



CURITIBA
37º CONGRESSO
BRASILEIRO
DE CERÂMICA

ANAI S

VOLUME II

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE AEROGÉIS DE SÍLICA*

A. A. da Silva, S. H. Peratello e M. A. Aegerter

Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo,
Cx. Postal 369,
13560-970 São Carlos - SP.

Aerogéis de sílica são materiais amorfos porosos preparados pelo processo sol-gel através da hidrólise e policondensação de um sol de tetrametoxisilano, água e metanol. As propriedades estruturais tais como área superficial, porosidade, densidade aparente e estrutural assim como o comportamento dielétrico (ϵ' e perda) foram sistematicamente investigadas em função da concentração do alcóxido, da temperatura e do tempo do processo de sinterização.

CHARACTERIZATION OF STRUCTURAL PROPERTIES OF SILICA AEROGELS*

Silica aerogel are amorphous and porous materials prepared by the sol-gel process through hydrolysis and polycondensation of a sol of tetramethoxisilan, water and methanol. The structural properties such as surface area, porosity, bulk and matrix densities as well as the dielectrics behavior (ϵ' and loss) have been systematically investigated as a function of the concentration of alkoxide and the temperature and time of the sintering process.

INTRODUÇÃO

Aerogéis são materiais altamente porosos preparados pela técnica sol-gel e secos por um processo hipercrítico. Aerogéis de sílica podem atingir até 99% do volume em espaço vazio com uma densidade aparente de até 0,01g/cc, bem inferior a densidade dos vidros de sílica convencionais ($\rho = 2.2\text{g/cc}$). Os primeiros aerogéis foram produzidos por Kistler^[8,9] em 1931 e 1932; no entanto, foram lhes dedicados pouca atenção, uma vez que na época eles não tinham nenhum valor prático. Recentemente, após um grupo de pesquisadores franceses^[10], sugerir o seu uso como detectores de radiação de Cerenkov para partículas relativísticas, e com o aparecimento de outras aplicações^[10,11], foram retomados os estudos sobre estes materiais transparentes de alta porosidade.

EXPERIMENTAL

Os aerogéis de sílica foram preparados em pH neutro pela hidrólise e condensação de tetrametoxissilano (TMOS) diluído em metanol com a razão molar TMOS: $\text{H}_2\text{O} = 4:1$ e razão em volume TMOS: metanol = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,6. Usamos a nomenclatura MX, onde M significa metanol e X a porcentagem em volume de TMOS na solução TMOS + álcool para identificar as amostras. A área superficial BET, raio médio, volume total e distribuição dos poros foram determinados pela técnica de adsorção de nitrogênio usando um equipamento Micromeritics Accusorb 2100E. A constante e perda dielétrica foram determinadas com amostras de faces paralelas sobre as quais foram depositados por evaporação eletrodos e anel de guarda de ouro, sendo que o anel de guarda foi aterrado ao terra do equipamento. A densidade aparente foi determinada por picnometria de mercúrio, utilizando uma pipeta graduada onde o volume da amostra foi obtida pela diferença entre o volume inicial do mercúrio e o volume final amostra e mercúrio. A determinação da densidade da matriz foi feita por picnometria de hélio, usando um Picnômetro Multivolume Micromeritics, Modelo 1305.

RESULTADOS

Apresentamos na figura 1 a área superficial BET S (m^2/g) versus a porcentagem de TMOS dos aerogéis M20, M30, M40, M50 e M60 sem tratamento térmico e tratados a diversas temperaturas de sinterização. Observa-se um pequeno aumento da área das amostras tratadas a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ em relação as que não sofreram nenhum tratamento. Este aumento se deve a eliminação dos compostos orgânicos a $\approx 500^\circ\text{C}$, que deixa a superfície dos poros descobertas. Também observamos que para os aerogéis sem tratamento térmicos (o), ocorre um aumento da área superficial com a concentração de TMOS. As amostras tratadas a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ (\square), $800^\circ\text{C}/2\text{h}$ (Δ) e $912^\circ\text{C}/2\text{h}$ (+) apresenta um valor máximo da área superficial para o aerogel M30. Este máximo se desloca para o aerogel M40, quando as amostras são tratadas a $1052^\circ\text{C}/1\text{h}$ (\star). A maior redução da área observada em função do tratamento foi nos aerogéis de menor e maior densidade aparente, M20-N e M60-N respectivamente. Acreditamos que este comportamento esteja relacionado com o processo de difusão que pode ser diferente para cada tipo de aerogel, e ou com a força de interação dos grupos OH e orgânicos na superfície e interior da estrutura

dos aerogéis com diferentes concentrações de TMOS.

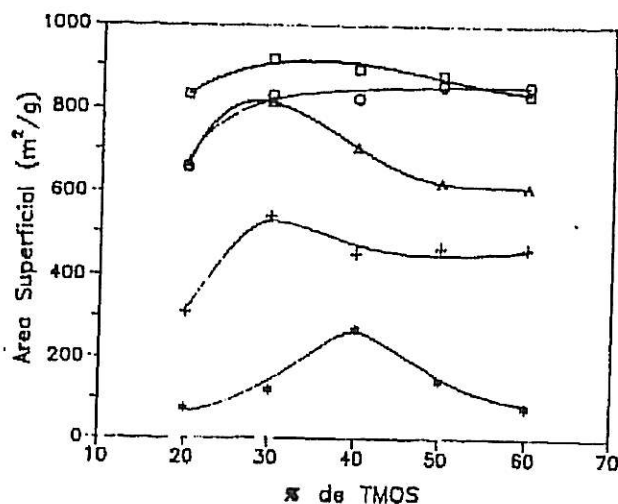


Figura 1 - Área superficial de aerogéis de sílica M20, M30, M40, M50 e M60 em função da porcentagem em volume de TMOS. (o) géis sem tratamento térmico, (□) géis tratados a 600°C/2h, (Δ) 800°C/2h, (+) 912°C/2h e (★) 1052°C/1h.

A figura 2 mostra a área superficial dos aerogéis M20 (★), M40 (□) e M60 (o) medida em função do tratamento de densificação nas temperatura de sinterização T_s durante 2h. Nesta figura não colocamos a área superficial dos aerogéis M30 e M50 por ter o mesmo comportamento. Para tratamento inferior a 600°C a área superficial é menor para menores razões de TMOS/metanol, porém as suas dependências com a temperatura são idênticas. Observamos que a área dos aerogéis tem um máximo para tratamento a 600°C/2h, mostrando que até esta temperatura não ocorre nenhuma densificação. Somente a partir desta temperatura é que inicia-se a densificação, sendo que a 1100°C os aerogéis estão totalmente densificados. Também apresentamos nesta figura o raio médio dos poros r_p do aerogel M60, calculado como $r_p = 2S/V_p$, onde V_p é o volume total dos poros. A evolução do raio médio dos poros está relacionada com a distribuição dos mesmos, e neste caso, possui um máximo em torno de 600 a 700°C.

Na figura 3 apresentamos a evolução da área superficial do aerogel M40 em função do tempo de sinterização a várias temperaturas. Observa-se que a área do aerogel tratado a 600°C possui um máximo em torno de 2 a 3h e é praticamente constante acima de 7h. No tratamento a 800°C a área apresenta um máximo em 2h e um mínimo em torno de 3 e 4h, aumenta novamente tornando-se constante a partir de 6h. O aerogel tratado a 1052°C mostra um pequeno aumento de sua área no início de seu tratamento, tendo um máximo em 1h, e em seguida diminui continuamente até tornar-se totalmente densificado acima de 7h. Estas variações são atribuídas à diminuição de tamanhos de poros e à eliminação de grupos OH e orgânicos fortemente ligados a estrutura de sílica que não são

totalmente eliminados a 500°C. Este comportamento da área também sugere a competição de dois mecanismos distintos: 1) - uma cinética rápida que leva ao aumento da área S, e 2) - uma cinética lenta que leva a redução da área S. Esta competição é claramente observada na curva do aerogel tratado a 800°C e 1052°C da figura 3. O aumento da área S pode ser causado pela evaporação de voláteis tais como OH e C, criando assim porosidade e rugosidade na superfície, através de uma cinética rápida. A redução gradual da área observado após 6h de tratamento para o gel tratado a 800°C e 1h para o gel tratado a 1052°C é governada pela densificação do esqueleto, através da reação de policondensação e da relaxação estrutural. Esses processos de aumento e redução da área podem ser controlados pela difusão, podendo ser neste caso ambos lentos, o que também explica o comportamento observado.

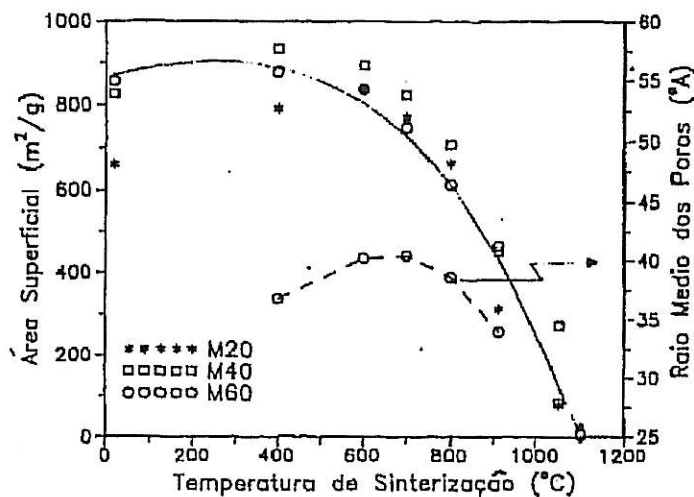


Figura 2 - Evolução da área superficial BET S (m²/g) e do raio médio dos poros r_p em função da temperatura de sinterização T_s(°C) para os aerogéis M20, M40 e M60 tratados em ar durante 2h.

A evolução da densidade aparente ρ_a e da densidade da matriz ρ (g/cm³) dos aerogéis M50 e M60 em função da temperatura de sinterização T_s (tratamento de 2h) é mostrada na figura 4. Até 800°C a densidade aparente é da ordem de 0,58g/cm³ e permanece praticamente constante; acima de 800°C ela aumenta rapidamente com a temperatura até atingir $\rho_a \simeq 2.2\text{g/cm}^3$ quando a densificação total é atingida a T_s = 1100°C, indicando que o processo de densificação do material ocorre somente a partir de 800°C. A densidade da matriz apresenta um comportamento oposto. Todos os aerogéis sem tratamento térmico tem um valor $\rho \simeq 1,8\text{g/cm}^3$ similar aos dos xerogéis^[2,7] e está de acordo com os resultados de Woignier et al^[3]. Este valor cresce ligeiramente em função da temperatura de sinterização apresentando um máximo em torno de T_s $\simeq 700^\circ\text{C}$, e então decresce até o valor 2,2g/cm³ quando a densificação total é atingida. Um comportamento similar, mas com variações menores tem sido encontrado em xerogéis de SiO₂^[2,7]. Segundo os autores, a variação da densidade da matriz do gel de sílica com o tratamento térmico está aparentemente relacionada com a formação e eliminação de

defeitos tais como anéis de três e quatro membros metaestáveis de siloxanos (defeitos D_1 e D_2 na nomenclatura da espectroscopia Raman) localizados na superfície dos géis, a eliminação de grupos OH e orgânicos, a relaxação da estrutura SiO_2 , a redução da concentração de alcóxido e hidroxila superficiais, a complementação da reação de condensação com o tratamento e fluxo viscoso. O valor da densidade da matriz depende também do tempo de tratamento de sinterização^[1]. O aumento da densidade da matriz sem aumento da densidade aparente implica que o volume dos poros cresce, o que é consistente com o aumento da área (figura 3). Este aumento da densidade da matriz pode estar relacionado com relaxação estrutural ou reação de condensação na rede ou na superfície. Por outro lado, a diminuição da densidade que ocorre a partir de 800°C pode estar relacionado com o fechamento dos poros e eliminação de ions OH dissolvidos na rede. Segundo Woignier^[3] a eliminação de microporos não acessíveis ao gás de medida e o encurtamento da ligação Si—O, (observado por várias técnicas^[5,6]) também pode causar aumento da densidade da matriz do material.

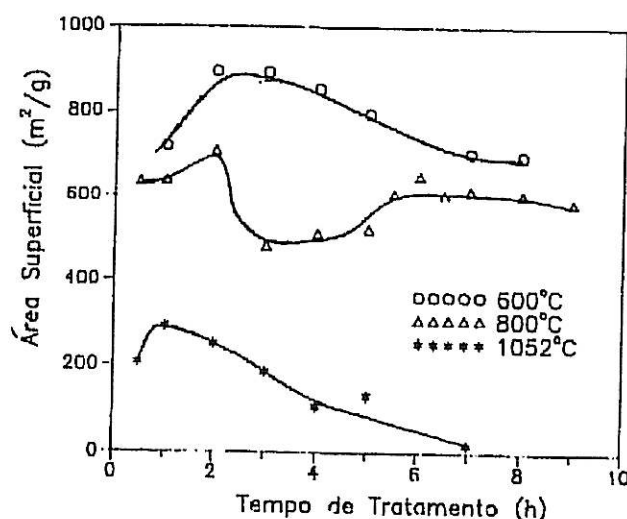


Figura 3 - Evolução da área superficial BET do aerogel M40 em função do tempo de sinterização para várias temperatura (o) 600°C, (Δ) 800°C e (\star) 1052°C.

A distribuição dos raios dos poros do aerogel M60 em função da temperatura de sinterização é mostrada na figura 5. O pico da distribuição dos poros das amostras tratadas se desloca inicialmente na direção dos poros maiores (até 600°C); para temperaturas de tratamento superiores, ela se desloca na direção dos poros menores. Este comportamento confirma que até 600°C o fenômeno predominante é a eliminação dos produtos orgânicos. As amostras utilizadas para o estudo das propriedades dielétricas foram cortadas com serra de diamante e polidas a seco com lixa d'água, afim de obter amostras com duas faces paralelas e espessuras entre 0,5 a 1,0mm. Os eletrodos e o anel de guarda ambos de ouro foram depositados por evaporação. As medidas dielétricas foram realizadas a 10KHz utilizando uma ponte de capacitância General Radio, modelo 1615-A, e um criostato Janis Superveritemp que permite variar a temperatura entre 350 e 1,7K.

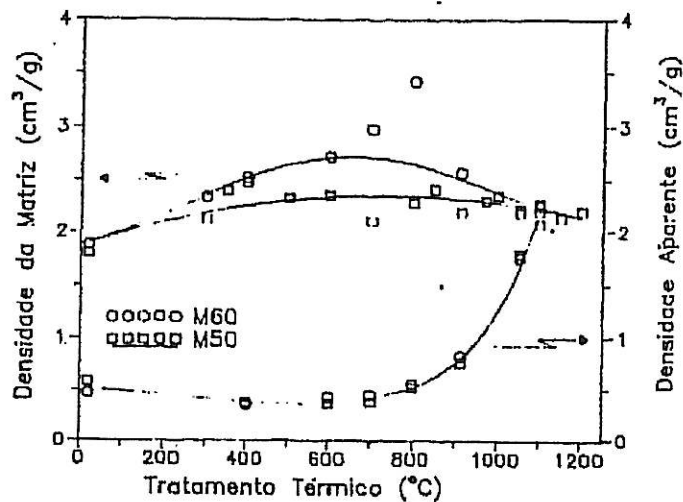


Figura 4 - Evolução das densidades estrutural ρ e aparente ρ_a (g/cm^3) dos aerogéis M50 e M60 em função da temperatura de sinterização (tratamento de 2h).

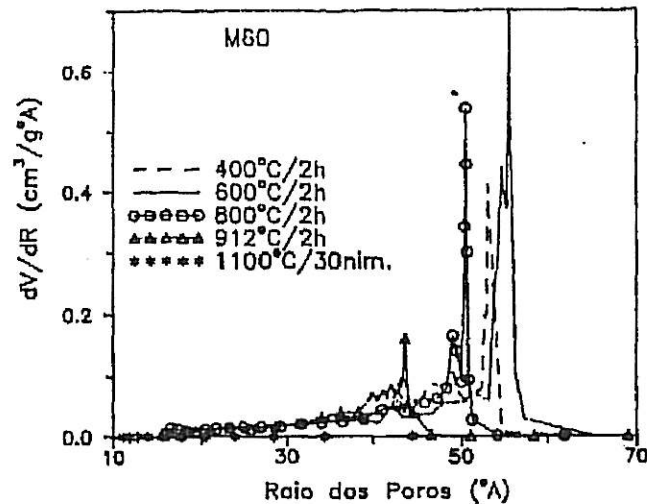


Figura 5 - Evolução da distribuição do tamanho de poros medida pelo método de adsorção e desorção de N_2 .

Na figura 6, apresentamos a evolução da constante dielétrica (ϵ') dos aerogéis M40, M50 e M60 sem tratamento térmico entre 300 e 2K. O comportamento de ϵ' em função da temperatura é similar para os 3 aerogéis, porém aumento com a concentração de TMOS. Este aumento é relacionado com a quantidade de SiO_2 do aerogel. Observamos também um acréscimo na densidade aparente dos aerogéis M20, M30, M40 M50 e M60 sem tratamento térmico em função da concentração de TMOS. O aumento

da constante dielétrica observada para $T < 15K$ reflete o preenchimento dos poros por hélio líquido. O valor de ϵ' do aerogel sem tratamento térmico, a temperatura ambiente, é muito menor que aquele da sílica fundida ($\epsilon' = 3,8$); ele depende da densidade aparente do material e decresce gradualmente quando a temperatura diminui.

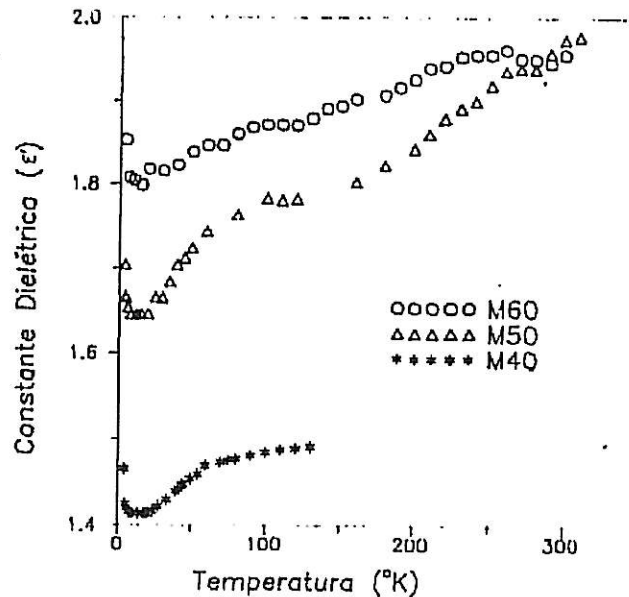


Figura 6 - Constante dielétrica, ϵ' , dos aerogéis M60, M50 e M40, sem tratamento térmico e oxidação em função da temperatura (K), $f = 10KHz$.

A figura 7 mostra o comportamento do aerogel M60 com a temperatura de sinterização. Observa-se que a constante dielétrica do aerogel M60 aumenta com a temperatura de sinterização, sendo que o maior aumento ocorre entre $1052^{\circ}C$ e $1100^{\circ}C$. O mínimo que aparece em 15K não foi observado em amostra com tratamento de $1100^{\circ}C$ ^[1], confirmando que estes géis estão totalmente densificados. Nesta amostra, o valor da constante dielétrica esperado era de 3,8, isto é, o valor da sílica fundida. Entretanto observamos um valor $\epsilon' \approx 4,9$. Chandrashekar et al^[4] encontraram um valor da constante dielétrica de ≈ 6 a 7 nos vidros obtidos por densificação de xerogéis de SiO_2 , e um valor do pico da perda dielétrica a 30K superior aquele da sílica fundida. Estes autores propuseram que esta variação fosse devido a presença de carbono nos vidros. Também observamos um grande aumento do pico da perda dielétrica a 30K da amostra não submetida a vácuo em relação aquela evacuada antes da medida. Acreditamos que este aumento seja também devido a existência de grupos OH e carbono na estrutura, que não foram liberados com o tratamento térmico.

M60 (pré oxidado a 600°C/4h em ambiente de O₂)

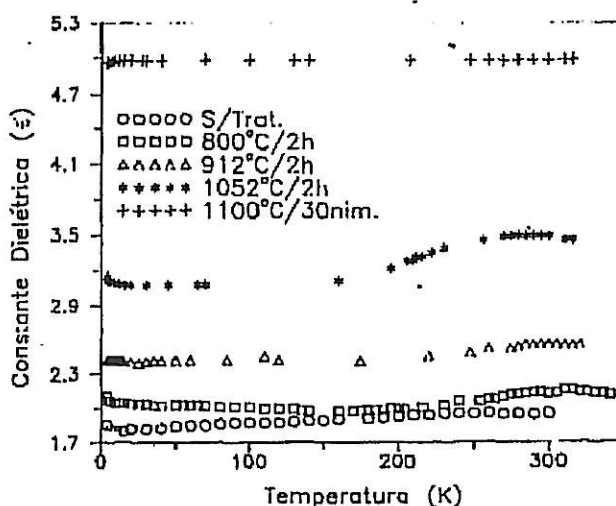


Figura 7 - Constante dielétrica, ϵ' , do aerogel M60 em função da temperatura. As medidas foram realizadas a 10KHz sob fluxo de O₂.

CONCLUSÃO

Um estudo sistemático das propriedades estruturais dos aerogéis de sílica preparados a partir de TMOS-metanol-água foi apresentado. A principal e original encontrada está relacionada com uma variação drástica da densidade estrutural observada durante o procedimento de sinterização. Observamos também que tanto a constante dielétrica como o pico de perda é fortemente dependente do conteúdo de água presente na amostra, principalmente a baixa frequência.

Este trabalho foi financiado pela FAPESP, CNPq e FINEP.

REFERÊNCIAS

* Este artigo foi elaborado a partir da tese de doutorado de Adão Antonio da Silva intitulada, Aerogéis de Sílica: Caracterização Estrutural e Estudo da Propriedade da Água Adsorvida na Superfície, defendida em 11 de maio de 1992.

- [1] SILVA, A. A., - Tese de Doutorado, Departamento de Física e Ciências dos Materiais, Universidade de São Paulo (1992)
- [2] HENCH, L. C. e WEST, J. K., - Chem. Rev. **90** (1990) 33-37.
- [3] WOIGNIER, T. e PHALIPPOU, J., - J. Non-Cryst. Solids **93** (1987) pp 17-21
- [4] CHANDRASHEKHAR, G. V. e SHAFER, M. W., - Material Research Society, **33** (1980) 705.
- [5] FRIPIAT, J., LEONARD, A. and BARAKE, N., - Bull. Soc. Chim. Fr. (1963) 122
- [6] DECOTTIGNIES M., PHALIPPOU, J. e ZARZYCKI, J., - J. Mater. Sci. **13** (1978) 2605
- [7] HENCH, L. L. e WEST, J. K., - Principles of Electronic Ceramics, Wiley (1990).
- [8] KISTLER, S. S., - Nature **127**, (1931) 742
- [9] KISTLER, S. S., - J. Phys. Chem. **34** (1932) 52
- [10] POELZ, G. e RIETHMULLER, R., - DESY 81 - 055 (1981)
- [11] HENNING, S. e SVENSSON, L., - Phys. Scripta **23** (1981) 697