

اثر وژل‌های سیلیکایی

اثر وژل‌ها مواد نانومتخلخل هستند که با خارج کردن مایع از ژل مرطوب بدون افت حجمی به دست می‌آیند. اثر وژل‌های سیلیکایی از شبکه‌های با پیوندهایی در سه بعد ذرات سیلیکا ساخته شده‌اند. این ساختارها موادی با خواص فوق‌العاده مثل مساحت سطح ویژه بالا (500 تا 1200 m^2/g)، تخلخل بالا (80 تا $99/8$ درصد)، چگالی پایین (تا $0/005$ gr/cm^3)، هدایت حرارتی پایین ($0/002$ W/mK)، سرعت صوت پایین (100 m/s)، شفافیت فوق‌العاده زیاد در ناحیه مرئی (تقریباً 90%)، ثابت دی‌الکتریک بسیار پایین ($1/0$ تا $k2/0$) و ضریب شکست بسیار پایین (تقریباً $1/05$) هستند [34-41]. اثر وژل‌ها جزء پیشرفته‌ترین مواد در زمینه علم مواد هستند. به دلیل خواص منحصر به فرد اثر وژل‌ها، این مواد کاربردهای متعددی در زمینه‌های مختلف دارند. برای مثال استفاده در راکتورهای هسته‌ای، آشکارسازهای تشعشع چرنوکوو در فیزیک‌های انرژی بالا، عایق‌های حرارتی در سیستم‌های انرژی خورشیدی، یخچال‌ها، پنجره‌ها و سیستم‌های تهویه، محفظه‌هایی برای سوخت‌های مایع موشک، وسایل عایق صوتی، سیستم‌های تحویل دارو، خاصیت رسانایی الکتریکی قابل استفاده در سیستم‌های الکتروشمیایی، به عنوان فیلتر برای سیستم‌های آگزوز اتومبیل‌ها و آلاینده‌های صنعتی، به عنوان جاذب در حذف ترکیبات آلی و کاتالیست‌های هتروژن در واکنش‌های مختلف شیمیایی. سطح ویژه بسیار بالا، قابلیت ایجاد خواص آب‌گریزی و آب‌دوستی، دانسیته پایین و پایداری خواص در فشار و دماهای بالا سبب می‌شود تا اثر وژل‌ها کاندید مناسبی برای کاربرد در بالادستی نفت باشند.

مراحل تشکیل اثر وژل‌های سیلیکایی

برای اولین بار آقای کیستلر^۱ در سال ۱۹۳۰ اثر وژل‌های سیلیکایی را بر مبنای خشک‌سازی در شرایط فوق بحرانی با استفاده از ماده اولیه سدیم سیلیکات تولید کرد، اما تولید این ساختارها پیشرفت کمی در چندین دهه نشان دادند. سنتز این ساختارها به طور گسترده‌ای در طول سال‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است. سنتز این ساختار به سه مرحله کلی تقسیم می‌شود:

تشکیل ژل

ژل سیلیکا بوسیله فرایند محلول کلوئیدی- ژل به دست می‌آید. محلول کلوئیدی بوسیله یک محلول منبع سیلیکا آماده می‌شود و با افزودن کاتالیست انعقاد اتفاق می‌افتد. ژل‌ها بر اساس محیط محلولی که ساختار ژل

^۱Kistler

در آن قرار دارد، تقسیم‌بندی می‌شوند برای مثال هیدروژل، الکوژل و ائروژل (به ترتیب برای آب، الکل و هوا).

پیرسازی ژل^۲

به ژل آماده شده در مرحله اول در محلول اصلی، زمان داده می‌شود. این فرایند ساختار ژل را تقویت کرده، بنابراین افت حجمی در طول مرحله خشک کردن به حداقل می‌رسد.

خشک کردن ژل

در این مرحله مایع موجود در داخل حفرات ژل باید خارج شود. برای جلوگیری از فروپاشی ساختار ژل، خشک کردن باید تحت شرایط خاصی انجام شود یا قبل از عملیات خشک کردن ساختار ژل توسط محلول‌های خاصی اصلاح شود. همه روش‌های تولید ائروژل‌های سیلیکایی شامل این سه مرحله عمومی هستند.

خشک کردن ژل یک مرحله بحرانی است. انقباض ژل‌ها در طول مرحله خشک کردن با فشار موینگی، P_c کنترل می‌شود که می‌تواند با رابطه زیر بیان شود.

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

که γ_{IV} کشش سطحی مایع داخل حفرات است، r_p شعاع حفره است که با رابطه زیر بیان می‌شود و δ ضخامت یک لایه جذب شده سطح است.

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

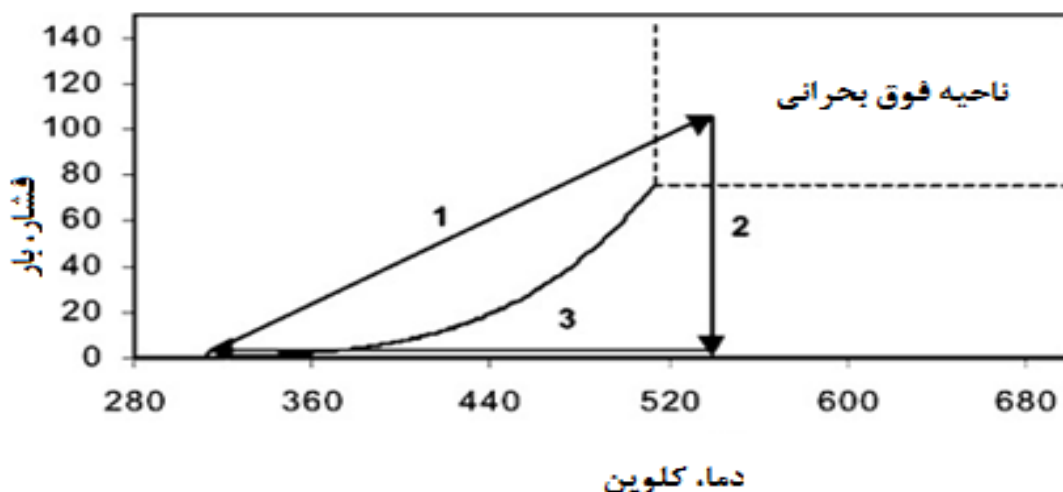
در رابطه فوق V_p و S_p به ترتیب حجم حفره و سطح تماس هستند که پارامترهای بحرانی می‌باشند. گرادیانی در فشار موینگی داخل حفرات وجود دارد که باعث آسیب مکانیکی می‌شود. کشش موینگی در طول مرحله خشک کردن ممکن است به ۱۰۰-۲۰۰ مگا پاسکال برسد که این کشش منجر به افت حجمی و ترک خوردگی می‌شود. حفرات کوچک در طول مرحله خشک کردن به دلیل نیروهای موینگی بزرگ می‌توانند باعث ترک خوردگی شوند. وقتی اندازه حفرات از ۲۰۰ نانگستروم کوچکتر است، مایع حفرات تحت تنش بزرگی قرار می‌گیرد. از طرف دیگر وقتی اندازه حفرات بزرگتر از ۲۰۰ نانگستروم شد، انقباض و ترک خوردگی کمتر اتفاق

^۲Aging

خواهد افتاد. به طور کلی سه روش برای خشک کردن ژل‌ها وجود دارد که در ادامه به این سه روش اشاره خواهد شد.

خشک کردن فوق بحرانی (SCD)^۳

این روش شامل خشک کردن فوق بحرانی دما بالا (HTSCD)^۴ و خشک کردن فوق بحرانی دما پایین (LTSCD)^۵ می‌باشد. در روش خشک کردن فوق بحرانی مایع حفرات در بالای دمای بحرانیو فشار بحرانی خارج می‌شود. در این نقطه هیچ سطح مشترکی بین مایع و بخار و در نتیجه هیچ فشار موینگی وجود ندارد.



مراحل روش خشک کردن فوق بحرانی دما بالا

خشک کردن انجمادی

روش دیگر خشک کردن کهدر آن مرز فازی بین مایع و گاز وجود ندارد و بنابراین فشار موینگی نقش مهمی را بازی نمی‌کند، روش خشک کردن انجمادی است. در اینجا حلال باید با یک ضریب انبساط پایین و فشار تصعید بالا جایگزین شود. مایع درون حفرات منجمد شده و تحت خلا تصعید می‌شود. خشک کردن انجمادی معایب زیادی دارد، از جمله زمان پیرسازی باید برای تثبیت شبکه طولانی باشد و در برخی موارد شبکه ممکن است به

^۳ Supercritical Drying

^۴ High Temperature Supercritical Drying

^۵ Low Temperature Supercritical Drying

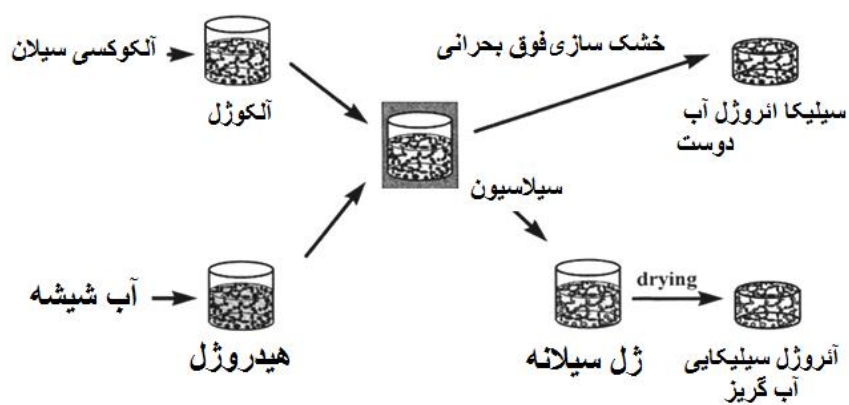
وسیله کریستالیزاسیون حلال در حفرات خراب شود.

خشک کردن در فشار محیط

با خشک کردن در فشار محیط نمی‌توان از کشش سطحی بین مایع و بخار اجتناب کرد. تنش در داخل ژل با ویسکوزیته مایع داخل حفرات و سرعت خشک کردن متناسب است و با نفوذپذیری ژل مرطوب نسبت عکس دارد. پارامترهای مهم در خشک کردن عبارتند از: مقاومت اولیه ژل، اندازه حفرات ژل مرطوب و حلال مورد استفاده در فرایند خشک کردن. به دلیل هزینه‌های بالای خشک کردن فوق بحرانی، برای تولید ائروژل‌های سیلیکایی در مقیاس تجاری از روش خشک کردن در فشار محیط استفاده می‌شود. ترکیب دو احتمال برای تشکیل ژل و خشک کردن آن منجر به ایجاد دو مسیر مختلف برای تشکیل ائروژل‌های سیلیکایی خشک شده در فشار محیط می‌شود:

۱- ائروژل‌های سیلیکایی بر پایه آلکوکسیلان‌ها

۲- ائروژل‌های سیلیکایی بر پایه آب شیشه



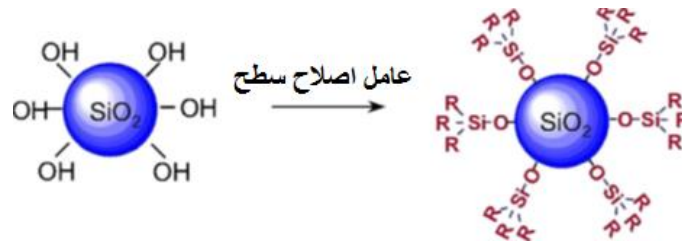
مسیرهای مختلف برای خشک کردن ائروژل‌های سیلیکایی

در روش خشک کردن در فشار محیط قبل از عملیات خشک کردن مایع درون ژل با الکل‌ها و حلال‌های مختلف تعویض شده و سپس عملیات اصلاح سطح ژل به کمک عوامل اصلاح سطح چون ^۶TMCS و ^۷HMDZ انجام می‌شود. ائروژل‌های سیلیکایی خالص آب دوست هستند و رطوبت اتمسفری را جذب می‌کنند. بنابراین با گذشت زمان به دلیل جذب مولکول‌های آب به علت وجود گروه‌های قطبی OH- بر روی سطحشان که می‌تواند در

^۱Trimethylchlorosilane

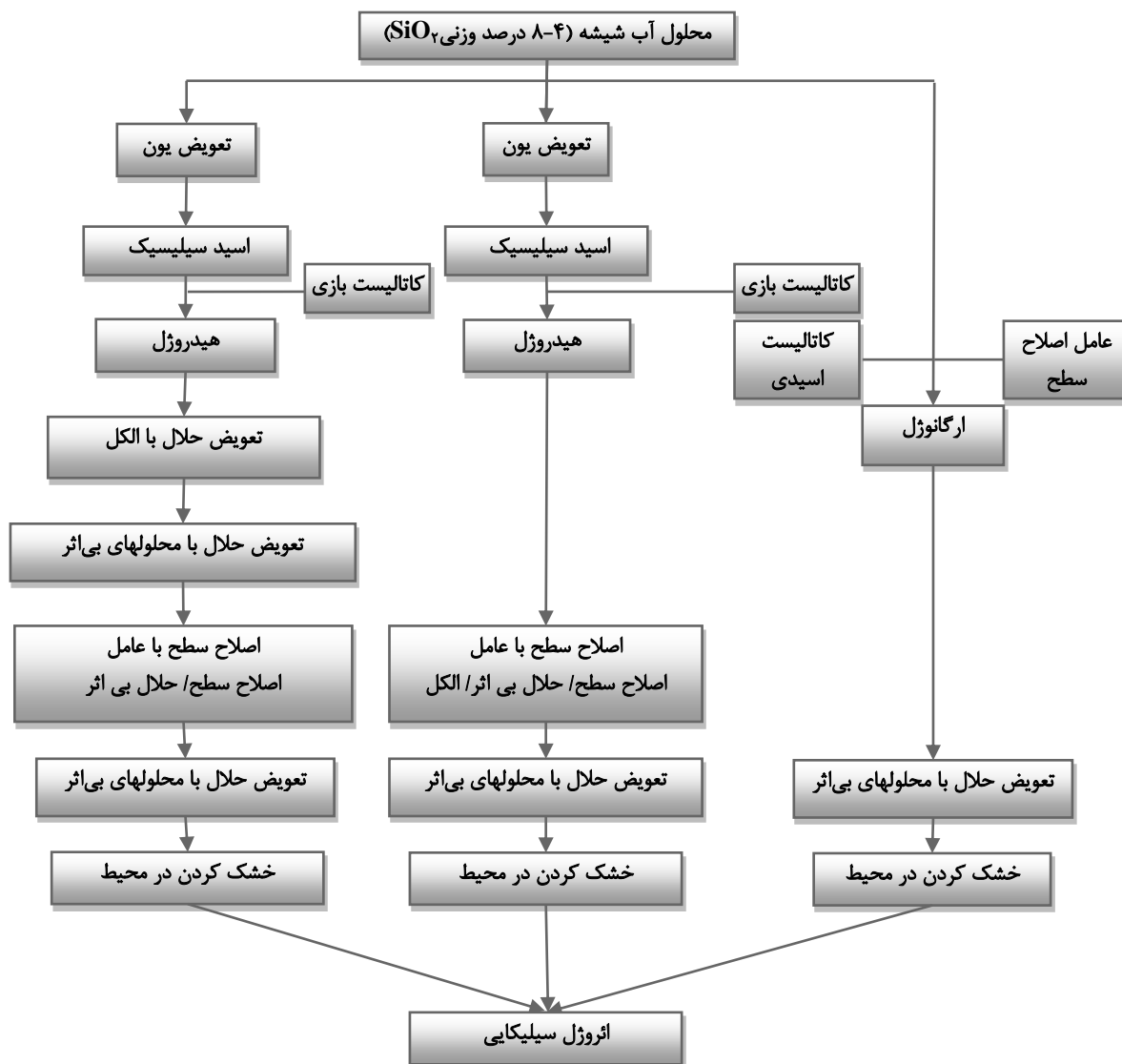
^۲Hexamethyldisilazane

پیوندهای هیدروژنی با آب شرکت کند، در محیط‌های مرطوب خراب می‌شوند. جایگزینی H از گروه Si-OH با گروه‌های پایدار Si-R از طریق پیوند اکسیژن، از جذب آب جلوگیری کرده و باعث ایجاد ائروژل‌های سیلیکایی آب‌گریز می‌شود. گشتاور دوقطبی گروه هیدروکسیل از گروه آلکیل (-R) یا آلکوکسی (-OR) بیشتر بوده و بنابراین باید انتظار داشت که ثابت دی‌الکتریک ائروژل‌های SiO₂ بعد از اصلاح سطح کاهش یابد. ائروژل‌های با آب‌گریزی بیشتر ثابت دی‌الکتریک پایین‌تری دارند.



اصلاح سطح سیلیکاژل جهت خشک‌سازی اتمسفریک

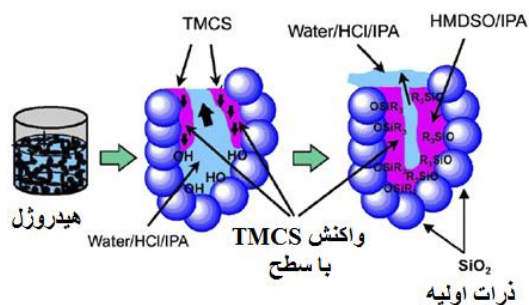
در روش خشک کردن در فشار محیط وقتی از ماده اولیه ارزان قیمت آب شیشه برای تولید ائروژل‌های سیلیکایی استفاده می‌شود، سه روش برای تولید ائروژل‌ها وجود دارد: Co-precursor، Derivatization و استخراج / اصلاح سطح هم‌زمان. در شکل جزئیات این سه روش آمده است.



سه روش مورد استفاده در سنتز ائروژل‌های سیلیکایی به روش خشک کردن در فشار محیط

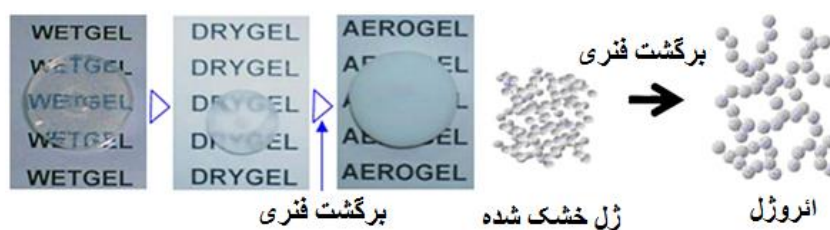
روش استخراج/ اصلاح سطح هم‌زمان

در این روش تعویض حلال و اصلاح سطح توسط مخلوط حلال‌های آلی، عامل اصلاح سطح و الکل‌ها انجام می‌شود که به صورت هم‌زمان مورد استفاده قرار می‌گیرد. مکانیسم انجام این روش به طور شماتیک در شکل نشان داده است. گروه‌های عاملی OH - بر روی سطح با گروه‌های R - به تدریج توسط نفوذ محلول در حفرات ژل جایگزین شده و به دلیل آبریزی سطح، آب موجود در حفرات با الکل و محصولات واکنش مثل HCl تعویض می‌شود.



مکانیسم انجام روش استخراج/ اصلاح سطح همزمان

پس از انجام واکنش بین محلول اصلاح سطح و گروه‌های عاملی سطح، مایع زرد رنگ که مخلوط HCl، الکل و آب استخراج شده از داخل حفرات است، تولید شده و زیر فاز حلال قرار می‌گیرد و ژل اصلاح شده بر روی فاز حاوی HCl و آب حفرات شناور می‌شود. با خشک کردن ژل‌های اصلاح شده در محیط حلال بی‌اثر و در دمای محیط، مایع حفرات ژل‌های اصلاح شده به تدریج بخار شده و ژل بین ۳۵ تا ۵۰ درصد حجم اولیه خود کاهش حجم پیدا کرده و منقبض می‌شود. با ادامه خشک کردن در دماهای بالاتر با تشکیل باندهای سیلوکسان به دلیل اصلاح سطح، حفرات بزرگتر شده و ژل خشک شده تقریباً به حجم اولیه خود باز می‌گردد. میزان برگشت فنی^۱ به طور مستقیم با میزان اصلاح سطح رابطه دارد. اگر ژل مرطوب به طور کامل اصلاح شود، اثر برگشت به طور کامل دیده می‌شود. شکل پدیده برگشت در خشک کردن ائروژل‌ها را به طور شماتیک نشان می‌دهد.



پدیده برگشت فنی در خشک کردن ائروژل‌ها

فرایند آماده‌سازی ژل

فرایند آماده‌سازی ژل در دو قسمت بررسی می‌شود. مواد اولیه به‌کاربرده شده در تهیه ژل و فرایند آماده‌سازی محلول کلونیدی و تشکیل ژل. مواد اولیه محلول کلونیدی- ژل اساساً مشتقات آلکوکسایدی‌ها

^۱Springback

سیلیکونیچون تترا متوکسی سیلان^۹ (TMOS)، تترا اتوکسی سیلان^{۱۰} (TEOS)، متیل تریمتوکسی سیلان^{۱۱} (MTMS)، پلی اتوکسی دی سیلوکسان^{۱۲} (PEDS)، متیل تری اتوکسی سیلان^{۱۳} (MTES) و... هستند. ماده اولیه بکار رفته در سنتز می تواند سرعت هیدرولیز، یکپارچگی، اندازه حفرات و توزیع اندازه آنها، مساحت سطح ویژه، انعطاف پذیری، میزان آبگریزی و حتی رسانایی گرمایی ساختارها را تحت تاثیر قرار دهد. آلکوکسایدها موادی گران قیمت و خطرناک هستند که این امر مانع تجاری سازی ساخت ائروژل های سیلیکایی می شود. برای تولید ایمن بهتر است از مواد اولیه ارزان قیمت چون سدیم سیلیکات و خشک کردن ژل های مرطوب در فشار اتمسفر استفاده کرد. در سال ۱۹۳۰ توسط کیستلر^{۱۴} از محلول آب شیشه (سدیم سیلیکات) برای تولید ائروژل های سیلیکایی ارزان قیمت با استفاده از روش خشک کردن فوق بحرانی استفاده شد و اکنون به طور گسترده ای به عنوان ماده عمومی برای سنتز تجاری ساختارهای سیلیکایی با استفاده از روش خشک کردن زیر بحرانی خشک کردن در فشار محیط^{۱۵} (APD) استفاده می شود. برای اولین بار اشورتفیگر^{۱۶} و همکارانش در سال ۱۹۹۸ از آب شیشه به عنوان منبع سیلیکای ارزان تر و از روش خشک کردن در فشار محیط برای سنتز ائروژل های سیلیکایی استفاده کردند. در شکل تشکیل محصولات مختلف از محلول کلونیدی سیلیکا تحت شرایط مختلف نشان داده شده است.

^۱ Tetramethoxysilane

^۲ Tetraethoxysilane

^۳ Methyltrimethoxysilane

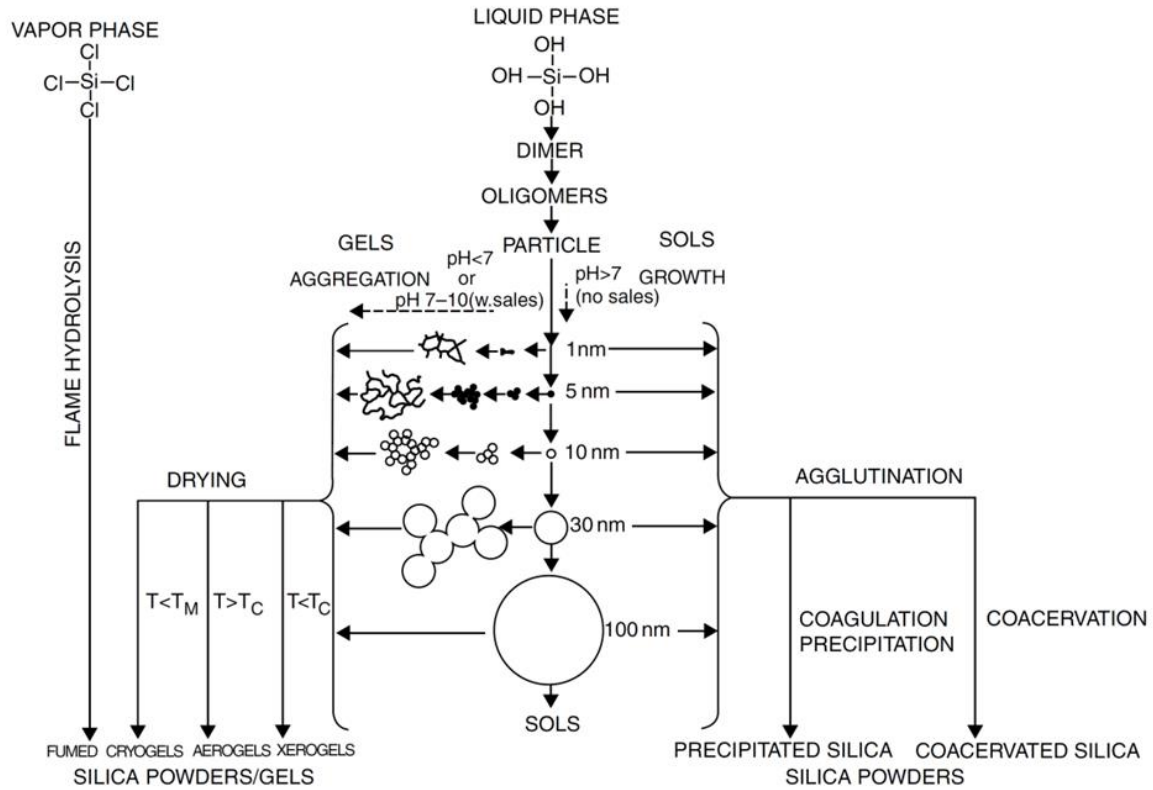
^۴ Polyethoxydisiloxane

^۵ Methyltriethoxysilane

^۶ Kistler

^{۱۵} Ambient Pressure Drying

^{۱۶} Schwertfeger



محصولات مختلف ناشی از تغییر شرایط تشکیل سل سیلیکا

شکل تشکیل محلول کلوئیدی، ژل و پودر سیلیکا از طریق کندانس شدن و پلیمریزاسیون مونومر سیلیکا را نشان می‌دهد. تولید ائروژل سیلیکایی با خواص مطلوب با توجه به وابستگی خواص به پارامترهای مختلف فرایند بسیار حساس و ظریفی بوده و در صورت عدم کنترل پارامترها و عدم دقت نتیجه تولید منجر به زروژل خواهد شد.