۱۹۳۰، S.S. Kistler با ایده جایگزینی فاز مایع با گاز و انقباض کم، آبروزل‌های زیادی از مواد مختلف مانند ژلاتین، اکسید قلع، لاستیک، اکسید آهن، سلولز، سلولز نترات، آلومین تخم‌مرغ و... تهیه کرد [۱۲]. او همچنین از اکسیدسیلیسیم (SiO₂) نیز برای تهیه سیلیکا آبروزل‌ها استفاده کرد. برای این منظور مطابق واکنش ۱ به آب شیشه (محلول آبی سدیم سیلیکات، Water glass) اجازه داد تا با هیدروکلریک اسید (HCl) واکنش دهد.



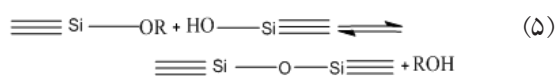
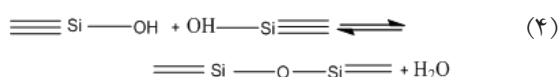
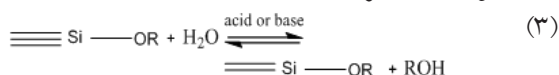
جدول ۱ پیش ماده‌های معمول تهیه‌ی سیلیکا آیزول [۹].

پیش ماده‌ی آبدوست	پیش ماده‌ی آبگریز
تترامتوکسی سیلان (TMOS)	متیل تری متوکسی سیلان (MTMS)
تترا اتوکسی سیلان (TEOS)	متیل تریاتوکسی سیلان (MTES)
سدیم سیلیکات (Na_2SiO_3)	

تهیه کرد. در این صورت لازم است اثر نسبت پیش ماده‌ها بر روی خواص نهایی مورد بررسی قرار گیرد. هدف استفاده از دو پیش ماده به طور هم زمان، ایجاد خواص جدید یا بهبود خواص قبلی سیلیکا آیزول هاست. Vinayak و همکاران (۲۰۱۸) اثر دو پیش ماده‌ی TEOS ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل متاکریلات (TMSPM) و Pan و همکاران (۲۰۱۷) اثر دو نوع پیش ماده‌ی سدیم سیلیکات و MTMS را بر روی خواص نهایی سیلیکا آیزول‌ها بررسی کردند [۱۸، ۱۹].

۶ شیمی روش سل-ژل برای سیلیکا آیزول‌ها

همان طور که اشاره شد در روش سل-ژل واکنش‌های آب کافت (واکنش ۳) در طول کلبه‌ی مراحل فرایند، هم‌زمان با واکنش‌های تراکم (واکنش ۴ و ۵) اتفاق می‌افتد. بنابراین، همه‌ی گونه‌های واسطه هنوز حاوی گروه Si-OR یا Si-OH هستند [۲۰].



حذف کامل مایع درون منافذ بسیار سخت است و در نتیجه طی خشک شدن باعث انقباض بیشتر می‌شود. به همین دلیل سیلیکا آیزول‌ها معمولاً به وسیله واکنش‌های کاتالیز شده بازی (اغلب با آمونیاک) کاتالیز می‌شوند. در مرحله‌ی اول $\text{Si}(\text{OR})_4$ با مقدار کمی آب مخلوط می‌شود. این کار منجر به تشکیل خوشه‌های کوچک سیلیسیک اسید SiO_4H_4 می‌شود. در مرحله بعد مقدار مشخصی اسید یا باز به عنوان کاتالیزور اضافه می‌شود. شبکه‌های تشکیل شده به وسیله این روش دو مرحله‌ای دارای طبیعت پلیمری هستند. احتمالاً خوشه‌های قابل واکنش تشکیل

گرفت [۱۴].

عبارت ژل SiO_2 فقط برای توصیف نوع معدنی بودن اسکلت استفاده می‌شود. ژل‌های SiO_2 و آیزول‌ها اغلب ترکیبی از $\text{SiO}_x(\text{OH})_y$ بوده یا اگر از آلکوکسیدها تشکیل شده باشند ترکیب $\text{SiO}_x(\text{OH})_y(\text{OR})_z$ دارند که در ترکیب آخر مقادیر y و z نباید زیاد باشند. در اغلب آماده‌سازی‌های آزمایشگاهی سیلیکا آیزول‌ها از تترآلکوکسی سیلان $\text{Si}(\text{OR})_4$ به عنوان منبع سیلیس استفاده می‌کنند. مایع منافذ ژل‌ها پس از افزودن مقدار مشخصی از آب تشکیل شده و بیشتر از الکل به عنوان حلال استفاده می‌شود که در اثر واکنش آب کافت نیز تولید می‌شود [۱۵].

۵ پیش ماده‌های فرایند سل-ژل

پیش ماده همان شروع کننده فرایند است. به طور کلی پیش ماده‌ها برای فرایند سل-ژل باید دارای خصوصیات زیر باشند: (۱) در محیط واکنش حل شوند. (۲) اندازه کافی واکنش پذیر باشند تا در فرایند تشکیل ژل شرکت کنند.

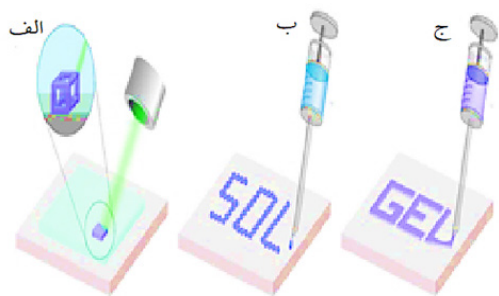
آلکوکسیدها به دلیل قابل دسترس بودن متداول‌ترین پیش ماده‌ها برای تهیه سیلیکا آیزول‌ها با روش سل-ژل هستند. پیش‌بینی نوع پیش ماده مورد استفاده برای هدفی خاص بسیار دشوار است. واکنش پذیری پیش ماده تنها به ماهیت شیمیایی آن بستگی ندارد، بلکه به شرایط واکنش نیز وابسته است [۱۶]. در مقایسه با پیش ماده‌های حاوی عناصر دیگر، قدرت تشکیل شبکه Si برای ساخت ژل، بیشتر است؛ به همین دلیل است که سایر پیش ماده‌های گران قیمت آلکوکسید را می‌توان با مواد ارزان قیمت مانند آلکوکسیدهای سیلیکون برای فرایند سل-ژل جایگزین کرد. در جدول ۱ تقسیم‌بندی کلی پیش ماده‌های معمول در سنتز سیلیکا آیزول‌ها ذکر شده است. پیش ماده‌های آب‌گریز منجر به تشکیل آیزول‌های نرم و انعطاف پذیر، کدر با چگالی بیشتر از g/cm^3 ۰/۳۱ می‌شوند. این در حالی است که پیش ماده‌های آب‌دوست، آیزول‌هایی سخت و شکننده، شفاف (عبور نوری $> 90\%$) با چگالی کمتر از g/cm^3 ۰/۳۱ را تولید می‌کنند [۹].

هم چنین از ترکیبات ارگانوسیلان یک‌عاملی و چندعاملی از نوع SiX_3 ، R_2SiX_2 و همچنین پیش ماده‌های دوسیلانه $\text{X}_3\text{Si-R-SiX}_3$ ($\text{R} =$ گروه‌های آلکیل، آریل یا وینیل، $\text{X} = \text{Cl}$ یا گروه‌های آلکوکسی)، برای تهیه سیلیکا آیزول‌ها استفاده می‌شود. در این حالت، پیش ماده‌های مختلف در دسته‌های ارگانوآلکوکسی سیلان و پیش ماده‌های سیلیکای پل‌دار دسته‌بندی شده، آیزول‌های مختلف با خصوصیات جدید ایجاد می‌کنند [۱۷]. با استفاده از دو پیش ماده (Co-precursor Method) با نسبت‌های مختلف نیز می‌توان سیلیکا آیزول‌ها را

مرحله تبدیل سل به ژل ممکن است به صورت سه بعدی یا مخلوط کردن مستقیم پیش‌ماده‌ها و افزودنی‌ها (روش سنتی) انجام شود. روش چاپ سه‌بعدی ((Three Dimensional Printing (3DP)) نوعی روش تهیه‌ی ماده‌ی سه‌بعدی از طریق فرایند رشد لایه‌به‌لایه است. این روش با استفاده از مواد زیادی مانند پلیمرها، سرامیک‌ها و فلزات امکان ساخت ساختارهای پیچیده را برای بسیاری از بخش‌های صنعتی با زمان بسیار کم فراهم می‌آورد. روش چاپ سه‌بعدی برای آبروزل‌ها ممکن است به صورت ساخت ساختارهای سه‌بعدی (ژل) با وزن بسیار کم در حین چاپ، قبل یا بعد از چاپ انجام شود. در شکل ۲ طرح‌واره روش چاپ سه‌بعدی مشاهده می‌شود [۲۲].

پلیمرهایی که در این روش استفاده می‌شوند، می‌توانند از نوع گرمانرم (Thermoplastic) گرماسخت (Thermoset)، لاستیک (Elastomer)، پلیمرهای ترکیب شده با پرکننده‌ها و پلیمرهای مخلوط با مواد زیستی باشند. پلی‌کربنات (PC)، آکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS)، پلی‌اتر و پلی‌اتراترکتون (PEEK) از پلیمرهای پرکاربرد در این زمینه هستند [۲۳].

روش چاپ سه‌بعدی درحالی‌که زمان ژل شدن را سرعت می‌بخشد و هدر رفت مواد مورد مصرف را کاهش می‌دهد؛ درمقایسه با روش سنتی تهیه آبروزل‌ها محدودیت‌هایی مانند نیاز به دستگاه‌ها و لوازم جانبی گران و ایجاد خوشه‌هایی با گرانروی بالا که باعث انسداد دهانه نازل می‌شوند را به همراه دارد. همچنین ممکن است این روش برای تهیه آبروزل‌هایی که نیاز به زمان پخت طولانی دارند کارآمد نباشد [۲۲]. در این مطالعه روش سنتی تهیه آبروزل‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد.



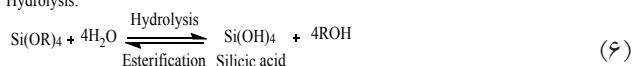
شکل ۲ طرح‌واره سه روش اصلی چاپ سه‌بعدی برای تهیه آبروزل‌ها. الف) برای تبدیل محلول سل به ژل در طول چاپ از لیزر استفاده می‌شود، ب) قبل از مشاهده ژل در ساختار مورد نظر خود، محلول چاپ می‌شود، ج) ژل قبل از چاپ تشکیل شده و برای رسیدن با ساختار مورد نظر بیرون می‌آید [۲۲].

شده در مرحله اول بدون در نظر گرفتن انواع کاتالیزور در مرحله دوم، به عنوان واحدهای تشکیل دهنده ساختار، مسئول تشکیل شبکه هستند. استفاده از کاتالیزورهای مختلف باعث تفاوت در سفتی (Stiffness) شبکه نهایی می‌شود؛ به طوری که کاتالیزور بازی در مرحله دوم منجر به سفتی بیشتر و پایداری ژل‌ها می‌شود. با این روش دو مرحله‌ای کنترل دقیق زیر ساختار و اندازه منافذ ژل‌های SiO_2 امکان‌پذیر است. برای مثال در حالی که وزن مخصوص آبروزل‌های تشکیل شده به وسیله واکنش‌های کاتالیز شده یک مرحله‌ای با باز یا اسید در محدوده $0.33 - 0.03 \text{ g/cm}^3$ بوده، تولید آبروزل با وزن مخصوص 0.04 g/cm^3 به وسیله فرایند دو مرحله‌ای حاصل می‌شود [۲۱]. برای کاربردهای فنی که در آن نیاز به مقدار زیادی از آبروزل‌ها است، آلوکوسی سیلان‌ها بسیار گران هستند. بنابراین آب شیشه (محلول آبی سدیم سیلیکات) به عنوان منبع سلیکا استفاده می‌شود. با تغییر pH به حالت اسیدی، ژل می‌شود. همین واکنش را می‌توان با انتقال سیلیسیک اسید به درون حلال آلی و انجام واکنش تراکم در محیط اسیدی خنثی یا بازی انجام داد. ژل‌های خیس نهایی برای تولید آبروزل‌ها مناسبند [۳]. ویژگی‌های ماکروسکوپی آبروزل‌های SiO_2 به علت تفاوت‌ها در ساختار ذرات اولیه و تشکیل شبکه در طیف گسترده‌ای بسیار متفاوتند. اطلاعات ساختاری آبروزل‌های SiO_2 در جدول ۲ آمده است [۴].

جدول ۲ ویژگی‌های آبروزل‌های SiO_2 [۴].

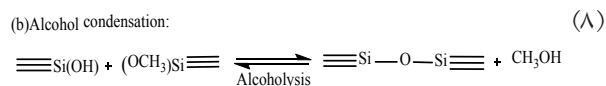
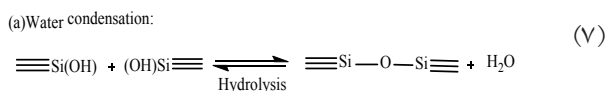
ویژگی	گستره	مقدار معمولی
چگالی توده، g/cm^3	۰/۰۳-۰/۵	۰/۱۰۰
چگالی اسکلتی، g/cm^3	۱/۷-۱/۲	
تخلخل، %	۸۰-۹۹/۸	
قطر ذره اصلی، nm	۲۰-۱۵۰	
مساحت سطح ویژه، nm	۱۰۰-۱۶۰۰	۶۰۰
شاخص شکست	۱/۰۰۷-۱/۲۴	۱/۰۲
هدایت حرارتی (در هوا، ۳۰۰ K)	۰/۰۱۷-۰/۰۲۱	۰/۰۲۰
$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$		
مدول الاستیک (MPa(E))	۰/۰۰۲-۱۰۰	۱
سرعت صدا، C_L ، m/s	۲۰-۸۰۰	۱۰۰
مقاومت صوتی Z		۱۰ ^۲
$\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$		

Hydrolysis:

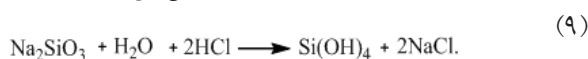


where R = Vinyl, Alkyl or Aryl group

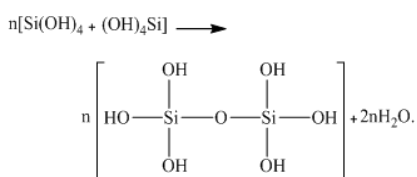
Condensation:



سیلیکات سدیم برای ایجاد سیلیسیک اسید با آب واکنش می دهد و سپس سیلیسیک اسید پلیمری شده، ژل سیلیس را به صورتی که در واکنش های زیر نشان داده شده است تشکیل می دهد:



سیلیسیک اسید برای تشکیل ذرات و زنجیره های کوچک سیلیکا، متراکم می شود و در نتیجه، مطابق واکنش زیر، شبکه ژل سیلیکا ایجاد می کند:



با توجه به این واکنش ها ساختار ژل ها به صورت محصول واکنش های آب کافت و تراکم و واکنش های برگشت (یعنی استری شدن و واپلمری شدن الکلی یا آب کافت) پی در پی تکامل می یابد. واکنش آب کافت با اضافه کردن اسید یا باز سرعت می یابد. شکل نهایی سیلیکای آب کافت شده به pH محلول بستگی دارد. در pH پایین (بسیار اسیدی)، ذره ی سیلیکا تمایل به ایجاد زنجیره خطی با چگالی اتصالات عرضی کم دارد. این پدیده منجر به تشکیل ژل نرم می شود که قابل برگشت به حالت اولیه است و در محلول پخش می شود. با افزایش مقدار pH، تعداد اتصالات عرضی بین زنجیره های پلیمری نیز افزایش می یابد. در pH بالا (بسیار قلیایی)، پلیمرها شاخه دارتر شده و تعداد اتصالات عرضی افزایش می یابد. در pH پایین، آب کافت با حمله الکترون دوستی روی اتم اکسیژن گروه آلكوكسيد رخ می دهد، در حالی که در pH بالاتر، آب کافت و پلیمری شدن با حمله هسته دوستی به یون Si^{+4} انجام می شود. به طور کلی الکترون دوست ها عامل اکسیدکننده و هسته دوست ها عامل

ژل های آماده شده، در مرحله پیرسازی در محلول مادر خود پیرمی شوند؛ به این معنی که پیوند بین ذرات آن ها شکل می گیرد. در مرحله پیرسازی، ژل تقویت می شود همچنین انقباض شبکه ژل در مرحله خشک کردن به حداقل می رسد. زمانی که ژل سازی به پایان رسید، ژل باید عاری از مایع درون منافذش شود. برای جلوگیری از فروپاشی ساختار ژل خشک کردن در شرایط خاص انجام می شود. مرحله خشک کردن می تواند به صورت های مختلفی انجام شود:

۱) خشک کردن در فشار محیط Ambient Pressure Drying (APD)
 ۲) خشک کردن فوق بحرانی Super Critical Drying (SCD)
 ۳) خشک کردن انجمادی Freeze Drying (FD) [۶].

در مرحله خشک شدن سیلیکا آبروژل ها باید به دو نکته مهم توجه داشت و درصدد رفع یا بهبود آن ها برآمد:

۱) از آن جایی که آبروژل ها در حالت معمول تا حجمی نزدیک به ۹۰٪ از هوا پر شده اند و اسکلتشان شامل نانو ذرات به هم پیوسته است ساختار شکننده ای دارند. بنابراین تهیه سیلیکا آبروژل خالص یک پارچه و مقاوم از نظر مکانیکی کار بسیار دشواری است.
 ۲) مرحله خشک کردن این مواد بسیار حائز اهمیت است. زیرا ساختار حفرات بعد از خشک کردن باید حفظ شود یعنی ژل ها می بایست از لحاظ مکانیکی پایدار باشند [۳].

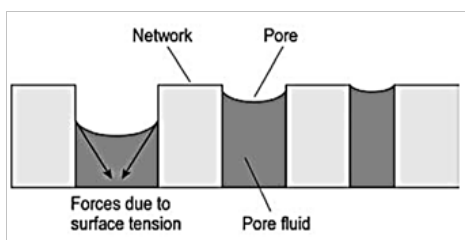
۷ سازوکار فرایند سل-ژل برای سیلیکا آبروژل ها

۷-۱ آلكوكسيدهای سیلیکون

ژل های سیلیکات با آب کافت مونومرهای آلكوكسيد سیلیکون ۳ یا ۴ عاملی به عنوان پیش ماده، به همراه اسید معدنی مانند HCl یا $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ یا باز مانند NH_3 یا NH_4OH به عنوان کاتالیزور، تهیه می شوند. سیلیسیک اسید طی واکنش آب کافت آلكوكسيدهای سیلیکون تشکیل شده (واکنش ۶) و سپس در واکنش تراکم آب یا الکل (واکنش های ۷ و ۸) شبکه ژل سیلیس را تشکیل می دهد. الیگومرهای کوچک (خوشه ها) در ابتدا توسط واکنش تراکم تشکیل شده، سپس ذرات سل تشکیل می شوند. در این حالت همه ی بخش های میانی هنوز دربرگیرنده گروه های Si-OR یا Si-OH هستند. آب کافت در تمام مراحل سل-ژل به موازات تراکم رخ می دهد [۷].

۷-۲ سیلیکات ها و مواد معدنی محلول در آب

سیلیکات سدیم نسبت به دیگر پیش ماده ها ارزان تر و همیشه در دسترس است. این ماده، تولیدکننده ی سیلیسیک اسید نسبتاً خالص است که از آن می توان برای تهیه ژل استفاده کرد.



شکل ۳ نیروی سطحی در منافذ با اندازه‌های متفاوت در فرایند خشک شدن. در فشار یکسان، انحنای همه هلال‌ها در منافذ، یکسان است. به همین دلیل منافذ بزرگ‌تر ابتدا خالی می‌شوند [۲۱].

بالا می‌رود که احتمال ترک خوردن افزایش پیدا می‌کند. تا این مرحله بیشتر مایع از سطح خارجی بدنه زل بخار شده است، اما هنوز فیلم پیوسته‌ای از مایع بر روی دیواره‌های منافذ باقی می‌ماند. در مرحله سوم خشک شدن، این فیلم گسسته می‌شود. در نهایت تنها مایعات در بخش‌های منفرد حضور دارند که می‌توانند فقط از طریق انتشار فاز گاز شبکه را ترک کنند [۲۱].

دو فرایند فروپاشی برای فروپاشی شبکه زل از اهمیت زیادی برخوردار است: اول، انقباض شبکه در قسمت داخلی بدنه زل که منجر به افت و خیز فشار و سپس ایجاد ترک می‌شود و دوم، در طی خشک شدن، منافذ بزرگ‌تر سریع‌تر از منافذ کوچک‌تر عاری از مایع می‌شوند. اگر منافذ با شعاع متفاوت وجود داشته باشند هلال مایع در منافذ بزرگ‌تر سریع‌تر فرو می‌رود. بنابراین دیواره‌های بین منافذ با اندازه‌های متفاوت در فشار و ترک‌های غیریکنواختی قرار می‌گیرند. عوامل تأثیرگذار بر نیروهای موینگی به خوبی مورد بررسی قرار گرفته‌اند و روش‌هایی برای جلوگیری از ترک خوردگی در نظر گرفته شده است. با کنترل دقیق این عوامل اگرچه نمی‌توان از انقباض بیشتر جلوگیری کرد، اما می‌توان زل‌هایی بدون ترک ایجاد کرد. برای خشک کردن باید روش‌هایی استفاده شود که هم ساختار منافذ زل‌های مرطوب حفظ شود و هم از انقباض زیاد جلوگیری شود [۹].

۸-۱ خشک کردن فوق بحرانی

دو روش متفاوت برای خشک کردن در شرایط فوق بحرانی وجود دارد: در شرایط دمای بالا و دمای پایین [۶].

الف) خشک کردن فوق بحرانی در دمای بالا (HTSCD) روش خشک کردن در دمای بالا اولین بار توسط Kistler در سال ۱۹۳۱ به کار گرفته شد و تاکنون به طور گسترده برای تولید سلیکا آبروزلها مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. در شکل ۴ نمودارهای این روش مشاهده می‌شود. فرایند در سه مرحله پیش می‌رود:

کاهنده هستند [۸]. روند زل شدن با بخش‌های کوچک‌تر آغاز شده، سپس روی زنجیره‌های بزرگ‌تر پیش می‌رود؛ به طوری که کاهش تعداد مولکول‌های کوچک‌تر باعث رشد مولکول‌های بزرگ‌تر و تشکیل تجمع‌های فراکتالی (Fractal Aggregates) می‌شود. این فرایند، تکامل استوالد (Ostwald Ripening) نامیده می‌شود [۹].

۸ خشک کردن

مرحله خشک کردن زل‌ها، مرحله بسیار مهمی است. خشک کردن توسط فشار موینگی کنترل می‌شود. انقباض زل‌ها نیز در طی فرایند خشک کردن کنترل می‌شود که می‌تواند با فرمول زیر نشان داده شود:

$$P_c = \frac{-\gamma_{lv}}{(r_p - \delta)}$$

γ_{lv} کشش سطحی مایع درون حفره، r_p شعاع منفذ، δ ضخامت لایه جاذب سطحی را نشان می‌دهند [۲۴].

$$r_p = \frac{2V_p}{S_p}$$

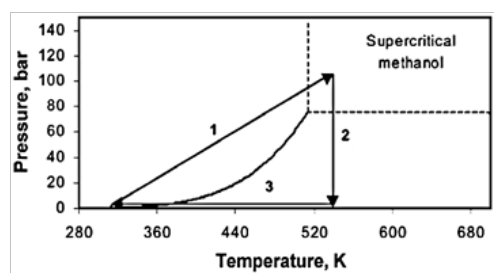
V_p و S_p به ترتیب نشان‌دهنده مساحت سطح و حجم حفرات‌اند که مولفه‌های بحرانی محسوب می‌شوند. افت و خیز در فشار موینگی درون منافذ منجر به آسیب‌های مکانیکی می‌شود. فشار موینگی طی فرایند خشک کردن ممکن است به ۲۰۰-۱۰۰ MPa برسد که منجر به انقباض و ترک خوردن می‌شود. اندازه منافذ کوچک به علت نیروی موینگی شدیدتر می‌توانند منجر به شکست در طی مرحله خشک کردن شود [۶]. تبخیر مایع از زل مرطوب به روشی بسیار پیچیده پیش می‌رود. در مرحله اول، زل همراه با مایعی که درون منافذ را اشغال کرده کوچک می‌شود. مایع از قسمت داخلی بدنه زل به سطح آن جریان پیدا کرده، زل تغییر شکل پیدا می‌کند (شکل ۳). هنگام انقباض، گروه‌های OH به همدیگر نزدیک می‌شوند و به صورت برگشت‌ناپذیر پل‌های M-O-M را تشکیل می‌دهند. با ادامه یافتن خشک شدن، شبکه سفت‌تر می‌شود و به علت کوچک‌تر شدن شعاع منفذ، تنش‌های سطحی مایع افزایش می‌یابد [۲۱]. مرحله دوم زمانی آغاز می‌شود که کشش سطحی دیگر قادر به تغییر شکل شبکه نیست و بدنه زل برای انقباض بیشتر سفت‌تر می‌شود. این نقطه را نقطه بحرانی می‌نامند (نقطه بحرانی فرایند خشک شدن نباید با نقطه بحرانی تغییر مایع در حالت فوق بحرانی، اشتباه گرفته شود). در این مرحله تنش در زل به حدی

کاربردی در خشک کردن دمای فوق بحرانی است. این روش ممکن است به علت فشار و دمای بالا و اشتعال پذیری حلال‌ها مشکلاتی را ایجاد کند. تلاش‌های زیادی برای انجام فرایند در دما و فشار متوسط شده است [۲۵]. Kirkbir و همکاران (۱۹۹۸) مشاهده کردند که فشار آستانه‌ای وجود دارد که بالاتر از این فشار، انقباض ژل قابل چشم‌پوشی است. در زیر نقطه بحرانی، فشار مویینگی بر مقاومت غلبه می‌کند و ساختار از هم می‌پاشد. نقطه آستانه بستگی به ترکیب سل دارد. آنها توانستند بر خلاف دما، فشار لازم برای خشک شدن را کاهش دهند. چندین حلال مختلف مانند اتانول، بوتانول، پنتانول و ایزواکتان را مورد آزمایش قرار دادند. در هر حالت فشار تا مقدار معینی می‌تواند کاهش یابد؛ به طوری که انقباض آیروژل‌ها از ۵ درصد تجاوز نکند [۲۶].

خشک کردن فوق بحرانی سریع، روش دیگری است که به وسیله Poco (۱۹۸۶)، Gauthier (۲۰۰۴) و همکارانشان توسعه یافت. در این روش پیش‌ماده‌های مایع و کاتالیزور در قالب‌های دو تکه‌ای قرار می‌گیرند تا به سرعت گرم شده، پلیمر شدن به سرعت اتفاق افتد. فشار، در ابتدا با چفت کردن دو قسمت قالب به یکدیگر یا به کار بردن فشار هیدرواستاتیک خارجی داخل ظرف بزرگ‌تر یا با ترکیب هر دو روش تنظیم می‌شود. هنگامی که نقطه فوق بحرانی مایع فرا برسد، مایع فوق بحرانی می‌تواند از طریق شکاف‌های شکل گرفته در سطح تماس بین دو بخش قالب یا از طریق شیر تنظیم‌کننده خارج شود. مزیت این روش این است که کل فرایند در یک مرحله انجام می‌شود و حدوداً یک ساعت به طول می‌انجامد؛ در صورتی که روش‌های دیگر شامل چندین مرحله‌اند. روش خشک کردن فوق بحرانی سریع علاوه بر کاهش زمان، به عنوان روشی قابل اعتماد و تکرارپذیر حجم تولیدات را افزایش می‌دهد [۲۸، ۲۷].

ب) خشک کردن فوق بحرانی در دمای پایین (LTSCD)
این روش، روشی معمول برای خشک کردن آیروژل‌هاست که در سال ۱۹۸۵ توسط Tewari و همکاران پیشنهاد شد. حلال موجود در ژل (معمولاً الکل)، قبل از خشک شدن به وسیله مایعی که نقطه فوق بحرانی نزدیک به دمای محیط دارد جایگزین می‌شود. CO₂ مایع برای اکثر گزینه‌ها مناسب است. مزیت این روش این است که می‌تواند در دمای پایین (>۴۰°C) و فشار متوسط (>۸۰ bar) انجام شود. آیروژل‌های به دست آمده از این روش آب‌گریز هستند. طرح‌واره کل فرایند در شکل ۵ نشان داده شده است [۲۹].

روش آزمایشگاهی فرایند به شرح زیر است:
محتوای ژل، حاوی مقدار اضافی از حلال (متانول) در اتوکلاو



شکل ۴ روش خشک کردن در دمای بالا [۶].

۱) ژل خیس با مقدار مناسبی از حلال (مانند متانول) در اتوکلاو جای‌گذاری می‌شود و دما به آهستگی افزایش می‌یابد. افزایش دما موجب افزایش فشار نیز می‌شود. برای رسیدن به فشار و دمای فوق بحرانی حلال مربوط، شرایط در بازه زمانی معین ثابت نگه داشته می‌شود. در جدول ۳ شرایط فوق بحرانی حلال‌های مختلف ذکر شده است.

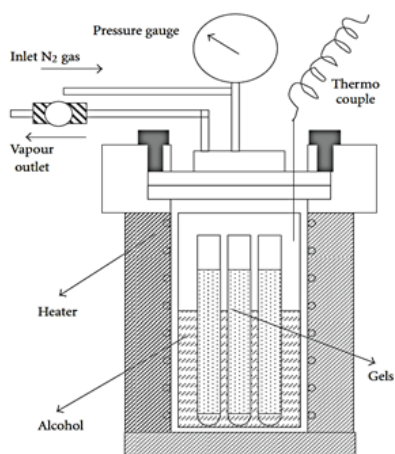
۲) مایع در دمای ثابت به آرامی خارج می‌شود و فشار افت پیدا می‌کند.

۳) با رسیدن به فشار محیط، ژل تا دمای اتاق خنک می‌شود. بنابراین مرز بین فاز مایع و گاز در منافذ از بین می‌رود [۶].

Gross و همکاران (۱۹۹۸)، فرایند استخراج فوق بحرانی را انجام دادند که در آن نرخ واکنش‌های تراکم به دلیل افزایش دما افزایش یافت. آن‌ها برای رسیدن به شرایط فوق بحرانی، سل را مستقیماً درون ظرف ریخته، آن را بلافاصله در اتوکلاو گرم کردند. ژل شدن و پیرسازی در طول گرما دادن اتفاق افتادند و نرخ واکنش به علت دمای بالا افزایش یافت. ژل تمام ظرف را پر کرد و این امر امکان خروج سریع مایعات را در شرایط فوق بحرانی فراهم آورد. به نظر می‌رسد این فرایند، اصلاح عملی و

جدول ۳ ثابت‌های بحرانی برای برخی حلال‌ها [۱].

حلال	Tc [°C]	ρ_c [Mpa]	Vc [cm ³ mol ⁻¹]
متانول	۲۴۰	۷/۹	۱۱۸
اتانول	۲۴۳	۶/۳	۱۶۷
استون	۲۳۵	۴/۷	۲۰۹
۲-پروپانول	۲۳۵	۴/۷	
آب	۳۷۴	۲۲/۱	۵۶
کربن دی اکسید	۳۱	۷/۳	۹۴
نیتروژن دی اکسید	۳۷	۷/۳	۹۷



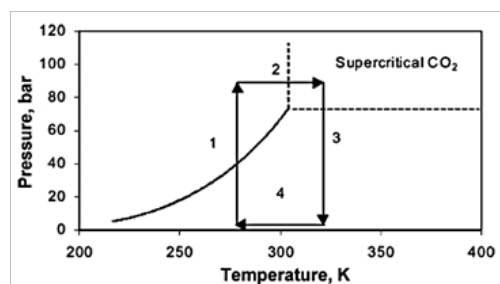
شکل ۶ طرح‌واره دستگاه اتوکلاو خشک کردن در شرایط فوق بحرانی [۶].

و دمای پایین نشان می‌دهد که میکرو تخلخل آبروژل‌های خشک شده با CO_2 مایع به صورت قابل توجهی بزرگ‌تر از آبروژل‌های خشک شده با متانول است. بافت‌های مزو و میکرو متخلخل آبروژل‌های خشک شده CO_2 معادل با آلکوزل است. این نتایج در توافق با یافته‌های دیگر محققان است [۳۰]. انقباض آبروژل‌های خشک شده با CO_2 احتمالاً به دلیل سازماندهی مجدد کلوخه‌ها در طول تبادل حلال الکل با CO_2 مایع است. در مقابل در خشک کردن در دمای بالا، ساختار در مقیاس طولی کوچک‌تری فرو می‌پاشد و سپس شبکه اولیه تقویت می‌شود. Dieudonne و همکاران (۲۰۰۰) به وسیله آزمایش‌های SAXS نشان دادند که آبروژل‌های خشک شده با الکل، سطح صافی دارند، درحالی که آبروژل‌هایی که با CO_2 خشک شده‌اند، حاوی ذرات جامد سختی هستند [۳۳]. هم‌چنین روش تبادل CO_2 تنش‌های کوچک‌تری ایجاد می‌کند و این تنش‌ها آنقدر کوچکند که ژل‌ها عاری از ترک می‌شوند [۳۴].

۸-۲ خشک کردن انجمادی (FD)

یکی دیگر از روش‌های خشک کردن آبروژل‌ها، خشک کردن انجمادی است. در این روش، ابتدا مایع ژل منجمد شده، پس از آن با استفاده از تصعید، خشک شدن اتفاق می‌افتد. مواد به دست آمده با این روش کرایوژل (Cryogel) نامیده می‌شوند. مساحت سطح و حجم مزومتخلخل این ژل‌ها تمایل به کوچک‌تر شدن نسبت به دیگر آبروژل‌ها دارد [۹].

در این روش فشار مویینگی نقش مهمی را ایفا نمی‌کند؛ زیرا مرزی بین فاز مایع و گاز وجود ندارد. در اینجا، حلال باید با حلال دیگری که ضریب انبساط پایین و فشار تصعید بالا دارد



شکل ۵ طرح‌واره روش خشک کردن در دمای پایین [۶].

قرار داده می‌شود. سپس شیر خروجی باز می‌شود؛ به طوری که حلال خارج شده به وسیله مایع CO_2 قادر به بیرون آمدن است. زمانی که حلال به طور کامل با CO_2 جایگزین می‌شود، پمپ خاموش شده و دما تا 40°C افزایش می‌یابد (یعنی بالاتر از دمای بحرانی CO_2 ، $T_c=40^\circ\text{C}$). سپس مراحل، مطابق شکل ۵ عبارتند از:

- (۱) فشار تا حدود ۱۰۰ bar افزایش می‌یابد.
 - (۲) فشار روی ۱۰۰ bar حفظ می‌شود و دما افزایش می‌یابد.
 - (۳) با رسیدن به دمای 40°C و اطمینان از این که CO_2 به حالت فوق بحرانی رسیده است، فشار از روی سامانه به آرامی برداشته می‌شود.
 - (۴) زمانی که سامانه به فشار محیط رسید، تا دمای اتاق سرد می‌شود [۶].
- دستگاه آزمایشگاهی که برای این روش خشک کردن استفاده می‌شود در شکل ۶ نشان داده شده است.

ده سال بعد فرایند خشک کردن فوق بحرانی در دمای پایین به گونه‌ای اصلاح شد که از CO_2 فوق بحرانی به جای CO_2 مایع استفاده شود. در این حالت می‌توان مرحله گرم و خنک شدن را از بین برد. هم‌چنین فرایند پیوسته‌ی تولید آبروژل، شامل بازیافت CO_2 ، پیشنهاد شد. فرایند خشک کردن در دمای پایین شامل یک مرحله‌ی خروج نیز است که به انتشار CO_2 در حلال بستگی داد. پیش‌بینی مدت مرحله خشک شدن مشکل است، زیرا در اکثر موارد ضریب انتشار مایع در نمونه نامعلوم است. اگر مدت زمان انتشار به اندازه کافی طولانی نباشد، ناحیه‌ای غیرشفاف در ژل مشاهده می‌شود یا در بدترین موارد، ترک خوردگی آبروژل رخ می‌دهد [۳۰]. Smith و همکاران (۱۹۹۵) مدلی را برای پیش‌بینی تراکم ژل پیشنهاد کردند که بر اساس آن تعداد متغیرهای فرایند که قابل استفاده در کنترل انقباض (مایع درون منافذ، سرعت خشک شدن، چگالی اولیه) هستند، محدود است [۳۱].

مقایسه دو روش خشک کردن فوق بحرانی در دمای بالا

خالی، جریان می‌یابد.

(۳) دوره فروپاشی دوم، هنگامی که مایع فقط از طریق انتقال بخار پخش شده به سطح خارجی ژل، خارج می‌شود.

مرحله آخر پیچیده‌ترین مرحله است زیرا چندین پدیده به‌طور هم‌زمان اتفاق می‌افتد [۹]. Deshpande و همکاران (۱۹۹۲) روش خشک کردن در محیط را بر اساس اصطلاح اثر Spring-back توصیف کردند که در شکل ۸ نشان داده شده است. در حین خشک شدن، ژل‌های اصلاح شده به دلیل رشد نیروهای موینگی شروع به کوچک شدن می‌کنند. با این حال، هنگامی که فاز مایع شروع به تشکیل قطرات جدا شده در شبکه ژل می‌کند، اثر Spring-back مشاهده می‌شود؛ یعنی از آن جایی که گروه‌های سطحی همسایه از نظر شیمیایی بی‌اثر هستند و با انرژی کمی جدا می‌شوند، بدنه ژل قادر به منبسط شدن مجدد می‌شود [۳۶].

تبادل حلال با استفاده از فرایند چندمرحله‌ای انجام می‌شود. مقادیر زیاد حلال و زمان قابل توجه برای دستیابی به تبادل حلال و اصلاح سطح، لازم و بسیار پرهزینه است. اضافه کردن ماده اصلاح کننده به سل باعث اصلاح سریع سطح ژل‌ها می‌شود. علاوه بر این، این روش منجر به اصلاح یکنواخت توده و سطح در سرتاسر ژل می‌شود [۶].

۹ تقویت مکانیکی سیلیکا آبروژل‌ها

شکندگی ذاتی سیلیکا آبروژل‌ها که منجر به استحکام مکانیکی کمی می‌شود، محدودیت‌های شدیدی را برای کاربردهای بالقوه بر سیلیکا آبروژل‌ها تحمیل می‌کند [۳۷]. برای تقویت پیوند بین ذرات سیلیکا آبروژل‌ها نیازمند افزودنی‌هایی مانند برخی پلیمرها، نانو مواد یا عوامل شبکه‌ای کننده به عنوان تقویت کننده‌های مکانیکی است [۲۲]. ترکیب هرگونه الیاف تجاری یا آزمایشگاهی مانند نانوالیاف کربن، الیاف شیشه، آلومینیوم و نانوالیاف سلولزی، در سامانه‌های آبروژل، در افزایش خصوصیات مکانیکی آن‌ها بسیار مؤثر است. تاکنون، کامپوزیت‌های الیاف و سیلیکا آبروژل‌ها با استفاده از روش‌های مختلف برای تقویت ساختار آبروژل‌های سیلیکا و غلبه بر

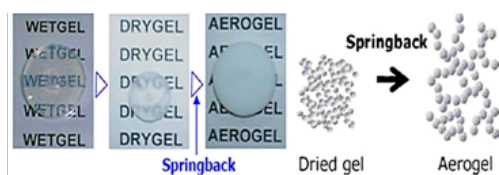
تبادل شود. در این روش خشک کردن، دوره پیرسازی برای تثبیت شبکه ژل باید طولانی باشد و در بعضی موارد ممکن است شبکه در نتیجه تبلور حلال در منافذ تخریب شود [۳۵].

۸-۳ خشک کردن در فشار محیط (APD)

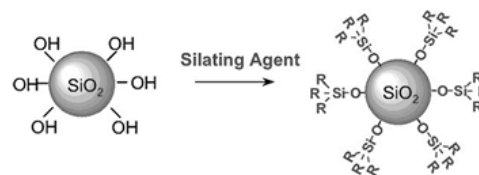
با وجود تفاوت بین فرایندهای خشک کردن فوق بحرانی، هر دو به دلیل به کارگیری فشار زیاد، بسیار گران هستند. به همین دلیل برای تهیه سیلیکا آبروژل‌ها تمایل زیادی به خشک شدن در فشار محیط یا زیر فشار محیط وجود دارد. این رویکردها نوید بزرگی را برای کاهش هزینه‌های تولید آبروژل ارائه می‌دهند و بنابراین نشان دهنده اهمیت توسعه آینده این مواد است. روش کار در فشار محیط برای سیلیکا آبروژل‌ها شامل اصلاح سطح و تقویت شبکه است. برای عاری شدن حلال از آب، ابتدا مخلوط آب و الکل در منافذ ژل، تبادل می‌شود. سپس، واکنش با مواد اصلاح کننده‌ی سطح مانند HMDZ (هگزامتیل دی سیلازین) یا TMCS (تری متیل کلروسیلان) صورت می‌گیرد تا گروه‌های Si-OH سیلیل دار شوند. سیلیل دار شدن به‌طور مستقیم در فاز آبی هیدروژل انجام می‌شود که منجر به تبادل حلال و نیز جدایش فازی آب درون ژل و حلال می‌شود [۴]. جایگزینی OH گروه‌های Si-OH از طریق پیوند اکسیژن با گروه‌های OR (پایدار از نظر هیدرولیتیکی)، مانع از جذب آب شده، از این رو منجر به تشکیل آبروژل‌های آب‌گریز می‌شوند (شکل ۷) [۶]. مقدار ممان دوقطبی (Moment Dipole) گروه هیدروکسیل (OH-) بیشتر از گروه آلکیل (R-) یا آلکوکسی (OR-) است و بنابراین انتظار می‌رود که ثابت دی‌الکتریک آبروژل‌های SiO₂ پس از سیلیل دار شدن کاهش یابد. آبروژل‌ها برای داشتن آب‌گریزی بیشتر باید ثابت دی‌الکتریک پایین تری داشته باشند. پس از تبادل حلال دیگر، خشک شدن با تبخیر صورت می‌گیرد. خشک شدن با عمل تبخیر سیلیکا ژل‌ها را می‌توان به سه مرحله تفکیک کرد:

(۱) دوره نرخ ثابت که حجم از دست رفته ژل و مایعات تبخیر شده در حال تعادل هستند.

(۲) اولین دوره فروپاشی، هنگامی که مایع در حفره‌های نسبتاً



شکل ۸ طرح واره پدیده Spring-back [۶].



شکل ۷ سیلیل دار شدن سیلیکا ژل [۶].

نیز بهبود قابل توجهی کرد [۴۳].

۱۰ نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر پیشرفت قابل توجهی در تهیه و توسعه سیلیکا آبروژل‌ها حاصل شده است. به‌طور کلی روش سل-ژل برای تهیه بسیاری از مواد از جمله اکسیدهای فلزی کاربرد دارد. این روش اولین و اقتصادی‌ترین روش در تهیه سیلیکا آبروژل‌هایی با کیفیت بالا است که همچنان مورد استقبال زیادی در مطالعات قرار می‌گیرد. تمرکز بیشتر مطالعات انجام شده در مورد سیلیکا آبروژل‌ها، بر روی استفاده از پیش‌ماده‌های ارزان قیمت، روش‌های خشک کردن با سهولت زیاد و هزینه کم، حفظ ساختار متخلخل و یکپارچه، تقویت ساختار بدنه‌ی ژل و خواص مکانیکی و توسعه کاربردهای این نوع مواد است. انتخاب روش خشک کردنی که کم‌ترین فشار موینگی را در منافذ سیلیکا آبروژل ایجاد کند، شکنندگی آن‌ها را تا حدی رفع کرده، یکپارچگی بیشتری را برای آبروژل به همراه دارد. هم‌چنین استفاده از تقویت‌کننده مناسب در ترکیب ساختار سیلیکا آبروژل‌ها خواص مکانیکی ضعیف آن‌ها را تا حد قابل توجهی بهبود می‌بخشد که این نیز دامنه کاربردهایشان را گسترده‌تر می‌کند. به‌طور کلی شرایط آماده‌سازی سیلیکا آبروژل به روش سل-ژل نیازمند دقت و توجه زیادی در همه مراحل است.

خواص مکانیکی ضعیف شبکه، تولید شده‌اند [۱۷]. برای مثال Yuan و همکاران (۲۰۱۲) سنتز کامپوزیت‌های سیلیکا آبروژل الیاف شیشه را گزارش کردند. آنها اثرات افزودن الیاف شیشه و TiO_2 به کامپوزیت‌های سیلیکا آبروژل در بهبود عایق حرارتی و خصوصیات مکانیکی بررسی کردند [۳۸]. Karout و همکاران (۲۰۰۵) کاتالیزورهای زیستی را بر اساس آبروژل‌های کامپوزیت سیلیکا-الیاف کربن و سرامیک مورد مطالعه قرار داده، تأثیر تقویت الیاف را بر فعالیت کاتالیزور زیستی این آبروژل‌ها برای کپسوله‌سازی لیپاز بررسی کردند [۳۹]. Markeviciua و همکاران (۲۰۱۶) اثر استفاده از الیاف سلولزی خشک (Tencel)، الیاف کاغذهای بازیافتی و الیاف کتان به‌عنوان تقویت‌کننده بر روی آب‌گریزی، چگالی، مساحت سطح و هدایت حرارتی آبروژل‌ها مورد بررسی قرار دادند [۴۰]. برای بهبود ویژگی‌های سیلیکا آبروژل‌ها و تقویت مکانیکی آن‌ها به استفاده از الیاف سلولزی خصوصاً نانوسلولز باکتریایی توجه ویژه‌ای شده است. در دو مطالعه‌ی انجام شده توسط Sia و همکاران (۲۰۱۳) و (۲۰۱۴) [۴۱، ۴۲]، افزودن سلولز باکتریایی به دو پیش‌ماده‌ی سدیم سیلیکات و TEOS باعث افزایش قابل توجه مدول فشاری سیلیکا آبروژل شد. هم‌چنین Cai و همکاران (۲۰۱۸) از این نوع تقویت‌کننده برای تقویت ویژگی‌های مکانیکی سیلیکا آبروژل‌های خود استفاده کردند. در کار آن‌ها علاوه بر تقویت قابل توجه مدول و کرنش، خاصیت عایق حرارتی محصولات

مراجع

1. Gesse R.H.D., Goswami P.C., Aerogels and Related Porous Materials, *Chemical Reviews*, 89, 765-788, **1989**.
2. Pajonk G.M., Catalytic Aerogels, *Catalysis Today*, 35, 319-337, **1997**.
3. Husing N., Schubert U., Aerogels-Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties, *Anorganic Chemistry*, 37, 22-45, **1998**.
4. Lue G.Q., Zhao X.S., Nanoporus Materialls Science and Engineering, Imperial College Press, United Kingdom, **2004**.
5. Ma H. S., Roberts A.P., Prevost J.H., Jullien R., Scherer G.W., Mechanical Structure, Property Relationship of Aerogels, *Non Crystalline Solids*, 277, 127-141, **2000**.
6. Soleimani Dorcheh A., Abbasi M.H., "Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization" *Material Processing Technology*, 199, 10-26, **2007**.
7. Jaxel J., Markevicius G., Rigacci A., Budtova T., Thermal Superinsulating Silica Aerogels Reinforced with Short Man-made Cellulose Fibers, *Composites: Part A*, 103, 113-121, **2017**.
8. Matsuda H., Kobayashi N., Kobayashi T., Miyazawa K., Kuwabara M., Room Temperature Synthesis of Crystalline Barium Titanate Thin Films by High-concentration Sol-gel Method, *Non-Crystalline Solids*, 271, 162-166, **2000**.
9. Gurav J.L., Jung I.K., Park H.H., Kang E.S., Nadargi D.Y., Silica Aerogel: Synthesis and Applications, *Nanomaterials*, 2010, 1-11, **2010**.
10. Brinker C.J. Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects Structure, *Non-Crystalline Solids*, 100, 31-50, **1998**.
11. Flory P.J., Principles of Polymer Chemistry, Chapter 4, Cornell University Press, USA, **1953**.
12. Kistler S.S., Coherent Expanded Aerogels, *Rubber Chemistry and Technology*, 5, 600-603, **1932**.
13. Teichner S. J., Aerogels of Inorganic Oxides, Springer, France **1986**.
14. Hosono H., Mishima Y., Takezoe H., Mac Kenzie K. J.D., Nanomaterials: From Research to Applications, Elsevier, Japan, **2006**.
15. Schubert U., Husing N., Lorenz A., Hybrid Inorganic -Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides, *Chemistry Material*, 7, 2010-2027, **1995**.
16. Schmidt H., Chemistry of Material Preparation by Sol-gel Process, *Non-Crystalline Solids*, 100, 51-64, **1998**.
17. Maleki H., Durae S L., Portuga L.A., An Overview on Silica Aerogels Synthesis and Different Mechanical Reinforcing Strategies, *Non Crystalline Solids*, 385, 55-74, **2014**.
18. Parale V. G., Lee K., Jung H., Nah H., Choi H., Kim T., Phadtare V. D., Park H., Facile Synthesis of Hydrophobic, Thermally Stable, and Insulative Organically Modified Silica Aerogels Using Coprecursor Method, *Ceramics International*, 44, 3966-3972, **2018**.
19. Pan Y., Hea S., Gong L., Chenga X., Lia C., Lia Z., Liub Z., Zhang H., Low Thermal-Conductivity and High Thermal Stable Silica Aerogel Based on, *Materials and Design*, 113, 246-253, **2017**.
20. Ruben G.C., Pekala R.W., Tillotson T.M., Hrubesh L.W., Imaging Aerogels at the Molecular Level, *Material Science*, 27, 4341-4349, **1992**.
21. Husing N., Schubert U., Aerogels, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1060, 621-646, **2012**.
22. Barrios E., Fox D., Li Sip Y.Y., Catarata R., Calderon J.E., Azim N., Afrin S., Zhang Z., Zhai L., Nanomaterials in Advanced High-Performance Aerogel Composites: A Review, *Polymers*, 11, 1-41, **2019**.
۲۳. وکیلی ح.، طالب پور ز.، توسعه روش های جداسازی به وسیله ای ابزارهای پلیمری ساخته شده با چاپگر سه بعدی، پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران، ۴، ۱۸-۵، ۱۳۹۸.
24. Brinker C.J., Scherer G.W., The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Controlled Release*, 15, 1-18, **1990**.
25. Gross J., Coronado P.R., Hrubesh L.W. Elastic Properties of Silica Aerogels From a New Rapid Supercritical Extraction Process, *Non-Crystalline Solids*, 225, 282-286, **1998**.
26. Kirkbir F., Murata H., Meyers D., Chaudhuri S.R., Drying of Aerogels in Different Solvents Between Atmospheric and Supercritical Pressures, *Non-crystalline solids*, 225, 14-18, **1998**.
27. Gauthier B.M., Bakrania S.D., Anderson A.M., Carrollb M. K., A Fast Supercritical Extraction Technique for Aerogel Fabrication, *Non-crystalline Solids*, 350, 238-243, **2004**.
28. Pope E.J.A., Mackenzie J.D.J., Sol-gel Processing of Silica: II. The Role of the Catalyst, *Non-crystalline Solids*, 87, 185-198, **1986**.
29. Tewari P.H., Hunt A.J., Lofftus K.D., Ambient Temperature Supercritical Drying of Transparent Silica Aerogels, *Materials Letters*, 3, 363-367, **1985**.
30. Van Bommel M.J., Haan A.B., Drying of Silica Aerogel with Supercritical Carbon Dioxide, *Non-crystalline Solids*,

- 186, 78-82, **1995**.
31. Smith D. M., Steinb D., Andersonb J.M., Ackerman W., Preparation of Low-density Xerogels at Ambient Pressure, *Non-crystalline Solids*, 186, 104-112, **1995**.
32. Yoda S., Ohshima S., Supercritical Drying Media Modification for Silica Aerogelpreparation, *Non-crystalline Solids*, 248, 224-234, **1999**.
33. Dieudonne P.H., Alaoui A.H., Delord P., Phalippou J., Transformation of Nanostructure of Silica Gels During Drying, *Non-crystalline Solids*, 262, 155-161, **2000**.
34. Tajiri K., Igarashi K., The Effect of the Preparation Conditions on the Optical Properties of Transparent Silica Aerogels, *SolarEnergy Materials and Solar Cells*, 54, 189-195, **1998**.
35. Pierre A. C., Pajonk G. M., Chemistry of Aerogels and Their Application, *Chemical Reviews*, 102, 4243-4266, **2002**.
36. Deshpande R., Hua D.W., Smith D.M., Brinkerab C. J., Pore Structure Evolution in Silica Gel During Aging/drying. III. Effects of Surface Tension, *Non-crystalline Solids*, 144, 32-44, **1992**.
37. Ma H.S., Roberts A.P., Prevost J.H., Jullien R., Scherer W.G., Mechanical Structure, Property Relationship of Aerogels, *Non-crystalline Solids*, 141, 127-277, **2000**.
38. Yuan B., Ding S., Wang D., Wang G., Li H., Heat Insulation Properties of Silicaero-Gel/glass Fiber Composites Fabricated by Press Forming, *Materials Letters* 75, 204-206, **2012**.
39. Karout A., Buisson P., Perrard A., Pierre A.C., "Shaping and Mechanical Reinforcement of Silica Aerogel Biocatalysts with Ceramic Fiber Felts, *Sol-Gel Science and Technology*, 36, 61-63, **2005**.
40. Markevicius G., Ladj R., Niemeyer P., Budtova T., Rigacci A., Ambient-dried Thermal Super Insulating Monolithic Silica-based Aerogels with Short Cellulosic Fiber, *Materials Science*, 52, 2210-2221, **2016**.
41. Sai H., Xing L., Xiang J., Cui L., Jiao J., Zhao C. Flexible Aerogels Based on Aninterpenetrating Network of Bacterial Cellulose and by a Non-supercritical Drying Process, *The Royal Society of Chemistry*, 27, 7963-7970, **2013**.
42. Sai H., Xing L., Xiang J., Cui Li., Jiao J., Zhao C., Li Z., Zhang F.L. Flexible Aerogels with Interpenetrating Network Structure of Bacterial Cellulose-silica Composite Fromsodium Silicate Precursor Via Freeze Drying, *The Royal Society of Chemistry*, 57, 30453-30461, **2014**.
43. Cai M., Shafi S., Zhao Y., Preparation of Compressible Silica Aerogel Reinforced by Bacterial Cellulose Using Tetraethylorthosilicate and Methyltrimethoxysilane precursor, *Non-crystalline Solids*, 481, 622-626, **2018**.

