

ГОДИШНИК НА УНИВЕРСИТЕТА ПО АРХИТЕКТУРА, СТРОИТЕЛСТВО И ГЕОДЕЗИЯ – СОФИЯ

Юбилейна приложна научно-техническа конференция  
„65 години Хидротехнически факултет и 15 години немскоезиково обучение”

6–7 ноември 2014

6–7 November 2014

International Jubilee Conference

„65<sup>th</sup> Anniversary Faculty of Hydraulic Engineering and 15<sup>th</sup> Anniversary Hydraulic Engineering in German”

ANNUAL OF THE UNIVERSITY OF ARCHITECTURE, CIVIL ENGINEERING AND GEODESY – SOFIA

XLVII <sup>ТОМ</sup>  
vol.

2014

св.  
fasc. I-B

## ИЗСЛЕДВАНЕ НА АЕРОГЕЛОВЕ – НОВ КЛАС НАНОМАТЕРИАЛИ

Г. Иванов<sup>1</sup>

*Ключови думи:* аерогелове, нанопорести материали, атомно-силова микроскопия, механични и електрични свойства

*Научна област:* нанотехнологии, нови материали, физика

### РЕЗЮМЕ

Аерогеловите са силно порьозни нови наноструктурирани материали с отлични топлоизолационни свойства и много настоящи и бъдещи приложения, включително в строителството. Порите са свързани помежду си, което позволява модификация на материала. Възможността за абсорбиране на над 200 пъти собственото тегло и изключително разгърнатата структура отварят пътя за приложения при например нефтени разливи и пречистване на водата. Ние изследвахме свойствата на леснодостъпните силикатни аерогелове. Атомносиловата микроскопия разкрива големи площи със субмикронна грапавост на повърхността, което позволява надеждни измервания на механичните свойства на материала. Средната твърдост е 2,2 МПа, а модулът на Юнг е 11 МПа – стойности, характерни за еластични силикатни аерогелове с ниска плътност. Електрохимичната импедансна спектроскопия, измерена в атмосферен въздух, показва типично капацитивно поведение като аерогелът най-добре се моделира от серийно свързано съпротивление от 37 kΩ и кондензатор от 170 pF. Проводимостта се обяснява с протонна миграция и силно зависи от влажността на въздуха.

<sup>1</sup> Георги Р. Иванов, доц. д-р, кат. “Физика”, УАСГ, бул. “Хр. Смирненски” № 1, 1046 София, e-mail: george@at-equipment.com

## 1. Въведение

Аерогелите са силно порести наноструктурирани материали, с висока повърхностна площ и с най-ниска обемна плътност от всяко известно твърдо вещество. Той се получава от гел, в който течната съставка на гела е заменена с газ. Резултатът е твърдо вещество с изключително ниска плътност и с изключителна ефективност като топлинен изолатор. Аерогелите, които запазват свободния обем на мокрия гел, могат да бъдат направени от материали, които могат да бъдат получени като гел. Изключителните свойства включват огромна повърхност (от 100 до 1000 m<sup>2</sup>/g) и двойно свързана мрежа от пори и частици на веществото. Частиците са с размери 2–20 nm в диаметър (това е и размерът на полупроводниковите квантови точки) и са ковалентно свързани помежду си. По-голямата част от обема на порите в мезопорестата мрежа е с диаметри между 2 и 50 nm. Тъй като свободният пробег на въздушните молекули между два сблъсъка при нормално налягане е от порядъка на 100 nm, то този размер на порите не позволява сблъсък на въздушните молекули и топлообмен по този механизъм. Така аерогелите работят все едно се намират във вакуум и на това се дължат отличните им топлоизолационни свойства – около 10 пъти по-добри от стандартно използваните в момента. Аерогелите се отличават от по-известните ксерогелове със своята относително по-голяма порьозност, но по-важното – с непрекъснатостта на мрежата на порите в рамките на твърдото вещество, което улеснява дифузионния пренос на маса с параметри, близки до отворена среда. Високата повърхностна площ и бързата дифузия при аерогелите са предпоставка за изследвания на възможни приложения като катализатори, материали за батерии, сензорни материали и катализатори за горивни клетки. В тази статия ще разгледаме свойствата и ще изследваме най-широко разпространените, включително и в търговската мрежа, аерогелите – силикатните аерогелове.

Силикатният аерогел е полупрозрачен материал, състоящ се от наноструктурирана SiO<sub>2</sub> мрежа [1]. Това са материали с необичайни свойства като висока специфична повърхност (500–1200 m<sup>2</sup>/g), висока порьозност (80–99,8%), ниска плътност (~0,003 g/cm<sup>3</sup>), висока топлоизолация (0,005 W/mK), много ниска диелектрична константа ( $k = 1,0–2,0$ ) и нисък коефициент на пречупване (~1,05) [2, 3, 4, 5, 6]. Всъщност, силикатните аерогелове държат 15 световни рекорда на Гинес, сред които и за най-малката плътност на твърдо тяло и за най-добър топлинен изолатор. Предишното производство на силикатни аерогелове включваше скъпия процес суперкритично сушене и скъпи суровини като тетраетоксисилан. Разработен е нов, много по евтин процес [7], като хидрогелът от силициев двуокис се получава от водно стъкло като изходен материал.

Силикатният аерогел е обещаващ материал в сградостроителството заради високата си пропускливост на светлина и ниска топлопроводимост. Нейните топлоизолационни свойства са 2 пъти по-добри от тези на минералната вата и 4 пъти по-добри от перлита. Освен ниската топлопроводимост аерогелът има и товароносимост, която допълнително разширява сферата му на приложения. Впечатляващата носеща способност се дължи на дендридната микроструктура. Средният размер и плътност на порите може да се контролира по време на производствения процес.

Парламентът и правителството на Европейския съюз прие Директива за енергийните характеристики на сградите, която изисква в края на 2018 всички нови обществени сгради, а до края на 2020 г. всички нови сгради да бъдат от типа "с почти нулево потребление на енергия". Тази дефиниция включва както потреблението на енергия, което означава производство на енергия от възобновяеми източници в рам-

ките на или в близост до сградата, така и емисиите на парникови газове. Многогодишен план и стратегия за енергийно-ефективно строителство е разработен и приет в окончателен вид от ЕС през 2010 г. [8]. С оглед на този план ние разработихме проект към Фонд „Научни изследвания“ в България през 2012 г. с цел проучване на възможността да се добави допълнителна функционалност към отличните топлоизолационни свойства на аерогелите, т.е. да ги функционализираме. По-специално, ние предлагаме да проучим възможността за производство на електричество от аерогелите на принципа на фотоелементите. За целта се предлагаше да бъдат използвани аерогелове от полупроводникови квантови точки, които наскоро бяха синтезирани [9]. Проектът от 2012 г. беше много високо оценен (87 от 100 точки), но не получи финансиране. Друго възможно приложение е нанощелулозен аерогел, покрит с  $\text{TiO}_2$  за пречистване на водата [10]. Тук се комбинират фотокаталитичните свойства на  $\text{TiO}_2$  да разгражда органични замърсители с голямата поръзност на аерогела. Тъй като аерогелът е много интересен материал както от фундаментална гледна точка (3D наноматериал, възможност за вариране на химичния състав, размерът на частиците и/или запълване на кухините), така и с оглед на многото му възможни приложения в строителството и контрола на качеството на водата, ние започнахме изследване на този материал, финансирано от нас. Първа стъпка при работата с този нов материал е да се опитаме да измерим някои физични свойства на комерсиално достъпни аерогелове и да ги сравним със същите свойства, мерени преди нас на подобни материали. В тази статия се представят някои резултати от изследването на морфологията на повърхността с помощта на атомносилков микроскоп (Atomic Force – Microscope – AFM), механичните свойства, с помощта на наноиндентер с острие на Беркович и електрични свойства, изследвани по метода на Електрохимичната Импедансна Спектроскопия (EIS) на комерсиален силикатен аерогел.

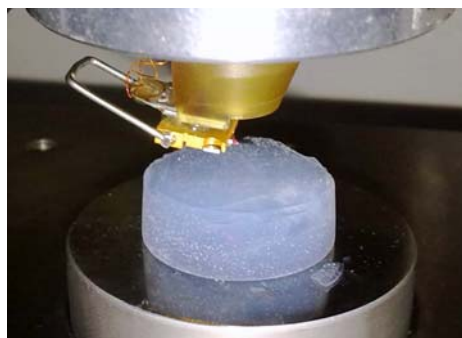
## 2. Материали и методи

Монолитен хидрофилен силикатен аерогел под формата на цилиндър с 7–8 mm височина и 22 mm в диаметър е закупен от Aerogel Technologies, LLC (САЩ). Използвахме AFM модел Q-Scope от Ambios Technology Corporation (USA), интегрирани с модела наноиндентор Nanoindenter APEX, произведен от CETR (USA) в Института по Механика на БАН. Микроскопът е оборудван с 80  $\mu\text{m}$  скенер и се използва в режим на динамично сканиране с едновременно измерване на релеф и фазов контраст. Движението назад и напред от микроскопа към наноиндентора с диамантено острие на Беркович с радиус от 70 nm е автоматизиран. И двата инструмента са снабдени с оптични микроскопи и устройства за запис на изображението. EIS е измерена в атмосферния въздух с честотен анализатор, произведен от Адванс технолоджис ЕООД (България – наличен и в УАСГ), който сканира в диапазона 0.02 Hz – 32 MHz и е оборудван с предусилватели за измерване на проби със съпротивления до  $10^{12}$   $\Omega$ . Алуминиеви електроди с ширина от 5 mm бяха изпарени във вакуум от двете страни на аерогела и впоследствие – визуализирани с AFM. Показаните тук данни от EIS обаче са измерени с електроди директно забити в аерогела и залепени със сребърна паста.

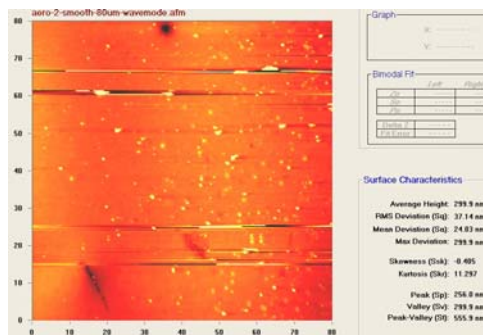
## 3. Резултати и обсъждане

Използваният от нас монолитен силикатен аерогел, позициониран под AFM микроскопа, е показан на фиг. 1. Повърхността на аерогела, измерена с AFM при 80 x

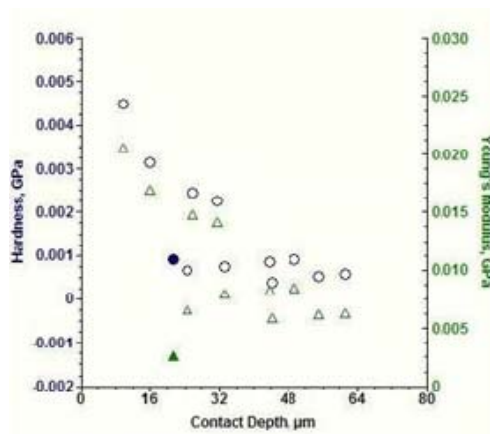
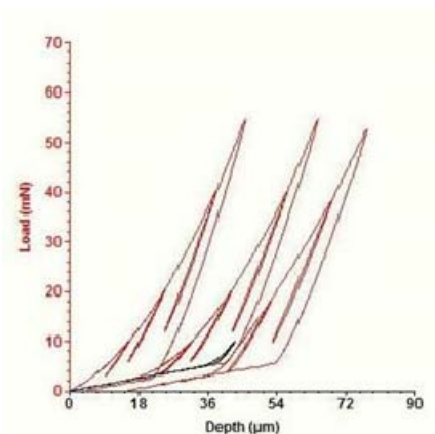
80  $\mu\text{m}$  сканиране, е показана на фиг. 2, като неравностите на повърхността на някои избрани точки е под 25 nm – достатъчно гладко за надеждни механични измервания с наноиндентора. При сканиране на по-големи площи се виждаха каналите на металните дискове, в които е получен аерогелът. С оптична микроскопия се вижда, че на повърхността има някои неравности със субмилиметров размер. Затова преди извършването на измерванията с наноиндентора се избира оптично гладка повърхност и допълнително се визуализира с AFM.



Фиг. 1. Нашият аерогел



Фиг. 2. Повърхността на аерогела, измерена с AFM

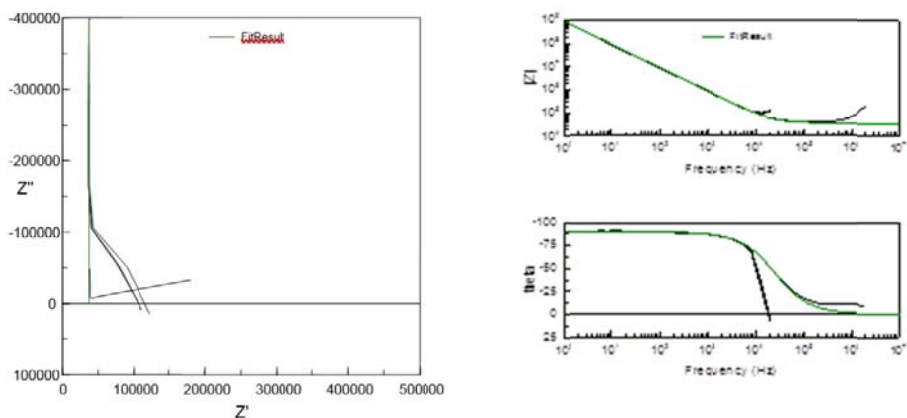


Фиг. 3. Резултати от измерванията на механичните свойства на аерогела с наноиндентор. В този експеримент в три различни места бяха проведени 4 частични натоварвания и разтоварвания (вляво). От дясно са изчислените стойности за твърдостта и модула на Юнг за всички 12 точки. Най-вероятните стойности са показани със запълнени символи

Наноидентацията позволява да се измерват механичните свойства на хетерогенни материали с висока пространствена разделителна способност. Ние направихме голям брой измервания в различни точки и при различни приложени сили, но резултатите за твърдостта и модула на Юнг бяха възпроизводими. Следва да се отбележи, че твърдостта на аерогелите не се изчислява добре с класическата теория на Oliver и Pharr, тъй като при нея се предполага, че материалът е хомогенен и изотропен, а също и че има линейна еластичност. Аерогелите могат да се характеризират с модифици-

раната теория на Oliver и Pharr, която отчита порьозност, нелинейна еластичност и наличие на покрития. Резултатите от нанoidентацията са показани на фиг. 3. В показания експеримент ние използвахме скрипт за измерване на три точки и във всяка точка имаме частично товарене и разтоварване с  $\frac{1}{4}$  стъпка от максималната сила от 55 mN. Твърдостта варира от 0,9 до 4,5 MPa, а модулът на Юнг е в диапазона от 2 до 20 MPa. Дълбочината на проникване е в диапазона 10 до 60  $\mu\text{m}$ . Тези резултати съвпадат с данните, получени за аерогелове с ниска плътност ( $0,08 - 0,15 \text{ g/cm}^3$ ), показани в предишни публикации [11]. Този материал има еластично поведение, докато по-плътните аерогелове имат свойствата на еластично-пластични материали.

Резултатите от измерванията на електрическите параметри, получени с EIS, са показани на фиг. 4. Графиката на Найкуист е типична за материали с чисто капацитивно поведение. Моделирането на резултатите се извършва чрез съпоставяне на суровите данни с предварително зададена от нас електрическа схема. Най-добро съвпадение се получава при последователно свързан резистор със стойност от 37 k $\Omega$  и кондензатор от 170 pF. В предишни публикации е докладвана силна зависимост на съпротивлението от относителната влажност на въздуха [12] за силикатни аерогелове с относително висока плътност. За влажност на въздуха над 80% омовото съпротивление е под k $\Omega$ , докато за влажност под 58% е в диапазона на M $\Omega$ . Това показва, че усвояването на адсорбираната вода е двурежимен процес. Този механизъм на водна адсорбция е предложен от Dubinin и Serpinsky (DS теория) [13]. Според тази теория при по-ниска относителна влажност водата образува слой от клъстери по стените на матрицата от взаимосвързани пори на аерогела. При по-висока относителна влажност нови водни молекули започват да попълват оставащото пространство на порите чрез капилярна кондензация. Подвижните заряди, които отговарят за електрическата проводимост, са протоните и тяхното протичане силно се улеснява от наличието на адсорбирана вода. Движението на протоните е доминирано главно от механизма на Grotthuss. При този механизъм протонът образува  $\text{H}_3\text{O}^+$  йон и прескача към съседна свободна двойка електрони на водната молекула.



Фиг. 4. Резултати от измерването на електрическите параметри на аерогела с помощта на електрохимична импедансна спектроскопия (EIS). От ляво – графика на Найкуист

#### 4. Заключение

Аерогелите са обещаващ нов клас наноматериали с редица приложения в строителството и контрола на качеството на водите. В тази статия сме представили първоначални проучвания на комерсиално достъпните силикатни аерогелове – материалът, който държи много рекорди, включително и за твърдо тяло с най-ниска плътност и най-добър топлоизолатор. В тази статия изследвахме повърхността на материала с нанометрова разделителна способност с помощта на атомно-силва микроскопия. Има райони със само 25 nm грапавост, което позволява надеждното измерване на механичните свойства на материала с наноиндентор с призма на Беркович. Средната твърдост е 2,2 МПа, модулът на Юнг е 11 МПа – стойности, характерни за силикатни аерогелове с ниска плътност и с еластично поведение. Електричните свойства на материала, измерени с Електрохимична Импедансна Спектроскопия в среда на атмосферен въздух, показват типично капацитивно поведение. Най-добре тези данни се моделират от серийно свързано омово съпротивление от 37 k $\Omega$  и кондензатор от 170 pF. Проводимостта се обяснява с протонната миграция и силно зависи от влажността на въздуха. Получените от нас резултати се потвърждават и от измерванията на други автори.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Reim, M., Körner, W., Manara, J., Korder, S., Arduini-Schuster, M., Ebert, H-P. and Fricke, J. Solar Energy* **79** 131, 2005.
2. *Fricke, J. J. Non-cryst. Solids* **100** 169, 1988.
3. *Fricke, J. and Emmerling, A. J. Am. Ceram. Soc.* **75** 2027, 1992.
4. *Kim, G. S. and Hyun, S. H. Ceramist* **4** 5, 2001.
5. *Carraher, Jr., C. E. Polym. News* **30** 386, 2005.
6. *Schultz, J. M., Jensen, K. I. and Kristiansen, F. H. Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **89** 275, 2005.
7. *Schwertfeger, F., Frank, D. and Schmidt, M. J. Non-Cryst. Solids* **225** 24, 1998.
8. *Energy-efficient Buildings PPP. Multi-Annual Roadmap and Longer Term Strategy*, EUR 24283, European Commission, 2010.
9. *Mohanan, J. L., Arachchige, I. U. and Brock, S. L. Science* **307** 397, 2005.
10. *Kettunen, M. et. al. Adv. Funct. Materials*, **21**, 510, 2011.
11. *Moner-Girona, M., Roig, A., Molins, E., Martinez, E. and Esteve, J. Appl. Phys. Lett.* **75** 653, 1999.
12. *Anappara, A. A., Rajeshkumar, S., Mukundan, P., Warriar, P. R. S., Ghosh, S. and Warriar, K. G. K. Acta Materialia* **52** 369, 2004.
13. *Salme, I. I., Baagrel, A. and Badosz, T. J. J Phys Chem B* **103** 3877, 1993.

## INVESTIGATION OF AEROGELS – A NOVEL CLASS OF NANOMATERIALS

G. Ivanov<sup>1</sup>

**Keywords:** *aerogels, nanoporous materials, atomic force microscopy, mechanical and electrical properties*

**Research area:** *nanotechnology, new materials, physics*

### ABSTRACT

Aerogels are highly porous novel nanostructured materials with excellent thermal insulation properties and many current and future applications. The pores are interconnected which allows modification of the material. The possibility to absorb over 200 times their weight makes possible applications in e.g. oil spills and water purification. We have investigated the properties of the readily available silica aerogels. Atomic Force Microscopy reveals large areas with submicrometer roughness, which allows reliable nanoindentation measurements of the mechanical properties of the material. The average hardness was measured to be 2,2 MPa and the Young's modulus was 11 MPa, values typical for low density elastic silica aerogels. Electrochemical Impedance Spectroscopy, measured in ambient air, shows typical capacitive behaviour and the aerogel is best modelled by serially connected resistance of 37 k $\Omega$  and capacitor of 170 pF. The conductivity is interpreted in terms of proton migration, strongly dependant on air humidity.

---

<sup>1</sup> George R. Ivanov, Assoc. Prof. Dr., Dpt. "Physics", UACEG, 1 H. Smirnski Blvd., Sofia 1046,  
e-mail: george@at-equipment.com

