



54. srečanje mladih raziskovalcev Slovenije 2020

**VPLIV MNOŽINSKEGA RAZMERJA MED METILTRIMETOKSISILANOM IN
TOPILOM NA SINTEZO MONOLITNEGA FLEKSIBILNEGA HIDROFOBNEGA
AEROGELA PRI NORMALNEM ZRAČNEM TLAKU**

Področje: Kemija in kemijska tehnologija

Raziskovalna naloga

Avtor: ŽIGA KOVAČIČ

Mentor: ZDENKA KEUC, prof.

Šola: II. GIMNAZIJA MARIBOR

Maribor, maj 2020

KAZALO VSEBINE

POVZETEK	6
ABSTRACT	6
ZAHVALA.....	7
1 UVOD	8
1.1 Namen raziskovalne naloge.....	9
1.2 Raziskovalno vprašanje.....	10
1.3 Hipoteza	11
1.4 Načrtovane metode dela	11
2 PREGLED LITERATURE	12
2.1 Sol-gel sinteza aerogelov.....	12
2.1.1 Dejavniki, ki vplivajo na transparentnost in fleksibilnost aerogelov	13
2.1.1.1 pH.....	13
2.1.1.2 Staranje alkogelov	14
2.1.1.3 Surfaktanti	14
2.1.1.4 Sušenje alkogela	15
2.2 Lastnosti SiO ₂ aerogelov in njihova uporaba	16
2.3 SiO ₂ organsko modificirani aerogeli.....	19
2.3.1 Kserogeli	20
2.4 Klasifikacija aerogelov.....	21
3 PRAKTIČNI DEL.....	23
3.1 Načrt laboratorijskega dela.....	23
3.2 Karakterizacija produktov	27
3.2.1 Test elastičnosti	27
3.2.2 Določitev gostote produkta	27
3.2.3 Volumsko krčenje (Vs, %) ali sineraza	27
3.2.4 Stopnja hidrofobnosti produktov.....	28
3.2.5 Termična stabilnost	28
3.2.5 Adsorbcijska/desorbcija nizko polarnih in nepolarnih organskih snovi	28
3.2.6 ATR FT-IR spektroskopija.....	29
3.3 Priprava raztopin	29
3.4 Priprava aerogelov.....	31
4 REZULTATI Z RAZPRAVO	33
4.1. Kvalitativen opis aerogelov.....	33
4.1.1 Ponovitev poskusa z vzorcem 1816	36

4.2 Karakterizacija produktov	37
4.2.1 Gostota produktov	37
4.2.2 Volumsko krčenje.....	38
4.2.3 Stopnja hidrofobnosti	39
4.2.4 Elastičnost produktov	40
4.2.5 Absorpcijski koeficient.....	42
4.2.6 ATR FT-IR spektri produktov.....	43
4.2.7 Termična stabilnost	45
5 ZAKLJUČKI	47
5.1 Uspešnost sinteze	47
5.1 Lastnosti produktov	48
5.3 Zaključki.....	49
6 DRUŽBENA ODGOVORNOST.....	52
7 LITERATURA	56
7.1 Članki	56
7.2 Knjižni viri	58
7.3 Elektronski viri.....	59

Seznam preglednic

Preglednica 1. Lastnosti SiO ₂ aerogelov (povzeto po Štandeker, 2010)	17
Preglednica 2. Množinska razmerja prekurzorjev za nastanek elastičnih aerogelov navedena v literaturi	25
Preglednica 3. Množinska razmerja reagentov.....	30
Preglednica 4. Uspešnost sinteze aerogelov	33
Preglednica 5. Uspeh sinteze v odvisnosti od množinskega razmerja MTMS : etanol.....	35
Preglednica 6. Množinsko razmerje 1:8:16	36
Preglednica 7. Kontrolirano sušenje produkta 1816 (2. poskus).....	37
Preglednica 8. Gostota aerogelov s stabilno strukturo (sušenje v sušilniku).....	37
Preglednica 9. Gostota aerogelov sušenih v digestoriju (192 h)	38
Preglednica 10. Volumsko krčenje produktov	38
Preglednica 11. Izpostavljanje aerogelov temperaturi 150°C za 30 min in nato sušenje na zraku.....	39
Preglednica 12. Stopnja hidrofobnosti produktov	40
Preglednica 13. Elastičnost produktov	41
Preglednica 14. Absorpcijski koeficienti produktov	42
Preglednica 15. Absorpcijska sposobnost 1816 aerogela za različna organska topila	43

Seznam grafov

Graf 1. Elastičnost vzorca 1816 (prvi poskus)	41
Graf 2. Elastičnost vzorca 1816 (drugi poskus)	42

Seznam slik

Slika 1. Shematični prikaz sol-gel procesa sinteze aerogela (Štandeker, 2010).....	12
Slika 2. Sineraza gela (Štandeker, 2010).....	13
Slika 3. Strukturalna formula površinsko aktivne snovi imenovane Pluronic F127 (Prale s sod., 2017).....	14
Slika 4. Fazni diagram s prikazom superkritične tekočine (SF) (Woignier s sod., 2013).....	15
Slika 5. možni načini sušenja mokrih alkogelov (Štandeker, 2010)	16
Slika 6. uporaba aerogelov (Štandeker, 2010)	18
Slika 7. Uporaba aerogelov na Marsu (Park s sod., 2010)	19
Slika 8. Shematski prikaz trdnih (levo) in prožnih aerogelov (desno) silicijevega dioksida (Prale s sod., 2017).....	20
Slika 9. Hidrofobnost organosilanskih aerogelov (Lu s sod., 2018).....	20
Slika 10. poškodbe aerogela zaradi prehitrega sušenja (a) in nepoškodovani aerogel (b).....	21
Slika 11. metiltrimetoksisilan (MTMS).....	24
Slika 12. polimerizacija MTMS	24
Slika 13. Tridimenzionalna struktura gela MTMS (Štandeker, 2010)	26
Slika 14. hidrofilni in hidrofobni značaj aerogela (Durăes s sod., 2018)	26
Slika 15. Nastanek aerogela	27
Slika 16. Priprava sol raztopin	31
Slika 17. Nastanek alkogela.....	32
Slika 18. Plavajoči aerogel	40
Slika 19. Aerogel 1816 (prvi poskus) med vpijanjem petroleja (levo) in aerogel 1816 (drugi poskus) (desno)	43
Slika 20. Vzorec 1816 pred, med in po absorpciji propan-1-ola.....	43
Slika 21. Ir spekter vzorca z oznako 1816.....	44
Slika 22. IR spekter vzorca z oznako 2815	44
Slika 23. Termična stabilnost aerogela	45
Slika 24. Porušenje dendritne strukture aerogela pri temperaturi 350°C.....	45
Slika 25. Izguba mase aerogela v odstotkih v odvisnosti od temperature	46
Slika 26. 3-D natisnjena osebna maska (osnovno ogrodje)	53
Slika 27. 3-D natisnjena zapora z notranje strani maske (nosilec za filter).....	53
Slika 28. 3-D natisnjena zapora zunanje strani maske (zaščita za filter za filter)	53
Slika 29. Sestava zaščitne maske	53

Seznam organigramov

Organigram 1. Zasnova laboratorijskega dela.....	23
--	----

Kratice , uporabljene v nalogi

MTMS	metiltrimetoksisilan
SCD	super kritično sušenje (<i>supercritical drying</i>)
Tc	kritična temperatura
Pc	kritičen tlak
CFC	klorofluoroogljikovodiki/freoni
rpm	<i>rate per minute</i> /vrtljajev na minuto
TEOS	tetraethyl ortosilikat
TMOS	tetrametyl ortoksilan
TEM	presevni električni mikroskop (<i>transmition electric microscope</i>)
Ak	absorpcijski koeficient
SF	superkritične tekočine (<i>supercritical fluid</i>)

POVZETEK

Fleksibilni kserogeli in aerogeli na osnovi silicijevega dioksida so bili sintetizirani s pomočjo sol-gel tehnologije. Kot prekurzor smo uporabili metiltrimetoksisilan (MTMS). Uporabljen postopek je bil kataliziran s kislinskim katalizatorjem, temu je sledilo sušenje produkta pri normalnem zračnem tlaku in temperaturah do 140°C. Kot najugodnejše razmerje med prekurzorjem, topilom in vodo se je izkazalo razmerje 1 : 8 : 16. Uspeli smo pridobiti mešanico aerogelov, ki so izkazovali tudi kserogelske lastnosti kot sta krhkost in nizka elastičnost, vendar tudi nizko gostoto ($0,011 \text{ g/cm}^3$), velika absorpcijsko kapaciteto za nepolarna topila, še posebej halogenirana organska topila, super hidrofobnost in veliko temperaturno odpornost (do 350°C). Ker so pridobljeni produkti cenovno ugodni, zaradi svoje nanodendritne zgradbe in hidrofobnosti predstavljajo material, ki bi ga lahko uporabili tudi kot filter pri obraznih zaščitnih maskah.

Ključne besede: metiltrimetoksilan (MTMS), sol-gel metoda, aerogel

ABSTRACT

Flexible xerogels and aerogels based on silicon dioxide were synthesized with the help of sol-gel technology. As a precursor we used methyltrimethoxysilane (MTMS). The process used was catalysed by an acid catalyst followed by drying the product at normal air pressure and temperatures up to 140°C. The most favourable ratio of precursor, solvent and water was found to be 1 : 8 : 16. We succeeded in obtaining a mixture of aerogels, which also showed xerogel properties (brittleness and low elasticity). The obtained materials showed promising properties such as low density (0.011 g / cm^3), high absorption capacity for halogenated organic solvents, super hydrophobicity and high temperature resistance (up to 350°C). The obtained products are affordable. Due to their nano size internal web structure and highly hydrophobic properties, they represent a material that could also be used as a filter in face protection masks.

Key words: methyltrimethoxysilane (MTMS), sol-gel method, aerogel

ZAHVALA

Zahvaljujem se predvsem mentorici, Zdenki Keuc, prof., za pomoč, podporo, sugestije in usmerjanje med celotnim potekom raziskovalne naloge. Zahvala gre tudi laborantki, Lei Serdinšek Gričnik, ki je sodelovala pri pripravi poskusov. Prav tako se zahvaljujem II. gimnaziji Maribor, ki mi je omogočila uporabo ustrezne opreme, kemikalij in prostor za izvedbo poskusov.

1 UVOD

Leto 2019 so zaznamovale različne akcije ozaveščanja o podnebnih spremembah, ki nas silijo v varčno in preudarno rabo fosilnih goriv ter iskanje alternativnih, okoljsko manj obremenjujočih virov energije. V letu 2020 nas je zaznamovala pandemija koronavirusa in (vsaj v Sloveniji) in naraščajoče potrebe po ustreznih zaščitnih sredstvih, pri čemer so za najširšo populacijo ljudi bile v osredju ustrezne zaščitne obrazne maske.

Tako sta učinkovita toplotna izolacija in preprečevanje aerosolih okužb postala dva pomembna razvojna izziva. Potrebe po novih vrstah toplotnoizolacijskega materiala, ki združuje nizko toplotno prevodnost in prožnost, so pripeljale do razvoja aerogelov, visoko poroznih materialov, ki izkazujejo izjemno nizko toplotno in zvočno prevodnost (Shao s sod., 2017). Potrebe po zaščiti pred okužbami narekujejo razvoj materialov, ki so neprepustni za aerosole katerih del so lahko virusi COVID-19. Hidrofobni, elastični aerogeli so materiali, ki te želelne lastnosti lahko združujejo.

Aerogeli so v našem življenju prisotni zadnjih 90 let. Prvi aerogel je bil sintetiziran leta 1931 na osnovi pektina (Shao s sod., 2017). Material, ki so ga pridobili, je bil visoko porozen, z veliko specifično aktivno površino, nizke gostote in z zelo nizko termično prevodnostjo¹, vendar krhek in lomljiv, kar je omejevalo možnosti številnih praktičnih aplikacij. Aerogeli na osnovi ogljika so danes sestavljeni iz 90 % do 99,8 % zraka z značilnimi gostotami od 3 do 150 mg/cm³. Na dotik so podobni trdi peni, vendar imajo zaradi dendritne mikrostrukture, v kateri se krogelni delci s povprečno velikostjo od 2 do 5 nm zligejo skupaj v grozde, veliko nosilno sposobnost² (Štandeker, 2010). Velikostni razred osnovnih delcev te materiale uvršča med nanomateriale.

Prvi aerogeli z visoko elastičnostjo in hidrofobnim značajem so možnosti uporabe aerogelov izjemno razširili. Zanimivi so postali za raziskave na področju pretoka tekočin brez trenja in shranjevanja mehanske energije (Lu s sod., 2018). Aerogele so začeli uporabljati kot lahke, super toplotne, zvočne in električne izolacijske materiale, zlasti v mikroelektroniki, letalstvu, vesoljski tehniki in v visokoenergetski fiziki ter kot povoje/pivnike za puščanje v ceveh za

¹ Aerogel je izreden toplotni izolator, saj skoraj izniči tri načine prenosa toplote (konvekcijo, prevajanje ali sevanje). Deluje zaviralno, saj zrak ne more krožiti med rešetko (opomba avtorja).

² Ti grozdi tvorijo 3-D luknjičavo zgradbo skoraj fraktalnih verig, z luknjamimi, manjšimi od 100 nm. Povprečno velikost in gostoto luknjic je moč nadzirati med proizvodnim procesom (opomba avtorja).

dovod olja in podvodnih napravah (Lu s sod., 2018). Z aerogeli bi lahko zaščitili bivališča pred eksplozijami bomb, odstranjevali razlitja nafte, kot ključni material pa se omenjajo celo pri človekovem osvajanju Marsa (Tabata s sod., 2010)³. Na drugi strani se biomedicina (predvsem v razvitem svetu) sooča z izzivi, ki so povezani z dramatičnimi demografskimi spremembami. V Evropi delež prebivalstva starejšega od 65 let hitro narašča in napovedi kažejo, da bo do leta 2060 dosegel 30%. V Sloveniji je ta trend še hitrejši in z njimi tudi trend naraščanja kroničnih bolezni (raka, srčno-žilnih, sladkorne bolezni). Kot odgovor na trenutni demografski scenarij iščemo visokozmogljive, zanesljive in varne materiale, ki bodo pomagali ne samo pri ohranjanju kakovosti bivanjskih pogojev, ampak tudi pri razvoju zdravil in cepiv naslednje generacije. Zato imajo aerogeli pomembno vlogo tudi v medicini in farmacevtskih izdelkih.

Glavno oviro za večjo uporabo aerogelov še vedno predstavlja relativno visok strošek sinteze, ki je povezan z virom prekurzorjev (npr. silikatov), časovno zamudnim postopkom izmenjave topil in visokimi energijskimi stroški. Postopek izmenjave topil je potreben zaradi kontrole notranje zgradbe aerogela, visoki stroški energije pa so povezani predvsem s postopkom sušenja, saj se danes v ta namen uporablajo predvsem superkritični fluidi. V raziskovalni nalogi bomo preučili možnosti pocenitve trenutno uveljavljenih metod dela pri sintezi monolitnega aerogela. Dobljene produkte bomo preiskali z vidika njihove gostote, poroznosti, elastičnosti, termične stabilnosti ter hidrofobnosti.

1.1 NAMEN RAZISKOVALNE NALOGE

Namen te naloge je pridobiti SiO₂ organsko modificiran aerogel, ki bi lahko bil uporaben za adsorpcijo različnih nizko polarnih ali nepolarnih onesnaževal v okolju (npr. nafte in naftnih derivatov), uporaben za toplotno izolacijo in kot filter za zaščitne obrazne maske, kjer se vir okužbe prenaša kapljično. Z namenom zniževanja stroškov sinteze bomo v nalogi uporabili t.i. sol-gel sintezo, ki predstavlja enega najbolj cenovno ugodnih procesov in omogoča proizvodnjo aerogelov v različnih oblikah. Sintezo bomo izvajali pri normalnem zračnem tlaku, nizkih temperaturah ($\approx 25^{\circ}\text{C}$ in 55°C), kot prekurzor pa bomo uporabili trenutno cenovno najbolj ugoden organski vir SiO₂, to je metiltrimetoksilan (MTMS). Namen naloge je sintetizirani aerogel, ki bo imel naslednje lastnosti:

³ Aerogel, ena najlažjih trdnih snovi na svetu, lahko prenese neposredno eksplozijo 1 kg dinamita (Tabata s sod., 2010).

1. Veliko specifično površino (med 500 – 1000 m²/g).
2. Nizko gostoto ($\leq 5 \text{ kg/m}^3$).
3. Fleksibilnost (možno ga bo upogibati).
4. Nizko topotno prevodnost (dober izolator).
5. Veliko absorpcijsko sposobnost (vsaj 400-kratnik svoje mase).
6. Izrazit hidrofoben značaj (popoln odboj vode).

Sintezo želimo izpeljati po načelu t.i. zelene sinteze, kar v našem primeru pomeni sušenje alkogela pri normalnem zračnem tlaku in minimalni porabi organskih topil. Sol-gel je metoda, ki omogoča izvedbo pri sobnih pogojih, saj tvorbo tridimenzionalne strukture trdnega gela, ob prisotnosti katalizatorja, dosežemo s hidrolizo in polikondenzacijo prekurzorja. Izziv predstavlja metoda sušenja mokrega gela, ki bistveno vpliva na fizikalne lastnosti končnega materiala, kot so njegova poroznost, specifična površina, gostota in fleksibilnost. Večina avtorjev (Pierre in Pajonk, 2002; Kanamori s sod., 2007; Štandeker, 2010; Štrumpf, 2014; Horvat, 2018) navaja, da dobimo s sušenjem na zraku pri normalnem zračnem tlaku samo t.i. kserogele in da le sušenje pri superktitičnih pogojih topila omogoča pridobitev aerogelov. Za kserogelete je značilno veliko zmanjšanje prostornine (skrček), propad dendritne strukture in izjemna krhkost materiala (Bhagat s sod., 2007), torej vse, čemur bi se radi v tej raziskavi izognili. V primeru sinteze kserogela se zmanjša specifična površina in s tem abosrbcijska sposobnost produkta, kot tudi njegov hidrofoben značaj.

Lu s sod. (2018), Shao s sod. (2017), Cai s sod. (2015) in Aravind s sod. (2011) navajajo, da je aerogelete mogoče pridobiti tudi pri normalnem zračnem tlaku, v kolikor kontroliramo množino prekurzorja, topila in vode. Tudi Horvatova (2018) v svoji raziskavi navaja, da na končne lastnosti aerogelov zelo vplivajo izbira topila, čas geliranja in seveda metoda sušenja. Zato bomo v nalogi spremenjali množinska razmerja med MTMS, topilom (etanolom/metanolom) in vodo (vodno raztopino oksalne kisline) ter prilagajali način in čas sušenja alkogelov, vse z namenom, da ustvarimo aerogel, ki ima čim bolj izrazite lastnosti, opisane v namenu te naloge.

1.2 RAZISKOVALNO VPRAŠANJE

Katero množinsko razmerje med MTMS, topilom (metanolom/etanol) in vodo ter kateri pogoji sušenja pri normalnem zračnem tlaku omogočajo sintezo aerogela, ki bo imel veliko

specifično površino, nizko gostoto, bo prožen, dober topotni izolator, imel visoko poroznost in izrazit hidrofoben značaj?

1.3 HIPOTEZA

Aerogel z želenimi lastnostmi je mogoče sintetizirati pri sobnih pogojih in normalnem zračnem tlaku, ob minimalni porabi topil ter fazo sušenja zaključiti pri temperaturi $\leq 150^{\circ}\text{C}$.

1.4 NAČRTOVANE METODE DELA

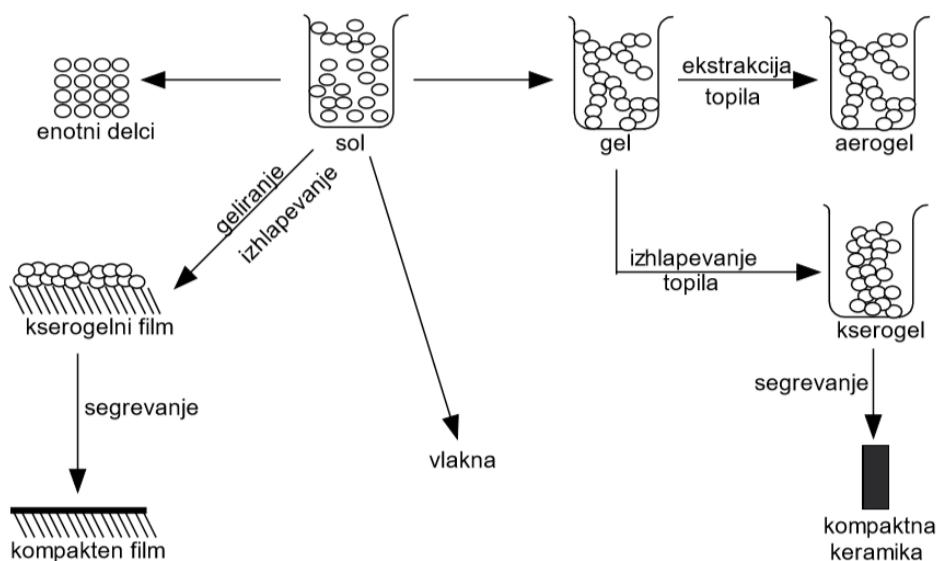
Po uvodnem študiju literature bomo za pridobitev različnih produktov najprej uporabili sol-gel metodo, opisano v poglavju 2.1. Vse produkte bomo nato z različnimi fizikalnimi testi okarakterizirali (poglavlje 4.2) ter na ta način določili najbolj optimalno množinsko razmerje med prekurzorjem, topilom in vodo ter pogoje sinteze aerogela pri normalnem zračnem tlaku $\approx 100\text{kPa}$.

2 PREGLED LITERATURE

Ker veliko tehnoloških aplikacij zahteva hidrofobne aerogele, se je v zadnjih 20. letih število raziskav na tem področju izrazito povečalo, obenem pa tudi proizvodnja aerogelov. Vodilni proizvajalci aerogelov so v Severni Ameriki, ki predstavlja največji trg, azijsko-paciška regija pa je ocenjena kot najhitreje rastoči trg za obdobje med 2017 – 2020 (Parale s sod., 2017).

2.1 SOL-GEL SINTEZA AEROGELOV

Aerogele je mogoče izdelati iz različnih izhodnih snovi, kar pogojuje tudi njihove lastnosti⁴. Vendar ime niso dobili po lastnostih, ampak po metodi izdelave. Dobimo jih namreč iz gela, v katerem tekočino zamenjamo z zrakom (*aero-gel*). Sinteza torej temelji na sol-gel tehnologiji, ki je shematično prikazana na sliki 1 (Štandeker, 2010).

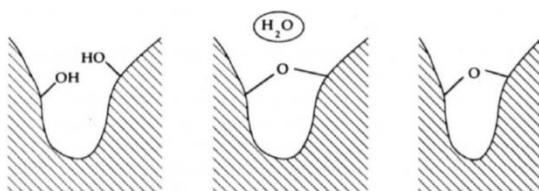


SLIKA 1. Shematični prikaz sol-gel procesa sinteze aerogela (Štandeker, 2010)

⁴ Snovi, iz katerih so že izdelali aerogele, so: silicij, večina aktinidnih in lantanidnih oksidov, večina kovinskih oksidov (na primer: železov oksid, aluminijev oksid), organski polimeri, polprevodniške nanostrukture (na primer: kadmij-selenidne kvantne pike), ogljika, ogljikovih nanocevk, kovin (na primer: bakra in zlata) (Černčič, 2011).

Kot vidimo iz slike 1, se trdni delci prekurzorja najprej dispergirajo v tekočino imenovano *sol*, ki predstavlja koloidno dispergirane delce velikosti med 1 - 1000 nm (Štandeker, 2010). Koloidni delci se nato združijo v tridimenzionalno mrežo (*gel*), napolnjeno s topilom.

Geliranje je trenutek, ko raztopina izgubi transparentnost in dobi izgled bele snovi. Zaradi velike koncentracije hidroksilnih skupin proces poteka še dolgo po točki geliranja, obenem pa poteka tudi t.i. *sineraza* (krčenje mreže gela), ki je posledica stiskanja tekočine skozi pore gela. Če dve sosednji $-OH$ skupini na površini kondenzirata (nastanek kisikovega mostu, $-O-$), zavzame na novo nastala siloksalna skupina $Si-O-Si$ manj prostora kot dve $Si-OH$ skupini in posledica tega je stiskanje tekočine iz por (Štandeker, 2010) (slika 2).



SLIKA 2. Sineraza gela (Štandeker, 2010)

Pretvorba *sol* raztopine v *gel* fazo poteka preko hidrolize in kondenzacije. Če je disperzijsko sredstvo voda, dobimo hidrogel, če je to alkohol, dobimo alkogel.

Gel je potrebno nekaj časa »starati«, da se notranja dendritna mreža okrepi. Da dobimo »zračni« gel (aerogel), moramo topilo odstraniti. Ta faza je najbolj kritična, saj mora odstranitev topila potekati na način, da se notranja polimerna mreža ne poruši. To je najlažje narediti s superkritičnim sušenjem, saj sušenje na zraku (pod normalnimi pogoji) neenakomerno in velikokrat ne omogoča ohranjanje notranje strukture aerogela. Zato je večja možnost za nastanek kserogela (gr. $\chi \epsilon \rho \rho \circ \zeta$, kar pomeni posušen) (slika 1), ki je običajno krhek in lomljiv. Sušenje s tekočim dušikom omogoča nastanek kriogela (Horvat, 2018). Iz kserogela lahko pridobimo keramiko z visoko izolacijsko sposobnostjo.

2.1.1 DEJAVNIKI, KI VPLIVAJO NA TRANSPARENTNOST IN FLEKSIBILNOST AEROGELOV

2.1.1.1 pH

Hidroliza alkoksilsilana se začne z dodatkom katalizatorja, ki je običajno kislina ali baza. Zato je narava hidroliziranega silicijevega dioksida odvisna od pH raztopine. Pri nizkem pH alkoksilsilani tvorijo linearno verigo z zelo nizko skeletno gostoto, kar vodi v nastanek

mehkega alkogela, ki se nato reverzibilno razprši v primarno raztopino alkohola in nastanek alkogela (Brinker, 1988). Povečanje navzkrižne zamrežitve sprožimo s povišanjem pH (npr. z dodatkom raztopine amonijaka). Dodatne zamrežitve so posledica razvejanosti alkoksilsilana, ki nastane zaradi hidrolize slednjega.

V primeru nizkih pH vrednosti pride do hidrolize zaradi elektrofilnega napada na kisikov atom alkoxidske skupine, medtem, ko pri visokih pH vrednostih hidroliza in kondenzacija potekata z nukleofilnim napadom na atom silicija (Shimizu s sod., 2016).

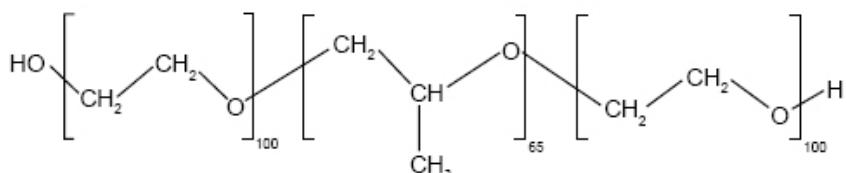
2.1.1.2 STARANJE ALKOGELOV

Najpomembnejši parameter pri pripravi aerogela je staranje alkogela. Ta faza mehansko okrepi struktorno mrežo, ki nastane med sol-gel procesom. Brez staranja je prehod alkogela v aerogel zelo problematičen proces, saj staranje krepi mrežno strukturo gelov in zmanjšuje volumsko krčenje pripravljenih aerogelov, ki jih povzroča sušenje (Mahadik s sod., 2016). **Specifična gostota** in povprečna velikost por alkogela se spreminja glede na čas in temperaturo staranja (Nadargi s sod., 2009; Iwar s sod., 2017).

2.1.1.3 SURFAKTANTI

Mezoporozni aerogeli zahtevajo nadzorovan hidrolizo in kondenzacijo alkoxidsov v prisotnosti površinsko aktivne snovi, ki krepi poroznost aerogelov (Iwar s sod., 2017). Monolitne gele, kjer je velikost delcev pod enim mikrometrom velikosti, lahko dobimo le, če površinsko aktivna snov ni bila rezultat faznega ločevanja (Kanamori s sod., 2011). Če površinsko aktivne snovi ni, se zaradi faznega ločevanja hidrofobnih kondenzatov večinoma pridobi le mreža neprozornega makroporoznega gela.

V prosojnih (transparetnih) aerogelih avtorji navajajo različne vrste površinsko aktivnih snovi, kot so Pluronik (F127) (slika 2) in *n*-heksadeciltrimetilamonijev bromid (CTAB) in *n*-heksadeciltrimetilamonijev klorid (CTAC), ki delujejo kot kopolimerni elementi (Parale s sod., 2017).

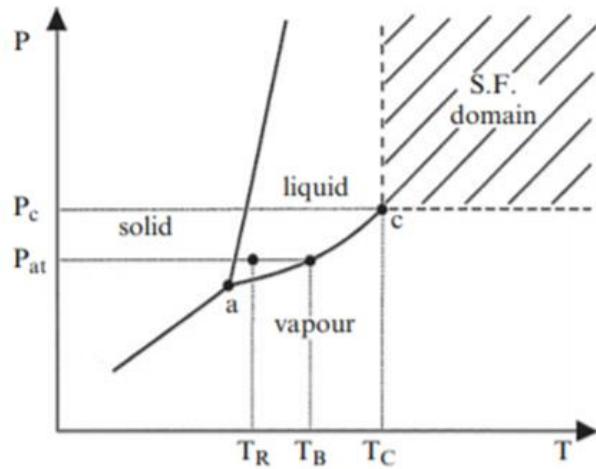


SLIKA 3. Strukturna formula površinsko aktivne snovi imenovane PLURONIC F127 (Prale s sod., 2017).

2.1.1.4 SUŠENJE ALKOGELA

Alkogele lahko sušimo na tri načine, opisane v nadaljevanju.

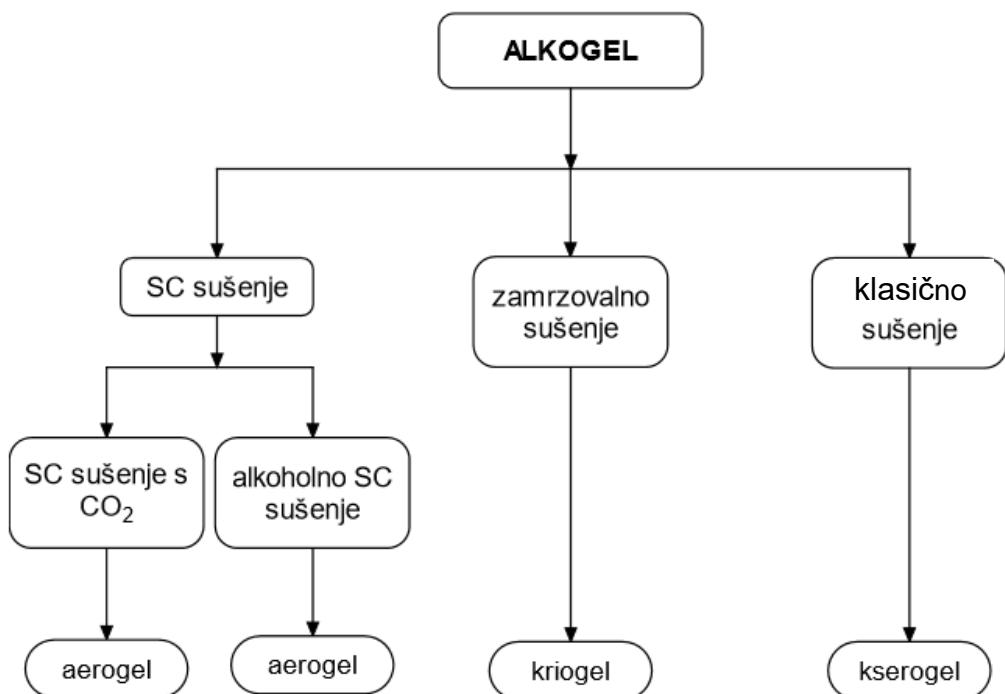
1. Gel **ob atmosferskem tlaku** prenesemo v ventilatorski sušilnik in ga 24 ur sušimo pri 50°C , nato v eni uri previdno dvignemo temperaturo na 100°C in kasneje še na 150°C in 200°C (Goodwin, 1987). Zaradi učinkov površinske napetosti lahko ta metoda vodi do krčenja por, saj so kapilarne sile močne. Posledično je tekočina pod napetostnim stresom, trdno omrežje pa izpostavljeni stiskanju. Slednje se lahko prepreči z uporabo superkritičnih pogojev sušenja (SCD).
2. **Uporaba superkritičnih pogojev sušenja (SCD)**. Za metanol to pomeni $T_c = 240^{\circ}\text{C}$ in $P_c = 80$ barov (Goodwin, 1987). Alternativna metoda je sušenje s superkritičnim CO_2 , kjer topilo v alkogelu (npr. metanol) v celoti izmenjamo s CO_2 ($31,1^{\circ}\text{C}$ in 73,6 bar) (Štandeker, 2010).



SLIKA 4. Fazni diagram s prikazom superkritične tekočine (SF) (Woignier s sod., 2013)

3. **Zamrzovalno sušenje alkogelov** pomeni nastanek t.i. kriogelov. Topilo odstranimo s sublimacijo zamrznjenega topila (Štandeker, 2010), kar se običajno dogaja v vakuumu. Sušenje z zamrzovanjem ni primerno za pridobivanje posušenih monolitnih gelov.

Na sliki 5 je povzetek vseh metod sušenja alkogelov.



SLIKA 5. Možni načini sušenja mokrih alkogelov (Štandeker, 2010)

Da bi lahko s klasičnim sušenjem, pri normalnem zračnem tlaku, pridobili aerogele, so običajno potrebni dolgi časi nadzorovanega sušenja (Štandeker, 2010), pogoste menjave topila in kontrola vseh faz sušenja.

V šolskem laboratoriju možnosti superkritičnega ali zamrzovalnega sušenja nimamo, kar pomeni, da bomo produkt sušili pri običajnem zračnem tlaku (≈ 100 kPa). Slednje bi lahko pomenilo, da se bo postopek priprave aerogela podaljšal za nekaj dni ali pa bo nastal zgolj in samo kserogel. Zato bi med sušenjem aerogela pri nekritičnih pogojih morali menjavati osnovno topilo in aerogel previdno segrevati, da do krčenja por ne pride. V primeru, da se notranja zgradba poruši, lahko pričakujemo, da ne bo več hidrofoben, kar lahko preizkusimo s testom za vodo. Alternativo predstavlja prava izbira množinskih razmerij reaktantov in prilagoditev pogojev sušenja alkogelov. Na teh predpostavkah je temeljila v organigramu 1 predstavljena sinteza aerogelov (str. 19).

2.2 LASTNOSTI SiO₂ AEROGELOV IN NJIHOVA UPORABA

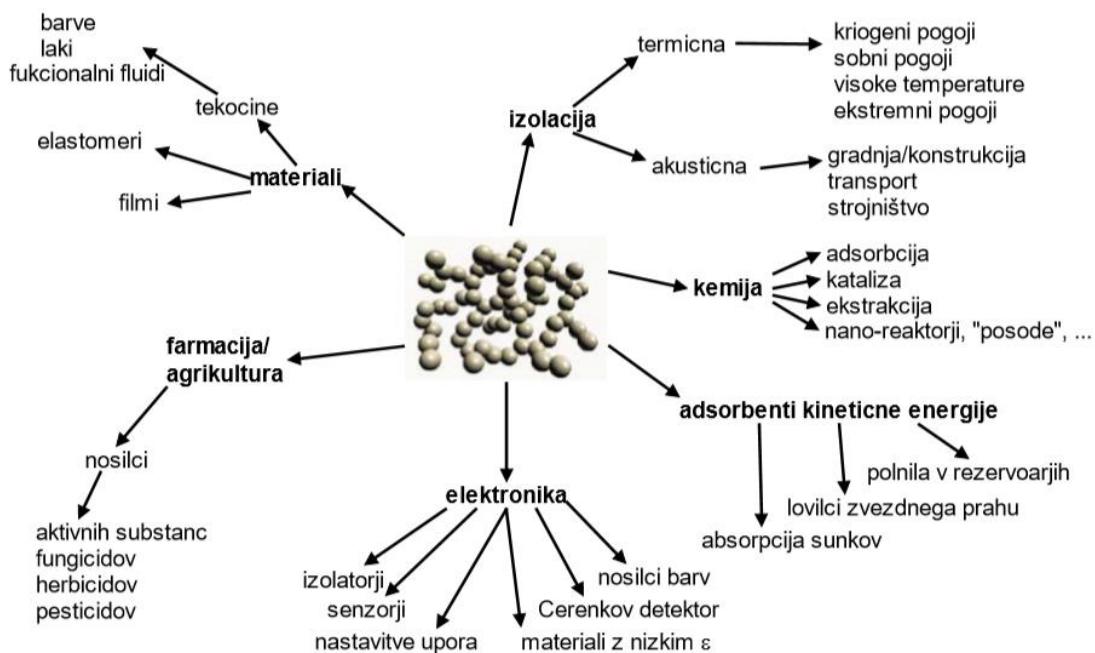
Brez pretiravanja lahko rečemo, da so aerogeli materiali rekordov (preglednica 1). Zanje velja, da so zelo porozni materiali, z izjemno nizko gostoto (Woignier s sod., 2007).

PREGLEDNICA 1. Lastnosti SiO_2 aerogelov (povzeto po Štandeker, 2010)

Lastnost	Vrednost	Komentar
Dejanska gostota	0,003-0,350 g/cm ³	Običajna gostota je 0,1 g/cm ³ (gostota zraka je 0,00129 g/cm ³).
Notranja površina	600-1000 m ² /g	Določena z adsorpcijo/desorpcijo dušika.
Delež suhe snovi	0,13-15,00%	Običajno 5% (95% poroznost).
Srednji premer por	~20 nm	Določena z adsorpcijo/desorpcijo dušika (varira z gostoto).
Primarna velikost delcev	2-5 mm	Določena z elektronsko vrstično mikroskopijo.
Lomni količnik	1,00-1,05	Zelo nizka vrednost za trden material.
Temperaturna odpornost	>500°C	Krčenje se počasi začne pri 227°C in se z večanjem temperature veča; temperatura tališča je >900°C.
Koeficient termične ekspanzije	$2,0 - 4,0 \times 10^{-8}$	Določena z ultrazvočnimi metodami.
Dielektrična konstanta	~1,1	Velja za gostoto 0,1 g/cm ³ , kar je zelo nizko za trden material.
Termična prevodnost	<0,02 W/mK	Zelo nizka vrednost.
Hitrost zvoka	100 m/s	Velja za gostoto 0,07 g/cm ³ , kar je med najnižjimi vrednostmi za trden material.

(nadaljevanje preglednice 1)

Te izjemne lastnosti aerogelov omogočajo njihovo uporabo na zelo različnih področjih. Nekaj jih je prikazanih na sliki 6.



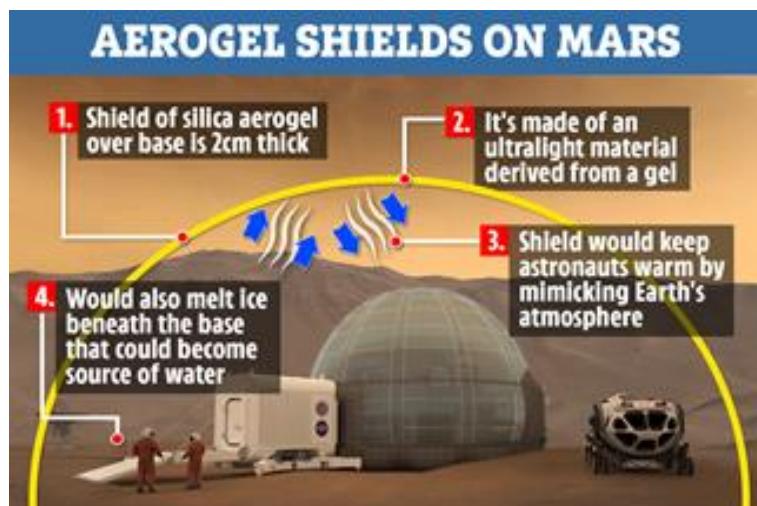
SLIKA 6. Uporaba aerogelov (Štandeker, 2010)

Trenutna uporaba aerogelov temelji predvsem na njihovi nizki termični prevodnosti. Zaradi njihove nizke topotne prevodnosti aerogele uporabljajo kot medij za shranjevanje in transport različnih izdelkov (npr. raketna goriva, odpadki, vodikova goriva) in kot termične izolatorje v različnih vozilih (npr. avtomobilih, vesoljskih plovilih). Z uporabo aerogelov bi lahko znatno zmanjšali onesnaževanje okolja npr. tako, da bi jih uporabili kot izolatorje v hladilnikih in z njimi v celoti nadomestili okolju nevarne klorofluoroogljikovodike (CFC) (Park s sod., 2010).

Hidrofobne aerogele je mogoče uporabiti kot absorbente ob razlitjih organskih topil in olj in s tem predstavljajo učinkovito rešitev za množična naftna izlitja po svetu (Park s sod., 2010). Zaradi nizke absorpcije sončne svetlobe jih lahko uporabljammo pri gradnji pasivnih energetskih objektov (Štandeker, 2010). Zaradi nizke gostote in velike adsorpcijske sposobnosti so uporabni za nuklearno astrofiziko in lovljenje vesoljskega prahu (Štandeker, 2010). Uporabljajo se kot senzorji za meritve vlažnosti in kot biosenzorji za prepoznavanje nukleinskih kislin (Park s sod., 2010). Aerogeli bi lahko bili tudi kalorimetri za upočasnjevanje delcev in matrica za dolgožive nuklearne odpadke (Štandeker, 2010).

NASA (ang. *National Aeronautics and Space Administration*) je v zadnjih letih veliko vložila v raziskovanje in razvijanje aerogelov, njihove lastnosti pa je že uporabila v vesoljskih

plovilih, kot je Mars Explorer Rover in v vesoljskih oblekah. Na sliki 7 je hipotetično predstavljena njihova uporaba v primeru vesoljske postaje na Marsu.



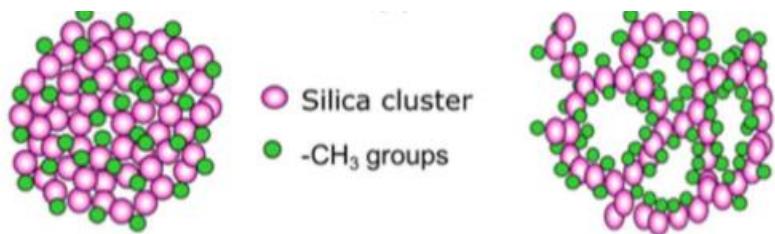
SLIKA 7. Uporaba aerogelov na Marsu (Park s sod., 2010)

- 1 - Zaščita iz aerogela (2 cm), ki bi omogočila zadrževanje toplote znotraj vesoljske postaje.
- 2 - Ultra lahek material narejen iz aerogela.
- 3 - Zaščita iz aerogela bi lahko pomagala ustvariti atmosfero, kot jo imamo na Zemlji.
- 4 - Zadrževanje toplote znotraj ščita bi lahko pomagalo pri pridobivanju tekoče vode (taljenje ledu).

V biomedicinskih aplikacijah aerogele že uporabljamo za nosilce aktivnih učinkovin, kot del sintetičnih implantacij v regenerativni medicini, v oblogah za celjenje ran itd. Trenutno so v ospredju aerogeli, izdelani na osnovi naravnih polisaharidnih polimerov (npr. pektin, agar, ksantan, guar), ki veliko obetajo tudi kot nosilci aktivnih učinkovin, kot diagnostična sredstva, za sintezo umetnih tkiv in transport organov (Gračner, 2015; Horvat, 2018).

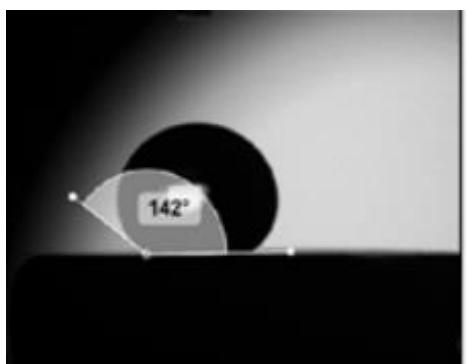
2.3 SiO₂ ORGANSKO MODIFICIRANI AEROGELI

Prekurzorji, kot so trimetoksi ali štirimetoksisilani, $RSi(OR')_3$ in $RSi(OR')_4$, so trenutno vodilni pri pripravi prozornih in prožnih aerogelov na osnovi SiO₂. Aerogeli, pripravljeni s tetraetoksisilanom (TEOS) ali tetrametoksisilanom (TMOS), so krhki in zelo hidrofilni, kar omejuje njihovo uporabo (Lazar in Fabian, 2016), vendar se lahko tem težavam izognemo s povečanjem števila vezi Si-C, kar vodi k povečanju hidrofobnosti in mehanske trdnosti (slika 8).



SLIKA 8. Shematski prikaz trdnih (levo) in prožnih aerogelov (desno) silicijevega dioksida (Prale s sod., 2017)

Prožni aerogeli na osnovi MTMS kažejo 60-70 % stisljivost ($3,95 \times 10^3$ N/m²) in deformacijsko vedenje (Prale s sod., 2017) ter super-hidrofobne lastnosti (s kotom vode med 120° do 160° (slika 9). Prale s sod. (2017) poroča, da lahko prenesejo temperature do 530 K (257°C)



SLIKA 9. Hidrofobnost organosilanskih aerogelov (Lu s sod., 2018)

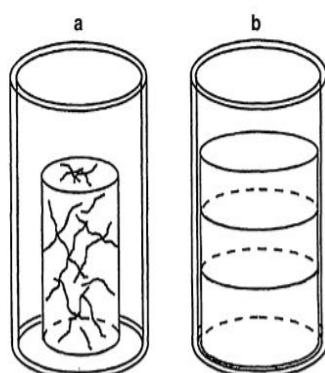
Resna omejitev uporabe aerogelov je njihova krhkost, ki jo povzroča velika poroznost in nizka povezanost vsakega delca znotraj dendritne mreže (slika 8). To povzroča težave pri ravnanju s pripravljenimi aerogeli. Sinteza prožnih in prozornih aerogelov, ki uporabljajo samo organotrialkoksisilan, je izzik, ker se hidrofobnost siloksanskih kondenzatov z reakcijo polikondenzacije poveča. Da bi dobili prosojne in prožne aerogelete, znanstveniki uporabljajo različne kopolimere (Kanamori, 2013), ki pa sam postopek sinteze podaljšajo in mu s tem tudi zvišajo končno ceno.

2.3.1 KSEROGELI

Največja nevarnost sinteze fleksibilnih areogelov pri normalnem zračnem tlaku (100 kPa) in klasičnem sušenju je nastanek kserogelov. Prostornina kserogela je precej nižja od tiste od alkogela (~ 50%). Zanj so značilne izrazite teksturne spremembe. Skrčenje prostornine gela med sušenjem povzroči povečanje njegove togosti. Trdna mreža razpoka, pokanje pa je

povezano s hitrostjo izhlapevanja (Brinker 1990). Pri počasnem sušenju gela lahko nastane tudi kserogel brez razpok (Mizuno s sod., 1988; Einarsrud, 1998).

Toki s sod. (1988), Reynes s sod. (2001), Aravind s sod. (2011) in Anez s sod. (2014) so za odpravo te težave predlagali dodatek delcev kremenčevega prahu, drugi avtorji navajajo dodatek snovi za nadzor sušenja (npr. formamid, glicerol), kar povzroča nastanek gela z ozko porazdelitvijo por in nadzorom nad korakom sušenja (Hench, 1986). Prakash s sod. (1995) je predlagal uporabo heksana, ki spodbudi reverzibilno krčenje (učinek vzvratne zaščite), Parale s sod. (2017) predлага ureo in druge površinsko aktivne snovi.



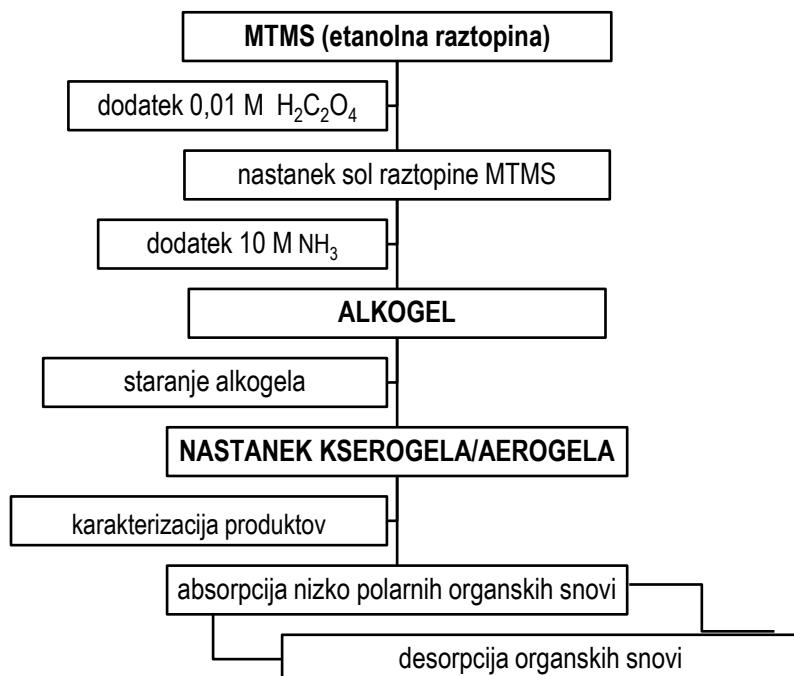
SLIKA 10. Poškodbe aerogela zaradi prehitrega sušenja (a) in nepoškodovani aerogel (b)

2.4 KLASIFIKACIJA AEROGELOV

Aerogele lahko razvrstimo glede na obliko, metodo priprave, mikrostrukturne značilnosti ali kemijsko zgradbo. Glede na obliko ločimo (Brinker s sod., 1994): monolit, prah, filme. Glede na metodo priprave ločimo: aerogele, kserogele, kriogele in druge, aerogelom podobne materiale. Glede na mikrostrukturne gradbene značilnosti ločimo: okside, polimere, kompozite in hibride in mešane aerogele.

3 PRAKTIČNI DEL

Načrt praktičnega dela smo zastavili tako, da bi aerogel lahko sušili pri atmosferskem tlaku, 100 kPa, vendar brez (dolgotrajne) pogoste menjave topila ali dodatne modifikacije površine aerogela za doseganje hidrofobnosti, torej enostopenjsko. Preko študija literature (Pierre in Pajonk, 2002; Kanemon s sod., 2007; Bhagat s sod., 2007; Shao s sdo., 2015; Hedge in Rao, 2007; Aravind s sod., 2011) smo prišli do zaključka, da je ključna kontrola množinskih razmerij med prekurzorjem, to je MTMS, topilom (etanolom) in vodo (vodno raztopino oksalne kisline) ter kontrola nad fazo sušenja. Načrt dela je predstavljen v poglavju 3.2 in prikazan na organigramu 1.

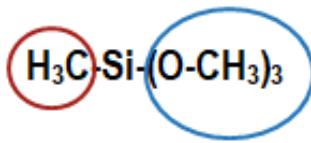


ORGANIGRAM 1. **Zasnova laboratorijskega dela**

3.1 NAČRT LABORATORIJSKEGA DELA

Za potrebe te raziskave smo se odločili, da bomo uporabili prekurzor metiltrimetoksisilan (MTMS) (Sigma Aldrich, 98%), ki sodi v skupino t.i. R_1SiX_3 organosilanskih prekurzorjev, ki vsebujejo funkcionalno skupino, ki ni hidrolizabilna ($-\text{CH}_3$) in funkcionalno skupino, ki je ($-\text{OCH}_3$) (slika 11).

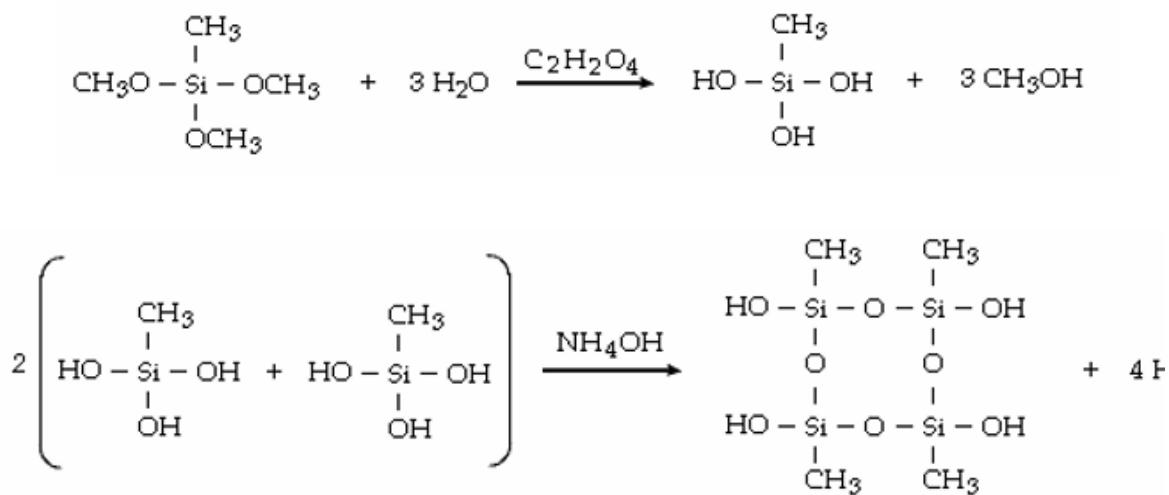
Nehidrolizabilna skupina



Hidrolizabilna skupina

SLIKA 11. Metiltrimetoksilan (MTMS)

MTMS torej lahko delno hidroliziramo, kar vodi do nastanka polimerne strukture (slika 12).



SLIKA 12. Polimerizacija MTMS

Predvidevali smo, da bi lahko s spremenjanjem množinskih razmerij prekurzor/topilo dobili aerogele različnih stopenj hidrofobnosti, vendar je potrebno omeniti, da strokovna literatura navaja zelo različne pogoje tako za hidrolizo (1. del reakcije) kot tudi za kondenzacijo (2. del reakcije).

MTMS je potrebno najprej raztopiti v ustreznem topilu (v tej nalogi v etanolu), nato dodati vodno raztopino oksalne kisline, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, ki sproži hidrolizo ($\text{pH} \approx 2$). Lahko bi rekli, da kolikor je avtorjev strokovnih člankov, toliko je tudi množinskih razmerij, ki jih navajajo kot najbolj optimalne. Primeri so navedeni v preglednici 2.

PREGLEDNICA 2. V literaturi navedena množinska razmerja prekurzorjev za nastanek elastičnih aerogelov, navedena v literaturi

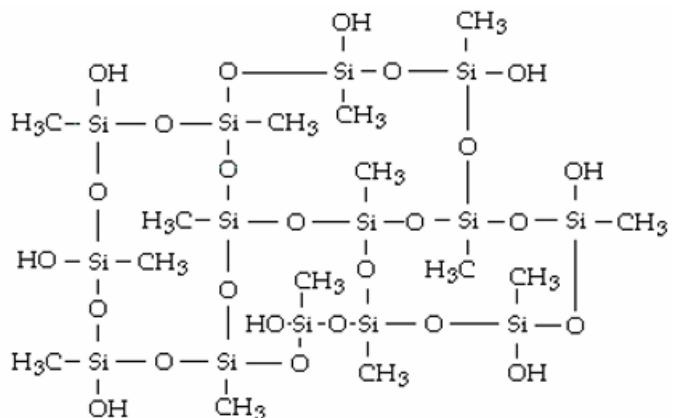
Prekurzorji	Množinska razmerja	Vir
MTMS : alkohol : vodna raztopina oksalne kisline	1: 35 : 4	Durães s sod., 2018
	1: 9 : 6,5	Ming Li s sod., 2016
	1: 35 : 8	Hirashima s sod., 2006
	1: 4 : 4	Xu s sod. , 2011

Zato smo se odločili, da preizkusimo množinska razmerja, ki zajemajo širši razpon (preglednica 3).

Sledi dodajanje katalizatorja, ki je v večini primerov vodna raztopina oksalne kisline. Koncentracije oksalne kisline, ki jih različni avtorji navajajo, se gibljejo od 0,01 M (Abolghasemi, 2017) do 0,1 M (Durães s sod., 2018). Po 6 do 24 urah mešanja nastane *sol* raztopina.

Z dodajanjem amonijaka ($\text{NH}_3(\text{aq})$) sprožimo nastanek *sol-gel* faze. Tudi koncentracije amonijaka se v strokovni literaturi navajajo v zelo velikem razponu od 0,005 M do 10 M, temu primeren pa je tudi končni pH raztopine (od pH 8 do 12). Geliranje mora potekati pri ustrezni temperaturi. Tudi v tej fazi avtorji navajajo zelo različne temperaturne pogoje: od -25°C (Durães s sod., 2018) do $+80^\circ\text{C}$ (Parale, 2017) ter zelo različne čase, od nekaj ur do nekaj dni.

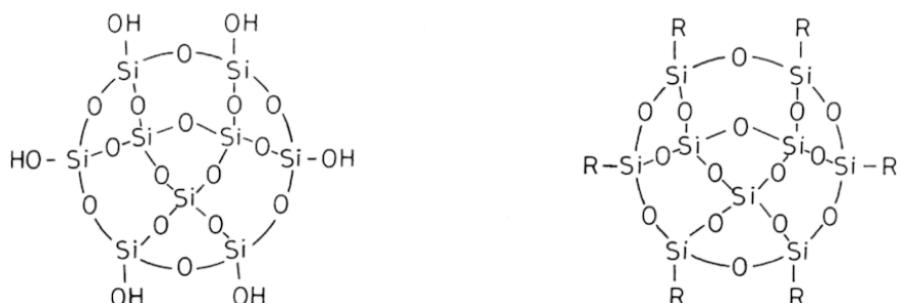
Nastalo sol-gel raztopino pustimo, da polikondenzacija poteče do konca. Durães s sod. (2018) predлага, da se ta proces »staranja« odvija pri sobnih pogojih, Parale s sod. (2017) pa pri povišani temperaturi (do 60°C). Čas segrevanja se giblje od 30 min do 8 ur ali več dni (Štandeker, 2010). V tej fazi mora poteći polikondenzacijska reakcija, v kateri se vzpostavi 3D struktura gela (slika 13).



SLIKA 13. Tridimenzionalna struktura gela MTMS (Štandeker, 2010)

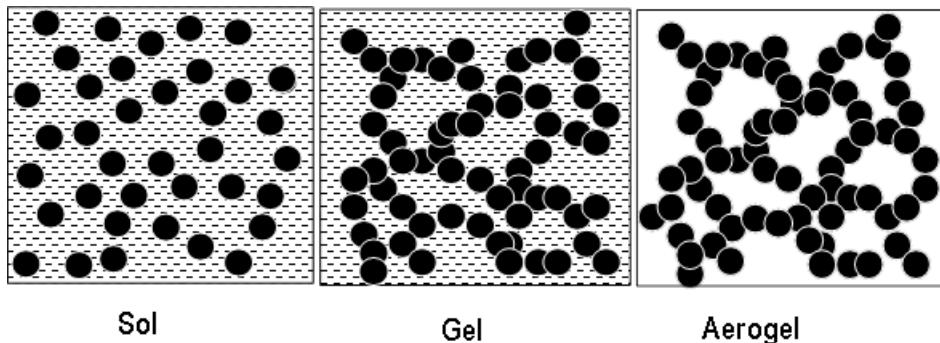
Gel se torej pojavi, ko se formira zadnja vez med dvema velikima skupkoma. Alkogel sestavlja napete in zvite verige, navlažene s tekočino, ki zapolnijo prostor med verigami. Dejavniki, kot so koncentracija MTMS, razmerje med MTMS in vodo ter narava katalizatorja (oksalno kislino), imajo odločilen vpliv na postopek povezovanja in mikrostrukturo trdne faze (volumen in velikost por ter fraktalno strukturo).

V fazi staranje gela se mora krepiti notranja dendritna mreža aerogela. To naredimo tako, da dodamo topilo (etanol), s čimer se polimerizacija nadaljuje, gel pa dobiva vedno bolj hidrofoben značaj (slika 14).



SLIKA 14. Hidrofilni in hidrofobni značaj aerogela (Durāes s sod., 2018)

Alkilne skupine na površini (-R) ostanejo v naraščajoči mreži aerogela in mu dajejo hidrofoben značaj in monolitsko strukturo. Sledi kritična faza odstranjevanja topila, vode in katalizatorja. Da bi ohranili strukturo gelov, iz mreže alkogela topila ne smemo odstraniti na način, da bi pri tem nastale kapilarne sile, kar pomeni, da se moramo izogniti tvorbi kakršne koli fazne meje tekoče-plin, kar je pri klasičnem sušenju na zraku težko doseči (slika 15).



SLIKA 15. Nastanek aerogela

3.2 KARAKTERIZACIJA PRODUKTOV

Mikrostruktura aerogelov se običajno določa z uporabo transmisijskoga elektronskega mikroskopa (TEM), ki nam ni bil na voljo, zato bodo opisi zgradbe zgolj kvalitativni.

3.2.1 TEST ELASTIČNOSTI

Ta se običajno določi z meritvijo Youngovega modula (Y) aerogelov, ki zahteva enoosno stiskanje, kjer se cilindrični vzorec aerogela izpostavi različnim obremenitvam (npr. 0,01 kg, 0,02 kg, 0,03 kg itd.) in s potajočim mikroskopom meri ustreznata sprememba dolžine (ΔL) (Parale s sod., 2017). V šolskem laboratoriju smo uporabili modificirano metodo, kjer smo cilindrični vzorec produkta stiskali pod različnimi obremenitvami (izraženo v Newtonih, N) in obenem merili spremembo dolžine (Δl) produkta. V ta namen smo uporabili ročico ATR FT-IR spektrofotometra PerkinElmer Spectrum two, ki izpiše ustrezeno silo v Newtonih (N).

3.2.2 DOLOČITEV GOSTOTE PRODUKTA

Najprej smo produkt stehtali na analitski tehnici ($\pm 0,0001$ g), nato smo s pomočjo merilnih valjev določili njegovo prostornino. Iz podatkov o masi in prostornini smo gostoto (g/mL) izračunali z enačbo : $\rho = \frac{m}{V}$

3.2.3 VOLUMSKO KRČENJE (Vs, %) ALI SINERAZA

Krčenje produktov smo določili tako, da smo odmerili višino alkogela pred in po fazi sušenja in iz teh podatkov izračunali odstotek krčenja.

$$(Vs, \%) = \frac{\text{Višina aerogela (cm)}}{\text{Višina alkogela (cm)}} \times 100$$

3.2.4 STOPNJA HIDROFOBNOSTI PRODUKTOV

Stopnjo hidrofobnosti smo določili tako, da smo na posamezne vzorce kapljali vodo, nato pa s kljunastim ravnalom izmerili višino kapljice (h) in njen premer (w). Iz podatkov o višini in polmeru kapljice smo po enačbi

$$\operatorname{tg}(\varphi) = 2h/w$$

izračunali stopnjo hidrofobnosti aerogelov oz. kot, ki ga zaseda vodna kapljica (φ). Dodaten test predstavlja potopitev aerogela v vodo. Če plava na vodi in se ne potopi, je hidrofobnost očitna.

3.2.5 TERMIČNA STABILNOST

V ta namen smo kos aerogela dali v žarilni lonček in ga v žarilni peči postopoma segrevali. Ko vzorec ni več imel hidrofobnih lastnosti (test z dodajanjem kapljic vode), je bila njegova struktura opredeljena kot deformirana in s tem tudi porušena hidrofobnost.

3.2.5 ADSORPCIJA/DESORPCIJA NIZKO POLARNIH IN NEPOLARNIH ORGANSKIH SNOVI

Adsorpcija je pojav, ko se plin, tekočina ali trdna snov (adsorbat) veže na površino adsorbenta, v našem primeru aerogela. Vezi med adsorbatom in adsorbentom so lahko fizikalne (Van der Waalsove) ali kemijske, kar pomeni, da poteče kemijska reakcija (nastanek ionskih ali kovalentnih vezi) (Štandeker, 2010).

Študije absorpcije in desorpcije vzorca aerogela smo izvedli tako, da smo nanj kapljali organsko topilo, dokler ga tekočina ni popolnoma omočila. Razlika med maso pred omočitvijo (m_0) s tekočino in po njej (m_1) je bila osnova za izračun maksimalne absorpcijske sposobnosti, Ak .

$$\text{Absorpcijski koeficient } (Ak) = \frac{m_1 - m_0}{m_0}$$

Nato smo aerogel 24h pustili v digestoriju in ga nato ponovno stehtali in izračunali kolikšna masa tekočine se je desorbirala pri sobni temperaturi.

3.2.6 ATR FT-IR SPEKTROSKOPIJA

IR spekture vzorcev smo izmerili s pomočjo Spektrofotometra ATR FT-IR (PerkinElmer two). Metoda ATR FT-IR (*Attenuated total reflection* (ATR) s Fourierovo transformacijo (FT)) oz. metoda popolnega odboja je tehnika vzorčenja, ki omogoča pregled vzorcev neposredno v trdnem ali tekočem stanju, brez predpriprave vzorca. Skozi ATR kristal (v našem primeru diamant) se oddaja žarek infrardeče svetlobe tako, da se v stiku z vzorcem vsaj enkrat odbije od notranje površine. Ta odsev tvori val, ki penetrira v vzorec do globine 3-5 mikrometrov. Nato detektor zbira žarek, ki izstopi iz kristala. Iz značilnih vibracij posameznih vezi lahko sklepamo o zgradbi preiskovane snovi (Perkin Elmer Life and Analytical Sciences, 2005).

3.3 PRIPRAVA RAZTOPIN

Snovi, uporabljeni v tej nalogi, so naslednje:

- MTMS – metiltrimetoksilan (Aldrich, 98%)⁵
- Etanol, C_2H_5OH , (Riedel - de Haën, p.a.)
- 10 M NH₃ (amonijak) (Sigma Aldrich, p.a.)
- 0,01 M oksalna kislina, C₂H₂O₄ (Sigma Aldrich, ≥ 95,5%)

Priprava 0,01 M oksalne kisline

Najprej smo izračunali maso, potrebno za pripravo 250 mL 0,01 M oksalne kisline.

$$m(C_2H_2O_4) = 0,01 \text{ mol/L} \times 90,03 \text{ g/mol} \times 0,250 \text{ L} = \underline{\underline{0,2275 \text{ g}}}$$

V 250 mL merilno bučko smo zatehtali (0,2251±0,0001) g oksalne kisline in do oznake dolili deionizirano vodo (prevodnost < 5µS/cm). Oksalna kislina je služila kot kislinski katalizator v prvi stopnji priprave aerogela – priprava *sol* raztopine. Tako smo pripravili 0,09971 M oksalno kislino.

$$\text{Merilna napaka: } \frac{0,0001}{0,2251} \times 100 = \mathbf{0,04\%}$$

Priprava 250 mL 10 M raztopine amonijaka, NH₃

Za pripravo raztopine smo vzeli w(NH₃) = 28% z gostoto ρ(NH₃) = 0.880 g/cm³.

⁵ Reagent je pri sobni temperaturi v tekočem stanju (opomba avtorja). Molska masa = 136,22 g/mol in gostota 995 g/dm³.

$$V(NH_3) = \frac{c \times M \times Vr}{w \times \rho} = \frac{10 \text{ mol} \times 17 \text{ g} \times 0,25 \text{ l} \times mL}{L \times \text{mol} \times 0,880 \text{ g} \times 0,28} = \underline{\underline{172,5 \text{ mL}}}$$

V 250 mL merilno bučko smo najprej dali 30,0 mL deionizirane vode, nato s pomočjo (50,00 ± 0,06) mL merilne pipete dolili 172,50 mL amonijaka in do oznake napolnili z deionizirano vodo.

$$\text{Merilna napaka: } \frac{0,06 \times 3}{172,50} \times 100 + \frac{0,06}{22,5} \times 100 = 0,1\% + 0,3\% = \underline{\underline{0,4\%}}$$

Sinteza sol raztopin

V prvi seriji poskusov smo preizkušali množinska razmerja reagentov⁶, kot je prikazano v Preglednici 3. Zaradi manjše porabe kemikalij so razmerja množin množena s faktorjem 10^{-1} . Vsako množinsko razmerje je bilo izvedeno v treh ali več ponovitvah.

Skupna merilna napaka je bila pod 1%.

PREGLEDNICA 3. Množinska razmerja reagentov

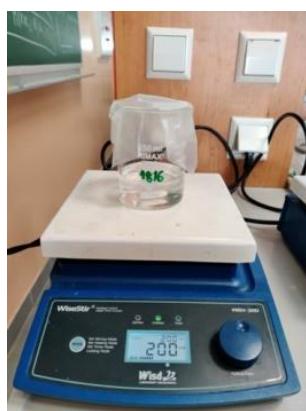
št. vzorca	oznaka vzorca	n(MTMS), mol	n(CH ₃ CH ₂ O H), mol	n(C ₂ H ₂ O ₄ (aq)), mol
1	1418	1	4	18
2	1816	1	8	16
3	1186	1	18	6
4	1618	1	6	18
5	2815	2	11	12
6	344	3	4	4
7	144	1	4	4
8	1916	1	9	16
9	3818	3	8	18
10	1816	1	8	16
11*	1354	1	35	4

* topilo je metanol

⁶ V ta namen smo si pripravili posebno preglednico, kjer so bile zapisane vse mase reagentov (preračunano iz formule $n = m \times M$). (opomba avtorja)

3.4 PRIPRAVA AEROGELOV

- 1) 250 mL čaše označimo s številkami vzorcev (npr. 1418).
- 2) V 100 mL čaše najprej ločeno odmerimo ustrezne množine reagentov in jih nato v 250 mL čaši združimo; najprej raztopino MTMS in etanola ter nato ob mešanju dodamo še vodno raztopino 0,01 M oksalne kisline.
- 3) Čaše postavimo na magnetna mešala, pokrijemo s parafilmom in pri sobni temperaturi (22-24°C) ter 200 rpm mešamo 14 h, da poteče hidroliza (slika 16).



SLIKA 16. Priprava sol raztopin

- 4) Po 14 urah v vsako čašo po kapljicah dodamo toliko 10M NH₃, da je pH raztopine \approx 12. Meritve pH opravimo z Vernierovim pH metrom, ki je bil predhodno kalibriran. Raztopine še vedno mešamo 200 rpm.
- 5) Vsebino čaš prelijemo v ustreznno označene epruvete in jih nepredušno zatesnimo z gumijastimi zamaški. Epruvete postavimo v vodno kopel (\approx 50°C) in počakamo (30 min), da nastane gel. V nekaterih kombinacijah geli nastanejo šele čez nekaj ur.
- 6) Gelom v epruvetah nato dodamo še \approx 1cm³ etanola, s čimer poskušamo povečati in okrepliti zamrežitve gela in epruvete pustimo pri temperaturi vodne kopeli 55°C še naslednjih 24 ur. V gelu še naprej poteka izmenjave vode z alkoholom (slika 17).



SLIKA 17. Nastanek alkogela

7) Po 24 h etanol s previdnim sušenjem odstranimo. To smo izvedli na dva načina:

- a) polovico vzorcev alkogelov smo za 24 ur dali v sušilnik ($\approx 50^{\circ}\text{C}$) in
- b) drugo polovico pustili v digestoriju pri sobni temperaturi.

Vse smo sušili smo pri atmosferskem tlaku. Ta korak je bil najbolj kritičen⁷.

8) Po 24 urah smo gele v sušilniku segreli na 100°C (za 2 h) in nato temperaturo dvignili na 150°C za 30 min. V tem delu smo čas segrevanja prilagajali neposrednemu opažanju dogajanja v sušilniku. Alkogele v digestoriju smo sušili 7 dni.

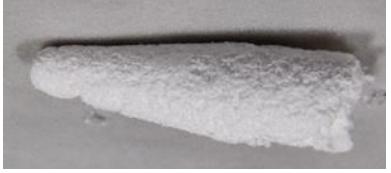
⁷ Čas sušenja je težko napovedati, ker difuzijski koeficienti niso znani.

4 REZULTATI Z RAZPRAVO

4.1. KVALITATIVEN OPIS AEROGELOV

Kvalitativen opis aerogelov in njihovega nastanka je opisan v preglednici 4.

PREGLEDNICA 4. Uspešnost sinteze aerogelov

Oznaka vzorca	Alkogel	Aerogel	Opombe / slika produkta
1418	Geliranje poteče zelo hitro, znotraj 30 minut. Alkogel je na videz stabilna/kompaktna struktura.	Vzorci sušeni v sušilniku so se posušili, vendar so nastali krhki produkti. Vzorci v digestoriju po 1 tednu sušenja še niso suhi, njihova struktura je krhka.	Poskus nastanka aerogela je delno uspel, vendar je produkt izjemno krhek. 
1816	Geliranje poteklo znotraj 30 min.	Vzorci v sušilniku so se posušili. Nastal je izjemno lahek aerogel, ki pa je krhek. Vzorci v digestoriju po 1 tednu sušenja še niso suhi.	Poskus nastanka aerogela je delno uspel. 
1186	Alkogel ni nastal v 24 urah.	Aerogel ni nastal.	Neustrezna razmerja.
1618	Alkogel nastane po 2h.	Struktura ni homogena, vidni večji predeli, kjer polimerizacija ni potekla.	Neustrezna razmerja.
2815	Hiter nastanek alkogela.	V 3 dneh so se posušili tako vzorci v sušilniku kot digestoriju. Nastala struktura je sestavljena iz spodnjega dela, ki je krhek in porozen ter zgornjega dela, ki ima prozoren, voskast izgled.	Aerogel je drobljiv v obeh delih. 

344	Sprva se zdi, da do nastanka alkogela ni prišlo, vendar po nekaj urah opazimo nastanek popolnoma prozornega gela. Ko je izpostavljen zraku, začne pokati. Reakcija je endotermna.	Aerogel ni nastal.	 
144	Geliranje poteče hitro, vendar neenakomerno.	Nastane kombinacija belo-poroznega gela voskastega izgleda.	Poskus je delno uspel. 
1916	Geliranje poteka počasi (4 h).	Nastane bela voskasta snov, ki je prosojna.	Poskus je delno uspel. 
1861	Nastane bel gel, vendar opazimo bele kosmičaste strukture in nehomogen izgled.	Ima trdno voskasto strukturo z delno prosojnostjo.	Poskus je delno uspel. 
3814	Gelira znotraj 30 min.	Nima pravilne monolitne strukture, je zelo krhek, drobljiv.	Poskus aerogela ni uspel. 
1354	Geliranje delno poteklo v 24 h. Opazne velike kosmičaste strukture.	Nehomogena struktura, ki ima veliko votlin in nase veže veliko tekočine.	Poskus aerogela ni uspel. 

(nadaljevanje preglednice 4)

Za produkte, ki smo jih sušili v digestoriju, se je izkazalo, da se faza sušenja zelo podaljša. Produkti niso bili suhi niti po 14 dneh. Vsi so bili izjemno krhki in za nadaljnje delo neuporabni. Povzetek vseh rezultatov je v preglednici 5.

PREGLEDNICA 5. Uspeh sinteze v odvisnosti od množinskega razmerja MTMS: Etanol

Številka poskusa	Oznaka vzorca	množinsko razmerje MTMS : EtOH	produkt
1	1418	0,25	x
2	1816	0,13	delno
3	1186	0,06	x
4	1618	0,16	x
5	2815	0,25	delno
6	344	0,75	x
7	144	0,25	delno
8	1916	0,11	delno
9	1861	0,13	delno
10	3814	0,38	x
11	1354	0,03	x

V večini primerov, kjer smo imeli množinsko razmerje med prekurzorjem (MTMS) in topilom med 0,11 in 0,25, je sinteza želenega produkta (vsaj) delno uspela. Izjema sta poskusa 1 in 4, kjer je bilo prisotno višje množinsko razmerje vode. Predpostavili smo, da je povzročilo nižjo stopnjo zamreženosti produkta in posledično tudi nižjo gostoto.

Pri množinskih razmerjih, ki so bila višja od 0,25 do nastanka produkta pride, vendar je polimerizacija očitno izjemno intenzivna in ne dobimo zgradbe, ki je značilna za aerogel/kserogel (poskus 6 in 10), ampak mnogo bolj rigidno strukturo, ki se takoj lomi.

Če pa je množinsko razmerje nizko (manj kot 0,11) (poskus 11 in 3), je faza geliranja zelo podaljšana in so optimalne razmere za nastanek aerogela (kserogela) drugačne, kot so bili pogoji pri naši sintezi oziroma so praznine, v katerih se zadržuje topilo, zelo velike, zato je struktura izrazito nestabilna (nižja stopnja polimerizacije).

Naše razlage bi bilo mogoče preveriti z uporabo transmisijskega elektronskega mikroskopa (TEM). Predvidevali smo tudi, da bi menjava topila (metanol za etanol) omogočila nekoliko krajše stranske verige in s tem večjo upogljivost (elastičnost) končnega produkta, čeprav se to v poskusu 11 ni izkazalo kot dobra odločitev.

Kavalea s sod. (2012) navaja, da je sinteza MTMS aerogela pri normalnem zračnem tlaku mogoča že v enem dnevu, pri čemer navaja, da je razmerje med MTMS in metanolom 1:42, vendar avtorji ne navajajo pogojev sinteze.

Xu s sod. (2011) kot optimalno razmerje navaja 1 : 4 in optimalno temperaturo geliranja med 30 °C in 60°C. Tudi on zagovarja uporabo metanola kot optimalnega topila ter 48 ur staranja aerogela pri 50°C in nato segrevanje na 100°C za 3 ure, ki mu sledi dvig temperature najprej na 150 °C (za 1,5 h) in nato še na 200 °C za 1,5 h. Ker smo množinsko razmerje 1:4:4 preverili s poskusom 7 (6 paralelk) in dobili slabše rezultate kot pri poskusu z množinskim razmerjem 1:8:16 ($(n(MTMS) : n(EtOH) : n(C_2H_2O_4 \text{ (aq)})$), smo se odločili, da ponovimo slednjega, vendar spremenimo pogoje sušenja.

4.1.1 PONOVICEV POSKUSA Z VZORCEM 1816

Poskus smo ponovili, kot je opisano v poglavju 3.4, vendar smo fazo geliranja podaljšali za 24 ur in bili izredno previdni pri sušenju produkta. Izkazalo se je, da je temperatura 150°C previsoka, zato smo ostali na 140°C in poskus izvajali v ventilacijski pečici. Poskus smo izvajali v 6 ponovitvah (preglednica 7), rezultati so bili ponovljivi v 4 poskusih, produkt pa je kazal boljšo elastičnost (kot upogljivosti med 30° in 40°), najboljšo med vsemi produkti, ki smo jih uspeli sintetizirati (preglednica 6).

PREGLEDNICA 6. Množinsko razmerje 1:8:16 (MTMS : EtOH : vodna raztopina 0,01 M oksalne kisline)

Oznaka produkta	Alkogel	Aerogel	Opomba / slika produkta
1816	Geliranje poteklo znotraj 30 min.	Homogen izgled.	Poskus aerogela je uspel.  

PREGLEDNICA 7. Kontrolirano sušenje produkta 1816 (2. poskus)

			
Alkogeli po 48 urah sušenja na 55°C	Alkogeli sušeni na 100°C (60 min)	Alkogeli sušeni na 140°C (60 min)	Produkt po 24 urah (sobna temperatura)

4.2 KARAKTERIZACIJA PRODUKTOV

4.2.1 GOSTOTA PRODUKTOV

Okarakterizirali smo samo tiste produkte, ki so imeli stabilno strukturo. To so bili vzorci z oznakami 1816 (prva in druga sinteza) in 2815.

Primer izračuna gostote:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1,2553g}{8,00mL} = 0,1569 \frac{g}{mL}$$

PREGLEDNICA 8. Gostota aerogelov s stabilno strukturo (sušenje v sušilniku)

Oznaka vzorca	m (g), $\pm 0,0001$ g	V (mL), $\pm 0,05$ mL	ρ (g/cm ³)
1816 (prva sinteza)	1,2553	8,00	$0,157 \pm 0,002$
1816 (druga sinteza)	1,0083	8,10	$0,125 \pm 0,002$
2815	1,0510	4,00	$0,263 \pm 0,003$

Skupna napaka meritev (primer izračuna) : $\frac{0,0001}{1,0510} \times 100 + \frac{0,05}{8,00} \times 100 = 0,01 + 1,25 = 1,26\% \approx 1,3\%$

Izračun gostote pokaže, da samo produkt z oznako 1816 lahko štejemo med aerogelete, ki imajo gostoto okoli $0,1$ g/cm³ ali manj. Podobno ugotavljamo tudi za produkte sušene v digestoriju (preglednica 9) in produktu 1816, sintetiziranem v drugem poskusu.

PREGLEDNICA 9. Gostota aerogelov, sušenih v digestoriju (192 h)

Oznaka vzorca	m (g), $\pm 0,0001$ g	V (mL), $\pm 0,05$ mL	ρ (g/mL)
1816 (prva sinteza)	1,0052	8,60	$0,117 \pm 0,001$
1816 (druga sinteza)*	0,0805	8,00	$0,010 \pm 0,001$
2815	2,5825	5,10	$0,506 \pm 0,004$

* produkt sušen v ventilacijski pečici

$$\text{Skupna napaka meritev: } \frac{0,0001}{0,0805} \times 100 + \frac{0,05}{8,00} \times 100 = 0,12 + 0,63 = 0,67\% \approx 0,7\%$$

4.2.2 VOLUMSKO KRČENJE

Volumsko krčenje (V_s) nam pove, za koliko odstotkov se je prostornina alkogela zmanjšala med sušenjem do aerogela. Volumsko krčenje smo izračunali po enačbi:

$$V_s (\%) = \frac{V}{V_1} \times 100$$

kjer, V predstavlja volumen aerogela po sušenju, V_1 pa volumen alkogela. Primer izračuna:

$$V_s = \frac{8,00}{10,00} \times 100 = 80\% \rightarrow \text{skrčenje za } 20,0\%$$

V preglednici 10 so podani poprečni skrčki preiskovanih vzorcev.

PREGLEDNICA 10. Volumsko krčenje produktov

Oznaka vzorca	V_s (%)
1816 (prvi poskus)	20,0
1816 (drugi poskus)	13,5
2815	10,5

Ker je bilo volumsko krčenje tudi do 20 % (kar nakazuje nastanek kserogelov), smo teste krčljivosti z vzorci 1816 in 2815 ponovili in sicer tako, da smo zadnjo fazo sušenja v sušilniku na 100°C prekinili po 30 min, nato pa aerogele sušili na sobni temperaturi. Skrčki so bili tokrat bistveno manjši, kar vidimo iz Preglednice 11.

PREGLEDNICA 11. Izpostavljanje aerogelov temperaturi 100°C za 30 min in nato sušenje na zraku (7 dni)

Oznaka vzorca	Volumen pred sušenjem na zraku (cm ³), ±0,05	Volumen po 7 dneh sušenja na zraku (cm ³), ±0,05	Vs (%)
2815	6,20	5,90	4,8
1816	6,50	6,50	0,0
1816	6,65	6,15	0,8

Iz preglednice 11 vidimo, da se prostornina aerogela z oznako 1816 po 30 min sušenja v sušilniku in nato še 30 min pri 100°C po sedmih dneh sploh ni več ali pa minimalno spremnjala. Zato smo sklepali, da je to optimalen čas priprave pri tej temperaturi. Tudi gostota dobljenega aerogela je bila izjemno nizka (0,010 g/cm³).

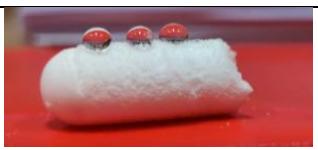
4.2.3 STOPNJA HIDROFOBNOSTI

Pri izračunavanju hidrofobnosti aerogela smo uporabil enačbo (Parale s sod., 2017) :

$$tg(\varphi) = \frac{2h}{w}$$

kjer (φ) predstavlja kot, pod katerim se kapljica odbija od površine gela, (h) predstavlja višino kapljice, (w) pa kontaktno površino. Vzorcem 1818 in 2815 smo na površini s pomočjo kapalke nanesli vodne kapljice. Iz preglednice 12 je razvidno, da so kapljice ostale na površini ali pa zdrsnile po zunanjem robu produkta, ne da bi ga pri tem omočile. Stopnja hidrofobnosti je bila zelo visoka, kar pomeni, da je kondenzacija potekla v zadostnem obsegu in je ta del uporabljeni metode dela ustrezan.

PREGLEDNICA 12. Stopnja hidrofobnosti produktov

Oznaka vzorca	φ (kot, pod katerim se kapljica odbija od površine gela)	Fotografija
1816 (prvi poskus)	137	
1816 (drugi poskus)	146	
2815	137	



SLIKA 18. Plavajoči aerogel

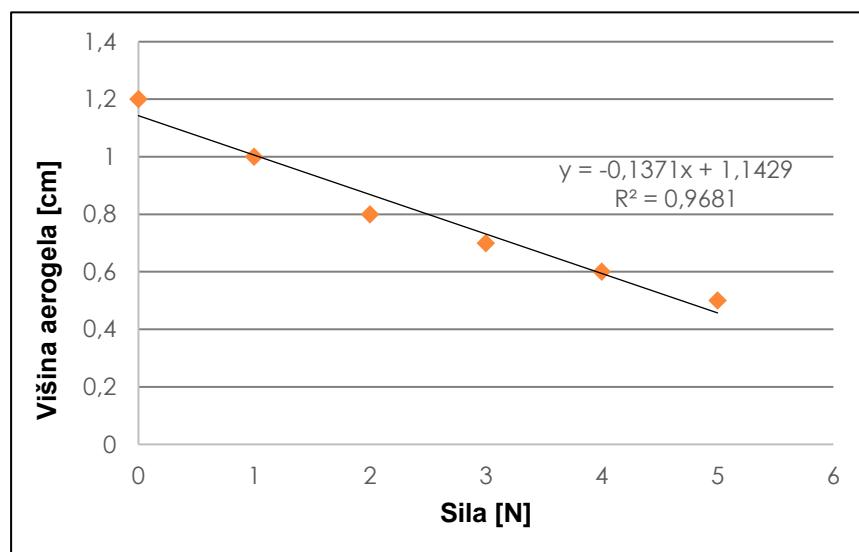
4.2.4 ELASTIČNOST PRODUKTOV

Elastičnost aerogelov smo testirali tako, da smo najprej izmeril višino posameznih produktov, nato pa jih izpostavljeni vse večji sili (izraženo v Newtonih) in po vsakem povečanju sile izmerili višino stisnjenega vzorca. V ta namen smo uporabili ročico ATR FTIR spektrofotometra PerkinElmer Spectrum two, ki izpiše ustrezeno silo v Newtonih (N).

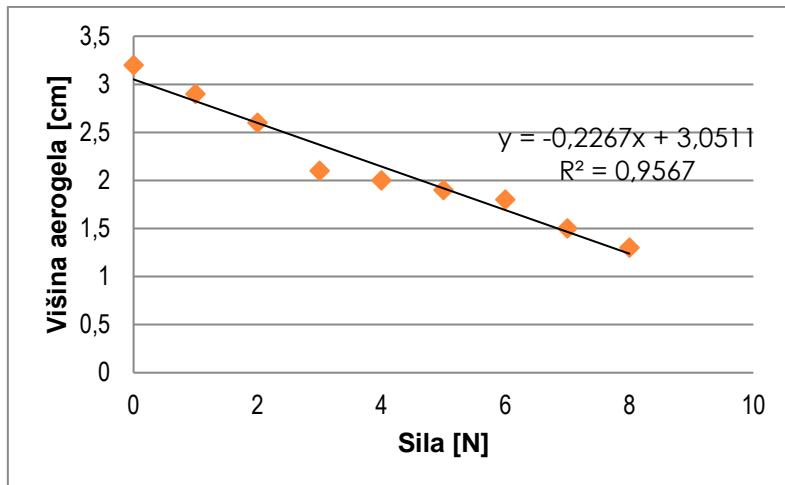
PREGLEDNICA 13. Elastičnost produktov

višina, cm (±0,05)	Vzorec 1816 (prvi poskus)	Sila tlačenja (N=kg/m ³)									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		1,20	0,95	0,75	0,70	0,60	0,50	rušenje strukture			
	1816 (drugi poskus)	s	2,90	2,60	2,10	2,0	1,90	1,80	1,50	1,30	rušenje strukture

Če rezultate predstavimo grafično, opazimo, da je stisljivost v linearni soodvisnosti z uporabljenou silo ($R^2 = 0,97$).



GRAF 1. Elastičnost vzorca 1816 (prvi poskus)



GRAF 2. Elastičnost vzorca 1816 (drugi poskus)

Produkt 1816 (prvi poskus) se po obremenitvi ni več povrnil v prvotno stanje. Naklon premice je bil v prvem primeru -0,1371, v drugem primeru, kjer se je aerogel spet povrnil v prvotno stanje, pa večji (-0,2267).

4.2.5 ABSORPCIJSKI KOEFICIENT

Za izračun absorpcijske sposobnosti aerogelov smo uporabili naslednjo enačbo (Bazargan s sod., 2015) :

$$(Ak) = \frac{m_1 - m_0}{m_0}$$

Prvi poskus smo izvedli s petrolejem. Produktu (m_0) smo dodajali petrolej (Sigma Aldrich p.a.) tako dolgo, da ga je nehal vpijati (m_1).

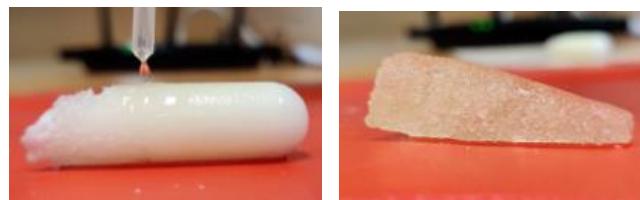
$$\text{Primer izračuna: } Abs. K. = \frac{2,4028 - 0,4075}{0,4075} = 4,896 \text{ (489,6%)}$$

PREGLEDNICA 14. Absorpcijski koeficienti produktov

Oznaka vzorca	masa produkta pred absorpcijo petroleja (g), $\pm 0,0001$ g	masa po absorpciji petroleja (g), $\pm 0,0001$ g	Abs. koeficient (%)
1816 (prvi poskus)	0,4028	2,4028	489,6
1816 (drugi poskus)	1,0083	5,9608	491,2
2815	1,7889	2,5960	44,8

Skupna napaka meritev (primer izračuna): $\frac{0,0001}{0,4028} \times 100 + \frac{0,0001}{4,8960} \times 100 = 0,025 + 0,002 = 0,027\% \approx 0,03\%$

Vzorec 1816 se je v roku 24 povsem posušil in njegova absorpcijska moč se v drugem poskusu ni bistveno spremenila.



SLIKA 19. Aerogel 1816 (prvi poskus) med vpijanjem petroleja (levo) in aerogel 1816 (drugi poskus) (desno)

Nato smo izvedli kontroliran poskus še z drugimi organskimi topili, predstavljenimi v preglednici 15. Pred dodatkom topila smo z vodo preverili hidrofobnost produkta 1816. Preverili smo šest skupin organskih topil in sicer:

- | | | |
|------------------------|--------------------|----------------------|
| 1. Alkohole | 3. Alkane | 5. Halogenirane |
| 2. Halogenirane alkane | 4. Rastlinsko olje | aromatske spojine |
| | | 6. Aromatski alkohol |

PREGLEDNICA 15. Absorpcijska sposobnost 1816 aerogela za različna organska topila

Organsko topilo	m(aerogel), g (±0,0001 g)	m(aerogel + topilo), g (±0,0001 g)	Abs. Koeficient (%)	Poprečni absorpcijski koeficient (%)
metanol	0,0937	0,8356	791,8	730 %
etanol	0,2212	1,5911	619,3	
propan-1-ol	0,1125	0,8100	620,0	
butan-1-ol	0,2772	2,4781	893,9	
heksan-1-ol	0,0670	0,5184	794,0	
oktan-1-ol	0,1120	0,8528	661,4	
n-pentan	0,1214	0,7033	479,3	441 %
n-heksan	0,1360	0,4762	250,1	
sončnično olje	0,8616	3,3933	293,8	

Organsko topilo	m(aerogel), g ($\pm 0,0001$ g)	m(aerogel + topilo), g ($\pm 0,0001$ g)	Abs. Koeficient (%)	Poprečni absorpcijski koeficient (%)
1-klorobutan	0,1227	0,7506	511,7	744 %
1-bromobutan	0,1218	1,342	1000,2	
1-jodobutan	0,1890	1,0266	443,2	
Tetraklorometan	0,0891	0,9992	1021,4	
2-klorofenol	0,1094	0,9459	764,6	765 %
eugenol	0,7685	1,3465	75,2	75 %

(nadaljevanje preglednice 15)

Iz Preglednice 15 vidimo, da je absorpcijska sposobnost aerogela 1816 izjemno visoka, še posebej za halogenirane ogljikovodike. Desorbcija je bila v vseh primerih, razen pri sončničnem olju, zelo učinkovita. Pri alkoholih je bila hitra; manj kot 30 min. Pri halogeniranih topilih smo desorbcojo izmerili po 24 urah. V strukturi aerogelov je v povprečju ostalo manj kot 5% alkoholov in manj kot 3% halogeniranih topil (slika 20).

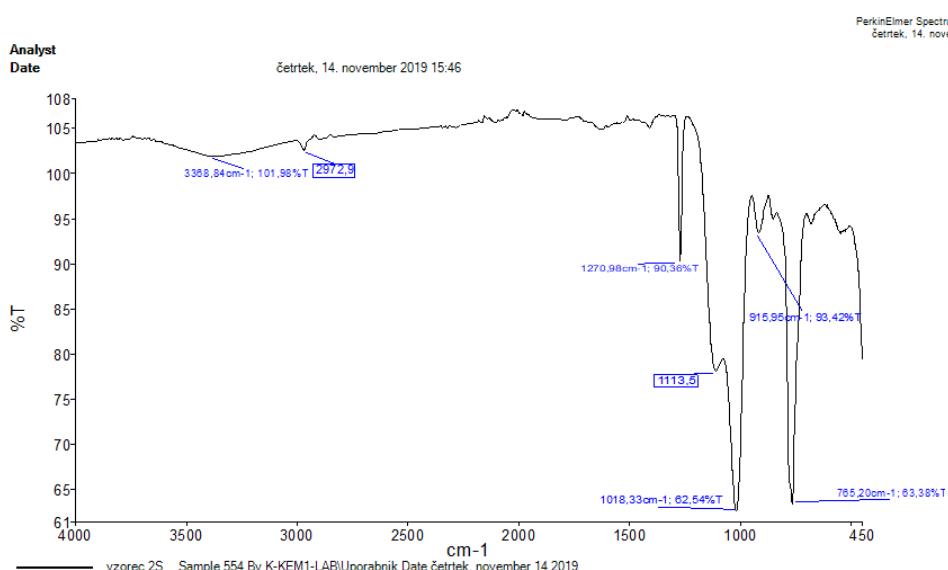


SLIKA 20. Vzorec 1816 pred, med in po absorpciji propan-1-ola

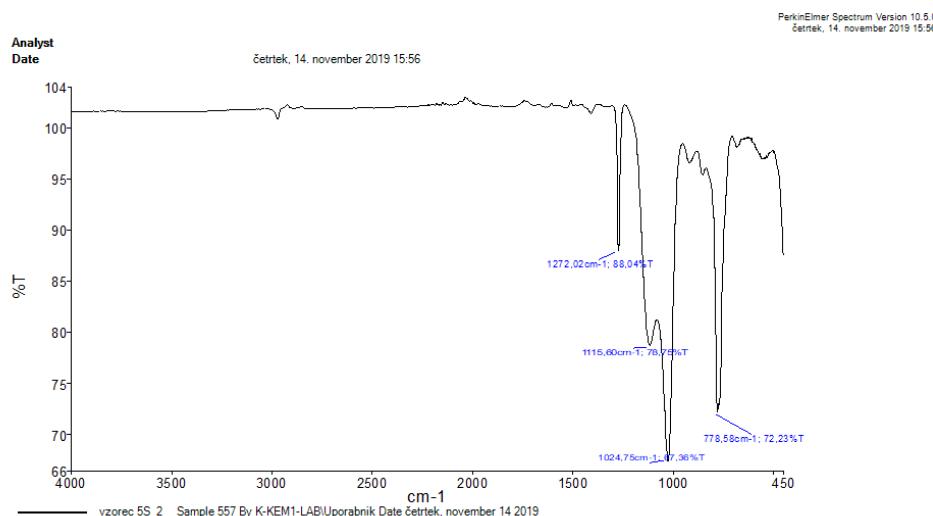
4.2.6 ATR FT-IR SPEKTRI PRODUKTOV

S pomočjo Spektrofotometra ATR FT-IR (Perkin Elmer two) smo preiskali zgradbo produktov. Intenzivni signali, ki se pojavljajo med 760 cm^{-1} in med 1000 in 1100 cm^{-1} , so posledica simetričnih in asimetričnih razteznih vibracij vezi *Si-O-Si* (Hedge in Rao, 2007, Castro in sod., 2005). Vibracije okoli 500 cm^{-1} ustrezajo upogibnim vibracijam istih vez (Hedge in Rao, 2007). Signale pri $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ in $\sim 1270\text{ cm}^{-1}$ lahko pripisemo *Si-C* vezem (Hedge in Rao, 2007, Castro in sod., 2005). Majhni vrhovi, opaženi pri $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ in blizu 3000 cm^{-1} , so posledica upogibanja in raztezanja vezi *C-H* (Becker in sod., 1997, Hedge in Rao, 2007). Med 1600 cm^{-1} in 1700 cm^{-1} ali po 3000 cm^{-1} ni pomembnih pasov, kadar je topilo pravilno odstranjeno in adsorbirana voda odsotna (Becker s sod., 1997, Hedge in Rao,

2007). Ta opažanja nakazujejo, da so bile kondenzacijske reakcije zelo obsežne in ima dobljeni materiali strukturo na osnovi kremena (SiO_2), s številnimi zelo hidrofobnimi $-\text{CH}_3$ skupinami. Vzorca z oznako 1816 (slika 21) in 2815 (slika 22) jasno izkazujeta vibracije Si-C vezi ($\approx 1270 \text{ cm}^{-1}$, in Si-O-Si vez ($\approx 1113 - 1018 \text{ cm}^{-1}$), topilo pa je skoraj v celoti odstranjeno (šibke vibracije $-\text{OH}$ vezi po 3000 cm^{-1}). Intenzivni signali so tudi med 760 cm^{-1} in med 1000 in 1100 cm^{-1} , ki so posledica simetričnih in asimetričnih razteznih vibracij vezi Si-O-Si ter pri $\approx 850 \text{ cm}^{-1}$ in $\approx 1270 \text{ cm}^{-1}$ kot posledica vibracij Si-C .



SLIKA 21. IR spekter vzorca z oznako 1816



SLIKA 22. IR spekter vzorca z oznako 2815

Duareosva s sod. (2018) navaja, da z IR spektroskopijo ne moremo ločiti med kserogeli in aerogeli.

4.2.7 TERMIČNA STABILNOST

Termično stabilnost aerogela smo testirali s pomočjo Aurodent TYP 1206 B žarilne peči. Aerogel smo v žarilnem lončku segrevali in vsakih 5 min dvignili temperaturo za 50°C . Vmes smo aerogel stehtali (predhodno ohladili v eksikatorju) in preverili njegovo hidrofobnost. Rezultati so predstavljeni v preglednici 16. Do temperature 300°C je aerogel izgubil 23% svoje začetne mase; pri 350°C pa se je vidno skrčil in izgubil hidrofobnost (slika 21). Rušenje dendritne strukture je lepo vidno tudi na sliki 24, kjer opazimo, da se strukturne spremembe zgodijo najprej v notranjosti aerogela.

PREGLEDNICA 16. Spreminjanje mase ob dvigovanju temperature pri gretju (začetna masa: 0,6277 g)

Temperatura (C°) ± 1	70	100	150	200	300	350
m produkta, g ($\pm 0,0001$ g)	0,6277	0,5376	0,4901	0,4849	0,4841	0,4444



Pred segrevanjem



250°C

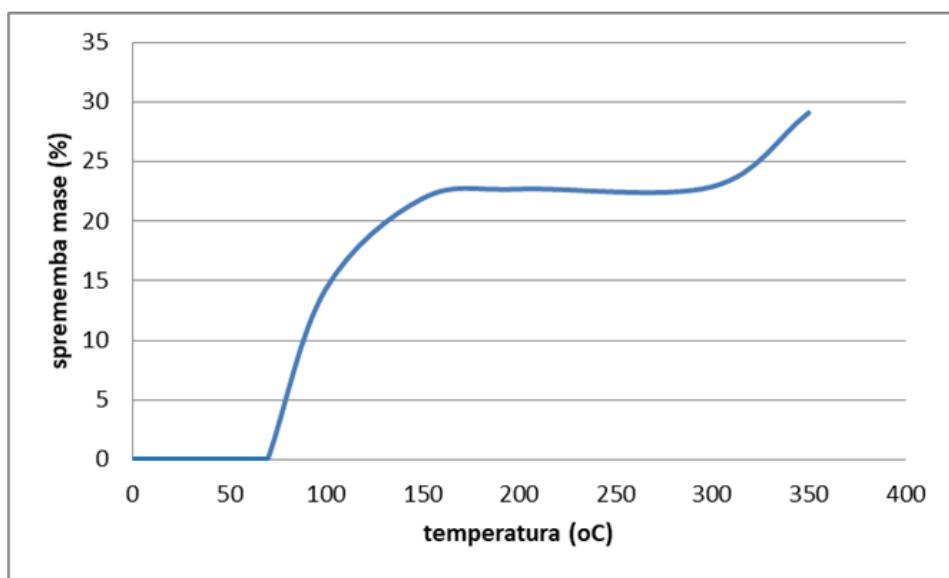


350°C

SLIKA 23. Termična stabilnost aerogela



SLIKA 24. Porušenje dendritne strukture aerogela pri temperaturi 350°C .



SLIKA 25. Izguba mase aerogela v odstotkih v odvisnosti od temperature

5 ZAKLJUČKI

5.1 USPEŠNOST SINTEZE

Namen te naloge je bil pridobiti SiO_2 organsko modificiran aerogel, ki bi lahko bil uporaben za absorpcijo različnih nizko polarnih ali nepolarnih onesnaževal v okolju (npr. nafte in naftnih derivatov) ter uporaben za toplotno izolacijo. Za potrebe te raziskave smo uporabili prekurzor metiltrimetoksisilan (MTMS) (Sigma Aldrich, 98%). Za sintezo aerogelov je bila uporabljena sol-gel metoda, ki predstavlja cenovno ugodno in izvedbeno primeren način dela v šolskem laboratoriju. Sintezo smo izvajali pri normalnem zračnem tlaku in pri nizkih temperaturah ($\approx 25^\circ\text{C}$ do 55°C in v fazi sušenja med 25°C in 150°C). Čeprav številni avtorji (Lu s sod., 2018; Shao s sod., 2017; Cai s sod., 2015; Kavalea s sod., 2012; Aravind s sod., 2011) navajajo, da je aerogelete mogoče pridobivati brez uporabe superktitičnih pogojev za odstranitev topila, v kolikor kontroliramo razmerja množin prekurzorja, topila in vode, rezultati te naloge teh trditev ne podpirajo v celoti.

Ugotovili smo, da razmerja prekurzorjev močno vplivajo na uspešnost sinteze. Sintesa monolitnih alkogelov je uspela samo v primerih, kjer smo imeli množinsko razmerje med prekurzorjem (MTMS) in topilom z vrednostjo med 0,11 in 0,25. Predpostavili smo, da ta razmerja omogočajo ravno pravo stopnjo zamreženosti produkta, s tem stabilno strukturo in še vedno zelo nizko gostoto. Pri množinskih razmerjih, ki so bila višja od 0,25, je polimerizacija bila preveč intenzivna in smo dobili zelo rigidne strukture, ki so bile zelo krhke. Če pa je množinsko razmerje nižje (manj kot 0,11) (poskus 11 in 3), se faza geliranja zelo podaljša, praznine, v katerih se zadržuje topilo, so zelo velike, zato je struktura, ko se produkt posuši, zelo nestabilna.

Menjava topila (metanol za etanol) (poskus 11) ni dala boljših rezultatov v kontekstu bolj stabilnih in prožnih aerogelov. Zaključimo lahko, da se je v tej raziskavi kot najbolj primerno razmerje med prekurzorji izkazalo množinsko razmerje 1: 8 :16 ($\text{MTMS} : \text{etanol} : \text{H}_2\text{O}$), če fazo geliranja podaljšamo na 24 ur in produkt sušimo najprej 24 ur pri 50°C (ventilacijska pečica), za tem pa uporabimo dve možnosti:

a) aerogelete sušimo na sobni temperaturi (vsaj 192 ur) ali

b) temperaturo dvignemo na 100°C (30 min) in nato v času 30-tih min postopoma zvišujemo temperaturo na 140°C, ki je najvišja temperatura, pri kateri ne opazimo sunkovitih premikov tekočin, ujetih v gelu. Dobimo delno elastične produkte, ki imajo super hidrofoben značaj in zelo nizko gostoto. Če jih ne izpostavimo zraku, te lastnosti ohranijo vsaj 4 tedne⁸.

5.1 LASTNOSTI PRODUKTOV

Na osnovi relativno nizke elastičnosti in krhkosti pridobljenih produktov smo sklepali, da so monolitni produkti, ki smo jih uspešno sintetizirali, predstavljali mešanico med kserogelom in aerogelom.

Gostote produktov so se gibale od 0,010 g/cm³ (najbolj optimalno razmerje prekurzorjev) do 0,26 g/cm³. Specifična gostota in povprečna velikost por alkogela se spreminja glede na čas in temperaturo staranja, vendar so rezultati pri vzorcu 1816 zelo zadovoljivi, v kolikor uporabimo aktivno sušenje alkogelov v ventilacijski pečici, saj samo sušenje v digestoriju ne da tako stabilnih struktur.

Za vse pridobljene produkte je veljalo, da so izkazovali **veliko hidrofobnost**, kot vodne kapljice je bil izmerjen med 136° in 146°, kar pomeni, da je kondenzacija potekla v zadostnem obsegu in da je ta del uporabljenih procedure za sintezo aerogela ustrezen.

Elastičnost produktov je bila delno vidna samo pri drugi sintezi vzorca 1816, ki se je ukrivil vsaj za kot 30° in potem ponovno povrnil v prvotno stanje. Stisljivosti, ki jo navaja literatura, 60-70 % stisljivost ($3,95 \times 10^3$ N/m²), nismo dosegli. Prakash s sod. (1995) je predlagal, da se aerogel namoči v heksan, ki spodbudi reverzibilno krčenje, Parale s sod. (2017) predлага ureo in druge površinsko aktivne snovi. To je vsekakor možnost, s katero bi lahko izboljšali rezultate te raziskave in bodo v prihodnje tudi preizkušeni. Za produkte, ki smo jih sušili v digestoriju, se je izkazalo, da se jim faza sušenja zelo podaljša, kar slabo vpliva na njihovo elastičnost.

Testiranje **absorpcijskih lastnosti aerogelov** tipa 1816 smo testirali z različnimi organski topili (alkoholi, halogeniranimi alkani, (ne)razvejanimi alkani, rastlinskim oljem, halogeniranimi aromatskimi spojinami in aromatskimi alkoholi). Iz Preglednice 15 vidimo, da je absorpcijska sposobnost aerogela 1816 izjemno visoka, še posebej za halogenirane

⁸ To je čas od sinteze do oddaje zapisa te naloge (opomba avtorja).

ogljikovodike in aromatske ogljikovodike, saj lahko aerogel vpije od 440 % do 730 % svoje mase. Desorbcija je bila v vseh primerih, razen pri sončničnem olju, zelo učinkovita. Pri alkoholih je bila pričakovano hitra (manj kot 30 min), pri halogeniranih topilih smo desorbcijo izmerili po 24 h. V strukturi aerogelov je v poprečju ostalo manj kot 5% alkoholov in manj kot 3% halogeniranih topil.

Določanje strukture aerogelov je potekalo z IR spektroskopijo. Jasno izražene vibracije *Si-C* vezi so pričale o uspešni sintezi, vendar IR analiza ne omogoča ločevanja med kserogeli in aerogeli.

Termično stabilnost aerogela smo testirali tako, da smo aerogel postopno segrevali v žarilnem lončku do 350°C. Aerogel je zelo dobro zdržal temperaturno obremenitev do 300°C (obdržal je obliko in hidrofobnost); pri 350°C je aerogel izgubil 29 % svoje začetne mase, se vidno skrčil, dendritna struktura v notranjosti aerogela se je zrušila. Ti podatki sovpadajo z navedbami Prale s sod. (2017), ki pravi, da lahko aerogeli tipa MTMS brez vidnih poškodb in izgube hidrofobnosti prenesejo temperature do 257°C.

5.3 ZAKLJUČKI

V nalogi smo preučevali fizikalno-kemijske lastnosti hidrofobnih aerogelov, izdelanih na osnovi MTMS ter uporabo tako pripravljenega aerogela pri absorpciji in desorbciji organskih tekočin in olj. Ugotovljeno je bilo:

1. MTMS kot prekurzor omogoča pridobivanje delno prožnega in hidrofobnega aerogela, v kolikor so množinska razmerja MTMS : etanol : voda = 1 : 8 : 16 in so pogoji sinteze naslednji:
 - a. **Sinteza sol raztopine:** 24h na magnetnih mešalih pri sobni temperaturi (do 30°C) in hitrosti mešanja 200 rpm.
 - b. **Geliranje:** geliranje zadovoljivo poteče, če pH povišamo do 12 (uporaba 10M NH₃). Geliranje poteka 24h pri temperaturi vodne kopeli 50-55°C v zaprtih posodah, kjer je alkogel prekrit z dodatnim etanolom (1mL nad površino alkogela).
 - c. **Sušenje:** faza sušenja je bila razdeljena na tri dele, potekala pa je pri normalnem zračnem tlaku 100 kPa. V 1. fazi smo aerogelete sušili 30 min pri

55°C (vodna kopel), nato v 2. fazi 30 min pri 100°C in v 3. fazi 30 min postopno segrevali do 140°C. Aerogele smo pustili, da so se sušili še 24 h na sobni temperaturi.

2. Tako pripravljen aerogel se po sprostitvi stresa povrne v prvotno obliko in izkazuje naslednje lastnosti:

- Izrazito hidrofoben značaj (popoln odboj vode).
- Nizka gostota ($\approx 0,012 \text{ g/cm}^3$).
- Nizka termična prevodnost (dober toplotni izolator) in zdrži temperaturo do 300°C brez večjih funkcionalnih sprememb.
- Visok absorpcijski koeficient za organska topila, saj lahko absorbira od 440 % do 730 % svoje mase.

S tem smo tudi odgovorili na raziskovalno vprašanje: *Katero množinsko razmerje med MTMS, topilom (metanolom/etanol) in vodo ter kateri pogoji sušenja pri normalnem zračnem tlaku omogočajo sintezo aerogela, ki bo imel veliko specifično površino, nizko gostoto, bo prožen, dober toplotni izolator, imel visoko poroznost in izrazit hidrofoben značaj?* in deloma potrdili hipotezo, da je aerogel z želenimi lastnostmi mogoče sintetizirati pri sobnih pogojih in normalnem zračnem tlaku, ob minimalni porabi topil ter fazo sušenja zaključiti pri temperaturi $\leq 150^\circ\text{C}$.

Slabost ali pomanjkljivost, ki jo pridobljeni aerogel ima, je predvsem nizka stopnja elastičnosti. Zato se naloga na tej točki ne bo zaključila.

V nadaljevanju smo žeeli preizkusiti, kakšen učinek bi naravni kopolimeri lahko imeli na elastičnost aerogela, sušenega pri normalnem zračnem tlaku. Zaradi koronavirusne pandemije tega dela eksperimentalnega dela nismo izvedli.

5.4 OBRAZNE MASKE IN PROTIVIRUSNA ZAŠČITA

Ocena podjetja EPFL iz Ženeve je, da bodo zdravstveni delavci za pravilno odzivanje na izbruh koronavirusa na globalni ravni v letu 2020 potrebovali približno 89 milijonov medicinskih mask na mesec. Ta ocena je zaskrbljujoča, saj so tudi v tem trenutku številni zdravstveni delavci prisiljeni večkrat uporabiti maske za enkratno uporabo, kar povečuje

tveganje za okužbo. Omejevalni trgovinski ukrepi postavljajo manj razvite države sveta v še hujšo situacijo. Ker so napovedi za 2. val koronavirusa realne, bi bilo idealno, če bi masko lahko varno uporabili večkrat; to bi bila sprejemljiva rešitev tako iz okoljevarstvenega vidika (nevarne medicinske odpadke je potrebno obravnavati kot posebne odpadke) kot tudi stroška izdelave mask. EPFL spin-off Swoxid je 6. marca 2020 poročal o izdelavi prvih prototipov protivirusnih mask, ki jih lahko steriliziramo z UV svetlobo in zato uporabimo večkrat. Filter, ki so ga uporabili, zadrži delce virusa COVID 19, saj so pore filtra velikosti pod 100 nm, protivirusni delci zlata-srebra in bakra, ki so vgrajeni, pa delujejo protimikrobnno in omogočajo sterilizacijo, če so izpostavljeni UV svetlobi. Raziskovalci poročajo, da njihov filter, osvetljen za nekaj minut z UV-svetlobo, z ustvarjanjem reaktivnih kisikovih vrst ubije vse žive mikroorganizme.

Ob tem sem se vprašal, ali bi lahko tudi monolitni aerogel, ki sem ga pridobil sam, služil kot alternativa filtrom, ki so trenutno v uporabi. V ta namen bi moral predvsem zelo dobro poznati, kakšna je notranja dendritna struktura mojega aerogela (velikost por), saj nizka gostota in izjemna hidrofobnost napeljujeta k sklepu, da bi lahko bili elastični hidrofobni aerogeli alternativa profesionalnim filtrom. Ker realnega poskusa ni bilo mogoče izvajati, sem naredil »miselni eksperiment«.

5.4. 1 MISELNI EKSPERIMENT Z AEROGELOM KOT FILTROM V OBRAZNIH MASKAH ZA COVID-19

Velikost ene molekule vode je $0.000282 \mu\text{m}$ ali 0.282 nm (Konda s sod., 2020). Vodne molekule se držijo skupaj z vodikovim vezmi, kar pomeni, da so klastri molekul večjih dimenzij, zato imajo filtri, ki jih v vsakdanjem življenju uporabljam za čiščenje vode, večje pore, in sicer do $0.0005 \mu\text{m}$ (0.5 nm). Ta velikost omogoča, da lahko vodne molekule »stečejo« skozi pore filtra, večje molekule pa se ujamejo v mreži filtra. V oceni učinkovitosti filtrov za koronavirus je nujno poznati tudi velikosti delcev aerosola, preko katerih se virus lahko širi. Konda s sod. (2020) navaja velikostni razred v območju od 10 nm do $10 \mu\text{m}$. Maleki s sod. (2016) navaja, da so pore monolitnih aerogelov (primer našega aerogela) v velikostnem razredu do $5 \mu\text{m}$, vendar lahko njihovo velikost zmanjšamo, če proces polikondenzacije nadziramo s pH. pH med 7 do 8 omogoča nastanek aerogelskih struktur z velikostjo por do 10 nm in poroznostjo do 99,8% (Maleki s sod., 2016), kar bi lahko povsem

zaustavilo prepustnost aerogela za aerosole s COVID 19. Predvidimo lahko, da se bodo aerosoli, v katerih je COVID19, ali ujeli na zunanji površini ali pa zaradi hidrofobnosti zdrseli po takšnem filtru.

Ker nam je uspelo pridobiti super hidrofoben material z gostoto $\approx 0,012 \text{ g/cm}^3$, ki zdrži temperaturo do 300°C brez večjih funkcionalnih sprememb, sem predpostavil, da bi lahko filtre, izdelane iz takšnega aerogela, dezinficirali tudi samo z visoko temperaturo (250°C) ali pa s čistim etanolom, ki je je najpogosteje uporabljena aktivna učinkovina v dezinfekcijskih sredstvih. Desorbcaja etanola se je izkazala kot ena najhitrejših (v 30 min). Takšna maska bi bila po 30 min torej spet primerna za uporabo.

Učinkovitost filtracije (UF) bi lahko preizkusili tako, da bi na kos aerogela vbrizgali točno koncentracijo (c_z) aerosola in na drugi strani izmerili, koliko je prišlo skozi (c_k). Torej kot:

$$UF = (c_z - c_k)/c_z$$

Če bi te predpostavke držale, bi monolitni MTMS aerogeli lahko bili pomemben filtrskega material prihodnosti. Miselni eksperiment se nadaljuje z načrtom izdelave šolske maske.

5.4. 2 IZDELAVA OBRAZNE MASKE V BOJU PROTI COVID-19 S POMOČJO MONOLITNEGA AEROGELA

Osnovna ideja, ki jo zaradi zaprtja šol (in laboratorijev) ni bilo mogoče preizkusiti, zajema uporabo šolskega 3-D tiskalnika, s katerim bi lahko obrazno masko natisnili glede na karakteristike posamezna obrazca in s tem poskrbeli za dobro tesnjenje. Faze v izdelavi maske bi bile :

1. 3-D tisk osnovne maske (spodaj simbolična slika, ki smo ji že dodali elastične vrvice za pripajanje obrazne maske).



SLIKA 26. 3-D natisnjena osebna maska (osnovno ogrodje)

2. 3-D tisk zapore za aerogelski filter iz notranje strani (spodaj simbolična slika)



SLIKA 27. 3-D natisnjena zapora z notranje strani maske (nosilec za filter)

3. 3-D tisk zapore za aerogelski filter z zunanje strani (spodaj simbolična slika)



SLIKA 28. 3-D natisnjena zapora zunanje strani maske (zaščita za filter za filter)

4. Sestava maske

Notranjo zaporo namestimo v masko in nato z zunanje strani položimo nanjo plast aerogela.

Plast aerogela zaščitimo z zunanjim zaporom, vse dobro stisnemo in maska je pripravljena za uporabo.



SLIKA 29. Sestava zaščitne maske

Po uporabi lahko masko dezinficiramo z etanolom ali jo za 5 min izpostavimo temperaturi 250°C.

Poleg reševanja trenutne krize pomanjkanja mask bi lahko takšna rešitev tudi zmanjšala težave v javnem zdravju, povezane z milijoni mask, ki se odvržejo vsak dan zunaj

medicinskega okolja. Inficirane maske bi lahko postale vir okužb, saj povzročitelji bolezni niso inaktivirani.

6 DRUŽBENA ODGOVORNOST

Spreminjanje podnebja in pandemija virusa COVID-19, nas nagovarjata, da razmišljamo o načinu življenja, kjer bo entropija energije in materialov zmanjšana, energetska učinkovitost višja in materiali, ki jih uporabljamo na različnih področjih dela in življenja trajnejši. Človeštvo še nikoli ni razpolagalo s toliko možnostmi, da se lahko prilagodi celo najbolj surovim podnebnim razmeram ali izzivom, ki jih prinašajo različna zdravstvena tveganja. Aerogeli so materiali, ki v sebi združujejo številne izjemne lastnosti. S pomočjo te naloge smo uspeli sintetizirati aerogel z veliko absorpcijsko površino, visoko izraženim hidrofobnim značajem, ki je toplotno odporen in delno elastičen. Pri tem smo stremeli k čim manjši porabi organskih topil (etanol), energije (sinteza pri sobni temperaturi in normalnem zračnem tlaku) in z iskanjem optimalnih množinskih razmerij med reaktanti, iskali čim večji izkoristek.

7 LITERATURA

7.1 ČLANKI

- Anez, L., Calas-Etienne, S., Primera, J., Woignier, T. (2014). Gas and liquid permeability in nano composites gels: comparison of Knudsen and Klinkenberg correction factors. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2014; str. 79–85.
- Aravind, P.R., Sithara, L., Mukundan, P., Krishna, P.P., Warrier, K.G.K. (2017). Silica alcogels for possible nuclear wastes confinement- a simulated study. *J Mater Sci Lett.*;61, str. 2398–401.
- Bhagat, S. D., OH, C.-S., Kim, Y.-H., Ahn, Y.-S., Yeo, J.-G. (2007). Methyltrimethoxysilane based monolith silica aerogels via ambient pressure drying. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100, str. 350-355.
- Brinker, C. J. (1988). Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure,” *J. Non-Cryst. Solids*, str. 100 31-50.
- Brinker, C.J., Sehgal,R., Hietalaetal, S.L. (1994). Sol-gelstrategiesfor controlled porosity inorganic materials, *Journal of Membrane Science*,vol.94 ,str. 85–102.
- Castro, Y., Aparício, M., Moreno, R., Durán, A. (2005). Silica-zirconia sol-gel coatings obtained by different synthesis routes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 35, 2005, str. 41-50.
- Einarsrud, M.A. (1988). Light gels by conventional drying. *J Non-Cryst Solids.*;225, str.1–7.
- Goodwin, R. (1987). Methanol thermodynamic properties from 176 to 673 K at pressures to 700 bar. *Journal of Physical and Chemistry Reference Data*, 16, str. 799-892.
- Hedge, N.D., Rao, A.V. (2007). Physical properties of methyltrimethoxysilane based elastic silica aerogels prepared by the two-stage sol-gel process. *Journal of Materials Science*, 42, 2007, str. 6965-6971.
- Hench, L. L., Orefice, R. (1992). Sol-gel technology. In Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed., Vol. 22, John Wiley & Sons, New York, str. 497-527.
- Iswar, S., Malfait, W. J., Balog, S., Winnefeld, F. Lattuada, M., Koebel, M. M. (2017). Effect of Aging on Silica Aerogel Properties, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 241, str. 293-302.
- Kanamori, K., (2013). Liquid-Phase Synthesis and Application of Monolithic Porous Materials Based on Organic-Inorganic Hybrid Methylsiloxanes, Crosslinked Polymers and Carbons, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 65 [1] , str. 12-22.
- Kanamori, K., Kodera, Y., Hayase, G., Nakanishi, K., Halanda, T. (2011). Transition from Transparent Aerogels to Hierarchically Porous Monoliths in Polymethylsilsesquioxane So-Gel System, *J. Colloid Interface Sci.*, 357 [2], str. 336-44.

- Kavalea, M.H., Mahadika, Paralea, D.B, Venkateswara,V.G. Raoa, W. (2012). Methyltrimethoxysilane Based Flexible Silica Aerogels for Oil Absorption Applications. Solid State Physics, 1447, str. 1238 -1284.
- Konda, A., Prakash, A., Moss, G. A., Schmoldt, M., Grant, G.D., Guha, S. (2020) Aerosol Filtration Efficiency of Common Fabrics Used in Respiratory Cloth Masks. ACS nano, American Chemical Society. Dostopen na: <https://pubs.acs.org/> (citirano 20. 5. 2020)
- Lazar, I., Fabian, I., (2016). A Continuous Extraction and Pumpless Supercritical CO₂ Drying System for LaboratoryScale Aerogel Production, Gels, 2 [4], str. 26.
- Lu, Y. , Li, X. , Yin, X. , Utomo, H. , Tao, N. and Huang, H. (2018). Silica Aerogel as Super Thermal and Acoustic Insulation Materials. Journal of Environmental Protection, 9, str. 295-308.
- Mahadik, S. A., Pedraza, F., Parale, V. G. in Park, H. H. (2016). “Organically Modified Silica Aerogel with Different Functional Silylating Agents and Effect on their PhysicoChemical Properties,” J. Non-Cryst. Solids, 453, str. 164-71.
- Maleki, H., Durães, L., García-González, C. A., del Gaudio, P., Portugal, A., & Mahmoudi, M. (2016). Synthesis and biomedical applications of aerogels: Possibilities and challenges. Advances in Colloid and Interface Science, 236, 1–27. doi:10.1016/j.cis.2016.05.011
- Mizuno, T., Nagata. H., Manabe. S. (1088). Attempts to avoid cracks during drying. J Non-Cryst Solids.;100: str. 236–40.
- Ming, X.; Li , T .(2016). Aerogels. Materials and Design, Vol. 110, sta. 934.
- Nadargi, D. Y., Latthe, S. S., Rao, A. V. (2009). Effect of PostTreatment (Gel Aging) on the Properties of Methyltrimethoxysilane Based Silica Aerogels Prepared by Two-Step Sol-Gel Process, J. Sol-Gel Sci. Technol., 49 [1], str. 53-9.
- Pierre, A.C., Pajonk, G.M. (2002). Chemstry of aerogels and their application. Chem. Rev. 102; str. 4243- 4265.
- Park, H.M. Misra, M., Drzal, L. T. (2010). Bio Monomers for Green Polymeric Composite Materials.Proceedings for NSTI nanotechnology Conference, 3, str. 316.
- Parale,V.G., Lee, K.Y. Park, H.O. (2017). Flexible and Transparent Silica Aerogels: An Overview. Journal of the Korean Ceramic Society Vol. 54, No. 3, str. 184-199.
- Pierre, A, Pajonk, G.M. (2002). Chemistry of Aerogels and Their Applications. Chemical Rev., 102, str. 4243-4265.
- Prakash, S.S., Brinker ,C.J., Hurd ,A.J. (1995). Silica aerogels films at ambient temperature. J Non-Cryst Solids.;190: str. 264–75.
- Rao, A.V., Bhagat, S.D., Hirashim, H., Pajonk, G.M. (2006). Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor. Journal of Colloid and Interface Science, 300, str. 279-285.

Reynes, J., Woignier, T., Phalippou, J. (2001). Permeability measurements in composites aerogels: application to nuclear waste storage. *J Non-Cryst Solids.*;85: str. 323–7.

Shao, Z. (2017). A simple facile preparation of methyltriethoxysilane based flexible silica aerogel monoliths.. *Materials Letters*, Izvod 204, str. . 93-96.

Shimizu, T., Kanamori, K.A., Maeno, H. Kaji, C. M. (2017). Flexible and Transparent Silica Aerogels: An Overview *Chem. Mater.*, 28 [19], str. 6860-68.

Tabata, M., Adachi, I., Ishii, Y., Kawai, H., Sumiyoshi, T., & Yokogawa, H. (2010). Development of transparent silica aerogel over a wide range of densities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 623(1), str. 339–341.

Toki, M., Miyashita, S., Takeuchi, T., Kande, S., Kochi ,A. (1988). A large-size silica glass produced by a new sol-gel process. *J Non-Cryst Solids.*;100: str. 479–82.

Xu, J. Han, C., Gao, T., Wu, X. (2011). A photothermal reservoir for highly efficient solar steam generation without bulk water. *Science Bulletin* 64(21) , str. 1625 -1633.

7.2 KNJIŽNI VIRI

Ravind, Jelle, B., P. Aerogel Insulation for Building Applications. *The Sol-Gel Handbook - Synthesis, Characterization, and Applications*, Chapter: 45, Publisher: Wiley-VCH, Editors: David Levy, Marcos Zayat, 2011, str. 1385-1412.

Becker, H. G. O., Berger, W., Domschke, G., Fanghänel, E., Faust, J., Fischer, M., Gentz, F., Gewald, K., Gluch, R., Mayer, R., Müller, K., Pavel, D., Schmidt, H., Schollberg, K., Schwetlick, K., Seiler, E., Zeppenfeld, G. (1997). *Organikum – Química Orgânica Experimental*, 2nd Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Horvat, G. Formation, characterisation and application of polysaccharide aerogels. Doctoral dissertation. Faculty of Chemistry and Chemical Engeeniring, University of Maribor, 2018..

Gračnar. M. Polisaharidni aerogeli za izboljšanje dostopnosti v vodi slabo topnih substanc: diplomska naloga. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2015.

Černič, S.. Priprava multi membranskih alginatnih aerogelov kot nosilcev aktivnih učinkovin: diplomska naloga. Maribor: Univeza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2011.

Štandeker, S.. Prirpava in karakterizacija SIO₂ aerogelov modificiranih z organskimi funkcionalnimi skupinami ter njihova uporaba v adsorbcijih procesih. Doktorska disertacija. Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2010, Univerza v Mariboru.

Štrumpf, M. Priprava biorazgradljivih aerogelov za potencialne farmacevtske aplikacije. Diplomsko delo, 2014, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2010, Univerza v Mariboru.

Woignier, T., Phalippou, J., Despetis, F., Calas-Etienne, S.. Aerogel Processing. Lisa Klein; Mario Aparicio; Andrei Jitianu. (2018). Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, str. 985 - 1011.

7.3 ELEKTRONSKI VIRI

Abolghasemi, A., (2017). Sol-gel derived flexible silica aerogel as selective adsorbent for water decontamination from crude oil Marine Pollution Bulletin,. Dostopno na:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.012> (citirano 1.1. 2020).

Durães, L., Nogueira, S., Santos, A., Preciso, C., Hernandez, J., Portugal, A.(2018). Flexible silica based xerogels and aerogels for spatial applications.. Dostopno na:
https://www.activeaerogels.com/wp-content/uploads/2017/03/2008-CHEMPOR08_paper364_LDuraes_et_al.pdf (povzeto 21. 11. 2019).

Perkin Elmer Life and Analytical Sciences. (2005). "FT-IR Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance (ATR)" (PDF). Dostopno na:
https://web.archive.org/web/20070216065646/http://las.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf (citirano 30.12. 2019).