



**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 ( $\epsilon'$  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 ( $\epsilon'$  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<sup>[8,9]</sup> 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<sup>[10]</sup>, sugerir o seu uso como detectores de radiação de Cerenkov para partículas relativísticas, e com o aparecimento de outras aplicações<sup>[10,11]</sup>, 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  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 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  $600^\circ\text{C}/2\text{h}$  ( $\square$ ),  $800^\circ\text{C}/2\text{h}$  ( $\Delta$ ) 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.

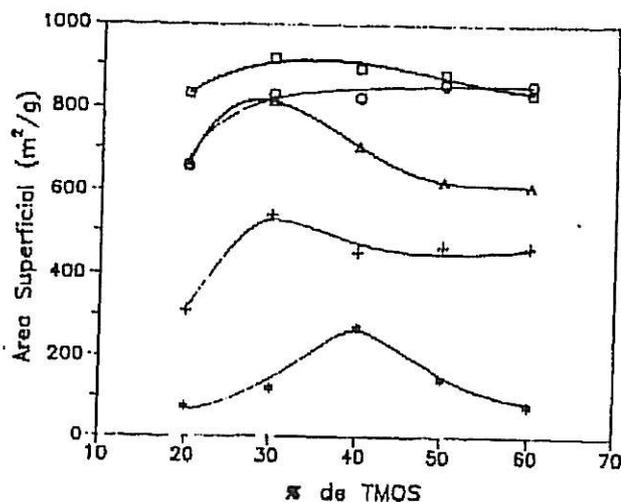


Figura 1 - Área superficial de aerogéis de sílica M20, M30, M40, M50 e M60 em função da porcentagem em volume de TMOS. (o) géis sem tratamento térmico, (□) géis tratados a 600°C/2h, (Δ) 800°C/2h, (+) 912°C/2h e (★) 1052°C/1h.

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.

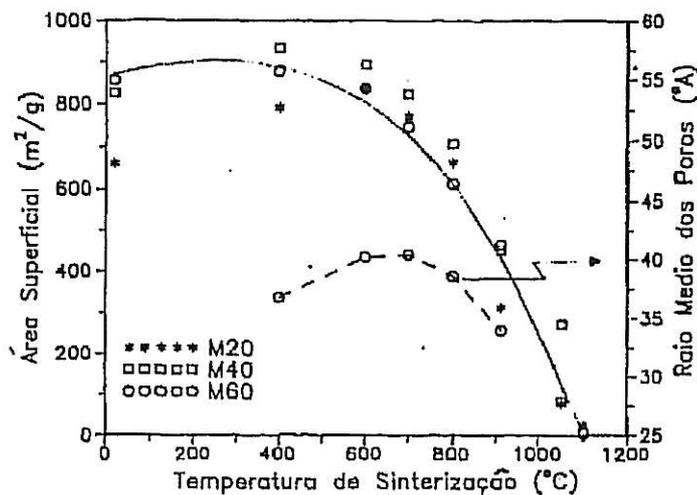


Figura 2 - Evolução da área superficial BET S ( $m^2/g$ ) e do raio médio dos poros  $r_p$  em função da temperatura de sinterização  $T_s$  ( $^{\circ}C$ ) para os aerogéis M20, M40 e M60 tratados em ar durante 2h.

A evolução da densidade aparente  $\rho_a$  e da densidade da matriz  $\rho$  ( $g/cm^3$ ) 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  $0,58g/cm^3$  e permanece praticamente constante; acima de 800°C ela aumenta rapidamente com a temperatura até atingir  $\rho_a \simeq 2,2g/cm^3$  quando a densificação total é atingida a  $T_s = 1100^{\circ}C$ , 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  $\rho \simeq 1,8g/cm^3$  similar aos dos xerogéis<sup>[2,7]</sup> e está de acordo com os resultados de Woignier et al<sup>[3]</sup>. Este valor cresce ligeiramente em função da temperatura de sinterização apresentando um máximo em torno de  $T_s \simeq 700^{\circ}C$ , e então decresce até o valor  $2,2g/cm^3$  quando a densificação total é atingida. Um comportamento similar, mas com variações menores tem sido encontrado em xerogéis de  $SiO_2$ <sup>[2,7]</sup>. 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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[3]</sup> a eliminação de microporos não acessíveis ao gás de medida e o encurtamento da ligação Si—O, (observado por várias técnicas<sup>[5,6]</sup>) também pode causar aumento da densidade da matriz do material.

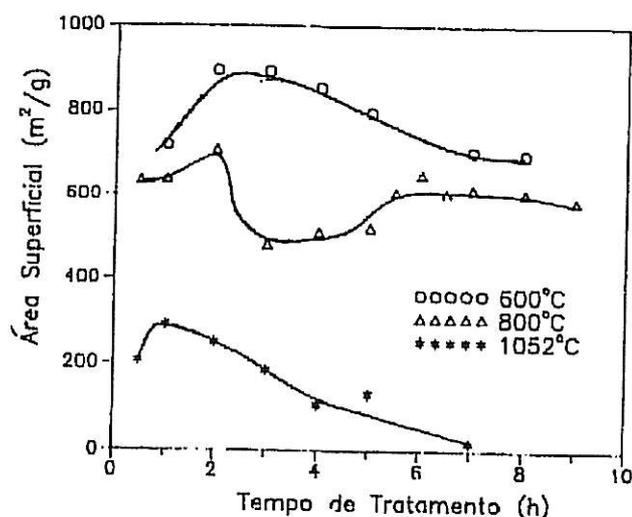


Figura 3 - Evolução da área superficial BET do aerogel M40 em função do tempo de sinterização para várias temperatura (o) 600°C, ( $\Delta$ ) 800°C e ( $\star$ ) 1052°C.

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.

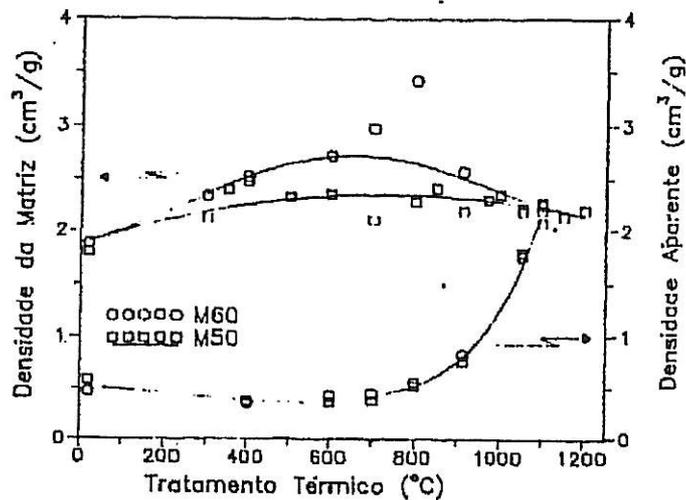


Figura 4 - Evolução das densidades estrutural  $\rho$  e aparente  $\rho_a$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) dos aerogéis M50 e M60 em função da temperatura de sinterização (tratamento de 2h).

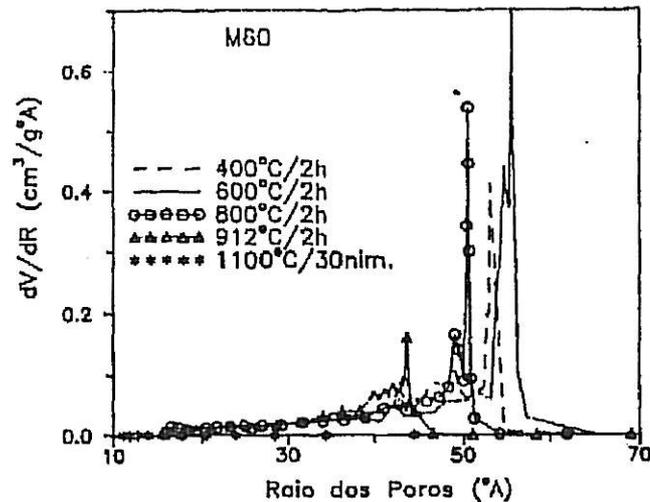


Figura 5 - Evolução da distribuição do tamanho de poros medida pelo método de adsorção e desorção de  $\text{N}_2$ .

Na figura 6, apresentamos a evolução da constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) dos aerogéis M40, M50 e M60 sem tratamento térmico entre 300 e 2K. O comportamento de  $\epsilon'$  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  $\text{SiO}_2$  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  $\epsilon'$  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.

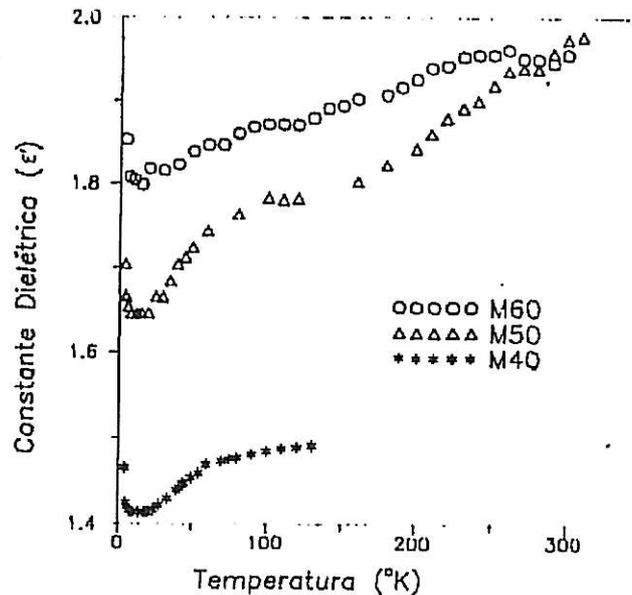


Figura 6 - Constante dielétrica,  $\epsilon'$ , dos aerogéis M60, M50 e M40, sem tratamento térmico e oxidação em função da temperatura (K),  $f = 10KHz$ .

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  $1100^{\circ}C$ <sup>[1]</sup>, 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<sup>[4]</sup> encontraram um valor da constante dielétrica de  $\approx 6$  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.

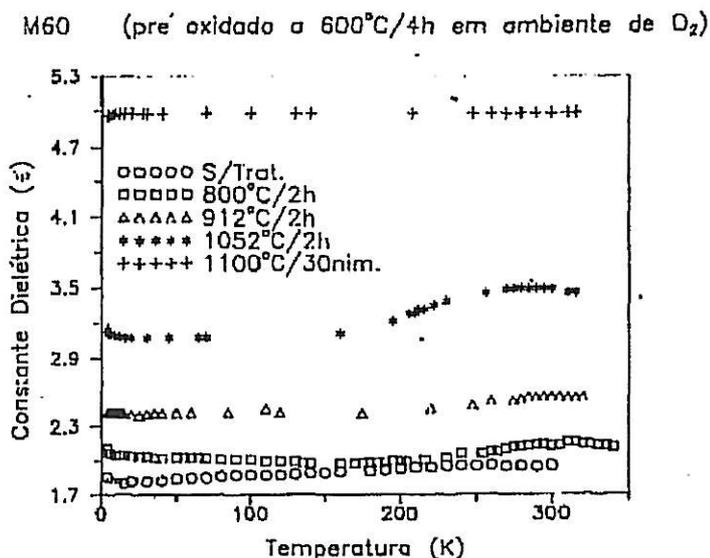


Figura 7 - Constante dielétrica,  $\epsilon'$ , do aerogel M60 em função da temperatura. As medidas foram realizadas a 10KHz sob fluxo de O<sub>2</sub>.

#### 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