

POROSIDAD EN AEROGELAS ESTUDIADA MEDIANTE TÉCNICAS PALS

W. Salgueiro¹, A. Somoza^{1,2} y M. Petkov³

¹IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCentro, Pinto 399, B7000GHG Tandil

²Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires

³Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, 91109, CA, U. S. A

e-mail: wsalgue@exa.unicen.edu.ar

Se estudia la porosidad en aerogeles de sílice con densidades de 90 mg/cm³, 25 mg/cm³ y 4 mg/cm³ aplicando espectroscopía temporal de aniquilación de positrones (PALS). Específicamente se analiza la variación relativa de la estructura de microporos, mesoporos y macroporos en función de la densidad en estos materiales.

The porosity is studied by means of positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) in silica aerogels with densities of 90 mg/cm³, 25 mg/cm³ and 4 mg/cm³. Specifically the micropores, mesopores and macropores structure as a function of density is studied.

I. INTRODUCCIÓN

Los aerogeles constituyen un área de investigación sumamente interesante dentro de la física de materiales. Sus propiedades únicas y particulares tanto desde el punto de vista físico como químico y por sobre todo la baja densidad con que se ha logrado fabricarlos en los últimos años hacen que estos materiales sean objeto de actual e intensa investigación.

Como aplicación ampliamente destacada de los aerogeles se menciona su uso en colectores de polvo cósmico⁽¹⁾, campo de aplicación, donde se han revelado como un material de propiedades únicas. Ello es consecuencia de que son suficientemente blandos como para disipar la energía cinética resultante de la hipervelocidad de las partículas cósmicas sin destruirlas como consecuencia del impacto. Por otra parte se menciona que estos materiales exhiben muy buenas propiedades ópticas de transmisión en el visible lo que permite ubicar fácilmente las mencionadas partículas atrapadas en el volumen del colector para su posterior estudio.

La muy baja densidad de los aerogeles⁽¹⁾, aunada a propiedades ya mencionadas ha estimulado su investigación con vistas a diferentes aplicaciones como por ejemplo matriz de soporte de residuos radiactivos⁽²⁾, supercapacitores⁽³⁾, o paneles de aislamiento⁽⁴⁾ en los que pueden reunir las características de muy buena transparencia con alto aislamiento térmico. Tales propiedades se observan a menudo contrapuestas en otros materiales, cuando se las analiza en función del espesor de panel aislante.

Como consecuencia de los motivos expuestos en lo precedente la caracterización de la microestructura de los aerogeles resulta de fundamental importancia ya que permite entender y predecir el comportamiento macroscópico de estos materiales que exhiben una alta porosidad abierta y continua. La configuración de la red sólida determina las propiedades mecánicas y térmicas. Por su parte la porosidad determina la permeabilidad a especies moleculares o atómicas y es por ello que la investigación de dicha porosidad resulta de suma

importancia en física aplicada, química, microelectrónica, biología y medicina⁽⁵⁾.

Con objeto de investigar porosidad en materiales se aplican diferentes técnicas tales como dispersión de neutrones o radiación X, microscopía electrónica, absorción de gases, inclusión de mercurio, etc⁽⁶⁾. Entre ellas, en la última década, la espectrometría temporal de aniquilación de positrones se ha revelado como una herramienta que contribuyó significativamente en estudios de nanoporosidades. En efecto, en medios porosos se observa que al inyectarse positrones los mismos pueden aniquilarse en defectos o asociarse a un electrón formando positronio (Ps), un estado ligado electrón-positrón que es altamente sensible a volúmenes abiertos en el material. Es así que la técnica puede proporcionar información acerca de defectos con tamaños del orden de monovacancias hasta voids, rango en donde se obtiene información a partir de la aniquilación de positrones, o información acerca de poros que pueden exhibir tamaños desde el orden nanométrico hasta macroporos. Cuando se aniquilan, tanto el positron como el positronio, se emite radiación gamma que contiene la información sobre la estructura de poros y su morfología. Más detalles experimentales acerca de la técnica y sus potencialidades como así también acerca del proceso de aniquilación electrón-positrón y aniquilación de positronio pueden encontrarse en bibliografía específica^(7,8) y trabajos de los autores⁽⁹⁻¹¹⁾.

Para pequeños poros o volumen libre en polímeros el modelo TE de Tao y Eldrup^(12,13) ha sido ampliamente usado para vincular el tamaño del volumen donde se aniquila el positronio con el parámetro positrónico tiempo de vida correspondiente a la aniquilación del o-Ps por pick-off^(14,15). Cuando el tamaño (dimensión típica, en este caso diámetro) de los poros se encuentra en el rango de 2 a 20 nm o aún mayores el modelo TE ya no puede aplicarse, por ello se ha desarrollado el modelo RTE, extensión con aproximación de geometría rectangular del modelo TE^(5,16). El modelo RTE ha mostrado ser una adecuada extensión del modelo TE para el cálculo de

porosidad con dimensiones típicas hasta en el orden de los macroporos^(17,18).

En este trabajo se presentan resultados preliminares del análisis de la distribución de porosidad en tres aerogeles de sílice de diferentes densidades usando como técnica experimental la espectrometría temporal positrónica y aplicando el modelo RTE. Siguiendo la clasificación de la *International Union of Pure and Applied Chemistry* se considera microporo a la porosidad con diámetro menor de 2 nm, mesoporos cuando el diámetro se encuentra entre 2 y 50 nm y macroporos cuando el diámetro es mayor que 50 nm.

II. EXPERIMENTAL

Los aerogeles de sílice que se estudian exhiben densidades de 90 mg/cm³, 25 mg/cm³ y 4 mg/cm³ y fueron fabricados usando el procedimiento desarrollado para el colector de partículas del NASA Stardust Project^(1,19), los valores consignados de densidades se lograron mezclando diferentes cantidades de solvente en la solución. Las muestras fueron secadas mediante secado supercrítico de CO₂ en un vaso de alta presión.

Las mediciones PALS se efectuaron en un espectrómetro temporal de tiempo de vida de aniquilación de positrones del tipo *fast-fast*⁽⁹⁻¹¹⁾ con una fuente emisora de 20 µCi fabricada depositando ²²NaCl en solución sobre una folia de kapton de 7.5 µm de espesor y colocada entre dos probetas idénticas del material en estudio. Los datos (espectros) se acumularon en 2048 canales del analizador multicanal con una relación de 455 ps/canal y con un área bajo cada espectro de aproximadamente 5x10⁵ eventos. Los espectros obtenidos se analizaron con los programas de uso estándar POSITRONFIT⁽²⁰⁾ y LT⁽²¹⁾ con una adecuada corrección de fuente.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se presenta un espectro típico obtenido en la medición de la muestra con densidad 90 mg/cm³. El análisis de los espectros PALS en aerogeles exhibe particulares complicaciones que requieren un tratamiento específico. En efecto se obtienen cuatro o más componentes de tiempo de vida con sus correspondientes intensidades asociadas. Sin embargo, en este caso y a diferencia de lo que se observa por ejemplo en polímeros, las componentes de tiempo de vida resultan de decaimientos exponenciales no ortogonales que contribuyen al espectro, lo que se manifiesta en que se observan coeficientes de correlación distintos de cero entre los tiempos de vida e intensidades no asociadas entre sí⁽²²⁾.

Como se observa en la Fig. 1 en el caso de los resultados bajo análisis en este trabajo los tiempos de vida cortos, que contribuyen al pico que se observa entre el canal 200 y el 250, dominan estadísticamente las operaciones matemáticas y por lo tanto obstruyen el análisis de los tiempos de vida largos que son precisamente los de interés ya que están asociados a la aniquilación de o-Ps en la porosidad del aerogel. Por ello se siguió el procedimiento usual^(5,23) en el análisis de este tipo de datos con el programa POSITRONFIT y el inicio del rango de ajuste (t_0 , tiempo cero de tiempo de vida de aniquilación) se incrementó hacia canales superiores y

se obtuvo la variación del tiempo de vida en función de t_0 . Para valores de t_0 suficientemente altos la contribución de los tiempos de vida cortos se hace despreciable y los tiempos de vida largos que contienen información sobre la porosidad ya no cambian. Este procedimiento se usó fundamentalmente para extraer tiempos de vida largos en el orden de 70 o más ns y durante el ajuste se obtiene, además, componentes de aniquilación de positronio en poros caracterizados por menores tiempos de vida de aniquilación de positrones. El procedimiento tiene el inconveniente de que se pierde irreversiblemente la información acerca de las intensidades de cada componente, sin embargo ello no afecta la información que se busca en este trabajo ya que son los tiempos de vida quienes posibilitan determinar el tamaño de la porosidad. Por otra parte, los resultados obtenidos exhiben un buen acuerdo con los arrojados en el análisis de los mismos espectros mediante LT.

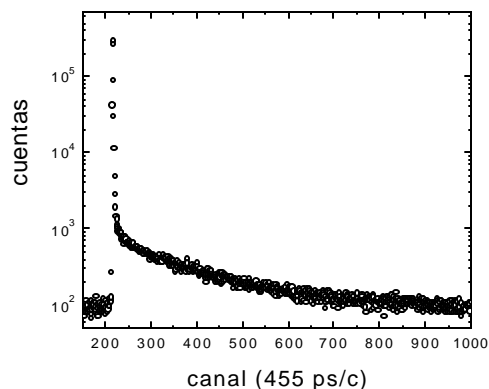


Figura 1. Espectro PALS típico de aniquilación en aerogeles correspondiente a la muestra de 90 mg/cm³. (Ver texto).

En la Tabla I se presentan los valores más probables de tiempos de vida obtenidos para las tres densidades de aerogeles estudiadas. En la misma tabla se consignan los resultados de la estimación del valor representativo de tamaño de porosidad que se obtuvo considerando el ya mencionado modelo RTE. Se han clasificado los resultados en dos grupos separados correspondientes a microporos y mesoporos

Tabla I. Resultados del tiempo de vida t_{o-Ps} . Con sus correspondientes tamaño de poros estimados mediante el modelo RTE, donde a es el lado del poro en aproximación rectangular (Ver texto).

Dens. mg/cm ³	t (ns) microporos	a (nm) microporos	t (ns) mesoporos	a (nm) mesoporos
90	11.4 ± 1.4	~1.7	76.0 ± 1.0	~6.5
25	13.9 ± 5.7	~1.9	83.8 ± 2.3	~8.0
4	27.1 ± 5.3	~2.9	112.8 ± 8.0	~20.0

Debido a la naturaleza fractal de la estructura del aerogel y considerando que los programas de análisis POSITRONFIT y LT arrojan como resultado el valor más probable de la distribución de porosidad, se concluye que la porosidad los aerogeles en estudio exhibe una distribución bimodal asociada a la presencia de microporos y mesoporos. No fue posible obtener dichas distribuciones con la estadística acumulada en las condiciones de este trabajo debido a limitaciones experimentales que plantean estos materiales de baja densidad. Por otra parte debe notarse que no se observan tiempos de vida que puedan asociarse a la aniquilación de o-Ps en macroporos

Asimismo se observa que los valores más probables de las distribuciones bimodales exhiben dependencia con la densidad del aerogel, siendo mayor el tamaño de poros en función de la disminución de la densidad. Los resultados se encuentran en aceptable acuerdo con estimaciones de porosidad por otros métodos, si se consideran diferencias en el tipo y método de preparación de las muestras⁽²⁴⁾. A modo de ejemplo se citan mediciones por absorción y desorción de nitrógeno que arrojan como resultado distribuciones de porosidad en el orden de 1-10 nm⁽²⁴⁾.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha mostrado que las técnicas PALS permiten estimar la porosidad en aerogeles brindando información sobre diferente tipo de porosidad en el material.

Los aerogeles en estudio exhiben una distribución bimodal de porosidad asociada a la presencia de microporos y mesoporos con valores más probables de cada tipo de porosidad que es función de la densidad del aerogel.

Nuevas experiencias con el objeto de profundizar el estudio de la distribución de porosidad en estos materiales se encuentran en desarrollo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP N° 02825; PEI 6053), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. (PICT N° 12-14376 y PID 0435), CICPBA y SECYT (UNCentro).

Referencias

- 1- P. Tsou. J. Non-Cryst. Solids. **186**, 415 (1995).
- 2- J. Reynes, T. Woignier, J. Phalippou. J. Non-Cryst. Solids. **285**, 323 (2001).
- 3- C. Schmitt, H. Pröbstle, J. Fricke. J. Non-Cryst. Solids. **285**, 277 (2001).

- 4- W. C. Ackerman, M. Vachlos, S. Rouanet, J. Fruendt. J. Non-Cryst. Solids. **285**, 264 (2001).
- 5- I. Mincov, M. Petkov, P. Tsou, T. Troev. Submitted to Phys Rev D.
- 6- G. Consolati, G. Dotelli, F. Quass. Mater. Sci Eng. A **262**, 304 (1999).
- 7- M. Weber y K Lynn en "Positron and Positronium Chemistry". Editores Y Jean, P. Mallon, D. Schrader, World Scientific, New Jersey (2003). p. 167.
- 8- A. Dupasquier, en "Positron Solid State Phys". Editores. W. Brandt and A. Dupasquier, North-Holland, Amsterdam (1983) p510.
- 9- W. Salgueiro, A. Somoza, O. Cabrera, G. Consolati. Cement and Concrete Res. **34**, 91 (2004)
- 10- M. C. Fuertes, W. Salgueiro, A. Somoza, J. M. Porto López. Scripta Materialia. **50**, 301 (2004).
- 11- W. Salgueiro, A. Marzocca, A. Somoza, G. Consolati, S. Cerveny, F. Quasso, S. Goyanes. Polymer **45**, 6037 (2004).
- 12- S. J. J Tao. Chem. Phys. **56**, 5499 (1972).
- 13- M. Eldrup, D. Lightbody y N. Sherwood. Chem. Phys **63**, 51 (1981).
- 14- Y. C. Jean. Mater. Sci. Forum **59**, 175 (1995).
- 15- A. Marzocca, S. Cerveny, W. Salgueiro, A Somoza y L. Gonzalez. Phys Rev E **65**, 21801-1 (2002).
- 16- T. L. dull, W. E. Frieze, D. W. Gidley. J. Phys. Chem B **105**, 4657 (2001).
- 17- D. W. Gidley, W. E. Frieze, T. L. Dull, A. F. Yee, E. T. Ryan, H. M. Ho. Phys. Rev B **60**, R5157 (1999).
- 18- D. W. Gidley, W. E. Frieze, T. L. Dull, J. Sun, A. F. Yee, C. V. Nguyen, D. Y. Yoon. Appl. Phys. Lett **76**, 1282 (2000).
- 19- J. McDonnell, M. Burchell, S. Green, M. Leese, D. Wallis, J. Zarnecki, D. Calling, D. Brownlee, P. Tsou, L. Colangeli, E. Bussoletti, G. Drolshagen, C. Maag, H. Yano. Advances in Space Research. **25**, 315 (2000).
- 20- P. Kirkegaard, N. Pedersen y M. Eldrup. "PATFIT Program Risø-M-2740" (RNL, Roskilde, Denmark, 1989).
- 21- J. Kansy, Mater. Sci. Forum. **363-365**, 652 (2000).
- 22- G. Dlubek, Ch. Hübner, S. Eichler. Nucl. Instr. and Meth. B **142**, 191 (1988).
- 23- M. P. Petkov, C. L. Wang, M. Weber, K. G. Lynn, K. P. Rodbell. J. Phys. Chem B **107**, 2725 (2003)
- 24- W. C. Ackerman, M. Vlachos, S. Rouanet, J. Fruendt. J. Non-Cryst. Solids **285**, 264 (2001).