

CBPF-NF-043/86

ESTUDO DA DENSIFICAÇÃO DE AEROGÉIS DE SÍLICA POR  
SAXS E BET\*

por

Aldo F. Craievich, Dayse I. dos Santos<sup>1</sup>  
Michel A. Aegerter<sup>1</sup>, Thierry Lours<sup>2</sup> e  
Jerzy Zarzycki<sup>2</sup>

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq  
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150  
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

<sup>1</sup>Instituto de Física e Química de São Carlos  
Universidade de São Paulo, São Carlos, SP

<sup>2</sup>Laboratoire de Sciences des Matériaux Vitreux, Université de Montpellier  
France

\*Trabalho a ser apresentado no 7º CBECIMAT, UFSC, Florianópolis, SC  
(dezembro de 1986).

## RESUMO

Géis de sílica foram produzidos por hidrólise e policondensação de soluções de tetrametoxisilano (TMOS), metanol e água em meio neutro. Após secagem hipercrítica, os aerogéis foram submetidos a um processo de densificação a altas temperaturas (1080°C). Os materiais porosos obtidos têm densidade variando de 0,71 a 2,20 g/cm<sup>3</sup> e superfície específica medida por BET de até 295 m<sup>2</sup>/g. A evolução estrutural do material poroso foi estudada pela técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Concluiu-se que contribuíram na densificação dois mecanismos competitivos: a eliminação e coalescência de mesoporos e a densificação progressiva da matriz vítrea quase homogênea.

Palavras-chaves: Vidros porosos; SAXS; BET; Aerogéis.

## INTRODUÇÃO

O processo sol-gel, atualmente, desperta interesse não só no campo aplicado da síntese de vidros e cerâmicas especiais sem fusão convencional a altas temperaturas, como também no sentido do estudo fundamental de estruturas porosas presentes em géis obtidos em estágio intermediário da confecção daqueles materiais [1]. Muitos esforços têm sido, também, realizados de maneira a caracterizar estas estruturas quanto à sua fractalidade, empregando, para isso, diversas técnicas físicas e químicas [2]. A técnica de espalhamento de raios-X a ângulos baixos [3] tem sido utilizada em estudos de amostras de gel de silício [4,5] fabricadas pelo processo sol-gel [1].

A fabricação de sílica vítrea pelo processo acima citado, pode partir de soluções organometálicas, como tetrametoxisilano (TMOS) diluído em álcool, onde após adição de água, ocorrem reações de hidrólise e policondensação, que permitem a formação de géis porosos de sílica impregnados de uma fase líquida proveniente do solvente. Uma vez eliminado o solvente, obtém-se um gel seco que, após tratamento térmico adequado (até 1300°C), para eliminação dos grupos orgânicos e dos poros, atinge a densificação completa ( $\rho = 2,20\text{g/cm}^3$ ) e propriedades semelhantes à sílica vítrea obtida por métodos de fusão convencional.

Neste trabalho se estudará o processo de densificação dos aerogéis a relativamente altas temperaturas mediante as técnicas de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS)

e adsorção de  $N_2$  (BET), a fim de caracterizar os mecanismos responsáveis pela evolução da densidade da matriz de  $SiO_2$  e da porosidade submicroscópica presentes nestes materiais.

## PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Como solução inicial utilizamos TMOS diluído em metanol em volumes iguais e adição de água destilada na proporção de 4 moles para cada mol de TMOS. Esta mistura é agitada durante alguns minutos e em seguida aquecida a  $50^\circ C$  em recipiente hermeticamente fechado. Em poucas horas obtém-se o gel úmido que é secado conforme o método de secagem hipercrítica desenvolvido inicialmente por Kistler [6] e que é apresentado detalhadamente em trabalhos anteriores [7,8].

O processo de densificação dos aerogéis (denominação aos géis secados pelo processo acima citado) se inicia com o aquecimento até  $600^\circ C$  em ar, que é mantido por cerca de 12 horas, a fim de eliminar totalmente os grupos orgânicos e reforçar as ligações Si-O presentes na estrutura. Segue-se, então, o tratamento térmico até altas temperaturas,  $(1080 \pm 5)^\circ C$ , mantendo-se por diversos intervalos de tempo de 7, 15, 30, 45, 75 e 120 minutos de maneira a acompanhar os diversos estágios do processo.

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 apresentamos as densidades aparentes,  $\rho_a$ , dos aerogéis em processo de densificação. Estas foram determinadas utilizando um medidor de volume a mercúrio. Observamos que a amostra tratada termicamente por 2 horas já apresenta densificação total com densidade igual à da sílica vítrea.

Mostramos, também, as superfícies específicas,  $S$ , medidas pelo método de adsorção de  $N_2$  (BET), no aparelho CG-2000 (Departamento de Engenharia Química-UFSCar) utilizando cerca de 0,1 g de material moído.

O método de SAXS foi utilizado para se determinar parâmetros estruturais que possam contribuir para caracterizar o mecanismo de densificação do aerogel estudado, tratado a altas temperaturas por tempos crescentes. As experiências foram realizadas no laboratório de radiação síncrotron LURE, Orsay, França, utilizando-se um feixe de raio-X monocromático de comprimento de onda  $\lambda = 1.722 \text{ \AA}$  e seção puntiforme. As curvas de intensidade de espalhamento,  $I(q)$ , foram determinadas em função do módulo do vetor de espalhamento  $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ , onde  $\theta$  é a metade do ângulo de espalhamento. O valor do raio de giro médio,  $R_G$ , das heterogeneidades da densidade eletrônica foi determinado a partir da lei de Guinier [9]:

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{1}{3} R_G^2 q^2\right) \quad (1)$$

As inclinações das regiões lineares dos gráficos de  $\log I(q)$  vs  $q^2$  permitem obter o raio de giro médio,  $R_G$ , a partir da m

xima inclinação. Este valor indica a existência de partículas (ou poros) na amostra, com raio de giro  $R_G$  e, eventualmente, maiores. Na Fig. 1 apresentamos as diversas curvas de espalhamento obtidas experimentalmente em escala  $\log I(q)$  vs  $q^2$ .

As curvas experimentais para altos valores de  $q$ , e para todos os tratamentos térmicos, verificaram a lei de Porod ( $I(q) \propto q^{-4}$ ) [9], o que é característico de sistemas porosos com superfícies lisas não fractais [10], sendo em consequência, o limite de  $I(q)q^4$ , para valores elevados de  $q$ , constante. No caso da realização de medidas de SAXS em escala relativa e dispondo-se de determinações independentes da superfície de interface,  $S$ , é possível se obter o produto  $\phi(1-\phi)$ , onde  $\phi$  é a fração de uma das fases (matriz ou porosidade), a partir da equação [9]:

$$\phi(1-\phi) = \frac{S \rho_a Q}{\pi \lim_{q \rightarrow \infty} [I(q)q^4]} \quad (2)$$

$$\text{on } Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq.$$

Os valores de  $\phi(1-\phi)$ , calculados utilizando as curvas experimentais de SAXS e as superfícies específicas obtidas por BET, estão incluídos na Tabela 1. A partir destes valores de  $\phi(1-\phi)$  determinou-se a densidade da matriz como tendo valores  $\rho = \rho_a/\phi$  ou  $\rho' = \rho_a/(1-\phi)$ . Os dados de SAXS são compatíveis com densidades da matriz  $\rho$  ou  $\rho'$  (Tabela 1). Esta indeterminação pode ser removida quando estas tiverem valores não aceitáveis, como no caso de serem maiores que  $2.20\text{g/cm}^3$  (densidade dos vidros de sílica) ou no caso em que os valores de  $\rho$  ou  $\rho'$  para densidades aparentes crescentes não apresentarem uma ten

dência definida [5].

Baseado nos argumentos do parágrafo anterior concluiu-se que a sequência de valores  $\rho$  (Tabela 1) corresponde à densidade da matriz, que ocuparia assim a maior fração de volume do aerogel.

Na Fig. 2 foram apresentados os diversos parâmetros estruturais determinados a partir de SAXS e BET em função da densidade aparente dos aerogéis. Suas variações mostram que o aumento da densidade aparente é em parte devido a uma diminuição progressiva do volume  $\phi_p$ , ocupado pelos poros. Existe, porém, uma contribuição adicional devido ao incremento simultâneo da densidade da matriz,  $\rho$ . Esta densidade aumenta progressivamente e mantém-se inferior a  $2,20\text{g/cm}^3$  para tempos de tratamento de até cerca de duas horas.

O valor do raio de giro médio dos poros se mantém inicialmente aproximadamente constante para depois crescer rapidamente (Fig. 2). Devemos notar que o valor de  $R_G$  corresponde à uma média onde os poros maiores pesam muito mais [9]. Isto parece significar que o decréscimo da fração de volume ocupado pela porosidade deve-se à eliminação por difusão viscosa, ou colapso, dos poros, sem diminuição progressiva do seu diâmetro. Em etapas mais avançadas observa-se, pelo contrário, um claro aumento de  $R_G$  (Fig. 2), o que indicaria a existência de um efeito de coalescência de poros dando continuidade à diminuição gradual do seu número. Neste estágio surge uma larga distribuição de tamanhos, como se deduz da curvatura do gráfico  $\log I$  vs  $q^2$  (Fig. 1) para  $t = 45$  min. Isto deveria estar associado à existência simultânea de poros de diferentes diâmetros

correspondentes a diversos estágios de coalescência.

Para o tratamento térmico de 75 min, a densidade aparente atinge o valor de  $1,71 \text{ g/cm}^3$  (Tabela 1). Para esse tempo a intensidade de espalhamento de raios-X se reduz a valores desprezíveis. Isto indica que os poros foram totalmente eliminados sem a matriz ter ainda densificado completamente. A densidade do material quase homogêneo (sem os "mesoporos" observados, de raio da ordem de  $100 \text{ \AA}$ ) assim formado, atinge o valor de  $\rho = 2,20 \text{ g/cm}^3$ , característico dos vidros de sílica, somente após aproximadamente duas horas de tratamento térmico (Tabela 1).

## CONCLUSÕES

Os presentes estudos de SAXS e BET de aerogéis de sílica tratadas a alta temperatura ( $T = 1080^\circ\text{C}$ ) permitem concluir a existência de dois mecanismos de densificação competitivos: a) eliminação e coalescência de "mesoporos" de raio da ordem de  $100 \text{ \AA}$  ( $R_G \approx 60 \text{ \AA}$ ) e b) densificação progressiva da matriz quase homogênea. Estes mecanismos conduzem a um material vítreo com densidade equivalente à dos vidros de sílica preparados por métodos convencionais. A eliminação dos mesoporos se completa antes da matriz densificar totalmente, sendo, em consequência, possível obter-se um material vítreo quase homogêneo (apenas com microporos de tamanho atômico) com densidades compreendidas entre aproximadamente  $1,70$  e  $2,20 \text{ g/cm}^3$ .

-7-

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho recebeu apoio financeiro do CNPq, FINEP e FAPESP.

## TABELAS E FIGURAS

Tabela 1 - Valores experimentais obtidos com aerogéis densificados em ar à temperatura  $1080^{\circ}\text{C}$  por diversos intervalos de tempo.  $K=\phi(1-\phi)$  é um dos parâmetros estruturais determinados por SAXS e  $\rho$  e  $\rho'$  os possíveis valores de densidade da matriz segundo os resultados de SAXS.

Figura 1 -- Intensidades de espalhamento de raios-X a baixos ângulos correspondentes a aerogéis tratados a  $1080^{\circ}\text{C}$  durante intervalos de tempo (minutos) crescentes (gráficos de Guinier). As curvas foram deslocadas verticalmente para maior clareza.

Figura 2 -- Densidade da matriz vítrea ( $\rho$ ), raio médio de giro dos poros ( $R_G$ ) e fração de volume ocupada pelos poros ( $\phi_p$ ) em função da densidade aparente ( $\rho_a$ ).

TABELA 1

| t<br>tempo<br>(min) | $\rho_a$<br>densidade<br>aparente<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | S<br>superfície<br>específica<br>(m <sup>2</sup> /g) | $K=\phi(1-\phi)$ | $\rho$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | $\rho'$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|---------------------|---|--|------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 7                   | 0,71  | 295  | 0,239            | 1,17                           | 1,68                            |
| 15                  | 0,99  | 220  | 0,209            | 1,41                           | 3,21                            |
| 30                  | 1,12  | 122  | 0,165            | 1,41                           | 5,21                            |
| 45                  | 1,45  | 33   | 0,074            | 1,58                           | 17,7                            |
| 75                  | 1,71  | < 1  | ~ 0              | 1,71                           | -                               |
| 120                 | 2,20  | < 1  | ~ 0              | 2,20                           | -                               |

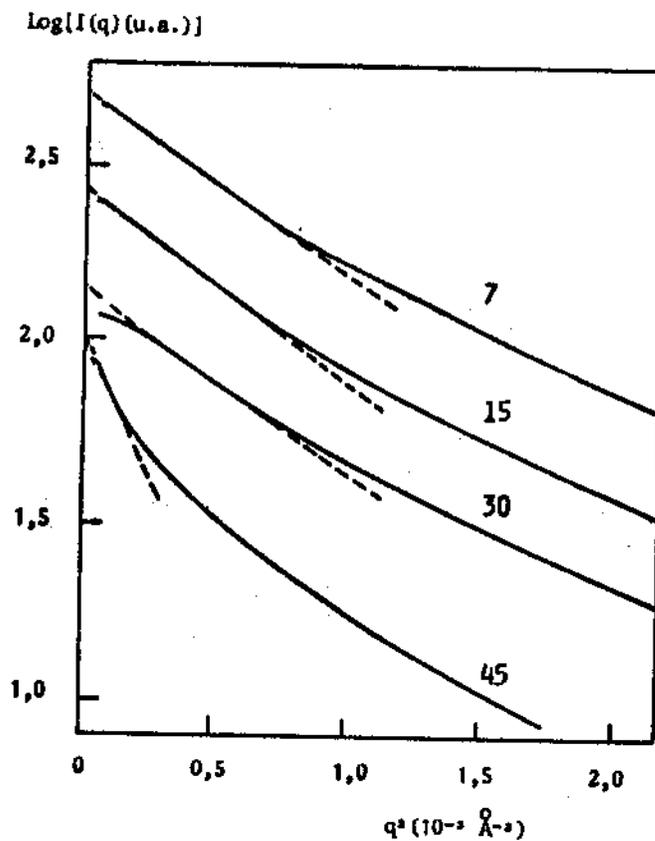


Fig. 1

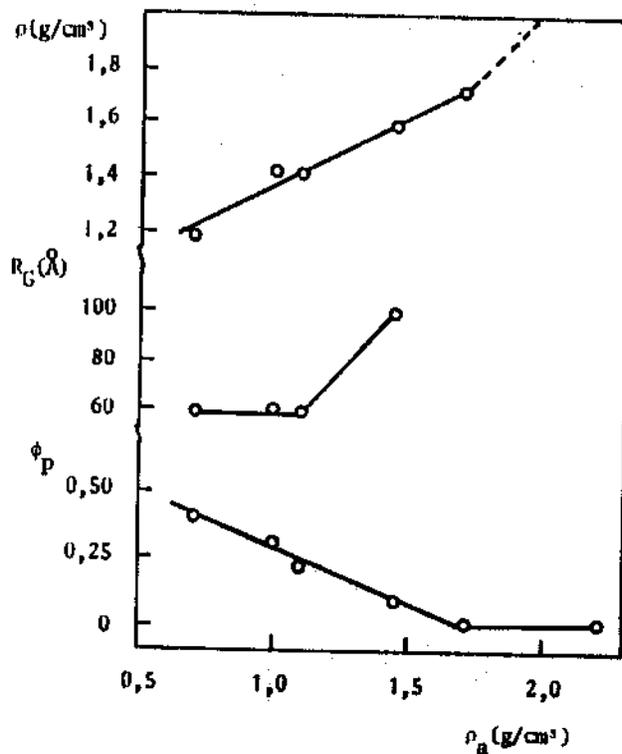


Fig. 2

## REFERENCIAS

- [1] Zarzycki, J. "Processing of gel-glasses" in Glass Science and Technology, V.2, 1984, pp. 209-249, Uhlmann and Kreidl, Ac. Press.
- [2] Avnir, D. and Pfeifer, P. "Chemistry in noninteger dimensions between two and three II. Fractal surfaces of adsorbents". J. Chem. Phys., V. 79, 1983, pp. 3566-3571.
- [3] Glatter, O. and Kratky, O. "Small Angle X-ray scattering", 1982, Ac. Press.
- [4] Strawdrige, I., Craievich, A. and James, P. "The effect of the H<sub>2</sub>O/TEOS ratio on the structure of gels derived by the acid catalyzed hydrolysis of tetraethoxysilane". J. Non-Cryst.Solids, V, 72, 1985, pp. 139-57.
- [5] Craievich, A. Aegerter M.A., Santos, D.I., Woignier, T. and Zarzycki, J. "A SAXS study of silica aerogels". J. Non-Cryst.Solids, 1986 (aceito). Preprint CBPF-NF-014/86.
- [6] Kistler, S.S. "Nature of coagulation viscosity and thixotropy in colloidal solutions", J. Phys. Chem., V.36 (52), 1932.
- [7] Santos, D.I. Mohalem N.D.S. e Aegerter, M.A. "Fabricação de sílica vítrea pelo método sol-gel". Cerâmica, V. 32 (197), 1986, pp. 109-116.
- [8] Santos, D.I., Mohalem, N.D.S. e Aegerter, M.A. "Preparação de sílica amorfa monolítica e deposição de filmes de TiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel". Trabalho apresentado no 7º CBECEMAT, UFSC, Florianópolis, SC (dez. de 1986).
- [9] Guinier, A. and Fournet, G. "Small-angle scattering of X-rays", 1955, Wiley.
- [10] Bale, H.D. and Schmidt P.W. "Small-angle X-ray scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties". Phys. Rev. Lett., V. 53, 1984, pp. 596-599.

## SUMMARY

Silica gels were made by hydrolysis and polycondensation of solutions containing tetramethoxysilane (TMOS), methanol and water in a neutral medium. After hypercritical drying, the aerogels were densified at high temperatures (1080°C). The obtained porous materials have apparent densities between 0,71 and 2,20 g/cm<sup>3</sup> and specific surfaces, measured by BET, below 295 m<sup>2</sup>/g. The structural evolution of the porous material was studied by small-angle X-ray scattering (SAXS). There are two competitive mechanisms that contribute to densification: the elimination and coalescence of mesopores, and the progressive densification of the nearly homogeneous vitreous matrix.