

Review Article



DOI: 10.22034/ijche.2021.299801.1135



DOR: 20.1001.1.17355400.1402.22.128.2.5



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Silica Aerogel Based on Sodium Silicate and Their Application

Z. Daneshfar

Assistant Professor of Chemical Engineering, Yazd University

Email: daneshfar@yazd.ac.ir

Abstract

Silica aerogels are nanoporous materials with an open-pore structure and interesting properties such as low density, high porosity, low thermal conductivity, high specific surface area, low refractive index and high optical transmission. These unique properties provide enormous potential for a variety of applications such as insulators, catalysts, optics, adsorbents and drug delivery systems. A common method for preparing silica aerogels is the sol-gel process, followed by supercritical drying/ambient pressure drying. Better understanding of mutually dependent processing parameters and their adjustment such as type of precursor, molar ratio of components, pH of silica solution, aging and washing time, solvent exchange process and surface modification can produce good quality aerogels depending on their application. In the present study, a review on the preparation of silica aerogels using sodium silicate, the mechanism of gel formation and the effect of process parameters on the structure and their properties are presented. Finally, the most important applications of silica aerogel in engineering sciences and recent developments in this field are mentioned.

Received: 14 August 2021

Accepted: 1 September 2021

Page Number: 33-51

Keywords:

Silica Aerogel,
Sodium Silicate,
Sol-Gel,
Ambient Pressure Drying,
Properties & Application

Please Cite this Article Using:

Daneshfar, Z., "Silica Aerogel Based on Sodium Silicate and Their Application", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 22, No. 128, pp. 33-51, In Persian, (2023).



DOI: 10.22034/ijche.2021.299801.1135



DOR: 20.1001.1.17355400.1402.22.128.2.5

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

آتروژل‌های سیلیکایی بر پایه سیلیکات سدیم و کاربرد آن‌ها

زهرا دانش فر

استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه یزد

پیام نگار: daneshfar@yazd.ac.ir

چکیده

آتروژل‌های سیلیکا، مواد نانومتخلخل متشکل از یک شبکه سه‌بعدی با ساختار حفره‌های باز و ویژگی‌های استثنایی مانند چگالی کم، تخلخل زیاد، رسانایی حرارتی کم، سطح ویژه زیاد، ضریب شکست کم و انتقال نوری بالا هستند. این خواص بی‌همتا ظرفیت عظیمی را برای کاربردهای گوناگون مانند مواد عایق، کاتالیزورها، اپتیک‌ها، جاذب‌ها و سامانه‌های انتقال دارو فراهم می‌کند. روش متداول برای تهیه این گونه مواد، فرایند سل-ژل و به دنبال آن خشک کردن فوق بحرانی، خشک شدن در فشار محیط است. با درک بهتر مشخصه‌های فرایندی وابسته به هم مانند pH سل سیلیکا، زمان و دمای پیرسازی، شست‌وشو، تبادل حلال، اصلاح سطحی و تنظیم این مشخصه‌ها می‌توان آتروژل‌هایی با کیفیت عالی بسته‌به کاربرد مورد نظر تولید کرد. در مطالعه پیش رو، تهیه آتروژل‌های سیلیکایی با استفاده از سیلیکات سدیم، سازوکار تشکیل ژل، اثر مشخصه‌های فرایندی بر ساختار حفره‌ها و در نتیجه خواص آتروژل مرور شده است. در پایان نیز مهم‌ترین کاربردهای آتروژل سیلیکا در علوم مهندسی و نمونه‌های پیشرفت‌های اخیر در این زمینه ارائه شده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۱۰

شماره صفحات: ۳۳ تا ۵۱

کلیدواژه‌ها:

آتروژل سیلیکا،

سیلیکات سدیم،

فرایند

سل-ژل،

خواص و کاربرد

* یزد، دانشگاه یزد، گروه مهندسی شیمی و پلیمر

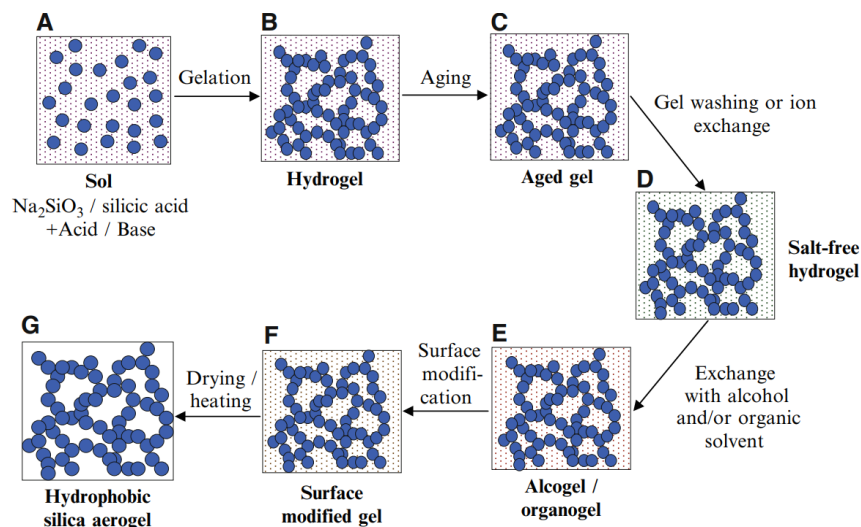
استناد به مقاله:

دانش فر، ز. "آتروژل‌های سیلیکایی بر پایه سیلیکات سدیم و کاربرد آن‌ها"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و دوم، شماره ۱۲۸، صص. ۵۱-۳۳، (۱۴۰۲).

۱. مقدمه

آب/الکل انجام می‌گیرد. یون (نمک) سدیم تشکیل شده در اثر آبکافت سیلیکات سدیم باعث ناخالصی، کاهش عبور نور و تخلخل کم در آتروژل می‌شود. بنابراین شست‌وشو با آب دیونیزه [۴] یا استفاده از رزین تبادل گر یونی در محلول اولیه سیلیکات سدیم یا ژل سیلیکا [۵] می‌تواند آن را از بین ببرد. در آخرین مرحله، روش‌های مختلف خشک کردن شامل خشک کردن در فشار محیط، خشک کردن فوق بحرانی و روش خشک کردن انجمادی برای حذف حلال در ژل سیلیکا انجام می‌گیرد. براساس مطالعات پیشین می‌توان با تغییر در مشخصه‌های فرایندی مانند pH سل سیلیکا، زمان پیرسازی و شست‌وشو، فرایند تبادل حلال و اصلاح سطحی با استفاده از عوامل سیلان، طیف وسیعی از آتروژل سیلیکا با خواص و کاربرد مختلف تهیه کرد. هم‌چنین مهم‌ترین مشخصه در تولید و تجاری‌سازی مقیاس وسیعی از آتروژل‌های سیلیکا، هزینه آماده‌سازی است که می‌توان با (۱) استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت مانند سیلیکات سدیم، (۲) توسعه روش‌های خشک کردن در فشار محیط، (۳) استفاده از حلال و کاتالیست ارزان در مرحله ژل شدن و تبادل سطحی، هزینه را کاهش داد؛ بنابراین در این مطالعه، مروری دقیق در زمینه تولید آتروژل‌های سیلیکاتی بر پایه سیلیکات سدیم و اثر مشخصه‌های فرایندی انجام شده و استفاده از آتروژل‌ها در کاربردهای مختلف مهندسی بیان شده است.

در چند دهه گذشته، آتروژل‌های^۱ سیلیکا به دلیل داشتن خواص ویژه‌ای مانند چگالی بسیار کم، تخلخل زیاد، سطح ویژه زیاد و هدایت حرارتی کم، در مطالعات آزمایشگاهی و کارهای صنعتی طرفداران بسیاری یافته و به دلیل خواص گوناگون در زمینه‌های وسیعی مانند عایق صدا و حرارت، حامل کاتالیزور، رهایش دارو، جاذب، خازن و باتری استفاده شده‌اند [۱-۲]. سنتز آتروژل‌های سیلیکا بر پایه پیش‌ماده‌های آلی و معدنی شامل سه مرحله اصلی (۱) تشکیل ژل، (۲) پیرسازی (۳) خشک شدن ژل است (شکل (۱)). در مرحله نخست، سیلیکات سدیم (که یک پیش‌ماده معدنی است) در حضور یک اسید با آب واکنش داده، اسید سیلیسیک و نمک سدیم تشکیل می‌دهد؛ این مرحله آبکافت^۲ اولیه است که در آن پیوندهای Si-OH تشکیل می‌شوند. پس از آن در اثر واکنش‌های پلی‌کندانسیون^۳ (تراکم)، یک شبکه ژل سیلیکا به صورت تجمعی از خوشه‌های سیلیکا با بعد فراکتال (۲/۴-۱/۷) ایجاد می‌شود [۳]. زمان ژل شدن به میزان قابل توجهی با میزان آب، نسبت پیش‌ماده سیلیکا، زمان آبکافت، دما، pH، نوع حلال، غلظت و مقدار کاتالیزور، تغییر می‌کند. هیدروژل تهیه شده به شرایط جوی خارج بسیار حساس است و از این رو پیرسازی^۴ مناسب برای تغییر در ساختار و تقویت شبکه ژل مورد نیاز است که با غوطه‌ور شدن ژل سیلیکا در محلول



شکل ۱. طرحواره مراحل سنتز آتروژل سیلیکا بر پایه سدیم سیلیکات [۶].

Figure 1. Schematic illustration of the synthetic steps used to synthesis silica aerogels from waterglass [6].

1. Aerogel

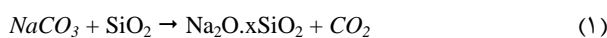
2. Hydrolysis

3. Condensation

4. Aging

۲. سیلیکات سدیم

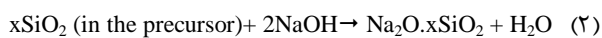
در تهیه آئروژل‌های سیلیکایی می‌توان از آلکوکسیدها به‌ویژه تترا اتیل اورتوسیلیکات TEOS، به‌عنوان پیش‌ماده استفاده کرد؛ اما امروزه با توجه به فرایند پیچیده سنتز آلکوکسیدها، قیمت زیاد و سمیت آن‌ها، توجه زیادی به تولید آئروژل‌ها از منابع طبیعی موجود، زیست‌سازگار و غیرسمی شده است. بر این اساس سیلیکات سدیم معروف به آب شیشه به‌عنوان یک پیش‌ماده اقتصادی و در دسترس برای تهیه آئروژل سیلیکا است. سیلیکات سدیم از واکنش کوارتز و سدیم هیدروکسید و یا کربنات سدیم در دمای بالا 1600°C - 1300°C مطابق واکنش زیر تولید می‌شود.



در واکنش نشان داده شده، توده‌های شیشه‌ای ذوب‌شده به‌نام کولت تولید می‌شود که می‌توان آن‌ها را خنک و یا تبدیل به پودر کرد. توده یا پودر سیلیکات سدیم می‌تواند در راکتورهای تحت فشار برای حل شدن در آب گرم تغذیه شود و این محلول با سرد کردن به آب شیشه تبدیل می‌شود. در روش دیگری مایع سیلیکات سدیم را می‌توان مستقیماً با حل کردن ماسه سیلیکای تحت فشار در محلول آبی گرم‌شده از سود سوزآور تهیه کرد. در هر دو روش تولید، هرچه نسبت SiO_2 به Na_2O بیشتر و غلظت هر دو ماده بیشتر باشد، گران‌روی محلول بیشتر است؛ به‌عبارت دیگر گران‌روی آب شیشه ناشی از تشکیل پلیمرهای سیلیکات است، اتم‌های سیلیکون (Si) و اکسیژن (O) با پیوندهای کووالانسی به ساختارهای زنجیره‌ای یا حلقه‌ای با بار منفی متصل می‌شوند که یون‌های سدیم با بار مثبت و مولکول‌های آب را در خود جای داده است. در تولید صنعتی سیلیکات سدیم انرژی زیادی مصرف می‌شود و به‌دلیل سوزاندن کربنات سدیم و سوخت مورد نیاز، مقدار زیادی گاز دی‌اکسید کربن برای رسیدن به دمای مطلوب، تولید می‌شود [۷]. بنابراین سنتز سیلیکات سدیم از محصولات جانبی صنعتی غنی از سیلیکا با استقبال روبه‌رو شده است، به‌طوری که از مواد زیستی مانند پوسته برنج، خاکستر پوسته گندم، برگ بامبو و غیره استخراج می‌شود. کاپا همکارانش [۸] برای اولین بار، آئروژل سیلیکا را از سرباره‌های فولادی و غلاف لوبیا تهیه کردند. محلول سیلیکات سدیم

$(\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2)$ با واکنش زیر از مواد غنی از سیلیکا در محیط بازی

حاوی سود استخراج می‌شود [۸]:

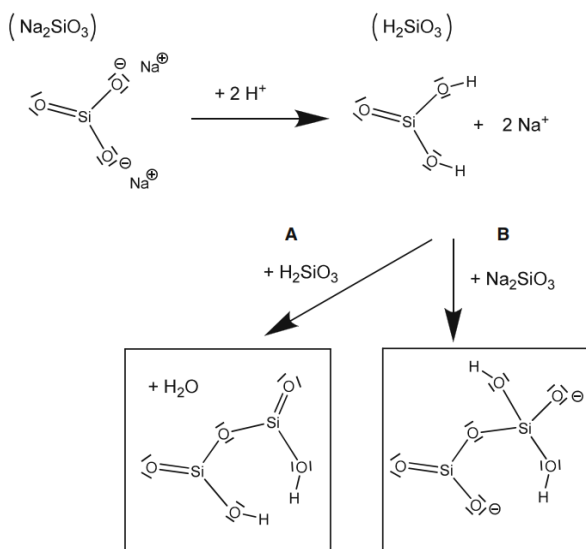


مطالعات نشان می‌دهد که مدول محلول سیلیکات سدیم متناسب با محتوای سیلیکا در محلول است و نشان دهنده بازده استخراج سیلیکا از مواد اولیه است؛ به‌عبارت دیگر هرچه مدول محلول سیلیکات سدیم بیشتر باشد، محتوای سیلیکا در ژل بیشتر است و فروپاشی چارچوب ژل سیلیکا در هنگام اصلاح سطحی و خشک کردن به دلیل تراکم شبکه کاهش می‌یابد. هم‌چنین نسبت وزنی سود به ماده اولیه، غلظت محلول سود و زمان واکنش تأثیر زیادی بر بازده استخراج سیلیکا دارد [۹]. شای و همکارانش نشان دادند که مدول محلول سیلیکات سدیم تهیه‌شده از خاکستر بادی تأثیر زیادی بر مساحت ویژه و ویژگی‌های حفره در آئروژل سیلیکا دارد؛ به‌طوری که حجم و قطر حفره‌ها با افزایش مدول محلول سیلیکات سدیم تا محدوده $0/69$ افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر مدول محلول سیلیکات سدیم، حجم و قطر حفره‌ها به‌دلیل چگالی بالای شبکه ژل کوچک‌تر می‌شود [۹].

۳. سازوکار تشکیل ژل

ژل سیلیکا یک سامانه دوفازی مایع-جامد است که هر دوفاز به‌صورت پیوسته قرار دارند. ابتدا یک تعلیق کلونیدی پایدار از نانوذرات سیلیکا در آب (محلول سل) با واکنش‌های تراکم بین گروه‌های سیلانول از اسید سیلیسیک و تشکیل اتصالات سیلوکسان Si-O-Si ایجاد می‌شود. با تراکم محلول سل، اندازه ذرات سیلیکا، بزرگ‌تر و الیگومرهای کم بیش خطی از ذرات سیلیکا تشکیل می‌شود. در مراحل بعدی با ایجاد اتصالات سیلوکسان بیشتر بین این خوشه‌ها با ساختار متخلخل، یک شبکه سیلیکا تشکیل می‌شود. بنابراین انتقال سل به ژل با تشکیل تجمعات خوشه‌ها یا فراکتال سیلیکا آغاز می‌شود و تا زمان برخورد این تجمعات با یکدیگر، رشد می‌کنند و نزدیک نقطه ژل، پیوندها به‌طور تصادفی بین خوشه‌های تقریباً ثابت تشکیل می‌شوند. معماری شبکه‌های ژل سیلیکا اغلب به‌عنوان یک هندسه فرکتال توصیف می‌شود [۱۰] و بعد فراکتالی را

خنثی‌سازی جزئی سیلیکات سدیم است. در این حالت گونه‌های اسید سیلیکاتی از راه پروتوناسیون^۲ جزئی مراکز Si-O⁻ با افزودن اسید کنترل می‌شود. در شکل (۲) خنثی‌سازی سیلیکات را به اسید سیلیکاتی H₂SiO₃ و تشکیل گونه‌های دیمر با یک معادل سیلیکاتی اسید (A) یا سدیم سیلیکات (B) نشان داده شده است.



شکل ۲. اسیدی شدن مولکول سیلیکات سدیم برای تولید اسید سیلیکاتی و واکنش با مولکول اسید سیلیکاتی (a)، یا سیلیکات سدیم (b) [۶].

Figure 2. Acidification of a sodium silicate molecule to produce silicic acid and reaction with another molecule of (a), silicic acid or (b). sodium silicate [6].

چنان‌که ذکر شد تشکیل Si-OH آزاد و غلبه بر برهمکنش‌های دافعه الکترواستاتیکی بین گونه‌های سیلیکاتی، برای تشکیل ذرات سیلیکاتی کلونیدی و پیرو آن تشکیل یک شبکه^۳ ژل سه‌بعدی لازم است. سازوکار تشکیل ژل به‌وسیله^۴ M-Jose و همکاران به‌طور مفصل ارائه شده است [۱۹]. آن‌ها بیان کردند که واکنش پلی‌کندانسیون تا نقطه^۵ ژل در محدوده^۶ $5 < \text{pH} \leq 7$ ادامه می‌یابد و نتایج نشان داد که دو سازوکار برای سینتیک ژل شدن وجود دارد: در مقادیر $\text{pH} < 7$ سینتیک واکنش نسبت به غلظت سیلیسیم [Si] درجه^۷ دوم است و کاتالیزور واکنش هیدروکسیل است؛ در صورتی که برای $\text{pH} > 7$ درجه^۸ سینتیک نسبت به غلظت سیلیسیم با افزایش pH، افزایش می‌یابد. ژل تشکیل شده در $\text{pH} > 7$ دارای طبیعت الکترواستاتیکی است که

می‌توان به‌صورت تجربی با جذب مولکول‌های سطح مقطع مختلف، در آزمون پراکندگی پرتو ایکس در زاویه^۹ کم یا طیف‌سنجی پراکندگی نوترون با زاویه^{۱۰} کوچک تعیین کرد [۱۱، ۱۲]. از نظر تئوری، ساختارهای فراکتال واقعی فقط در نزدیکی نقطه^{۱۱} ژل وجود دارند. در ژل‌های سیلیکاتی واقعی، توصیف فراکتال فقط در مقیاس طولی محدود از یک تا صدها نانومتر اعمال می‌شود که به‌طور دقیق به ساختار دقیق آئروژل بستگی دارد. مطالعات نشان می‌دهد که تشکیل فراکتال‌ها و تجمع آن‌ها به‌طور قابل توجهی به pH واکنش آبکافت/تراکم و غلظت محلول واکنش‌دهنده بستگی دارد. دو مدل زیر برای توصیف تجمع خوشه‌های سیلیکاتی در آئروژل‌ها استفاده می‌شود [۱۳]:

۱. مدل تجمع خوشه^{۱۲} محدود شده به‌وسیله^{۱۳} نفوذ^{۱۴} که به‌موجب آن خوشه‌هایی از ذرات که به‌دلیل حرکت براونی تحت یک حرکت تصادفی قرار می‌گیرند، با هم تجمع می‌یابند. این نظریه^{۱۵} ویتن و سنדר در سال ۱۹۸۱ است و بعد فرکتال برای این مدل در محدوده^{۱۶} ۱/۷ است. آئروژل‌های سیلیکاتی تهیه شده با Einarsrud و همکاران دارای یک شبکه^{۱۷} فراکتال با متوسط^{۱۸} ۱/۹ مطابق با مدل DLCA است [۱۴].

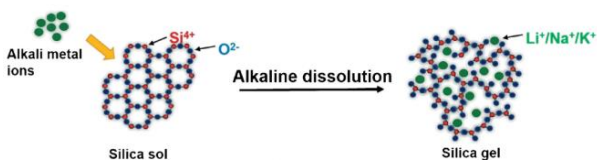
۲. مدل تجمع خوشه^{۱۹} محدود به‌وسیله^{۲۰} واکنش^{۲۱}، یک مدل تجمع شبیه به DLCA، فقط با احتمال محدود تشکیل پیوند در اثر تماس بین اجزای همراه است. بعد فرکتال در این مدل در محدوده^{۲۲} ۲/۳-۲/۲ است [۱۵]. در هر دو مدل خوشه‌های ذرات متحرک هستند و ممکن است با یکدیگر تماس و تجمع یابند. در پیش‌ماده^{۲۳} آلکوکسید سیلان، فرایند ژل شدن با آبکافت و تشکیل گونه‌های اسید سیلیکاتی شروع می‌شود. در مورد سیلیکات سدیم آبکافت واقعی انجام نمی‌شود و به‌طور کلی به دو صورت محلول سیلیکات سدیم تبدیل به ژل می‌شود:

۱. روش دومرحله‌ای اسید- باز: استفاده از رزین تبادل یونی برای جایگزینی یون‌های Na⁺ با H⁺، سپس افزودن باز برونستد یا لوئیس برای ژل شدن بیشتر در محدوده^{۲۴} $\text{pH} = 3/5 - 5/5$ در این فرایند یک واکنش خنثی‌سازی جزئی با فرم اسیدی انجام می‌شود.
۲. اسیدی شدن یا خنثی‌سازی جزئی با افزودن نوعی اسید برونستد [۱۸]. در این روش تنظیم pH به مقدار بین ۵ تا ۹ معادل

1. Diffusion Limited Cluster Aggregation
2. Reaction Limited Cluster Aggregation

3. Protonation

به طوری که برخی از یون‌های فلزی قلیایی وارد اتصالات سیلوکسان می‌شوند.



شکل ۳. فرایند میکروسکوپی اثر انحلال [۲۱].

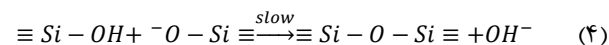
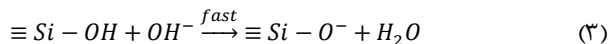
Figure 3. Microscopic process of dissolution effect [21].

آثر و ژل‌های سیلیکاتی تهیه شده با کاتالیزورهای قلیایی حاوی یک ساختار متمایز دوحفره‌ای شامل حفره‌های ریز ۱/۷ نانومتر و حفره‌های بزرگ ۳۲ نانومتری هستند.

۳-۱ اثر pH

pH روند آبکافت و تراکم نسبی را تحت تأثیر قرار می‌دهد و از این رو به طور چشم‌گیری بر پیکربندی ساختار ژل و ساختار نهایی نمونه اثر می‌گذارد. در $pH < 4$ ، سیلیکات سدیم به صورت پروتونه شده و به صورت الیگومرهای اسید سیلیسیک با فرم مولکولی اسید متاسیلیسیک H_2SiO_3 و اسید ارتوسیلیسیک H_4SiO_4 وجود دارد. این الیگومرهای کوچک اسید سیلیسیک تحت تراکم مرحله‌ای قرار می‌گیرند تا پیوندهای سیلوکسان تشکیل شود؛ بنابراین زمان ژل شدن، افزایشی و تخلخل کمتر از ۹۰٪ غالب است. دو عامل دیگر که رشد شبکه ژل را در pH پایین نامطلوب یا کند می‌کنند، عبارت‌اند از: ۱. اثر رقابتی قوی H^+ ، که تعادل واکنش تراکم را به سمت گروه‌های سیلانول آزاد تغییر می‌دهد و ۲. عدم وجود Si-O، که یک هسته دوست به حساب می‌آید [۶]. نتایج نشان می‌دهد که در $pH > 4$ ، از زمان ژل شدن و چگالی ژل، کاسته و تخلخل آثر و ژل بالاتر از ۹۵٪ می‌شود. در $pH > 10$ که به دلیل افزایش دافعه نیروهای کلمبیک بین یون‌های منفی Si-O⁻ مانع از جمع شدن یون‌های سیلیکات محلول می‌شود و سرعت انحلال (واکنش برگشت) نیز افزایش می‌یابد [۶، ۲۲]. ژل نمی‌شود. بنابراین تراکم و ژل شدن سیلیکا ترجیحاً در محدوده $pH = 5-9$ رخ می‌دهد [۱۳]. در کار ساراوید و همکاران، نقطه ژل در محدوده $pH = 5$ تعریف شده است که در آن مونومر سیلیکا شروع به تشکیل یک شبکه ژل

در آن ذرات باکمک نیروهای دافعه در موقعیت تعادل خود قرار می‌گیرند و در آب از نو حل می‌شود، در حالی که برای $pH < 7$ ذرات کلونیدی به صورت باندهای شیمیایی سیلوکسان به یکدیگر متصل شده و ژل تشکیل شده برگشت ناپذیر است. در ناحیه اسیدی، واکنش تراکم از سازوکار مشابهی پیروی می‌کند و واکنش متناسب با غلظت OH⁻ است که به صورت زیر توصیف می‌شود:



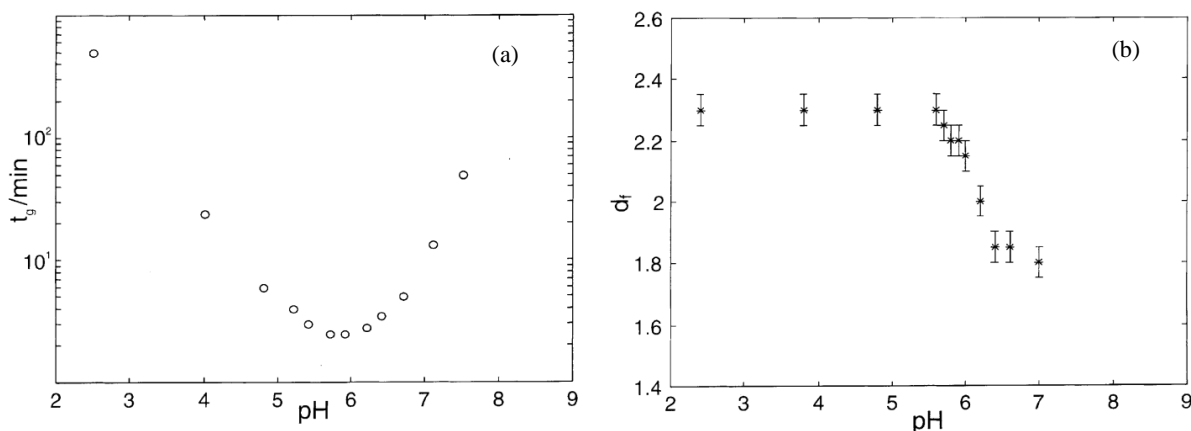
چنان که مشاهده می‌شود سطح ذرات و الیگومرهای اولیه سیلیکا باید حاوی گروه‌های SiO⁻ باشد تا واکنش تراکم انجام گیرد؛ بنابراین واکنش دوم مرحله تعیین کننده سرعت است و کمترین سرعت واکنش تراکم در $pH = 5$ است. نتایج نشان می‌دهد که برای $pH > 7$ این سازوکار دیگر معتبر نیست. برعکس، تشکیل ژل با افزایش pH اکنون کندتر می‌شود.

چنان که اشاره شده می‌توان از هر دو روش برای تهیه ژل همگن استفاده کرد؛ اما وجود اجتناب‌ناپذیر یون‌های سدیم باقی مانده در حد پایین، هزینه‌های زیست محیطی بازیابی رزین تبادل یونی و تأثیر ناشناخته آن بر هزینه نهایی از کاستی‌های روش تبادل یونی است. وو و همکارانش برای اولین بار از دی‌اکسید کربن به عنوان ماده ژل ساز مقرون به صرفه برای تهیه آثر و ژل سیلیکا بر پایه سیلیکات سدیم استفاده کردند [۲۰]. بیشتر مطالعات از آمونیاک یا سود به عنوان کاتالیزورهای قلیایی در فرایند دومرحله‌ای اسید و باز استفاده کرده‌اند و نتایج نشان می‌دهد که یون‌های Na⁺ از پیش ماده سیلیکونی باقی مانده یا معرفی شده به وسیله سود اضافه شده در محلول سیلیکا تأثیر قابل توجهی بر عمل کرد آثر و ژل‌های سیلیکا دارد. ونگ و همکارانش اثر کاتالیست‌های فلزی آلکالین را مانند هیدروکسید لیتیم، هیدروکسید سدیم، هیدروکسید پتاسیم و آمونیاک بر روی تشکیل آثر و ژل سیلیکا بررسی و مشاهده کردند [۲۱] که با افزودن کاتالیست‌های فلزی زمان پیرسازی ژل کاهش چشم‌گیری یافته است و وجود یون‌های فلزی آلکالین در محیط‌های اسیدی ضعیف ممکن است اثر انحلال قلیایی^۱ ایجاد کند،

1. Alkaline Dissolution

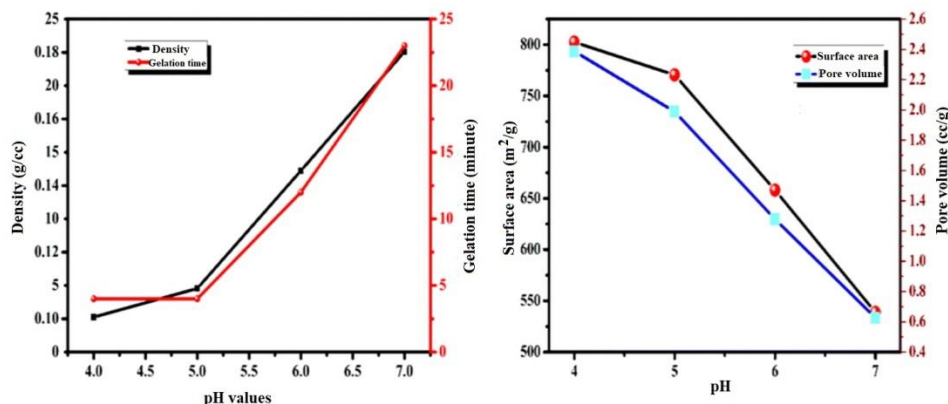
وجود دارد و زمان لازم برای تشکیل ژل با افزایش pH، افزایش می‌یابد. در pH=7، غلظت H^+ کاهش می‌یابد؛ از این رو کمترین سرعت آبکافت در این نقطه است و به دلیل نیروهای دافعه کلمبیک، زمان لازم برای تشکیل ژل افزایش می‌یابد. در ناحیه اسیدی در pH=5 با وجود کمترین سرعت تراکم، به دلیل تجمع سریع‌تر خوشه‌های سیلیکا که به ایجاد یک شبکه سیلیکاتی متخلخل سه‌بعدی کمک می‌کند، زمان ژل شدن کمترین مقدار را دارد. چگالی ژل سیلیکا متأثر از pH محیط است، به طوری که تحت شرایط بازی، ژل‌های سیلیکا شبکه منشعب‌تری را تشکیل می‌دهد و تحت شرایط اسیدی، شبکه‌ای زنجیره‌مانند است. در شرایط خنثی، فرایند تراکم بر روند آبکافت غالب است و مولکول پیش‌ماده به ذرات کمتر یا بیشتر یا متراکم‌تر تجمع می‌کنند [۲۵].

می‌کند و گرانروی سل افزایش می‌یابد [۲۳]. این محدوده سازگار با نتایج نیلکو و همکارانش است [۲۲] که در pH=5/8 زمان ژل شدن حداقل است (شکل (۴) - a) و سطح تا حدی (بسیار کم) به وسیله گروه‌های Si-O⁻ اشغال شده و در این نقطه تجمع خوشه‌ها نفوذ کنترل است. برای pH>5/8 سل سیلیکا بار منفی دارد (حاوی گروه‌های Si-O⁻ زیادی است) و دافعه کلمبیک بین ذرات سیلیکا باعث افزایش زمان ژل شده است. این نیروها درون خوشه‌های سیلیکا وجود دارد و ساختار با حفره‌های بیشتری تولید می‌شود و در نتیجه بعد فراکتال کاهش می‌یابد. بنابراین بعد فرکتال خوشه بستگی زیادی به سینتیک تجمع خوشه‌ها و در نتیجه pH محیط دارد، به طوری که با تغییر pH، مدل تجمع از حالت RLCA به DLCA تغییر می‌کند (شکل (۴) - b). چنان‌که در شکل (۵) مشاهده می‌شود کمترین زمان ژل در pH=5



شکل ۴. وابستگی (a) زمان ژل، (b) بعد فراکتال به pH [۲۲].

Figure 4. Dependence of (a) gel time, (b) fractal dimension to pH [22].



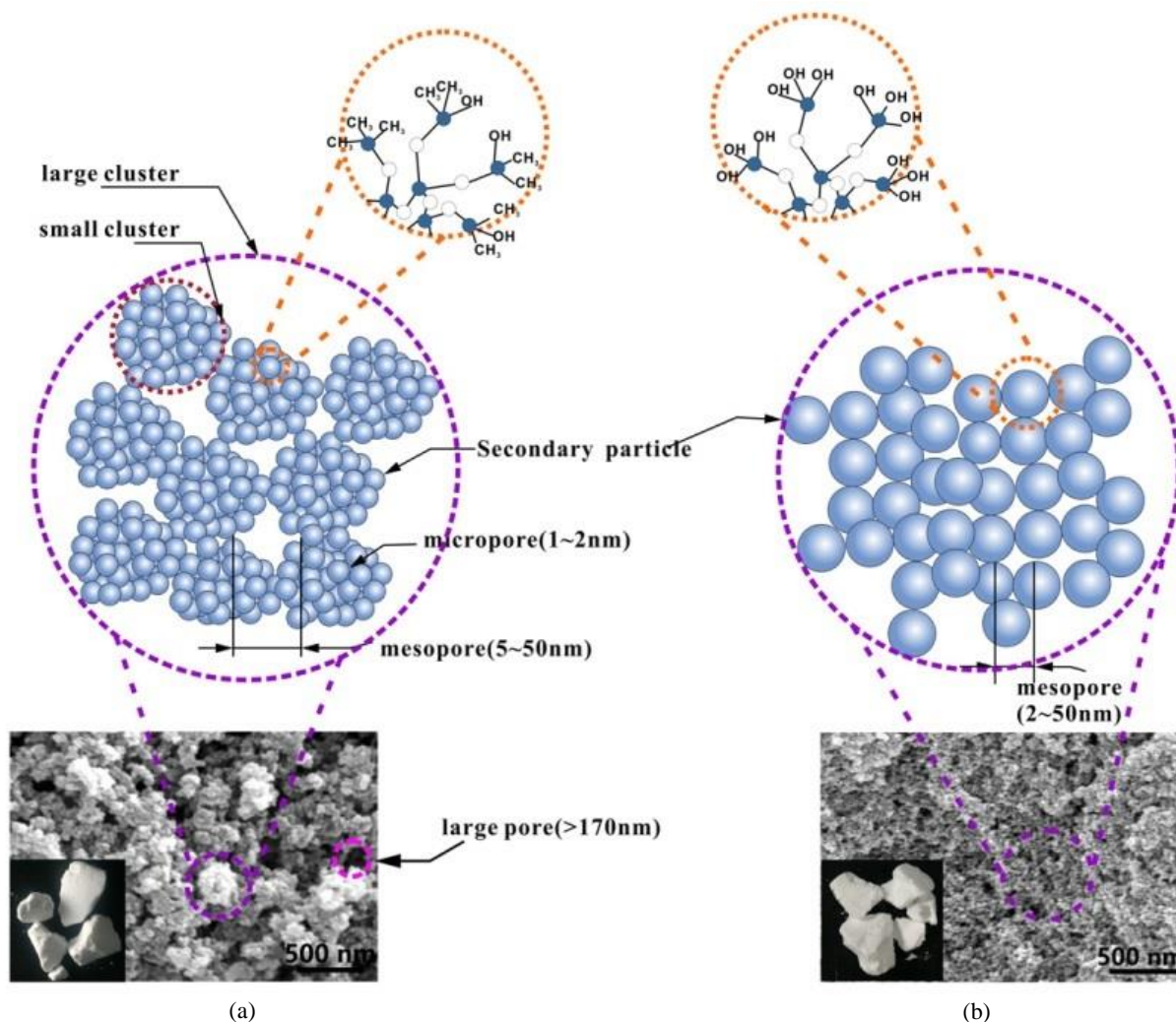
شکل ۵. اثر pH بر زمان ژل شدن، چگالی، مساحت ویژه و حجم حفره‌ها [۲۴].

Figure 5. Effect of pH on gelation time, density, specific area and volume of pores [24].

۲-۳ استفاده همزمان از پیش‌ماده دوم

استفاده همزمان از پیش‌ماده دوم در آئروژل‌های ترکیبی به‌طور گسترده با هدف آب‌گریزی، بهبود خواص حرارتی و خواص مکانیکی بهتر استفاده می‌شود. هم‌چنین به‌منظور کنترل اندازه ذرات سیلیکا و حفره‌ها، عوامل کنترل‌کننده تراکم-آبکافت، مانند دی‌متیل فرمامید (DMF)، متیل تری‌متیل اتوکسی سیلان (TMES)، گلیسرول و متیل تری‌متوکسی سیلان (MTMS) به‌صورت همزمان به‌عنوان پیش‌ماده دوم در تهیه آئروژل بر پایه سیلیکات سدیم استفاده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که MTMS موثرترین عامل برای کاهش اندازه ذرات سیلیکا و اندازه حفره‌ها و هم‌چنین افزایش

همگنی ریزساختار است [۱۸]. مطالعات نشان می‌دهد که در آئروژل بر پایه سیلیکات سدیم/MTMS، به‌دلیل گروه غیرقطبی متیل (CH_3 -) در سطح MTMS، احتمال برخورد بین مونومرهای $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ کاهش می‌یابد، منجر به ایجاد ذرات ثانویه و حفره‌های بسیار کوچک‌تر می‌شود. با تراکم بیشتر در میان این ذرات کوچک، میکروحفره بین خوشه‌های کوچک و مزوحفره‌های بین ذرات ثانویه تشکیل می‌شود (شکل (۶) - a) در صورتی که اندازه ذرات ثانویه تشکیل شده به‌وسیله تعداد زیادی از گروه‌های سیلانول (Si-OH) برای آئروژل بر پایه سیلیکات سدیم خالص نسبتاً بزرگ‌تر است (شکل (۶) - b) [۲۶].



شکل ۶. طرحواره‌ای از ساختار شبکه برای آئروژل سیلیکا: (a) سیلیکات سدیم با نسبت مولی ۵/۱، (b) سیلیکات سدیم خالص [۲۶].

Figure 6. Schematic of the network structure for silica aerogels: (a) MTMS / sodium silicate with a molar ratio of 5.1, (b) pure sodium silicate [26].

۴. پیرسازی

در دوره پیرسازی چگالی آتروژل ابتدا کاهش و پس از مدت زمانی افزایش می‌یابد. تراکم چندگانه (تشکیل پیوند سیلوکسان) بین گونه‌های سیلیکا انجام گرفته و برای زمان پیرسازی کوتاه، در درجه اول گونه‌های Q_2 در نقطه زل شدن وجود دارد، به طوری که Q_n نشان‌دهنده اتم سیلیکون با n پیوندهای سیلوکسان است. مطالعات NMR نشان می‌دهد که کسر گونه‌های Q_3 و Q_4 با گذشت زمان افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر دوره پیرسازی میانگین مقدار Q_n افزایش می‌یابد؛ یا به عبارت دیگر پیوندهای پل‌مانند بیشتر شکل می‌گیرد. در این حالت فضای کمتری را نسبت به دو گروه Si-OH که از آنجا نشأت گرفته‌اند، اشغال می‌کنند و در نتیجه شبکه دوباره منقبض می‌شود و چگالی آتروژل افزایش می‌یابد [۲۷]. در طی پیرسازی، دو سازوکار با سرعت متفاوت به‌طور هم‌زمان می‌تواند انجام گیرد:

(۱) رشد ناحیه گردن بین ذرات در اثر انتقال سیلیکای محلول از سطح ذرات به ناحیه گردن بین ذرات [۲۸]. در واقع نیروی محرکه برای انتقال مواد، اختلاف در حلالیت برای سطوح با انحنا مختلف است.

$$s = s_0 \exp\left(\frac{2\gamma_{sl}V_m}{RT\tau}\right) \quad (5)$$

S_0 حلالیت سطح فاز جامد، γ_{sl} کشش بین سطحی مایع-جامد، V_m حجمی مولی جامد، T دما و R ثابت عمومی گازهست. گردن بین ذرات دارای انحنا منفی ($\tau < 0$) و در نتیجه حلالیت کمی است. مواد پس از انتقال از سطح مقعر یک ذره در این نواحی محدب تجمع می‌یابد.

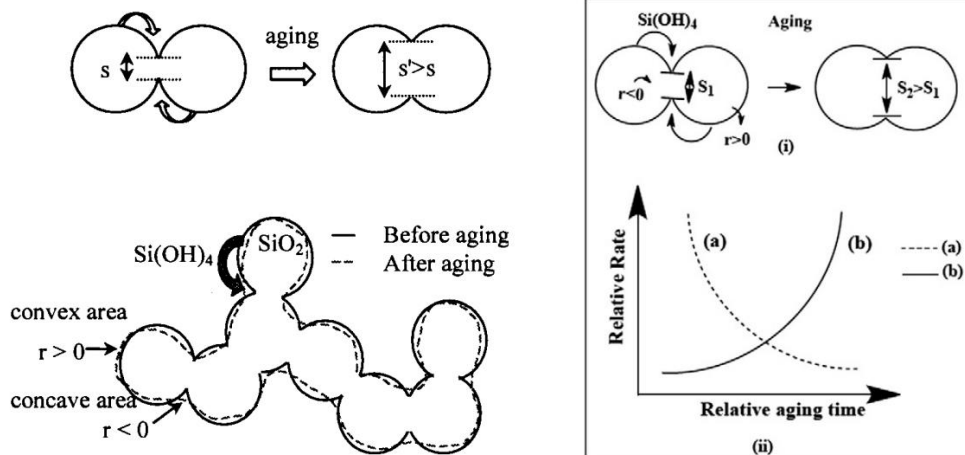
(۲) تجمع ریزترین ذرات محلول در مکان‌های فعال‌تر شبکه با انرژی سطح برابر که به‌عنوان تکامل استوالد^۱ شناخته می‌شود [۲۹]. به عبارت دیگر هرچه ذره کوچک‌تر باشد، حلالیت آن بیشتر است؛ بنابراین نیروی محرکه نیز برای حل کردن کوچک‌ترین ذرات و به‌دنبال آن رسوب بر روی ذرات بزرگ‌تر عمل خواهد کرد. با این حال این فرایند

منجر به درشت‌شدن^۲ ساختار و افزایش اندازه حفره‌ها می‌شود [۳۰]. همان‌طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود با افزایش زمان پیرسازی سرعت سازوکار اول کاهش و سرعت سازوکار دوم افزایش می‌یابد. علاوه بر این، خوشه‌های ذرات به‌صورت آویزان که به‌وسیله حرکت‌های براونی در تماس هستند با یکدیگر واکنش داده، تعداد اتصالات سیلوکسان را افزایش می‌دهند. بنابراین حتی در نقطه زل، تشکیل پیوند ادامه می‌یابد و به‌دنبال آن شبکه زل با دفع خودبه‌خودی مایع درون حفره‌ها و جمع‌شدگی زل، در نواحی گردن تقویت می‌شود که به آن، سینرسیس^۳ می‌گویند.

بنابراین ادامه پلیمری کردن و درشت‌شدن زل باعث حد اقل انقباض در طول خشک‌شدن و کاهش فشار موئینگی باعث ایجاد آتروژل‌های سیلیکا با چگالی کم می‌شود. افزایش زمان پیرسازی می‌تواند استحکام شبکه سیلیکا را افزایش دهد و افزایش دمای پیرسازی می‌تواند دوره پیرسازی را کوتاه کند و در نتیجه، روی اندازه حفره‌ها تأثیر بگذارد [۳۰]. نتایج نشان می‌دهد که در زمان پیرسازی کمتر و دمای بالاتر، احتمال شکستگی شبکه سیلیکا در طی فرایند خشک‌شدن زیاد است [۳۲]. بنابراین پیرسازی در دمای اتاق در زمان‌های بیشتر، همان قدرت و سفتی شبکه را در حالتی که در دماهای بالاتری پیرسازی شود، ایجاد می‌کند که یک راه ایمن است [۳۳]. علاوه بر این، پیرسازی در دمای بالاتر باعث سازماندهی مجدد ساختار حفره‌ها در اثر فرایندهایی مانند انحلال، پلیمریزاسیون مجدد^۴ و سینریسیس و در نتیجه افزایش اندازه و حجم حفره‌ها می‌شود [۳۴، ۳۵]. شرایط پیرسازی (دما، زمان و pH) تأثیر زیادی بر خصوصیات بافتی آتروژل‌های سیلیکا، از جمله سطح، حجم و اندازه حفره‌ها و حتی خصوصیات فیزیکی دارد. در مطالعات پیشین معمولاً زل‌های سیلیکای تشکیل شده در مدت زمان ۴ دقیقه، با دو شرایط مختلف تحت پیرسازی قرار می‌گیرند: (۱) شرایط اسیدی و دمای پایین، (۲) شرایط بازی و دمای بالا. نتایج نشان می‌دهد که کاهش سطح در دماهای بالا احتمالاً به دلیل اثرات گرمایی بر روی زل سیلیکاست [۳۶]. حجم و اندازه حفره‌ها به تدریج با گذشت زمان برای نمونه‌های در شرایط بازی و دمای زیاد، افزایش می‌یابد. علاوه بر این، اندازه و حجم حفره‌ها در بیش از ۲۰ ساعت به‌طور ناگهانی

2. Coarsening
 3. Syneresis
 4. Re-Polymerization

1. Ostwald ripening



شکل ۷. طرحواره‌ای از سازوکار رشد گردن ذرات سیلیکاتی ثانویه (سمت چپ)، سرعت پیرسازی نسبی به‌عنوان تابعی از زمان برای دو سازوکار (a) رشد گردن، (b) تکامل استوالد (سمت راست) [۳۱،۲۵].

Figure 7. Schematic representation of the neck growth mechanism of secondary silica particles (left) and relative aging rate as a function of time for two mechanisms a: neck growth, b: Ostwald ripening (right) [25,31].

در دمای متوسط در محدوده $40-70^{\circ}\text{C}$ به دلیل وابستگی زیاد فرایند نفوذ به دما انجام می‌شود. حالت دوم مستلزم ایجاد فشار در یک طرف ژل است تا مایع درون حفره‌ها را در طرف دیگر فشار دهد و می‌تواند منجر به افزایش قابل توجه مراحل شست‌وشو و تعویض شود. از طرف دیگر کاربرد آن از نظر هندسه بدنه ژل کاملاً محدود است. میزان جریان سیال به وسیله فشار وارد شده به‌عنوان نیروی محرک تبادل (که با توجه به شکنندگی ژل‌ها باید بسیار کم باشد) و نفوذپذیری ژل داده می‌شود. با توجه به معادله کارمن-کوزنی، نفوذپذیری (D) ژل با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$D \propto (1 - \rho_b) r \quad (6)$$

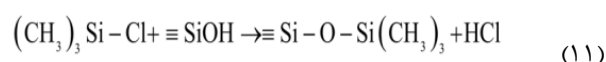
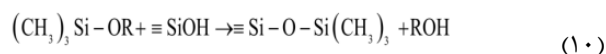
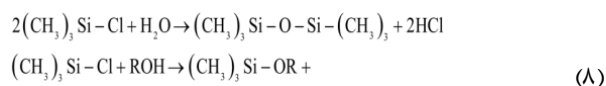
ρ_b چگالی توده و r شعاع حفره است. برای یک ρ_b ثابت، مقادیر r بزرگتر با افزایش نفوذپذیری، تبادل حلال را آسان‌تر می‌کند. اخیراً عبور بخار آب [۴۰] به‌عنوان یکی از روش‌های شست‌وشوی اجباری هیدروژل استفاده شده است. در یک فرایند صنعتی تبادل اجباری آب یا بخار اغلب غیر عملی است. در چنین مواردی، چرخه‌های شست‌وشوی «استاندارد» روش انتخابی است و برای حذف کامل یون سدیم، چندین مرحله شست‌وشو لازم است [۱۳]. علاوه بر این، استفاده از معادل حجم بیشتری از آب یا یک فرایند پیوسته با جریان متقابل می‌تواند به کارآمدتر شدن فرایندهای شست‌وشو

در شرایط بازی و دمای بالا نسبت به شرایط اسیدی در دمای پایین افزایش می‌یابد. این تفاوت به این دلیل است که تراکم در ژل‌های سیلیکات مدت‌ها پس از ژل شدن ادامه می‌یابد [۳۷،۳۸]. علاوه بر این، هیدروژل‌های سیلیکاتی پیرسازی شده می‌توانند با ادامه واکنش‌های تراکم، ساختار و بافت خود را تغییر دهند و منجر به شبکه ژل منشعب‌تری شوند. شبکه ژل منشعب‌تر منجر به ذرات به هم پیوسته بیشتر و در نتیجه ایجاد حفره‌های بزرگتر می‌شود [۳۹].

۵. شست‌وشو

همان‌طور که در بخش مقدمه ذکر شد حذف یون‌های سدیم به دلیل افزایش کشش سطحی و اثر منفی آن بر ساختار متخلخل ژل سیلیکات ضروری است. هم‌چنین حبس یون سدیم در داخل حفره‌های ژل منجر به کدری و آب‌دوستی آئروژل می‌شود. بدین منظور شست‌وشوی ژل سیلیکات با آب یک جایگزین اقتصادی برای استفاده از رزین تبادل‌گر یونی است. البته در یک فرایند صنعتی، زمان اضافی صرف‌شده برای شست‌وشوی آب باید با خرید، استفاده و بازسازی رزین تبادل‌گر یونی مقایسه شود. برای هر مرحله شست‌وشو یا تبادل حلال، دو حالت عمل‌کرد کاملاً متفاوت وجود دارد: ۱. تبادل در اثر محدودیت نفوذ (مورد استاندارد)، ۲. تبادل به وسیله جریان سیال. در حالت اول، زمان تبادل با ضریب نفوذ حلال، اندازه و ساختار حفره‌های ژل محدود می‌شود. مراحل شست‌وشو و تعویض

حلال آلی (مانند نرمال هگزان) جایگزین می‌کند. TMMS، TMIPS، OH با گروه OH در سطح سیلیکا واکنش می‌دهد (۶). گروه OH در سطح سیلیکا با تری‌متیل کلروسیلان واکنش می‌دهد و سطح آب‌دوست شبکه سیلیکا آب‌گریز می‌شود (۷). واکنش‌های (۸)، (۹)، (۱۰) و (۱۱) به ترتیب واکنش‌های سیلان با آب (آبکافت سیلان)، با الکل (الکولیز سیلان) و واکنش با گروه سیلانول در زل سیلیکاست.



با کامل شدن واکنش TMCS با آب درون حفره‌ها و گروه‌های هیدروکسیل در سطح سیلیکا، محلول مایل به زرد (اسید کلریدریک/الکل باقی‌مانده) خودبه‌خود از ژل مرطوب خارج می‌شوند و حلال آلی جای‌گزین می‌شود [۴۲]. فرایند اصلاح سطح، زمانی کامل می‌شود که ژل مرطوب پر شده با حلال آلی قادر است بین فصل مشترک فاز اصلی (محلول الکل/هگزان) و محلول آبی (اسید کلریدریک/آب/الکل) شناور باشد [۳۲]. این جدایش فازی برای تری‌متیل کلروسیلان در زمان‌های کمتر از ۲ ساعت شروع و تا ۵ ساعت تکمیل می‌شود، در صورتی که برای هگزا-متیل دی‌سیلوکسان جدایش فازی در زمان بیشتری انجام‌پذیر و حتی نیاز به استفاده از کاتالیست اسیدی است. در این حالت یک فاز مایع شفاف و بی‌رنگ بدون اسید کلریدریک تشکیل می‌شود [۴۳].

۶-۱ اثر عوامل مختلف اصلاح سطحی

اصلاح سطح با واکنش جای‌گزینی هسته‌دوستی دو مولکولی به‌وسیله سیلیکون (Si-Si₂) القا می‌شود، که در آن الکترون‌های جفت تنها روی اتم اکسیژن در گروه سیلانول در ژل سیلیکا به اتم سیلیکون در عامل سیلان حمله می‌کند. همان‌طور که می‌دانیم برای اصلاح سطحی دو عامل مشخصه ساختاری و توزیع الکترون در عامل

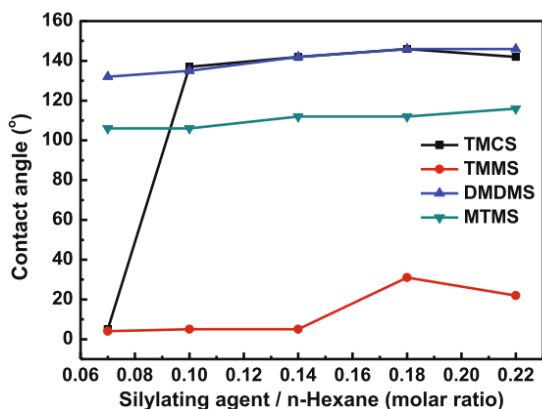
کمک کند. طبق قانون دارسی، آب از درون ژل مطابق رابطه زیر جریان می‌یابد:

$$J = \left(\frac{D}{\eta_L}\right) \nabla P \quad (7)$$

D نفوذپذیری ژل، P گرادیان فشار و η_L گرانروی مایع است. آب باعث ایجاد تنش حجمی در شبکه ژل می‌شود و از این رو انقباض ژل رخ می‌دهد [۴۰].

۶. اصلاح سطحی

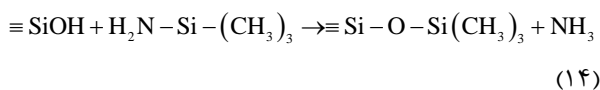
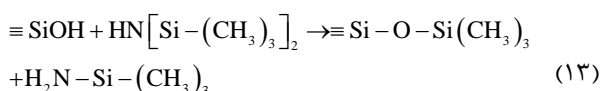
برای اصلاح سطحی آرژوژل سیلیکا از عوامل سیلان مختلف مانند تری‌متیل کلروسیلان TMCS، دی‌کلرو دی‌متیل سیلان DMDCS، دی‌متیل کلرو سیلان DMCS، تری‌متیل متوکسی سیلان TMMS، دی‌متیل دی‌متوکسی سیلان DMDMS، متیل تری‌متوکسی سیلان MTMS، هگزا-متیل دی‌سیلوکسان HDMSO، هگزا-متیل دی‌سیلانازان HDMZ، آمینو پروپیل تری‌اتوکسی سیلان APTES و وینیل تری‌متوکسی سیلان VTMS استفاده می‌شود. در بیشتر موارد از تری‌متیل کلروسیلان TMCS برای اصلاح سطحی ژل سیلیکا استفاده می‌شود و در ادامه به واکنش‌های TMCS با آب، الکل، گروه سیلانول توصیف می‌شود. با افزودن TMCS به الکوژل به‌دلیل یون کلر که گروه ترک‌کننده خوبی است، با آب واکنش نشان می‌دهد (۴). این واکنش خودبه‌خودی و گرمازا باعث ایجاد HMDSO و اسید کلریدریک می‌شود و به ساختار حفره‌ها در آرژوژل آسیب وارد می‌کند [۴۱]. بنابراین تبدیل ژل سیلیکا در محیط آب (هیدروژل) به الکوژل در اثر تبادل آب با الکل، قبل از مرحله اصلاح سطحی لازم است. به‌عبارت دیگر واکنش الکل با TMCS برای کاهش سرعت واکنش TMCS با آب درون حفره‌های سیلیکا مفید است و از ترک خوردن اسکلت ژل جلوگیری می‌کند. در طی فرایند همزمان تبادل حلال/اصلاح سطح، اکسیژن موجود در الکل (مانند اتانول، متانول و ایزوپروپیل الکل) می‌تواند از راه واکنش Si-SN₂ با اتم سیلیسیم موجود در TMCS حمله کند و به‌ترتیب (تری‌متیل اتوکسی سیلان TMES، تری‌متیل متوکسی سیلان TMMS، تری‌متیل ایزوپروکسی سیلان TMIPS) و اسید کلریدریک تشکیل می‌شود (۵). فرایند اخیر به‌طور خودجوش آب درون حفره‌ها را با



شکل ۸. تغییرات زاویه تماس با عوامل سیلان مختلف. TMCS: تری‌متیل کلروسیلان، TMMS: تری‌متیل متوکسی سیلان، DMDMS: دی‌متیل دی‌متوکسی سیلان، MTMS: متیل تری‌متوکسی سیلان [۴۴].

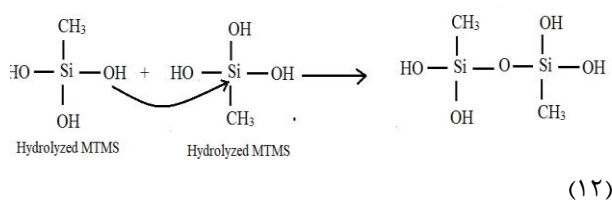
Figure 8. The variation in contact angle with different silane agent. TMCS: trimethylchlorosilane, TMMS: trimethylmethoxy silane, DMDMS: dimethyl dimethoxy silane, MTMS: methyl trimethoxy silane [44].

نتایج نشان می‌دهد که چگالی آئروژل‌های اصلاح‌شده با هگزامتیل دی‌سیلان در مقایسه با تری‌متیل کلروسیلان به دلیل ماهیت بازی مخلوط واکنش (تولید آمونیاک) و در نتیجه سرعت پایین اصلاح سطحی و پوشش ناقص سطح، زیاد است [۵۰]. انتقال نوری بالاتر در این آئروژل‌ها به دلیل تشکیل حفره‌های کوچک و اندازه ذرات است. در مورد تری‌متیل کلروسیلان، به دلیل افزایش اسیدیته واکنش در اثر تشکیل اسید کلریدریک، واکنش اصلاح سطحی با سرعت بیشتری پیش می‌رود و پوشش کامل سطح آئروژل با گروه‌های غیرقطبی متیل منجر به تشکیل اندازه حفره‌های بزرگتر می‌شود. ذکر این نکته ضروری است که سینتیک واکنش متفاوت عامل سیلان در تغییر خواص فیزیکی آئروژل‌ها تأثیرگذار است، به طوری که سرعت واکنش HMDZ به دلیل دوحله‌ای بودن واکنش کم است [۵۱].



در صورت استفاده از سیلان TMCS و هگزامتیل دی‌سیلان HMDZ محصولات جانبی اسید کلریدریک و آمونیاک

اصلاح نقش دارند. به عبارت دیگر تفاوت در درجه اصلاح سطحی با تغییر در نوع سیلان، به دو عامل مرتبط است: ۱. پیشرفت واکنش‌های آبکافت و الکلوز سیلان با آب و الکل در اثر تعامل واکنش Si-Si-OH بین الکترون‌های جفت آنها در آب یا الکل. ۲. تمایل به واکنش‌های تراکمی بین گروه‌های سیلانی. در مورد اول پیشرفت واکنش‌ها بستگی به نوع گروه قابل آبکافت / الکلوز، ممانعت فضایی و توزیع الکترون در اتم سیلیسیم در سیلان دارد. عامل دوم بستگی به تعداد گروه‌های قابل آبکافت سیلان دارد. نا^۲ و همکارانش از سیلان‌های مختلفی برای اصلاح سطح آئروژل بر پایه سیلیکات سدیم استفاده کردند [۴۴]. نتایج در شکل (۷) نشان می‌دهد که در آئروژل اصلاح‌شده با تری‌متیل کلروسیلان، در نسبت مولی TMCS / نرمال هگزان کمتر از ۰/۷، درجه اصلاح سطح کم است و زاویه تماس از مقدار نسبت مولی ۰/۷ به ۰/۹ افزایش ناگهانی نشان می‌دهد. در سیلان DMDMS آبکافت و الکلوز به دلیل ممانعت فضایی کم، با سرعت واکنش بالا پیش می‌روند [۴۵]. هم‌چنین احتمال غیرفعال شدن سیلان DMDMS به وسیله الکل به دلیل اینکه داشتن دو گروه متوکسی کمتر است [۴۶] و حتی در نسبت‌های کم از سیلان، اصلاح سطح (آب‌گریزی) خوبی نشان می‌دهند. سیلان MTMS اثر آبکافت به دلیل حضور سه گروه هیدروکسیل و تمایل زیاد به واکنش‌های تراکمی با گروه‌های سیلان (مطابق واکنش نشان داده شده)، اصلاح سطحی ضعیفی نشان می‌دهد [۴۷].



برای سیلان TMMS، بدون در نظر گرفتن نسبت مولی TMMS / نرمال هگزان، اثر اصلاح سطح کم (زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه) است (شکل (۷)). در سیلان TMMS به دلیل حضور گروه متوکسی که ترک‌کننده ضعیفی هستند [۴۸]، ممانعت فضایی ناشی از سه گروه متیل و توزیع پایدار الکترون، واکنش‌های آبکافت و الکلوز سیلان کمتر انجام می‌شود [۴۹].

1. Nah
2. Ostwald ripening

آئروژل فوق آب‌گریز (زاویه تماس ۱۶۲ درجه) در مدت زمان ۴ ساعت با مصرف کم عامل سیلان و استفاده از آب شیشه به‌جای محلول آمونیاک به‌عنوان کاتالیزور بازی، تهیه کردند [۵۶]. نتایج نشان داد که غلظت باز، تأثیر بسیاری بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آئروژل‌ها دارد؛ تا حدی که می‌توان آئروژل‌هایی با ساختار مزوحفره (میانگین اندازه حفره‌های ۲۰ نانومتر) تهیه کرد. هانگ^۳ و همکارانش توانستند گرانول آئروژل سیلیکا با استفاده از سیلیکات سدیم در مدت زمان ۶ ساعت تهیه کنند. قبل از تبادل یونی محلول سیلیکات سدیم با رزین تبادلگر یونی، pH محیط واکنش را با افزودن اسید کلریدریک به ۱ رساندند تا به صورت زیادی واکنش‌های تراکم متوقف شوند. در این فرایند مصرف کلی حلال آلی بسیار کم (به ازای ۱ گرم سیلیکا، ۲۵/۳۴ میلی لیتر حلال آلی) است و نتایج نشان می‌دهد که آئروژل سیلیکا حاصل با چگالی بالک 0.89 g/cm^3 ، مساحت ویژه $855/11 \text{ m}^2/\text{g}$ ، ساختار مزوحفره یکنواخت، هدایت حرارتی کم ($0.245 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) و قابلیت جذب عالی از خود نشان می‌دهد [۵۷]. پوتر و همکارانش فرایندهای حذف یون‌های سدیم، تبادل حلال و اصلاح سطح را به‌طور همزمان با استفاده از محلول هگزان/تری‌متیل کلروسیلان/ایزوپروپیل الکل با نسبت مولی کم از تری‌متیل کلروسیلان/آب درون حفره‌ها انجام دادند و توانستند پودر آئروژل سیلیکای آب‌گریز با مصرف هگزان ۳۵ برابر را از مقدار معمول استفاده‌شده در مقالات تهیه کنند [۴۳].

۸. خشک کردن در فشار محیط

در طی فرایند خشک‌شدن با شروع تبخیر مایع، یک هلالی^۴ در فصل مشترک مایع و بخار تشکیل و باعث ایجاد کشش سطحی می‌شود. با تبخیر تدریجی، هلال فصل مشترک در بالک ژل، پس‌روی و یک نیروی فشاری ایجاد می‌کند که باعث فروپاشی جزئی شبکه ژل و انقباض آن می‌شود. محصول تهیه‌شده به این روش زیروژل^۵ نامیده می‌شود که ماده متراکم، شکننده و حاوی ترک و حجم آن ۵ تا ۱۰ برابر کمتر از ژل مرطوب است. هنگامی که ژل مرطوب سیلیکا تحت فشار موئینگی قرار می‌گیرد، گروه‌های هیدروکسیل/آلکوکسی روی سطح به یکدیگر نزدی و پیوندهای جدید سیلوکسان ایجاد می‌شود،

تولید می‌شود [۵۲]. چنین محصولات جانبی می‌تواند به یک راکتور آسیب برساند و محیط صنعتی را خراب کند؛ بنابراین مانعی برای تجاری‌سازی آئروژل‌های سیلیکا مبتنی بر سیلیکات سدیم از راه خشک‌کردن در فشار محیط است.

۷. تبادل حلال

در مرحله تبادل حلال و تغییر محیط آبی به محیط اپروتیک (هیدروکربنی)، از الکل‌ها به‌عنوان حلال‌های واسطه‌ای به‌دلیل دوامی بودن^۱ و اختلاط‌پذیری بین فاز آبی و آلی استفاده می‌شود. تبادل حلال به دو عامل اصلی کشش سطحی حلال و سطح ژل بستگی دارد، به‌طوری‌که انتخاب حلال و خصوصیات فیزیکی آن تأثیر چشم‌گیری بر ساختار حفره‌ها و در نتیجه بر خواص نهایی آئروژل دارد. چنان‌که با کاهش وزن مولکولی و طول زنجیره حلال اپروتیک و کاهش کشش سطحی مایع، چگالی آئروژل کاهش می‌یابد [۵۳]. علاوه بر این خواص نوری آئروژل‌ها تا حد زیادی تابعی از توزیع اندازه حفره‌ها، تراکم ذرات و زبری سطح است و در تبادل حلال به‌وسیله حلال اپروتیک انتقال نور در آئروژل کاهش می‌یابد [۵۳]. در ادامه جدیدترین مطالعات در زمینه تولید آئروژل‌ها با هدف آماده‌سازی سریع و اقتصادی با بهبود مراحل اصلاح سطحی و تبادل حلال پرداخته می‌شود. باگات و همکاران پودرهای سیلیکا آئروژل بر پایه سیلیکات سدیم/هگزادی متیل سیلان را در مدت ۵ ساعت از راه خشک‌شدن در فشار محیط تهیه کردند [۵۴]. در اصلاح سطحی از هگزا دی‌متیل سیلان (یک ماده ارزان در مقایسه با سیلان‌ها) استفاده کردند و با تبادل حلال یک مرحله‌ای با استفاده از نرمال هگزان، زمان کل فرایند را کاهش دادند. آئروژل سیلیکای آب‌گریز بر پایه سیلیکات سدیم با چگالی کم 0.12 g/cm^3 و مساحت $792 \text{ m}^2/\text{g}$ از راه خشک‌شدن فشار محیط در مدت زمان ۴-۵ ساعت تهیه شد. سیلیکا آئروژل حاصل، از پایداری حرارتی بالا برخوردار است که در کاربردهای مختلف مانند کاتالیزور، مواد پوششی، فرایندهای پاک‌سازی روغن و مواد عایق مفید است [۵۵]. به‌منظور کاهش مصرف عامل اصلاح سطح و دوره آماده‌سازی، فرایند جدید فناوری خرد کردن و پالایش مکانیکی استفاده شد و روند تبادل حلال/اصلاح سطح می‌تواند به‌سرعت از این راه انجام شود. پن^۲ و همکاران با استفاده از این روش، پودرهای

3. Huang
 4. Meniscus
 5. Serogel

1. Bifunctional
 2. Pan

که به دلیل انعطاف‌پذیری ذاتی زنجیره‌های سیلیکا منجر به انقباض و جمع‌شدگی برگشت‌ناپذیر می‌شود. علاوه بر این، اغلب ساختارهای حفره در زیروژل‌ها در مقایسه با آئروژل‌ها با ترکیب مشابه فرو می‌ریزد [۵۸]. با توجه به اندازه‌های مختلف حفره‌های موجود در ژل، شیب فشار موئینگی بالایی در حین خشک‌شدن (تا مقدار ۲۰۰-۱۰۰ مگاپاسکال) [۵۹] در داخل ساختار متخلخل ایجاد می‌شود و از آنجا که پیوندهای سیلوکسان درون آئروژل به‌اندازه کافی قوی نیستند منجر به آسیب مکانیکی می‌شود. در شرایطی که فشار موئینگی در اثر کاهش کشش سطحی/حذف شود، محصول آئروژل نامیده می‌شود که ماده فاقد ترک و معمولاً ۹۹٪ متخلخل است؛ بنابراین به منظور خشک کردن در فشار محیط نیاز به فرایند اصلاح سطحی ژل سیلیکاست. در این حالت در طول خشک‌شدن تدریجی، به دلیل کشش سطحی پایین هگزان و وجود گروه‌های آلی در اثر اصلاح سطح، فشار موئینگی (معادله ۴)، انقباض و ترک‌خوردگی را می‌توان تا حد زیادی کاهش داد و آئروژل سیلیکای متخلخل با چگالی کم تهیه کرد.

$$P_r = \frac{-2\gamma \cos \theta}{R} \quad (10)$$

γ کشش سطحی مایع، θ زاویه تماس بین دیواره‌های حفره و مایع، R شعاع حفره‌ها و P_r فشار موئینگی است. در روش خشک‌کردن فوق بحرانی، از حلال در بالای نقطه بحرانی به‌منظور حذف کشش سطحی بین مایع و بخار و ایجاد آئروژل عاری از ترک، استفاده می‌شود. این روش خشک کردن هم‌چنین امکان تولید مواد با تخلخل بالا را بدون انقباض زیاد فراهم می‌کند [۶۰]. محدودیت‌های اصلی خشک کردن فوق بحرانی برای تولید در مقیاس بزرگ، هزینه بالا و مصرف انرژی، دشواری در جابه‌جایی و هم‌چنین نیاز به ایمنی است. باوجود کاستی‌ها، آئروژل سیلیکای یک‌پارچه^۱ با تخلخل مطلوب به‌راحتی با خشک کردن فوق بحرانی به دست می‌آید [۶۱]. در روش خشک کردن انجمادی، حلال موجود در حفره‌های منجمدشده و سپس تحت خلأ تصعید می‌شود و موادی به نام کرئوژل^۲ تولید می‌شود. با این حال، به دلیل تبلور حلال، این فرایند منجر به ترک خوردن یا حتی محصولات سیلیکا مانند پودر با حفره‌های بسیار

1. Monolith
2. Cryogels

بزرگ می‌شود [۲۷]. این مشکل را می‌توان با استفاده از حلال‌ها با ضریب انبساط کم و فشار تصعید بالا و هم‌چنین با استفاده از انجماد سریع در نیتروژن مایع با سرعت خنک کردن زیاد کاهش داد. روش انجمادی معمولاً در کاربردهای پزشکی که نیاز به کار در دماهای پایین دارند به کار می‌رود. هنگام بررسی نقاط ضعف این روش، تجهیزات خاصی لازم است و ساختار متخلخل ژل می‌تواند در برخی موارد آسیب ببیند. هنگام مقایسه روش‌های خشک کردن، خشک‌شدن در فشار به دلیل ارزانی، سادگی و ایمنی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با این حال، بیش از یک مرحله تبادل حلال می‌تواند در طول مرحله پیرسازی مورد نیاز باشد که منجر به مصرف بیش از حد حلال شود. برای بهبود سختی ژل حاصل و افزایش اندازه و یک‌نواختی حفره‌ها، از افزودنی‌های شیمیایی برای کنترل خشک کردن مانند اسید اگزالیک [۶۳، ۶۲]، دی‌متیل فرمامید و استونیتریل [۶۴] استفاده می‌شود. این مواد با تشکیل پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های سیلانول از سل سیلیکا، میزان آب‌کافت و واکنش تراکم در سل را کنترل می‌کند و منجر به توزیع یک‌نواخت اندازه حفره‌ها می‌شود. با کاهش اندازه حفره‌ها، متناسب با معادله (۲)، تنش خشک‌شدن کاهش و انقباض حجم مینیمم می‌شود.

۹. کاربردها

۹-۱ جاذب

آئروژل‌ها با توجه به مساحت ویژه بالا و ساختار متخلخل شبکه‌ای به‌عنوان جاذب استفاده می‌شوند. مثلاً آئروژل سیلیکا نانومتخلخل آب‌گریز با مساحت ویژه $600 \text{ m}^2/\text{g}$ و توزیع اندازه حفره‌های باریک، ظرفیت جذب بسیار بالایی برای جداسازی ترکیبات BTX نسبت به جاذب کربن اکتیو نشان می‌دهد [۶۵]. آئروژل کامپوزیت سیلیکا/کربن فعال قابلیت جذب فنل بیشتری در محلول‌های آبی در مقایسه با آئروژل سیلیکای خالص بر پایه سیلیکات سدیم دارد [۶۶]. لیو و همکاران آئروژل سیلیکای آب‌گریز مشتق شده از پیش‌ماده شیشه آب را به‌عنوان جاذب برای حذف ترکیب سمی کلردار dielrin از آب سنتز کردند [۶۷]. یعقوب‌زاده و همکارانش، آئروژل سیلیکا را با پیش‌ماده سیلیکات سدیم برای حذف نفتالین از محیط آب تهیه کردند و با استفاده از روش طراحی تجربی مرکب مرکزی^۳

3. Composite Design Central

۹-۳ کاتالیست

فعالیت و انتخاب پذیری بالاتر کاتالیست‌های آئروژلی نسبت به کاتالیست‌های مرسوم، توزیع یک‌نواخت و بسیار بالای فاز فعال در بستر آئروژل و برهمکنش میان پایه و فاز فعال، باعث سرعت بالای واکنش در استفاده از کاتالیست‌های آئروژلی می‌شود [۷۶]. عمل کرد کاتالیزوری تحت تأثیر آب‌گریزی، ماهیت متخلخل و طبیعت آمورف (آریخت) آئروژل‌ها قرار می‌گیرد. آئروژل سیلیکا-تیتانیا به دلیل مساحت سطح بزرگ‌تر و اندازه حفره‌ها به‌عنوان کاتالیزورهای بالقوه مورد توجه است. بر این اساس لینگ و همکارانش با وارد کردن گروه سولفات بر سطح آئروژل سیلیکا-تیتانیا، کاتالیزور اکسیداتیو و اسیدی دوعاملی با سطح بالا حاوی سایت‌های اسید برونستد ایجاد کردند [۷۷].

۹-۴ عایق حرارتی

آئروژل‌های سیلیکا به سه دلیل ۱. رسانایی جامد پایین λ_s ناشی از اسکلت جامد نازک و پیچ‌وخم‌دار، ۲. هدایت گازی کم ناشی از اثر نودسن^۲ به دلیل ساختار مزوحفره و ۳. هدایت حرارتی تابشی کم به دلیل شفافیت در طیف مادون قرمز، دارای هدایت حرارتی بسیار پایینی هستند [۷۸]. مطالعات نشان می‌دهد که با کاهش نسبت درصد وزنی سیلیکا در پیش‌ماده سیلیکات سدیم، شبکه سیلیکا با اسکلت جامد نازک و مزوحفره‌های ساخته شده و در نتیجه هدایت گرمایی ضعیفی در فاز جامد و گاز دارد [۱۳]. با این حال، احتمال متلاشی شدن شبکه‌ای متشکل از زنجیرهای نازک بیشتر است. بیشتر آئروژل‌های سیلیکاتی تجاری به‌صورت گرانول یا پودر کوچک هستند و کاربرد آن‌ها در شرایط عملی را مانند عایق حرارتی با مشکل مواجه می‌کند. از این رو، استفاده هوشمندانه از سیلیکا آئروژل برای بهبود خصوصیات مهندسی آن مهم است؛ در حالی که به‌طور قابل توجهی تخلخل و خصوصیات عایق حرارتی به خطر نیفتد. بدین منظور کامپوزیت آئروژل سیلیکا/پرلیت منبسط‌شده با پر کردن ایروزل در ساختار متخلخل پرلیت به‌عنوان عایق مناسب تهیه شده است [۷۹]. چن و همکارانش [۸۰] آئروژل کامپوزیتی سیلیکا/سلولز با سطح زیاد $958 \text{ m}^2/\text{g}$ ، مقاومت فشاری 95.4 kPa و هدایت حرارتی کم 23 mW/mK تهیه کردند. کوین^۳ و همکارانش ذرات آئروژل سیلیکا را برای بهبود عایق حرارتی به رنگ پایه‌آب

با عواملی مانند زمان، pH محلول و مقدار جاذب، مشخصه‌های جذب را بهینه‌سازی کردند [۶۸]. پودر سیلیکا آئروژل آب‌گریز تهیه‌شده با استفاده همزمان از سیلیکات سدیم و هگزا متیل دی‌سیلان، مساحت ویژه بالا $936 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم منافذ $1.715 \text{ cm}^3/\text{g}$ ، قابلیت جذب روغن زیادی (۹۶٪) از فاضلاب شور و غیر شور از خود نشان می‌دهد [۶۹]. دانه‌های جامد ژل سیلیکاتی متخلخل برپایه سیلیکات سدیم با مساحت ویژه 304 Ygr/m^2 اصلاح‌شده با آمینوپروپیل تری‌متوکسی سیلان با درصدهای مختلف برای جذب دی‌اکسید کربن در دماهای کمتر تهیه شدند. نتایج نشان داد که بسته به مقدار آمین قرار گرفته، جذب دی‌اکسید کربن متفاوت است [۷۰]. با استفاده از ترکیب فعال فوتوکاتالیز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید به‌درون الیاف توخالی آئروژل سیلیکا، می‌توان خصوصیات جذب اولیه را از راه یک روش ساده تابش پرتو ماورای بنفش یا تابش نور طبیعی بازیابی کند. در نتیجه قادر است که به‌طور مداوم رنگ‌ها را در پساب با عمل کرد طولانی‌مدت جذب و تخریب کند [۷۱]. غشاهای آئروژل سیلیکاتی آب‌گریز برپایه سیلیکات سدیم به دلیل خاصیت شار جذب و جذب کم دی‌اکسید کربن در آن‌ها، ظرفیت برای جذب دی‌اکسید کربن در مقیاس بزرگ در نیروگاه‌های برق نشان می‌دهند [۷۲].

۹-۲ رهایش دارو

التیف^۱ و همکارانش توانستند ذرات آئروژل با داروی (ایبوپروفن) با جذب از فاز فوق بحرانی دی‌اکسید کربن بارگذاری کنند. این فناوری سازوکار رهاسازی خاصی از داروها (حرارتی، حساس به pH یا ترشح آنزیمی) از آئروژل‌ها را فراهم می‌کند و کاربردهای آئروژل را در فناوری دارویی گسترش می‌دهد [۷۳]. در آئروژل‌های سیلیکا برپایه سیلیکات سدیم پوشش داده‌شده با دکستران و دکستران آلدئید، به دلیل برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین مولکول‌های دارو و گروه‌های آمین در شرایط قلبایی، ظرفیت بارگیری افزایش یافته است [۷۴]. امیری و همکارانش کاتالیزور برپایه آئروژل سیلیکا-مس برای فرایند ریفرمینگ بخار از متانول تهیه کردند که انتخاب‌پذیری بسیار کمی برای تشکیل مونوکسید کربن نشان می‌دهد. آن‌ها گزارش کردند که کاتالیزور مورد نظر در شرایط عادی پایداری دارد و مؤثرترین عامل در عمل کرد کاتالیزور برای تولید هیدروژن دمای واکنش است [۷۵].

2. Knudsen
3. Nquyen

1. Alnaief

- Clean. Prod. Vol. 211, pp. 874-883, (2019).
- [8] Kaya, G. G, Yilmaz, E., Devenci, H., "Synthesis of sustainable silica xerogels/aerogels using inexpensive steel slag and bean pod ash: A comparison study", *Advanced Powder Technology*. Vol. 31, pp. 926-936, (2019).
- [9] Shi, F., Liu, J. X., Song, K., Wang, Z. U., "Cost-effective synthesis of silica aerogels from fly ash via ambient pressure drying", *J. Non-Crystalline Solids*. Vol. 356, pp. 2241-2246, (2010).
- [10] Mandelbrot, B. B., "Fractals: Form, Chances and Dimensions", Freeman, San Francisco (1977).
- [11] Moner-Girona, M., Roig, A., Molins, E., "Sol-Gel Route to Direct Formation of Silica Aerogel Microparticles Using Supercritical Solvents", *J. Sol Gel Sci Technol*. Vol. 26, pp.645-649, (2003).
- [12] Platzer, W. J., Bergkvist, M., "Bulk and surface light scattering from transparent silica aerogel", *Solar Energy Mater Solar Cells*. Vol. 31, pp. 243-25, (1993).
- [13] Aegerter, M. A., Leventis, N., Koebel, M. M, "Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies", Springer (2011).
- [14] Inarsrud, M. A., Nilsen, E., Rigacci, A., Pajonk, G. M., Buathier, S., Valette, D., Durant, M., Chevalier, P., Nitz, P., Ehrburger-Dolle, F., "Strengthening of silica gels and aerogels by washing and aging processes", *J. Non-Cryst. Solids*. Vol. 285, pp. 1-7, (2001).
- [15] Knoblich, B., Gerber, Th., "Aggregation in SiO₂ sols from sodium silicate solutions", *J. Non-Crystalline Solids*. Vol. 283, pp.109-113, (2001).
- [16] He, S., Li, Z., Shi, X., Yang, H., Gong, L., Cheng, X., "Rapid synthesis of sodium silicate based hydrophobic silica aerogel granules with large surface area", *Adv. Powder Technol*. Vol. 26, pp. 537-541, (2015).
- [17] Sarawade, P. B., Kim, J. K., Hilonga, A., Kim, H. T., "Production of low-density sodium silicate-based hydrophobic silica aerogel beads by a novel fast gelation process and ambient pressure drying process" *Solid State Sci*. Vol. 12, pp. 911-918, (2010).
- [18] Wu, X., Shao, G., Liu, S., Shen, X., Cui, X. S., Chen, X., "A new rapid and economical onestep method for preparing SiO₂ aerogels using supercritical extraction", *Powder Technol*. Vol. 312, pp. 1-10, (2017).
- [19] Munoz -Aguado, M. J., Gregorkiewitz, A., "Sol-Gel Synthesis of Microporous Amorphous Silica from Purely Inorganic Precursors", *J. Colloid & Interface Science*. Vol. 185, pp. 459-465, (1997).
- [20] Wu, X., Fan, M., Shen, X., Cui, S., Tan, G., "Silica aerogels formed from soluble silicates and methyl trimethoxysilane (MTMS) using CO₂ gas as a gelation agent", *Ceramics International*, Vol. 44, pp. 821-829, (2018).

اضافه کردند، طوری که حرارتی و همرفت رنگ کاهش یافته است [۸].

۱۰. نتیجه‌گیری

ظهور آئروژل‌های سیلیکا و کاربردهای گسترده‌شان در زمینه‌های عایق حرارتی، جاذب، رهایش دارو، کاتالیزور این امکان را فراهم کرده است که مجموعه‌ای از مشکلات در مهندسی حل شود. در تهیه این گونه مواد به روش سل-ژل مشخصه‌های مهم مانند pH حلال، زمان ژل شدن، پیروسی، شست‌وشو، تبادل حلال و اصلاح سطحی مورد استفاده می‌تواند خصوصیات فیزیکی-شیمیایی آن‌ها را تغییر دهد و بسته به کاربردهای خاص، خواص متمایزی از خود نشان دهند. هزینه مواد اولیه مهم‌ترین عامل تأثیرگذار بر هزینه ساخت آئروژل‌های سیلیکا برای تولید انبوه است که می‌تواند با استفاده از پیش‌ماده ارزان قیمت سیلیکات سدیم، استفاده از حلال‌ها و عوامل سیلان ارزان و مصرف کم این مواد در مرحله تبادل حلال / اصلاح سطحی آن را کاهش داد.

مراجع

- [1] Schmidt, M., Schwertfeger, F., "Applications for silica aerogel products", *J Non Cryst Solids*. Vol. 225, pp. 364-368, (1998).
- [2] Parale, V. G., Mahadik, D. B., Kavale, M. S., Rao, A. V., Wagh, P. V., Gupta, S. C., "Potential application of silica aerogel granules for cleanup of accidental spillage of various organic liquids", *Soft Nanosci Lett*. Vol. 1, pp.97-104, (2011).
- [3] Woignier, T., Phalippou, J., Pelous, J., Courtens, E., "Different kinds of fractal structures in SiO₂ aerogels", *J. Non-Cryst. Solids*. Vol. 121, pp.198-204, (1990).
- [4] Sarawade, P. B., Kim, J. K., Hilonga, A., Quang, D. V., Jeon, S. J., Kim, H. T., "Synthesis of sodium silicate-based hydrophilic silica aerogel beads with superior properties: Effect of heat-treatment", *J. Non-Cryst. Solids*, 357, pp. 2156-2162, (2011).
- [5] C. J. Lee, G. S. Kim, S. H. Hyun (2002) "Synthesis of silica aerogels from waterglass via new modified ambient drying", *J. Materials Science*. Vol. 37, pp. 2237-2241, (2011).
- [6] Rao, A. V., Pajonk, G. M., Bangi, U. K., Rao, A. P., Koebel, M. M., "Sodium silicate based aerogels via ambient pressure drying", In. *Aerogels Handbook*. pp. 103-124, (2011).
- [7] Alam, Q., Hendrix, Y., Thijs, L., Lazaro, A., Schollbach, K., Brouwers, H. J. H., "Novel low temperature synthesis of sodium silicate and ordered mesoporous silica from incineration bottom ash", *J.*

- [21] Wang, Y., Han, J., Zhai, J., Yang, D., "The effect of different alkaline catalysts on the formation of silica aerogels prepared by the sol-gel approach", *J. Ceramic Society of Japan*. Vol. 128, pp. 395-4.3, (2020).
- [22] Knoblich, B., Gerber, T., "Aggregation in SiO₂ sols from sodium silicate solutions", *J. Non-Cryst. Solids*. Vol. 283, pp. 109-113, (2001).
- [23] Sarawade, P. B., Kim, J. K., Park, J. K., Kim, H. K., "Influence of Solvent Exchange on the Physical Properties of Sodium Silicate Based Aerogel Prepared at Ambient Pressure", *Aerosol Air Qual. Res*. Vol. 6, pp. 93-105, (2006).
- [24] Khedka, M. V., Jadhav, S. A., Somvanshi, S. B., Kharat, P. B., Jadhav, K. M., "Physicochemical properties of ambient pressure dried surface modified silica aerogels: effect of pH variation", *SN Applied Sciences*. Vol. 2, pp.696-706, (2020).
- [25] Bisson, A., Rigacci, A., Lecomte, D., Rodier, E., Achar, P., "Drying of silica gels to obtain aerogels: phenomenology and basic techniques", *Dry. Technol*. Vol. 21, pp. 593-628, (2003).
- [26] Pan, Y., He, S., Gong, L., Cheng, X., Li, C., Li, Z., Liu, Z., Zhang, H., "Low thermal-conductivity and high thermal stable silica aerogel based on MTMS/Water-glass co-precursor prepared by freeze drying", *Materials and Design*. Vol. 113, pp. 246-253, (2017).
- [27] Brinker, C. J., Scherer, G. W., "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, 1990.
- [28] Strom, R. A., Masmoudi, Y., Rigacci, A., Petermann, G., Gullberg, L., Chevalier, B., Einarsrud, A. M., "Strengthening and aging of wet silica gels for up-cleaning of aerogel preparation", *J. Sol-Gel Sci Technol*. Vol. 41, pp. 291-2981, (2006).
- [29] Piletska, E., Yawer, H., Canfarotta, F., Moczko, E. "Biomimetic silica nanoparticles prepared by a combination of solid-phase imprinting and ostwad ripening", *Sci Rep*. Vol. 7, pp. 11537-11546, (2017).
- [30] Hæreid, S., Anderson, J., Einarsrud, M. A., Hua, D. W., Smith, D. M., "Thermal and temporal aging of TMOS-based aerogel precursors in water", *J. Non-Cryst. Solids*. Vol. 185, pp. 221-226, (1995).
- [31] Maleki, H., Durães, L., Portugal, A., "An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies ", *J. Non-Crystalline Solids*. Vol. 385, pp. 55-74, (2014).
- [32] Sarawade, P. B., Kim, J. K., Hilonga, A., Kim, H. T., "Influence of aging conditions on textural properties of water-glass-based silica aerogels prepared at ambient pressure", *Korean J. Chem. Eng*. Vol. 27, pp. 1301-1309, (2010).
- [33] Hamouda, A. A., Amiri, H. A. A., "Factors affecting alkaline sodium silicate gelation for in-depth reservoir profile modification", *Energies*. Vol. 7, pp. 568-590, (2014).
- [34] Suh, D. J., Park, T. J., Sonn, J. H., Lim, J. C., "Effect of aging on the porous texture of silica aerogels prepared by NH₄OH and NH₄F catalyzed sol-gel process", *J. Mater. Sci. Lett*. Vol. 18, pp.1473-1475, (1999).
- [35] Bangi, U. K. H., Rao, A. V., Rao, A. P., "A new route for preparation of sodium-silicate-based hydrophobic silica aerogels via ambient-pressure drying", *Sci. Technol. Adv. Mater*. Vol. 9, pp. 35006-, (2008).
- [36] Hayrapetyan, S. S., Khachatryan, H. G., "Some questions on the mechanism of changing of silica sorbents structural characteristics under hydrothermal treatment", *J. Colloid Interface Sci*. Vol. 276, pp. 373-378, (2004).
- [37] Smitha, S., Shajesh, P., Aravind, P. R., kumar, S. R., Pillai, P. K., Warriar, K. G. K., "Effect of aging time and concentration of aging solution on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels", *Micropor. Mesopor. Materials*. Vol. 91, pp. 286-292, (2006).
- [38] Sarawade, P. B., Kim, J. K., Hilonga, A., Quang, D. V., Kim, H. T., "Synthesis of hydrophilic and hydrophobic xerogels with superior properties using sodium silicate", *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 139, pp. 138-147, (2011).
- [39] Kim, C. Y., Jang, A. R., Kim, B. I., Suh, D. H., "Surface silylation and pore structure development of silica aerogel composites from colloid and TEOS-based precursor", *J. Sol-Gel Sci. Technol*. Vol. 48, pp. 336-343, (2008).
- [40] Gurav, J. L., Rao, A. V., Rao, A. P., Nadargi, D. Y., Bhagat, S. D., "Physical properties of sodium silicate based silica aerogels prepared by single step sol-gel process dried at ambient pressure", *J. Alloys and Compounds*, Vol. 476, pp. 397-402, (2009).
- [41] Hwang, S., Kim, T., Hyun, S., "Optimization of instantaneous solvent exchange/surface modification process for ambient synthesis of monolithic silica aerogels", *J. Colloid Interf. Sci.*, Vol. 322, pp. 224-230, (2008).
- [42] Mahadik, D. B., Rao, A. V., Rao, A. P., Wagh, P. B., Ingale, S. V., Gupta, S. C., "Effect of concentration of trimethylchlorosilane (TMCS) and hexamethyl disilazane (HMDZ) silylating agents on surface free energy of silica aerogels" *J. Colloid Interface Sci*. Vol. 356, pp. 298-302, (2011).
- [43] Pooter, S. D., Latréb, S., Desplentereb, F., Seveno, D., "Optimized synthesis of ambient pressure dried thermal insulating silica aerogel powder from non-ion exchanged water glass", *J. Non-Crystalline Solids*. Vol. 499, pp. 217-226, (2018).

- [44] Nah, H. Y., Kim, Y., Kim, T., Lee, Y. K., Parale, V. G., Lim, C. H., Seo, J. Y., Park, H. H., "Comparational studies of surface modification reaction using various silylating agents for silica aerogel", *J. Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 96, pp.346-359, (2020).
- [45] Tenisheva, T. F., Lazarev, A. N., "Vibrational spectrum and force field of dimethyldimet hoxysilane", *J. Appl Spectrosc*. Vol. 43, pp. 91-99, (1985).
- [46] Schmidt, H., Scholze, H., Kaiser, A., "Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxy silanes", *J Non-Cryst Solids*. Vol. 63, pp.1-11, (1984).
- [47] Corriu, R. J. P., Guerin, C., "Nucleophilic displacement at silicon stereochemistry and mechanistic implications", *J. Organomet Chem*, Vol. 198, pp.231-320, (1980).
- [48] Politzer, P., "Electron affinities of atoms", *Phys Chem ChemPhys*. Vol. 64, pp.2241-2246, (1968).
- [49] Luponosov, Y. N, Min, J., Solodukhin, A. N., Kozlov, O. V., Obrezkova, M. A., Peregudova, S. M., Ameri, T., Chvalun, S. N., Pshenichnikov, M. S., Brabec, C. J., Ponomarenko, S. A., "Effects of electronwithdrawing group and electron-donating core combinations on physical properties and photovoltaic performance in D- π -A starshaped small molecules", *Org Electron*. Vol. 32, pp.157-168, (2016).
- [50] Shewale, P. M., Rao, A. V., Rao, A. P., "Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels", *J. Appl. Sur. Sci*. Vol. 254, pp.6902-6907, (2008).
- [51] Gun'ko, V. M., Vedamuthu, M. S., Henderson, G. L., Blitz, J. P., Mechanism and Kinetics of Hexamethyldisilazane Reaction with a Fumed Silica Surface, *J. colloid Interf. Sci*. Vol. 228, pp. 157-170, (2000).
- [52] Suh, D. J., Park, T. J., Sonn, J. H., Lim, J. C., *J. Mater. Sci. Lett*. p. 181473, (1999).
- [53] Rao, A. V., Ganbavle, V. V., Bangi, U. K. H., Dhare, S. L., "Influence of preparation conditions on nanoporous structure and optical transmission of sodium silicate based ambient pressure dried aerogels employing shaking", *J. Porous Mater*. Vol. 18, pp. 751-759, (2011).
- [54] Bhagat, S. D., Kim, Y. H., Moon, M. J., Ahn, Y. S., Yeo, J. Q. G., "A cost-effective and fast synthesis of nanoporous SiO₂ aerogel powders using water-glass via ambient pressure drying route", *Solid State Sciences*. Vol. 9, pp. 628-635, (2007).
- [55] Khedkar, M. V., Somvanshi, S. B., Humbe, A. V., Jadhav, K. M., "Surface modified sodium silicate based superhydrophobic silica aerogels prepared via ambient pressure drying process", *J. Non-Crystalline Solids*. Vol. 511, pp. 140-146, (2019).
- [56] Pan, Y., He, S., Cheng, X., Li, Z., Li, C., Huang, Y., Gong, L., "A fast synthesis of silica aerogel powders-based on water glass via ambient drying", *J. Sol-Gel Sci. Technol*. Vol. 82, pp. 594-601, (2017).
- [57] Huang, H., Hea, S., Fenga, M., Daia, H., Panb, Y., Cheng, X., "Organic solvent-saving preparation of water glass based aerogel granules under ambient pressure drying", *J. Non-Crystalline Solids*. Vol. 521, pp. 119507-119510, (2019).
- [58] Karakuzu, B., Temel, T. M., Yucel, S., Terzioglu, P., Elamis, Y., "Effect of acid type and gelation pH on the structural properties of silica aerogels prepared by use of rice hull biosilica", *J Eng Nat Sci* Vol. 34, pp.175-182, (2016).
- [59] A. Soleimani Dorcheh, M. H. Abbasi, Silica aerogel; synthesis, properties and characterization, *J. Mater. Proc. Technol*. 199, pp. 10-26, (2008).
- [60] Mahadik, D. B., Lee, Y. K., Chavan, N. K., Mahadik, S. A., Park, H. H., "Monolithic and shrinkage-free hydrophobic silica aerogels via new rapid supercritical extraction process", *J. Supercrit. Fluids*. Vol. 107, pp. 84-91, (2016).
- [61] Zhao, Y., Li, Y., Zhang, R., "Silica aerogels having high flexibility and hydrophobicity prepared by sol-gel method", *Ceram. Int*. Vol. 44, pp. 21262-21268, (2018).
- [62] AL-Mothafer, Z. H. A, Abdulmaheed, I. M., AL-Sharuee, I. F., "Effect of oxalic acid as a catalyst and dry control chemical additive (DDCA) for hydrophilic aerogel base sodium silicate by ambient pressure drying", *J.Ovonic Research*. Vol. 17, pp.175-183, (2021).
- [63] Nah, H. Y., Parale, V. G., Jung, H. N. R., Lee, K. Y., Lim, C. H., Ku, Y. S., Park, H. H., "Role of oxalic acid in structural formation of sodium silicate-based silica aerogel by ambient pressure drying", *J. Sol-Gel Sci Technol*. Vol. 85, pp. 302-310, (2018).
- [64] Rao, A. P., Rao, A. V., Pajonk, G., "Hydrophobic and physical properties of the ambient pressure dried silica aerogels with sodium silicate precursor using various surface modification agents", *Appl Surf Sci*. Vol. 253, pp.6032-6040, (2007).
- [65] Amirkhani, L., Bargozin, H., Moghaddas, J. S., Ahrian, M. M., "Synthesis of nanoporous silica aerogels for adsorption and separation of materials", *Journal of Separation Science and Engineering*. Vol. 2, pp. 55-68, (2010).
- [66] Firoozmandan, M., Moghaddas, J., Yasrebi, N., "Performance of water glass-based silica aerogel for adsorption of phenol from aqueous solution", *J Sol-Gel Sci Technol*. Vol. 79, pp.67-75, (2016).

- [67] Liu, H., Sha, W., Cooper, A. T., Fan, M., "Preparation and characterization of a novel silica aerogel as adsorbent for toxic organic compounds, *Colloids Surf. A Physicochem*", *Eng. Asp.* Vol. 347, pp. 38-44, (2009).
- [68] Yaqubzadeh, A. R., Ahmadpour, A., Bastami, T. R., Hataminia, M. R., "Low-cost preparation of silica aerogel for optimized adsorptive removal of naphthalene from aqueous solution with central composite design (CCD)", *J. Non-Crystalline Solids*. Vol. 447, pp. 307-314, (2016).
- [69] Sorour, M. H., Hani, H. A., Al-Bazedi, G. A., EL-Rafei, A. M., "Hydrophobic silica aerogels for oil spills clean-up, synthesis, characterization and preliminary performance evaluation", *J. Porous Mater.* Vol. 23, pp. 1401-1409, (2016).
- [70] Minju, N., Abhilash, P., Nair, B. N., Peer Mohamed, A., Ananthakumar, S., "Amine impregnated porous silica gel sorbents synthesized from water-glass precursors for CO₂ capturing", *Chemical Engineering Journal*. Vol. 269, pp. 335-342, (2015).
- [71] Meng, S., Yu, S., Tang, F., Hu, X., Lu, J., Fei, X., Zhu, M., "Fiber engineering of silica-based aerogels with surface specificity and regenerability for continuous removal of dye pollutants from wastewaters", *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 314, pp. 110874-110882, (2021)
- [72] Lin, Y. F., Syua, C. R., Huang, K. W., Lin, K. Y. A., "Synthesis of silica aerogel membranes using low-cost silicate precursors for carbon dioxide capture", *Chemical Physics Letters*. Vol. 726, pp. 13-17, (2019).
- [73] Alnaief, M., Antonyuk, S., Hentzschel, C. M., Leopold, C. S., Heinrich, S., Smirnova, I., "A novel process for coating of silica aerogel microspheres for controlled drug release applications", *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 160, pp. 167-173, (2012).
- [74] Tiryaki, E., Elalmış, Y. B., Karakuzu İkizler, B., Yücel, S., "Novel organic/inorganic hybrid nanoparticles as enzyme-triggered drug delivery systems: Dextran and Dextran aldehyde coated silica aerogels", *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. Vol. 56, pp. 101517-101530, (2020).
- [75] Yousefi Amiri, T., Moghaddas, J. S., "Reaction Parameters Influence on the Catalytic Performance of Copper-Silica Aerogel in the Methanol Steam Reforming", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44, pp. 84-90, (2016).
- [76] Yousefi Amiri, T., Bargozin, H., Moghaddas, J. S., "A Review of Catalysts Based on Silica Aerogels", *Iranian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 19, pp. 49-69, (2020).
- [77] Ling, L. S., Hamdan, H., "Sulfated Silica-Titania Aerogel as a Bifunctional Oxidative and Acidic Catalyst in the Synthesis of Diols", *Journal of Non Crystalline Solids*, 354, pp. 3939-3943, (2008).
- [78] Gao, T., Jelle, B. P., Gustavsen, A., Jacobsen, S., "Aerogel-incorporated concrete: an experimental study", *Constr. Build. Mater.* Vol. 52, pp. 130-136, (2014).
- [79] Jia., G., Lia, Z., Liuc, P., Jing, Q., "Preparation and characterization of aerogel/expanded perlite composite as building thermal insulation material", *J. Non-Crystalline Solids*. Vol. 482, pp. 192-202, (2018).
- [80] Chen, Y. X., Sepahvand, S., Gauvin, F., Schollbach, K., Brouwers, H. J. H., Yu, Q., "One-pot synthesis of monolithic silica-cellulose aerogel applying a sustainable sodium silicate precursor", *Construction and Building Materials*. Vol. 293, p. 123289, (2021) .
- [81] Nguyen, Th. H., Mai, N. T., Minnam Reddy, V. R., Jung, J. H., Nguyen Truong, N. T., "Synthesis of silica aerogel particles and its application to thermal insulation paint", *Korean J. Chem. Eng.* Vol. 37, pp. 1803-1809, (2020).