

Mục lục

I. TỔNG QUAN VỀ NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG VẬT LIỆU SIÊU CÁCH NHIỆT AEROGEL TRONG VẬT LIỆU XÂY DỰNG TRÊN THẾ GIỚI VÀ TẠI VIỆT NAM	1
1. Giới thiệu về aerogel	1
2. Các loại aerogel	2
3. Ứng dụng của aerogel	3
II. PHÂN TÍCH XU HƯỚNG NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG VẬT LIỆU AEROGEL TRONG LĨNH VỰC XÂY DỰNG TRÊN CƠ SỞ SÁNG CHẾ QUỐC TẾ.....	6
1. Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng vật liệu aerogel trong lĩnh vực xây dựng theo thời gian	6
2. Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng vật liệu aerogel trong lĩnh vực xây dựng theo quốc gia	7
3. Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng vật liệu aerogel trong lĩnh vực xây dựng theo các hướng nghiên cứu.....	7
4. Các đơn vị dẫn đầu sở hữu sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng vật liệu aerogel trong lĩnh vực xây dựng	8
5. Sáng chế tiêu biểu	8
6. Kết luận	9
III. GIỚI THIỆU QUY TRÌNH TỔNG HỢP SILICA AEROGEL TỪ NGUỒN NGUYÊN LIỆU THỦY TINH LỎNG VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT SƠN NƯỚC CÁCH NHIỆT TRÊN CƠ SỞ SILICA AEROGEL.....	9
1. Tổng hợp silica aerogel từ thủy tinh lỏng	9
1.1 Nội dung nghiên cứu thực nghiệm.....	11
1.2 Kết quả nghiên cứu và bàn luận	12
2. Sản xuất sơn nước cách nhiệt có sử dụng silica aerogel.....	16
2.1 Nội dung nghiên cứu thực nghiệm.....	17
2.2 Kết quả	18
TÀI LIỆU THAM KHẢO	22

I. TỔNG QUAN VỀ NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG VẬT LIỆU SIÊU CÁCH NHIỆT AEROGEL TRONG VẬT LIỆU XÂY DỰNG TRÊN THẾ GIỚI VÀ TẠI VIỆT NAM

1. Giới thiệu về aerogel

Aerogel được định nghĩa là một hệ gel khô (không chứa dung môi trong hệ gel) với một lượng lớn lỗ rỗng trong cấu trúc, aerogel có khối lượng cực kỳ nhẹ nên aerogel còn được gọi dưới cái tên “khói băng” hay “khói rắn”. Aerogel được tổng hợp bước đầu bằng quá trình hình thành hệ sol-gel, trong đó quá trình hình thành sol-gel thường được thực hiện ở điều kiện áp suất khí quyển và nhiệt độ phòng. Hệ gel thường được hình thành từ phản ứng polymer hóa giữa những hạt sol với nhau hoặc cũng có thể được polymer hóa trực tiếp từ những phân tử vật liệu ban đầu mà không cần hình thành nên hệ sol. Tiếp theo quá trình hình thành hệ sol-gel, là quá trình già hóa hệ gel, quá trình này giúp củng cố, tăng cường liên kết giữa các phân tử trong hệ gel và cuối cùng là quá trình làm khô dung môi. Quá trình làm khô dung môi là quá trình thay thế dung môi trong hệ “gel ướt” bằng không khí, đây là một quá trình phức tạp, đòi hỏi sử dụng công nghệ đặc biệt vì nếu dung môi trong gel ướt được làm bay hơi theo những cách thông thường như sấy khô hoặc nung thì sẽ gây ra hiện tượng “sụp” cấu trúc của gel để tạo thành dạng *xerogel*. Công nghệ thường được sử dụng để làm khô hệ gel ướt đó là phương pháp trích ly dung môi bằng CO₂ siêu lỏng tới hạn (SCD). Sự ra đời của Aerogel bắt nguồn từ một câu chuyện được kể lại vào cuối những năm 1920, khi Samuel Kistler (1900-1975), giáo sư hóa học người Mỹ đã đánh cược với đồng nghiệp của mình Charles Learned rằng: “Có tồn tại một loại gel không chứa thành phần chất lỏng bên trong nó”. Tất nhiên, không một ai tin điều ông nói là đúng. Bằng sự kiên trì và quyết tâm của mình, sau nhiều thử nghiệm và gặp không ít thất bại, cuối cùng Kistler đã tìm ra một loại gel ở trạng thái khí (không phải trạng thái lỏng), một loại gel mới chưa từng được biết đến, thậm chí chưa một ai tưởng tượng ra nó. Ông đã trở thành người đầu tiên thay thế được trạng thái lỏng của gel thành trạng thái khí và đặt tên cho nó là “Aerogel”. Năm 1931, ông đã công bố phát hiện của mình trong bài viết: “Coherent Expanded Aerogels and Jellies”, đăng trên tạp chí khoa học Nature.

Trong các loại aerogel đã được tạo ra trên thế giới, thì silica aerogel được nghiên cứu, ứng dụng rộng rãi và tiêu thụ nhiều nhất bởi vì silica aerogel được tổng hợp với quy trình khá đơn giản, nguồn nguyên vật liệu để tổng hợp nên silica aerogel rất phong phú và dồi dào, đồng thời silica aerogel có nhiều tính chất đặc biệt như độ truyền suốt ánh sáng, dễ dàng được biến tính và thay đổi để có thể phù hợp với nhiều mục tiêu ứng dụng khác nhau. Aerogel đầu tiên trên thế giới được tổng hợp nên đó là silica aerogel vào năm 1931 bởi Samuel Stephens Kistler, ông có thể giữ nguyên cấu trúc, hình dạng của hệ gel lỏng trong khi lấy đi hết dung môi trong đó. Để làm được điều đó ông đã sử dụng phương pháp trích ly hết tất cả dung môi trong hệ gel bằng phương pháp chiết suất siêu lỏng tới hạn và để lại là một cấu trúc rắn có mật độ cực thấp. Từ thành công đó cho đến nay, người ta đã tạo nên rất nhiều loại aerogel từ nhiều loại vật liệu khác nhau từ aerogel một

thành phần đến composite aerogel. Aerogel một thành phần bao gồm aerogel oxit kim loại (silica aerogel, nhôm oxit aerogel, crôm oxit aerogel, titan oxit aerogel, sắt oxit aerogel, kẽm oxit aerogel...) và không phải loại oxit nào cũng có thể tạo được aerogel, vì đòi hỏi phải xảy ra quá trình sol-gel và không phải oxit kim loại nào cũng có thể hình thành hệ sol-gel ví dụ như Na_2O , K_2O ..., aerogel hữu cơ (resin aerogel và cellulose aerogel), carbon aerogel (carbon nanotube aerogel, graphene aerogel) và một số loại aerogel khác. Aerogel composite gồm có các loại như phức hợp aerogel, gradient aerogel và micro-/nano- aerogel composite. Hiện nay loại vật liệu aerogel composite đang được sản xuất và ứng dụng rất rộng rãi trên thế giới trong nhiều lĩnh vực khác nhau như trong ngành vật liệu xây dựng, ngành sản xuất trang phục...

2. Các loại aerogel

- Aerogel silica là vật liệu siêu nhẹ, cách nhiệt cực tốt

Aerogel silica là dạng được tìm thấy sớm nhất và phổ biến nhất của gel khí, còn được gọi là “khối đóng băng”, có màu xanh trong mờ. Silica aerogel là một cấu trúc xốp chứa đến hơn 90% không khí, nặng hơn không khí 3 lần. Silica aerogel thu được chứa đến 98% là không khí và chỉ có 2% chất rắn. Vì cấu trúc siêu xốp mà silica aerogel rất nhẹ với khối lượng riêng vào khoảng $0.03\text{-}0.35\text{ g/cm}^3$, diện tích bề mặt riêng từ $600\text{-}1000\text{ m}^2/\text{g}$, cách nhiệt tốt với hệ số cách nhiệt $2\text{-}4 \times 10^{-6}$ gấp 3-5 lần sợi bông gôm và cách âm tốt với vận tốc truyền âm 100 m/s .

- Aerogel carbon là vật liệu có diện tích bề mặt cực cao, dẫn điện tốt

Aerogel carbon có màu đen và đục, là loại gel khí có độ xốp và diện tích bề mặt rất lớn ($400 - 1.000\text{ m}^2/\text{g}$), chỉ vài cm^3 vật liệu có thể trải rộng trên mặt nước với diện tích gần bằng một sân bóng. Ngoài ra aerogel carbon là một chất có thể dẫn điện với hệ số dẫn điện có thể đạt 500 S/cm , tuy không bằng các aerogel từ kim loại nhưng lại rất đặc biệt ở chỗ, khả năng dẫn điện của nó có thể thay đổi tùy theo mật độ phân bố rắn trong cấu trúc. Do đó, carbon aerogel là một vật liệu tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị điện tử.

- Aerogel oxit kim loại là vật liệu chịu va đập mạnh, nhiều màu sắc rực rỡ

Aerogel oxit kim loại có nhiều màu sắc rực rỡ, tùy thuộc vào oxit kim loại tạo ra nó. Aerogel oxit nhôm, titania, zirconia có màu xanh hoặc trắng; aerogel oxit sắt: màu đỏ hoặc màu vàng đục; aerogel oxit crôm: màu xanh lá cây hoặc xanh dương mờ. Ngoài ra còn có màu tím oải hương, màu vàng sáng, màu hồng phớt. Aerogel oxit nhôm có khả năng chịu va đập mạnh, do đó được NASA sử dụng trong các lưới thu bụi vũ trụ để thu những hạt vật chất di chuyển với tốc độ cao.

- Các dạng aerogel cải tiến

Hiện nay, công nghệ chế tạo aerogel được phát triển, nhiều vật liệu được bổ sung trong quá trình chế tạo để tạo ra aerogel có nhiều tính năng mới. Các nhà khoa học Mỹ đã tạo ra loại aerogel từ đất sét, có bổ sung thêm một số polyme để tạo ra loại aerogel siêu nhẹ, vừa kỵ nước, vừa cực kỳ ưa dầu, có thể thấm hút một lượng dầu lớn gấp 7 lần trọng lượng của nó, sau đó có thể tách dầu dễ dàng

để tái sử dụng mà đầu vẫn giữ nguyên tính chất ban đầu. Aerogel nguyên bản có một số nhược điểm đó là tính giòn dễ vỡ nên gây sự hạn chế trong quá trình ứng dụng thực tế, chính vì thế người ta đã chế tạo ra rất nhiều loại vật liệu composite aerogel nhằm tăng cường độ chịu uốn, kéo, nén của aerogel mà không gây ảnh hưởng nhiều đến tính chất ưu việt của chúng như thẩm cách nhiệt là composite silica aerogel với các loại sợi polymer, aerogel-X là aerogel của các polymer hữu cơ có độ bền uốn cực tốt...

3. Ứng dụng của aerogel

Aerogel được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học, công nghệ và đời sống như:

- Vật liệu cách nhiệt cho các công trình xây dựng, bồn phản ứng, đường ống dẫn hóa chất, cách nhiệt cho hàng hóa trong quá trình vận chuyển, quần áo, giày bảo hộ đặc biệt...;

- Vật liệu cách âm cho các công trình nhà hát, rạp chiếu phim, sân thể thao, công trình tàu điện ngầm...;

- Vật liệu chống cháy;

- Vật liệu trong ngành điện: điện cực trong tụ điện, cảm biến đo độ ẩm, pin, tế bào nhiên liệu, vật liệu từ tính mềm...;

- Ngành công nghiệp vũ trụ;

- Ngành mỹ phẩm;

- Ngành sản xuất dược phẩm.

Theo khảo sát của Allied market research 26/06/2014, thị trường tiêu thụ của aerogel đặc biệt silica aerogel và carbon aerogel có thể lên đến 1,926.6 triệu đô la Mỹ vào năm 2021, khảo sát trên có thể cho chúng ta thấy cái nhìn bao quát về tầm quan trọng của vật liệu aerogel xu hướng sử dụng aerogel trên thế giới. Trong đó silica aerogel là vật liệu mang lại doanh thu lớn nhất trong các loại aerogel.

* Ứng dụng của silica aerogel

Silica aerogel là một vật liệu rắn xốp siêu nhẹ có được từ trạng thái gel tương ứng sau khi thành phần lỏng trong cấu trúc được thay thế bằng một chất khí.

Tính chất cơ bản của silica aerogel

Tính chất	Đơn vị	Khoảng giá trị
Trọng lượng biểu kiến	g/cm ³	0.03-0.35
Diện tích bề mặt riêng	m ² /g	600-1000
Độ xốp	%	85-98
Kích thước trung bình lỗ xốp	nm	5~20
Kích thước hạt silica	nm	2-5
Hệ số dẫn nhiệt	mW/m.K	10-25

Silica aerogel có hệ số dẫn nhiệt trong khoảng 10-22 mW/m.K thấp hơn so với xốp cách nhiệt polyurethane (~25 mW/m.K), bông khoáng (~40 mW/m.K),

bông thủy tinh (50 mW/m.K)... Hiện nay silica aerogel là aerogel được sử dụng nhiều nhất trong các loại aerogel chủ yếu được ứng dụng trong lĩnh vực vật liệu cách nhiệt như chế tạo tấm cách nhiệt, sơn cách nhiệt, kính cách nhiệt... chủ yếu ứng dụng trong ngành công nghiệp dầu khí và lĩnh vực xây dựng. Ngoài ra silica aerogel còn được ứng dụng trong các lĩnh vực khác như điện cực ắc quy, tụ điện – tụ hóa; chất mang xúc tác; chất hấp phụ - chất hấp thụ dầu loang trên biển, chất mang dược phẩm...

* Phương pháp tổng hợp silica aerogel

Silica aerogel có thể được tổng hợp nên từ nhiều loại tiền chất khác nhau như silicon alkoxide có cấu trúc $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ phổ biến nhất đó là tetramethyorthosilicate (TMOS), tetraethyorthosilicate (TEOS), methyltrimethoxysilane (MTMS), methyltriethoxysilane (MTES) hoặc tiền chất muối silicate hòa tan như sodium silicate, aluminosilicates, calcium silicates trải qua nhiều quá trình xử lý khác nhau nhưng về cơ bản quá trình tổng hợp được chia làm 2 giai đoạn chính: tạo sol-gel, và làm khô dung môi trong hệ gel.

- **Giai đoạn tạo sol-gel:** bắt đầu bằng việc hình thành hệ sol là một trạng thái mà trong đó các hạt rắn phân bố đồng đều trong dung môi phân tán là nước. Các hạt sol hình cầu sẽ được hình thành từ phản ứng ngưng kết các phân tử $\text{Si}(\text{OR})_4$ với R có thể là H hoặc chuỗi alkyl, để tạo thành các cầu nối -Si-O-Si-, kết quả là sự hình thành nên các hạt có kích thước có kích thước phân bố trải từ 1-1000nm phân bố đồng đều trong dung dịch. Quá trình tạo gel tiếp đó, xảy ra khi các hạt sol liên kết với nhau để tạo thành một mạng lưới 3D trong hệ dung môi. Gel là một dạng polymer vô cơ, nó tồn tại dưới trạng thái rắn trong chất lỏng.

- **Giai đoạn làm bay hơi dung môi trong hệ gel:** Sau quá trình già hóa gel, dung môi ethanol sẽ bị “nhốt” trong mạng lưới silica gel. Khi dung môi trong silica gel được làm bay hơi bằng phương pháp sấy thông thường, do áp suất mao quản, cấu trúc gel sẽ bị sụp đổ và khối gel sau khi khô (xerogel) sẽ không giữ được hình dạng và cấu trúc như gel ướt. Do đó, để tạo aerogel, dung môi cần được làm bay hơi khỏi mạng lưới gel mà không làm thay đổi cấu trúc, hình dạng của khối gel bằng các kỹ thuật đặc biệt như trích ly dung môi trong alcogel bằng phương pháp siêu lỏng tới hạn (SCD), phương pháp làm khô dung môi ở áp suất khí quyển (APD) với sự biến tính bề mặt silica gel và làm khô dung môi bằng phương pháp đông lạnh trong đó hiện nay phương pháp thường được sử dụng nhất là phương pháp siêu lỏng tới hạn với chất lượng silica aerogel ổn định và có thể chế tạo được cho nhiều loại sản phẩm khác nhau. Tuy nhiên, phương pháp làm khô dung môi ở áp suất khí quyển (APD) với sự biến tính bề mặt silica gel đang dần được chú ý và mở rộng bởi nó có thể giúp giảm giá thành sản phẩm và đơn giản hóa công nghệ sản xuất silica aerogel. Nhiều hãng sản xuất silica aerogel lớn như Cabot Corp (Hoa kì) đã cho ra một số loại sản phẩm silica aerogel sản xuất theo công nghệ APD này.

Từ thành công của Samuel Stephens Kistler vào năm 1931 tổng hợp silica aerogel từ thủy tinh lỏng, thì vào cuối những năm 1960, Stanislaus Teichner học trò của Samuel Stephens Kistler đã nghiên cứu tổng hợp silica aerogel từ

tetramethyorthosilicate (TMOS), loại silica aerogel này có chất lượng tốt hơn, có cấu trúc bền vững hơn và độ truyền suốt ánh sáng tốt hơn silica aerogel đi từ nguyên liệu thủy tinh lỏng. Ngay sau đó, nhà máy đầu tiên sản xuất silica aerogel được xây dựng tại Sjobo, Thụy Điển thiết kế hệ thống trích ly dung môi bằng methanol siêu lỏng tới hạn dung tích 3000 lit. Tuy nhiên hệ thống vận hành đã gặp trục trặc và rò rỉ, đã gây nên một vụ nổ lớn khiến toàn bộ cơ sở vật chất bị thiệt hại buộc phải dừng sản xuất. Cho đến năm 1983, Arlon Hunt đã tạo ra một cuộc cách mạng trong sản xuất silica aerogel bằng cách thay thế nguyên liệu TMOS khá độc hại bằng nguyên liệu tetraethyorthosilicate (TEOS) ít độc hại và an toàn hơn và methanol siêu lỏng tới hạn được thay thế bằng CO₂ siêu lỏng tới hạn khiến cho áp suất hoạt động của hệ thống trích ly giảm xuống do đó có thể giảm thiểu nguy cơ gây nổ trong quá trình hoạt động. Với phát minh này, các nhà máy sản xuất silica aerogel đầu tiên đã được hình thành và hoạt động như Aspen Systems (Hoa Kỳ), BASF (Thụy Điển), Cabot cooperation (Hoa Kỳ)...

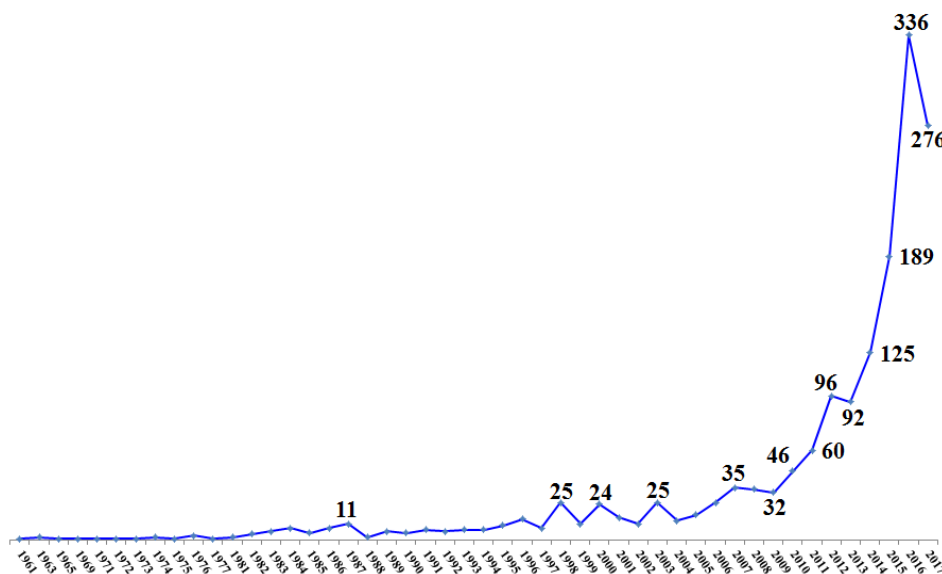
Thế hệ silica aerogel ban đầu được tổng hợp từ thủy tinh lỏng hoặc TEOS hoặc TMOS đều có tính ưa nước do sự hiện diện của các nhóm -OH trên bề mặt, silica aerogel sẽ bị phá hủy cấu trúc khi môi trường có độ ẩm cao, do đó gây hạn chế trong việc ứng dụng thực tế. Chính vì thế, các nhà khoa học đã bắt tay vào nghiên cứu thay đổi tính chất của silica aerogel từ ưa nước thành kỵ nước bằng cách thay thế các nhóm ưa nước -OH bằng các nhóm -Si-(CH₃)₃ kỵ nước nhờ trimethylsilyl- chloride (TMCS). Trong quá trình xử lý bề mặt silica aerogel bằng TMCS, người ta phát hiện ra rằng các nhóm -Si-(CH₃)₃ đồng thời sẽ giúp giảm sức căng bề mặt của gel với dung môi, khiến dung môi trong gel ướt có thể được làm bay hơi bằng cách sấy ở điều kiện áp suất khí quyển (APD) mà không cần sử dụng phương pháp trích ly dung môi siêu lỏng tới hạn. Aerogel đơn thuần dạng hạt, miếng được tổng hợp từ các tiền chất silicon alkoxide như TEOS và muối silicate như thủy tinh lỏng, có thể cho khả năng truyền suốt ánh sáng cao nhưng lại có tính giòn, dẫn đến không thể giữ nguyên cấu trúc trong quá trình sử dụng. Do đó, nhu cầu sản xuất một loại vật liệu silica aerogel có tính mềm dẻo, linh động để dễ dàng ứng dụng trong thực tế, người ta đã nghiên cứu chế tạo ra silica aerogel composite. Composite aerogel được tổng hợp từ hai hay nhiều nguyên liệu khác nhau thông thường từ tiền chất TEOS, muối silicate và các loại sợi (sợi thủy tinh, sợi gốm, sợi khoáng, sợi silica...). Các tiền chất sẽ được sử dụng để tạo gel trong một bộ khung bằng các loại sợi, sau đó toàn bộ gel và hệ khung sợi được trích ly dung môi bằng phương pháp siêu lỏng tới hạn, từ đó hình thành nên hệ silica aerogel được gia cố bằng sợi còn được gọi là thảm silica aerogel. Sự phát triển thảm composite aerogel mềm dẻo (flexible aerogel blanket) được bắt đầu vào năm 1993 bởi Aspen Aerogels và NASA Kennedy Space Center. Đặc tính cách nhiệt, mềm dẻo – linh động tự nhiên của thảm aerogel làm cho chúng trở nên hữu ích tại những chỗ nối uốn cong trong hệ thống phản ứng siêu hàn Cryogenic, hệ thống ống dẫn trong các ngành công nghiệp dầu khí, nguyên liệu sản xuất trang phục cho các nhà du hành vũ trụ và vật liệu chống cháy.

Tại Việt Nam hiện chưa có bất kì nghiên cứu cụ thể nào về kĩ thuật tổng hợp silica aerogel cũng như ứng dụng silica aerogel trong các lĩnh vực vật liệu cách nhiệt, từ nguồn nguyên liệu giá rẻ có sẵn trong nước, mặc dù tiềm năng ứng dụng loại vật liệu này là rất lớn đặc biệt là trong lĩnh vực vật liệu cách nhiệt.

Trung tâm Nghiên cứu Tìm kiếm Thăm dò và Khai thác Dầu khí (EPC), Viện dầu khí đã đăng kí bằng sáng chế “Vật liệu gel khí (aerogel) dùng để hấp phụ dầu tràn và nước thải nhiễm dầu” được Cục Sở hữu Trí tuệ - Bộ Khoa học và Công nghệ chấp nhận đơn hợp lệ (Quyết định số 68374/QĐ-SHTT). Sản phẩm này được tổng hợp nên từ nguồn nguyên liệu TEOS với giá khá cao lên đến 2 triệu đồng/ lit, cho nên sản phẩm thu được sẽ có giá thành cao. Đồng thời vật liệu aerogel này không có hình dạng nhất định do tính giòn của vật liệu nên mặc dù trên lý thuyết khả năng hấp thụ dầu tràn và nước thải rất tốt nhưng, không thể tái sử dụng được nhiều lần do cấu trúc vật liệu sẽ bị phá hủy do tác động ngoại lực.

II. PHÂN TÍCH XU HƯỚNG NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG VẬT LIỆU AEROGEL TRONG LĨNH VỰC XÂY DỰNG TRÊN CƠ SỞ SÁNG CHẾ QUỐC TẾ

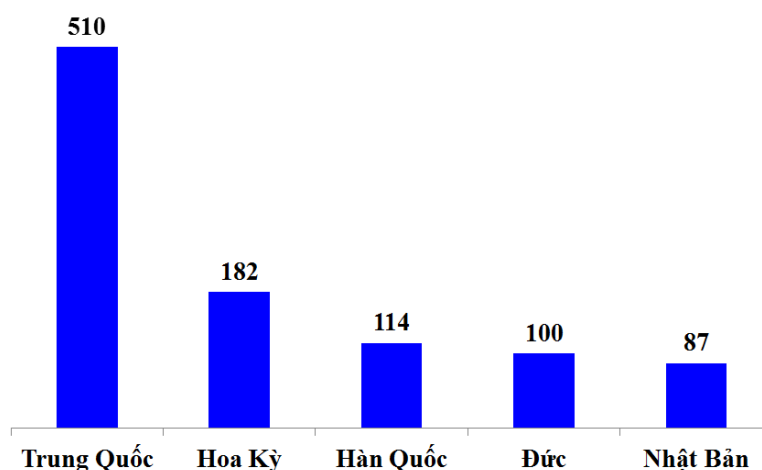
1. Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng vật liệu aerogel trong lĩnh vực xây dựng theo thời gian



Biểu đồ 1: Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng vật liệu aerogel trong lĩnh vực xây dựng theo thời gian

Đến tháng 12/2017, có 1618 sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng aerogel trong xây dựng đã được công bố. Giai đoạn 1961 – 2013, số lượng sáng chế tăng nhưng không đồng đều. Giai đoạn 2014 – 2016, số lượng sáng chế tăng liên tục, đỉnh điểm là năm 2016, năm có số lượng sáng chế được công bố nhiều nhất qua các năm. Qua đó cho thấy trong những năm gần đây, việc nghiên cứu và ứng dụng aerogel trong xây dựng đang được quan tâm trên thế giới.

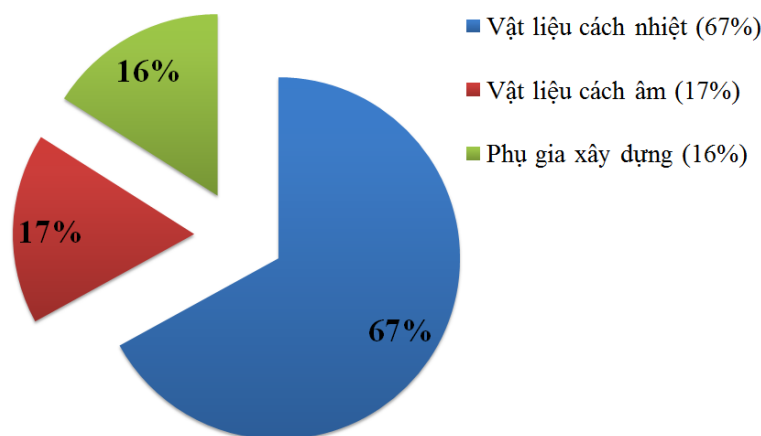
2. Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng vật liệu aerogel trong lĩnh vực xây dựng theo quốc gia



Biểu đồ 2: Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng vật liệu aerogel trong lĩnh vực xây dựng theo quốc gia

Sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng aerogel trong xây dựng được công bố tại 39 quốc gia và 2 tổ chức là WO và EP. Trong đó, Trung Quốc, Hoa Kỳ, Hàn Quốc, Đức và Nhật Bản là 5 quốc gia dẫn đầu về nghiên cứu và ứng dụng aerogel trong xây dựng. Có thể kết luận rằng, nghiên cứu và ứng dụng aerogel trong xây dựng đang được quan tâm tại các quốc gia này.

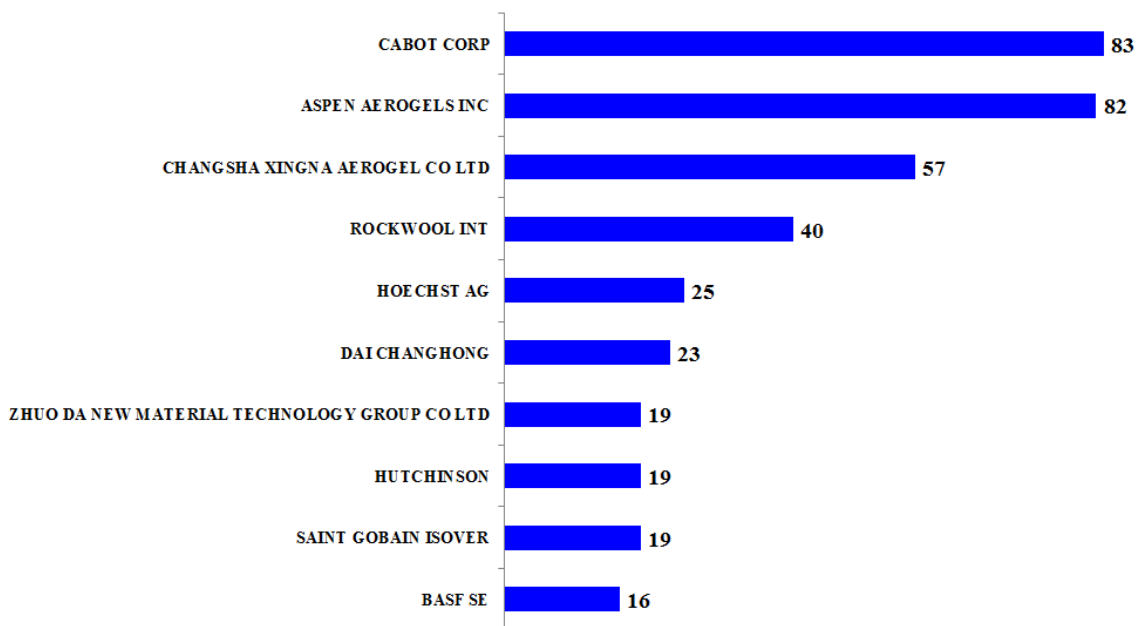
3. Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng vật liệu aerogel trong lĩnh vực xây dựng theo các hướng nghiên cứu



Biểu đồ 3: Tình hình công bố sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng vật liệu aerogel trong lĩnh vực xây dựng theo các hướng nghiên cứu

Nghiên cứu và ứng dụng aerogel trong xây dựng tập trung vào 3 hướng chính, đó là: vật liệu cách nhiệt, vật liệu cách âm và phụ gia trong xây dựng. Trong đó, aerogel dùng làm vật liệu cách nhiệt là chiếm tỷ lệ cao nhất, chứng tỏ đây là hướng nghiên cứu và ứng dụng đang được các nhà sáng chế quan tâm.

4. Các đơn vị dẫn đầu sở hữu sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng vật liệu aerogel trong lĩnh vực xây dựng



Biểu đồ 4: Các đơn vị dẫn đầu sở hữu sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng vật liệu aerogel trong lĩnh vực xây dựng

5. Sáng chế tiêu biểu

Paint with thermal insulation characteristic

(Sơn cách nhiệt)

- Tác giả: Laszlo Ferenc
- Số công bố: WO2017TR50204A
- Ngày công bố: 22/05/2017
- Đơn vị sở hữu: A Taturk Univ Bilimsel Arastirma Projeleri Birimi

Sáng chế đề cập đến sơn có thành phần bao gồm màu, aerogel, hương liệu và phụ gia, có tính năng cách nhiệt, được sử dụng cho tòa nhà và xe hơi.

Multi-layer thermal insulation composite

(Vật liệu cách nhiệt đa lớp)

- Tác giả: Fernando J A; Miller K B
- Số công bố: US14168529A
- Ngày công bố: 26/04/2016
- Đơn vị sở hữu: Unifrax I LLC

Sáng chế đề cập đến vật liệu composite cách nhiệt đa lớp bao gồm ít nhất một lớp siêu cách nhiệt (aerogel); một hoặc hai lớp sợi cách nhiệt và ít nhất một lớp vô cơ hấp thụ nhiệt. Hỗn hợp cách nhiệt có trọng lượng nhẹ, rất hữu ích cho việc cách nhiệt hoặc bảo vệ chống cháy.

Acoustically tunable sound absorption articles and methods of making same

(Vật liệu hấp thụ âm thanh và phương pháp chế tạo)

- Tác giả: Bliton R J; Buechler T R; Gillette S M
- Số công bố: US8607929B2
- Ngày công bố: 26/03/2013
- Đơn vị sở hữu: Precision Fabrics Group Inc

Sáng chế đề cập đến vật liệu cách âm được tạo thành bằng cách ép vật liệu có mật độ dày như sợi thủy tinh, bột nhựa, aerogel, đá len... lên các tấm laminate tạo ra bề mặt có khả năng hấp thụ âm thanh nhằm ứng dụng cách âm trong các công trình như nhà ở, văn phòng, nhà hát... hoặc giảm âm trong thiết bị.

6. Kết luận

- Đến tháng 12/2017, có 1618 sáng chế về nghiên cứu và ứng dụng aerogel trong xây dựng đã được công bố tại 39 quốc gia và 2 tổ chức (WO và EP). Số lượng sáng chế công bố tăng trong những năm gần đây chứng tỏ vấn đề này hiện nay đang rất được quan tâm trên thế giới.

- Trung Quốc, Hoa Kỳ, Hàn Quốc, Đức và Nhật Bản là 5 quốc gia dẫn đầu số lượng sáng chế công bố về nghiên cứu và ứng dụng aerogel trong xây dựng.

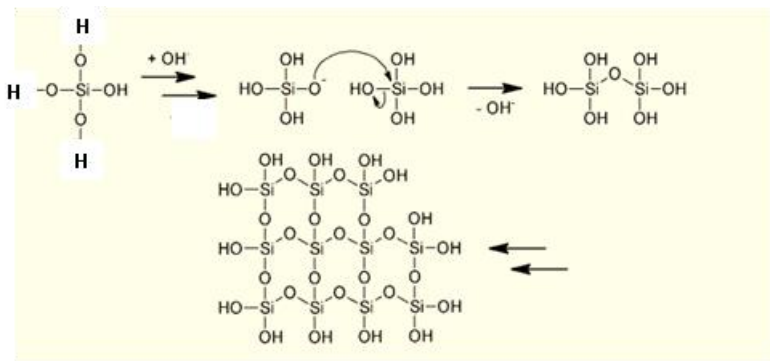
- Nghiên cứu và ứng dụng aerogel trong xây dựng tập trung vào 3 hướng chính, đó là: vật liệu cách nhiệt, vật liệu cách âm và phụ gia trong xây dựng. Trong đó, aerogel dùng làm vật liệu cách nhiệt là hướng nghiên cứu và ứng dụng đang được các nhà sáng chế đặc biệt quan tâm.

III. GIỚI THIỆU QUY TRÌNH TỔNG HỢP SILICA AEROGEL TỪ NGUỒN NGUYÊN LIỆU THỦY TINH LỎNG VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT SƠN NƯỚC CÁCH NHIỆT TRÊN CƠ SỞ SILICA AEROGEL

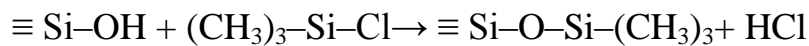
1. Tổng hợp silica aerogel từ thủy tinh lỏng

Thủy tinh lỏng với công thức $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ hiện nay là loại vật liệu tiềm năng được sử dụng để tổng hợp silica aerogel để thay thế cho nguồn nguyên liệu từ silicon alkoxide giá thành khá cao. Trong đề tài nghiên cứu của chúng tôi sử dụng dung dịch thủy tinh lỏng được cung cấp từ Nhà máy hóa chất Biên Hòa có hàm lượng SiO_2 28.8% và module $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Dung dịch thủy tinh lỏng được pha loãng với nồng độ $\text{SiO}_2 \sim 12\%$, tiếp đó tiến hành loại ion Na^+ ra khỏi dung dịch thủy tinh lỏng loãng bằng phương pháp sắc kí trao đổi ion, theo đó dung dịch thủy tinh lỏng sẽ được cho chảy qua cột lọc chứa hạt nhựa trao đổi cation có gắn các gốc trao đổi HSO_3^- trên bề mặt để giữ lại ion Na^+ , dung dịch sau khi qua khỏi cột sắc kí thu được là acid silicic có pH từ 2.5-3.5. Việc loại ion Na^+ sẽ giúp tăng tính chất silica aerogel như tăng cường độ chịu nén và tăng độ truyền suốt của silica aerogel. Dung dịch acid silicic thu được có cấu tạo phân tử $\text{Si}(\text{OH})_4$,

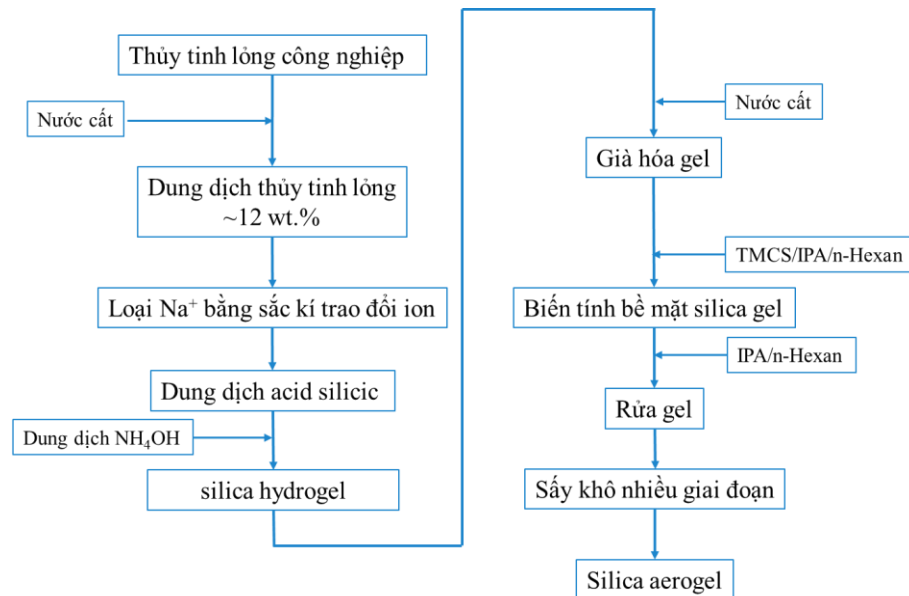
dung dịch acid silicic sẽ được hiệu chuẩn pH về 5-7 bằng dung dịch amonium để phản ứng ngưng tụ nước có thể xảy ra theo hình bên dưới:



Phản ứng ngưng tụ xảy ra ở pH từ 4-7 sẽ giúp hình thành hệ gel theo thời gian. Gel sau khi được hình thành trên bề mặt là những nhóm ưa nước $-OH$, do đó sức căng bề mặt của gel với dung môi nước bên trong gel là rất lớn, điều này sẽ khiến cấu trúc của gel bị sụp đổ tạo xerogel nếu dung môi nước trong các lỗ xốp của gel bay hơi trong điều kiện thường. Chính vì vậy để loại dung môi khỏi hệ gel ướt, phải tiến hành biến tính bề mặt gel nhằm thay thế các nhóm ưa nước $-OH$, thành các nhóm kỵ nước như nhóm alkyl ($-CH_3$), như vậy sức căng bề mặt giữa gel và dung môi trong gel sẽ giảm đi, để quá trình làm bay hơi dung môi khỏi hệ gel có thể được tiến hành ở điều kiện áp suất khí quyển mà không cần dùng đến phương pháp trích ly dung môi siêu lỏng tới hạn. Tác nhân được sử dụng để biến tính bề mặt của silica gel đó là trimethylchlorosilane (TMCS), quá trình biến tính xảy ra theo cơ chế phản ứng sau:



Trong phản ứng trên, phân tử H^+ được thay thế bởi nhóm $-Si-(CH_3)_3$, đây là một nhóm chất không phân cực và giúp giảm sức căng bề mặt của silica gel, phản ứng này được diễn ra dễ dàng ở nhiệt độ thường và áp suất khí quyển. Quá trình biến tính sẽ được thực hiện với sự có mặt của dung môi n-hexan và isopropanol (IPA), dung môi n-hexan giúp thay thế dung môi nước trong hệ gel, dung môi IPA giúp điều khiển vận tốc phản ứng của quá trình biến tính giúp giảm xảy ra phá hủy cấu trúc gel. Do đó, sau quá trình biến tính sẽ thu được silica gel với bề mặt kỵ nước nhờ các nhóm $-Si-(CH_3)_3$ cùng với dung môi trong hệ gel là n-hexan với nhiệt độ bay hơi thấp ($68^\circ C$). Chính vì vậy, quá trình làm bay hơi dung môi n-hexan được diễn ra dễ dàng theo nhiều bước bằng phương pháp sấy mà không cần nung để thu được silica aerogel kỵ nước.



Quy trình tổng hợp aerogel từ thủy tinh lỏng

1.1 Nội dung nghiên cứu thực nghiệm

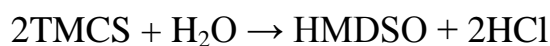
- **Nguyên Vật Liệu:** thủy tinh lỏng công nghiệp được cung cấp bởi nhà máy Hóa chất Biên Hòa (SiO_2 28.8%, module 2.4); Natri hydroxit (NaOH, Trung Quốc); Canxi oxit (CaO, Trung Quốc); Bari clorua (BaCl_2 , Trung Quốc); Bạc nitrat (AgNO_3 , Trung Quốc); Methyl da cam; Axit Flohydric (HF, Trung Quốc); Acid Sulfuric (H_2SO_4 , Trung Quốc); Axit Clohydric 35% (HCl, Trung Quốc); Dung dịch Amoniac 25% (NH_4OH , Trung Quốc); Ethanol 99% ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Trung Quốc); n-hexan 99% (C_6H_{14} , Trung Quốc); Isopropanol 99% ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, Trung Quốc); Trimethylchlorosilane 99% (TMCS) ($\text{C}_3\text{H}_9\text{SiCl}$, Đức).

- **Thiết bị, dụng cụ:** Cân điện tử, bếp đun, Lò nung, Tủ sấy, Máy khuấy từ gia nhiệt, Buret, Becher, bình thủy tinh, Túi đựng mẫu, bình chứa mẫu, Bình tia, Ống đong, Nhiệt kế, Chén nung, cốc nung, Đũa thủy tinh, Phễu lọc, Giấy lọc, Giấy quỳ tím.

- **Các phương pháp phân tích, thử nghiệm:** Xác định nồng độ Wt.% của Na_2O và SiO_2 và modul silic trong TTL: (Tiêu chuẩn ngành 64TCN 38:1986 – Natri silicat); đo diện tích bề mặt riêng của silica aerogel bằng phương pháp Brunauer-Emmet-Teller (BET) và xác định kích thước lỗ xốp (phân bố kích thước xốp) bằng phương pháp Barrett-Joyner-Halenda (BJH); khối lượng riêng của (silica gel - hydrogel) được xác định là khối lượng của một đơn vị thể aerogel ở trạng thái tự nhiên; khối lượng thể tích đồ đồng của silica aerogel: được xác định là khối lượng của một đơn vị thể aerogel ở trạng thái tự nhiên; độ xốp của aerogel là khoảng trống nằm trong khối silica aerogel được xác định bằng công thức sau $\rho = 1 - (d_a - d_s)$ trong đó d_a là khối lượng thể tích đồ đồng của silica aerogel (g/cm^3) và d_s là khối lượng riêng của silica gel tương đương 2.2g/cm^3 ; quang phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier FTIR để đánh giá sơ bộ các dạng liên kết của các khoáng trong nguyên liệu và chứng minh sự xuất hiện của các nhóm $-\text{CH}_3$ trong cấu trúc silica aerogel so với silica gel; xác định độ thấm ướt vật liệu thông qua phương pháp đo góc tiếp xúc của nước trên bề mặt vật liệu

silica aerogel; quan sát vi cấu trúc bề mặt xốp silica aerogel bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

- **Khảo sát thực nghiệm :** Chất lượng silica aerogel được đánh giá trên các yếu tố diện tích bề mặt riêng, khối lượng riêng đồ đồng và độ xốp. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát hai yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng silica aerogel đó là ảnh hưởng của nồng độ SiO_2 trong dung dịch acid silicic và lượng TMCS sử dụng dựa trên tỉ lệ mol TMCS/nước trong gel. Nồng độ SiO_2 trong dung dịch acid silicic là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến chất lượng silica aerogel vì kết cấu của aerogel chịu ảnh hưởng bởi lượng chất rắn có trong cấu trúc. Khác với phương pháp trích ly dung môi siêu lỏng tới hạn, với phương pháp tổng hợp aerogel ở điều kiện áp suất khí quyển thì chất lỏng vẫn được trích ra khỏi hệ gel bằng sự bay hơi thông thường mà không tránh khỏi sự co ngót các lỗ xốp do áp suất mao quản, chính vì vậy, một mật độ SiO_2 trong cấu trúc thích hợp để cấu trúc aerogel không bị sụp đổ mà còn có thể giãn nở ra bằng thể tích silica gel ban đầu trong quá trình sấy là cần thiết phải khảo sát. Quá trình khảo sát nồng độ acid silicic trong khoảng từ 4-9%, thì pH tạo gel cố định trong 4-5; lượng hỗn hợp dung dịch biến tính gel được cố định như sau $n_{\text{TMCS}}=0.3n_{\text{H}_2\text{O}}$ trong gel ban đầu, $V_{\text{TMCS}}=V_{\text{IPA}}$ và $V_{\text{n-hexan}}=10V_{\text{IPA}}$. Silica gel sau khi được biến tính sẽ được rửa lại nhiều lần với hỗn hợp dung dịch IPA và n-hexan ($V_{\text{n-hexan}}/V_{\text{IPA}}=5$). Silica gel sau khi rửa được để cho bay hơi dung môi trong gel tự nhiên ở nhiệt độ phòng, áp suất phòng trong 24 giờ, sau đó được sấy ở 50°C trong 1h, 80°C trong 1h, 150°C trong 1h và cuối cùng là 250°C trong 1h. Sau khi lựa chọn được nồng độ acid silicic thích hợp thì tiến hành khảo sát ảnh hưởng tỉ lệ mol TMCS/Nước trong gel đến tính chất aerogel. Trong quá trình biến tính TMCS còn có khả năng phản ứng mãnh liệt với nước có trong gel (TMCS là chất cực kì háo nước), sản sinh ra các sản phẩm phụ một cách mãnh liệt theo phản ứng.



HMDSO sản sinh ra quá nhanh có thể khiến cấu trúc của khối gel bị phá vỡ do đó sẽ ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng silica aerogel thu được. Do đó việc khảo sát lượng TMCS thích hợp để phản ứng biến tính mà hạn chế gây phá vỡ cấu trúc gel là một điều quan trọng. Lượng hỗn hợp dung dịch sẽ được thay đổi dựa vào tỉ lệ $n_{\text{TMCS}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$ được khảo sát từ 0.1-0.6 trong khi tỉ lệ $V_{\text{TMCS}}=V_{\text{IPA}}$ và $V_{\text{n-hexan}}=10V_{\text{IPA}}$ vẫn được giữ nguyên.

1.2 Kết quả nghiên cứu và bàn luận

Kết quả bên dưới cho thấy ảnh hưởng của nồng độ dung dịch acid silicic đến chất lượng silica aerogel thông qua các chỉ số cơ bản đó là diện tích bề mặt riêng, thể tích đồ đồng và độ xốp.

Ảnh hưởng của nồng độ SiO₂ trong dung dịch acid silicic lên tính chất aerogel

Nồng độ SiO₂ (%)	Diện tích bề mặt riêng (m²/g)	Khối lượng riêng đồ đông (g/ml)	Độ xốp (%)
4	628.5	0.140	93.64
5	646.7	0.116	94.73
6	791.6	0.111	94.97
7	914.4	0.077	96.49
8	690.0	0.120	94.57
9	647.6	0.126	94.26

Qua bảng số liệu trên ta thấy rằng, khi tăng nồng độ SiO₂ trong dung dịch acid silicic thì diện tích bề mặt riêng silica aerogel thu được càng tăng với mức cao nhất đạt được là 914.4 m²/g tại nồng độ 7%. Việc tăng diện tích bề mặt riêng có thể được giải thích do trong quá trình biến tính bề mặt silica gel, gel sẽ có sự co ngót về thể tích, trong quá trình sấy dung môi trong gel thoát ra ngoài cũng gây nên thêm sự co ngót về thể tích gel. Sau khi thoát hết thì aerogel sẽ trở lại thể tích ban đầu người ta gọi là hiện tượng khôi phục thể tích (spring back), với cấu trúc vững vàng, aerogel đủ sức để khôi phục thể tích lại sau quá trình biến tính và sấy đó là lý do khi càng tăng nồng độ SiO₂ thì khả năng khôi phục thể tích càng tốt và khiến tăng diện tích bề mặt riêng, giảm khối lượng riêng đồ đông và tăng độ xốp. Cũng vì lý do đó, ta thấy khối lượng riêng aerogel và độ xốp cũng tăng lên. Sự gia tăng nồng độ dung dịch tiền chất do sự tăng cường sự vững chắc trong cấu trúc gel giúp aerogel thu được không sụp đổ cấu trúc. Tuy nhiên việc tăng nồng độ acid silicic trên 7 khiến cho cấu trúc aerogel tăng mật độ xốp và kém khôi phục thể tích chính vì thế xảy ra sự giảm diện tích bề mặt riêng cũng như độ xốp aerogel. Thêm vào đó, aerogel trong nghiên cứu của chúng tôi thu được có diện tích bề mặt riêng hoàn toàn vượt trội hơn hẳn so với các nghiên cứu khác trên thế giới (914.424 m²/g tại dung dịch acid silicic nồng độ 7%), nguyên nhân có thể do sự tinh sạch của nguyên liệu đầu vào, tốc độ gel nhờ sự điều chỉnh pH tạo gel khiến cho các hạt sol thu được có kích thước nhỏ, phân bố đồng đều trong cấu trúc gel tạo cấu trúc không gian mạng nhiều xốp với độ xốp trên 95% với các lỗ xốp cực nhỏ. Điều này còn được minh chứng bằng số liệu đo phân bố kích thước lỗ xốp trong silica aerogel thu được qua phép đo BJH thì kích thước lỗ xốp aerogel thu được chỉ vào khoảng 1.4nm trong khi hầu hết các nghiên cứu khác trên thế giới, kích thước lỗ xốp aerogel trung bình nằm trong khoảng 5-20nm. Do đó, sau quá trình khảo sát, chúng tôi lựa chọn acid silicic với nồng độ SiO₂ bằng 7% để sử dụng làm nguyên liệu cho việc tổng hợp aerogel phục vụ cho khảo sát tiếp theo.

Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ TMCS/nước trong gel tới chất lượng aerogel

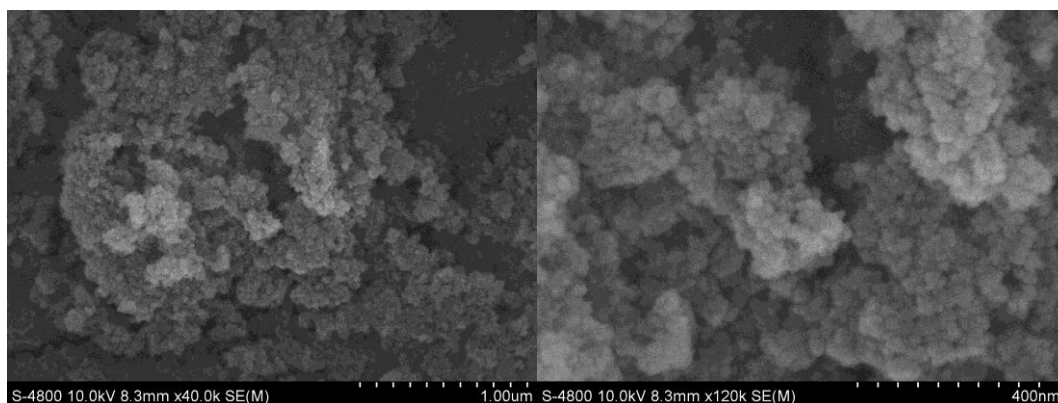
Tỉ lệ mol TMCS/nước trong gel	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Khối lượng riêng đồ đông (g/ml)	Độ xốp (%)
0.1	816.8	0.110	95.00
0.2	851.7	0.099	95.51
0.3	914.4	0.077	96.49
0.4	924.1	0.073	96.69
0.5	830.1	0.103	95.33
0.6	802.7	0.105	95.21

Từ kết quả thu được thấy rằng, khi tăng tỉ lệ TMCS/nước trong gel từ 0.1-0.4 thì diện tích bề mặt riêng càng tăng lên, nguyên nhân là sự biến tính bề mặt gel một cách hoàn toàn triệt để, thay thế triệt để các nhóm ưa nước –OH trên bề mặt gel bằng nhóm –Si(CH₃)₃ kỵ nước, giúp quá trình sấy cấu trúc gel không bị sụp đổ mà còn có thể phục hồi lại thể tích như ban đầu. Mức tỉ lệ 0.1-0.3, diện tích bề mặt riêng của aerogel thu được tăng nhanh với sự chênh lệch từ 816.8 m²/g đến 914.4 m²/g, tuy nhiên mức tỉ lệ 0.3 và 0.4 không cho sự chênh lệch diện tích bề mặt riêng quá nhiều, nguyên nhân có thể do lượng TMCS/nước trong gel sử dụng ở mức 0.3 đã đạt mức có thể phản ứng hầu hết các nhóm –OH trên gel. Tuy nhiên khi tỉ lệ TMCS/nước trong gel vượt quá mức 0.4 thì hiện tượng giảm diện tích bề mặt riêng của aerogel xảy ra, điều này có thể được giải thích do lượng TMCS tăng cao, chúng sẽ phản ứng quá mãnh liệt với nước trong gel mặc dù đã sử dụng IPA làm một chất kiềm hãm phản ứng, nhưng sản phẩm phụ sinh ra nhanh gây phá vỡ các cấu trúc không gian mạng 3 chiều của silica gel khiến quá trình sấy dung môi diễn ra sau đó có sự sụp đổ nhẹ cấu trúc aerogel. Điều này còn được minh chứng qua hình thái sản phẩm silica aerogel sau khi thu được, ở tỉ lệ TMCS/nước trong gel 0.5 và 0.6 thì kích thước hạt aerogel thu được nhỏ hơn aerogel thu được ở tỉ lệ 0.3 và 0.4.



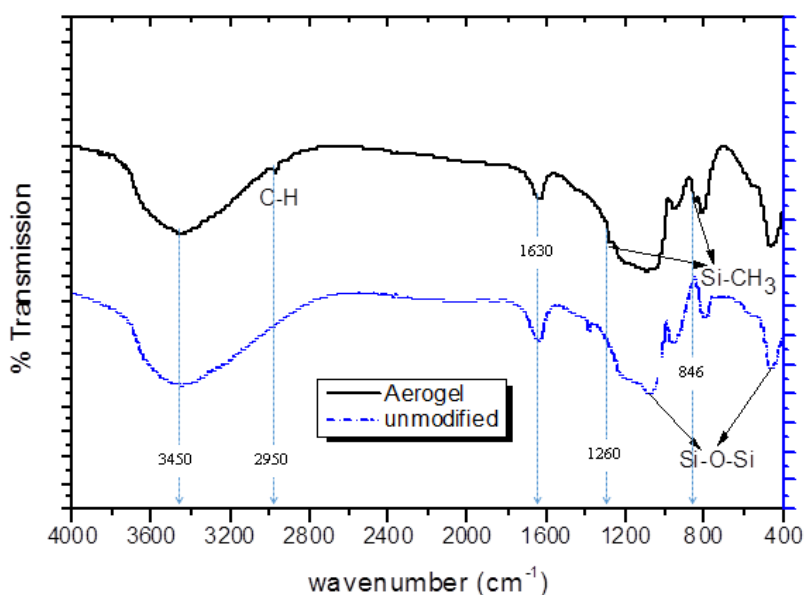
Mẫu silica aerogel và silica gel được tổng hợp

Silica aerogel thu được có màu xanh da trời do sự tán xạ ánh sáng xanh của aerogel, aerogel xốp và nhẹ, khá giòn dễ bị phá vỡ cấu trúc bằng lực nhẹ khi bóp nát bằng tay. silica gel thu được có màu trong suốt cứng và khó bị phá vỡ khi bóp nát bằng tay. Kết quả chụp SEM của mẫu Silica Aerogel ở các độ phóng đại 40k và 120k cho thấy rằng cấu trúc silica aerogel là một cấu trúc xốp micropore và mesopore được tạo nên nhờ một mạng lưới không gian ba chiều nhờ sự liên kết giữa các cấu tử silica sol.



Cấu trúc của silica aerogel thông qua phép đo SEM với các độ phóng đại khác nhau (a) độ phóng đại 40k, (b) độ phóng đại 120k

Kiểm tra hiệu quả biến tính bề mặt silica aerogel bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại chuyển đổi. Đối chứng giữa mẫu sản phẩm silica aerogel tổng hợp được và mẫu silica không qua biến tính bề mặt.



Phổ FTIR của silica aerogel và mẫu silica gel

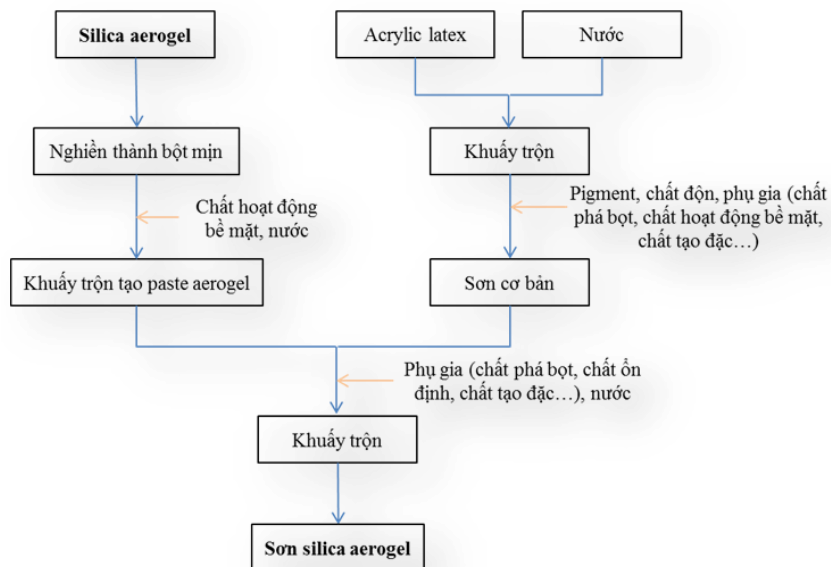
Rõ ràng là ngoài Si–O–Si (đỉnh hấp thụ vào khoảng 470 cm^{-1} và 1060 cm^{-1}), silica aerogel còn cho thấy các đỉnh hấp thụ ở bước sóng 850 cm^{-1} và 1260 cm^{-1} , tương ứng với sự hiện diện của nhóm CH₃ trong liên kết Si-(CH₃)₃. Sự có mặt của hai đỉnh hấp thụ này trong phổ FTIR xác nhận sự gắn kết của các nhóm –Si–CH₃ từ TMCS tới bề mặt silica gel, cho thấy quá trình biến đổi bề mặt bằng TMCS đã thành công. Ngoài ra, rõ ràng là cường độ hấp thụ bước sóng tại 3450

và $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ do hiện diện của các nhóm $-\text{OH}$ đối với mẫu aerogel so với mẫu silica gel đã có sự giảm nhẹ nhưng không biến mất hoàn toàn nguyên nhân do lượng ẩm trong không khí còn hiện diện trong cấu trúc aerogel.

Tóm lại, quá trình tổng hợp silica aerogel từ nguồn nguyên liệu thủy tinh lỏng công nghiệp được thực hiện bởi nhóm nghiên cứu đã cho sản phẩm silica aerogel có chất lượng tương đương hơn với các nghiên cứu trước đó trên thế giới với diện tích bề mặt riêng $924 \text{ m}^2/\text{g}$, độ xốp 96.69% và thể tích đống 0.073 g/ml . Sản phẩm thu được có dạng hạt và có tính kỵ nước cao. Tuy nhiên vì tại Việt Nam chưa có hệ thống đo hệ số dẫn nhiệt cho vật liệu hạt chính vì thế, nhóm nghiên cứu đề xuất việc ứng dụng sản phẩm aerogel tổng hợp được vào một sản phẩm có khả năng ứng dụng thực tế để tiến hành đánh giá hiệu quả cách nhiệt của aerogel.

2. Sản xuất sơn nước cách nhiệt có sử dụng silica aerogel

Silica aerogel làm một vật liệu cách nhiệt có hệ số dẫn nhiệt vào khoảng $10\text{-}25 \text{ mW/m.K}$, chính vì vậy đây là một nguồn nguyên liệu giúp sản xuất một số loại vật liệu cách nhiệt ứng dụng trong ngành vật liệu xây dựng. Silica aerogel mà nhóm đề tài tổng hợp được dưới dạng hạt có kích thước từ $3\text{-}7 \text{ mm}$, chính vì vậy loại vật liệu này thích hợp được ứng dụng trong sơn cách nhiệt, thảm cách nhiệt và kính cách nhiệt. Bước đầu, nhóm nghiên cứu lựa chọn ứng dụng silica aerogel vào sơn cách nhiệt để thấy được hiệu quả cách nhiệt của loại sơn này. Sơn cách nhiệt hiện nay thường được sử dụng tại Việt Nam đó là loại sơn tán xạ nhiệt, trong thành phần có chứa các chất có cấu trúc tán xạ được ánh sáng trong vùng hồng ngoại, giúp giảm năng lượng nhiệt truyền qua từ đó giúp giảm nhiệt độ phía trong các công trình xây dựng. Tuy nhiên loại sơn này thích hợp dùng cho kết cấu bao che phía ngoài tòa nhà và chỉ có khả năng chống nóng chứ không có khả năng giúp giảm thoát nhiệt từ phía trong. Sơn cách nhiệt dựa trên silica aerogel đã được sử dụng nhiều trên thế giới với khả năng cách nhiệt tuyệt vời và cơ chế cách nhiệt dựa trên sự giảm truyền nhiệt và đối lưu nhiệt, từ đó loại sơn sử dụng silica aerogel làm phụ gia cách nhiệt có thể sử dụng làm sơn nội thất và ngoại thất vừa có khả năng chống nóng vừa có khả năng tránh sự truyền nhiệt ra và vào để chống lại sự thất thoát nhiệt từ phía trong của công trình xây dựng. Tuy nhiên, sơn cách nhiệt dựa trên silica aerogel hiện tại chưa được sử dụng và chưa được nghiên cứu sản xuất tại Việt Nam nguyên nhân một phần do giá thành silica aerogel còn cao và silica aerogel thường được sử dụng là loại aerogel kỵ nước, do đó việc phối trộn chúng vào sơn nước là cực kì khó khăn, cần có sự nghiên cứu để giúp silica aerogel có thể tương thích với hệ sơn nước mà không làm phá hủy cấu trúc xốp aerogel từ đó giảm khả năng cách nhiệt của chúng. Silica aerogel kỵ nước thu được trong nghiên cứu của chúng tôi sẽ được phối trộn cùng chất hoạt động bề mặt nhằm thay đổi hệ số phân cực của chúng, từ đó silica aerogel sẽ được phối trộn cùng nước để tạo thành hỗn hợp paste silica aerogel. Loại chất hoạt động bề mặt có thể chọn trong các nhóm chất anionic, cationic và non-ionic. Trong nghiên cứu của chúng tôi, hiện tại chúng tôi chọn sử dụng chất hoạt động bề mặt polydimethylsiloxane thuộc nhóm chất non-ionic. Paste aerogel sau khi thu được sẽ được phối trộn vào sơn trong quá trình chế tạo sơn theo quy trình sau:



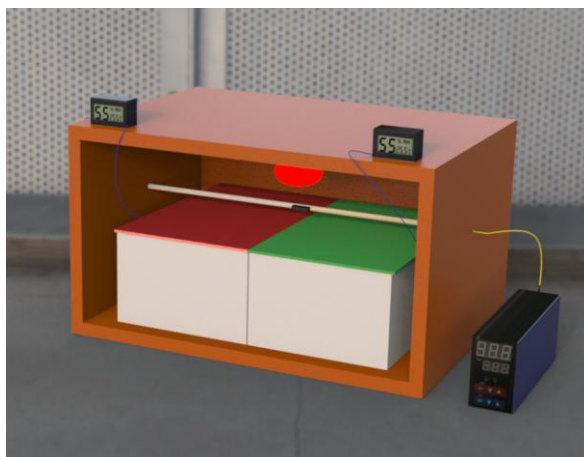
Quy trình sản xuất sơn nước cách nhiệt

2.1 Nội dung nghiên cứu thực nghiệm

- **Nội dung nghiên cứu:** Trong nghiên cứu chúng tôi đánh giá hiệu quả cách nhiệt của màng sơn thông qua hàm lượng aerogel trong sơn và số lớp sơn thi công. Đồng thời với đó, mẫu sơn thu được cũng cần được đánh giá thông số kỹ thuật dựa theo Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 8652:2012: sơn nhũ tương.

- **Đánh giá hiệu quả cách nhiệt của sơn:** Hiện nay, tại Việt Nam hệ số dẫn nhiệt của sơn vẫn chưa có thiết bị để đánh giá. Do đó chúng tôi thiết lập một mô hình phi tiêu chuẩn, bước đầu để đánh giá khả năng cách nhiệt của sơn và so sánh với các loại sơn cách nhiệt có trên thị trường. Hệ thống đo nhiệt được thiết kế là một hệ thống kín có quạt thông gió mô phỏng năng lượng nhiệt từ ánh sáng mặt trời chiếu xuống mái nhà. Hệ thống mô phỏng bao gồm một hộp chứa cách nhiệt với đèn hồng ngoại 275W chiếu từ phía trên xuống thẳng trực tiếp vào phần mái của hai ngôi nhà mô phỏng, hai ngôi nhà này với 4 bức tường và nền được cách nhiệt, riêng mái sẽ được thiết kế với vật liệu thép cuộn cán nguội. Hai ngôi nhà sẽ có mái được sơn cách nhiệt và không sơn cách nhiệt để đối chứng, nhiệt độ phía trong ngôi nhà được ghi nhận. Hệ thống mô phỏng sẽ kiểm soát mức nhiệt trên mái ở 75°C với hệ thống rơ le nhiệt nối trực tiếp với đèn hồng ngoại. Mức nhiệt độ chênh lệch trong hai ngôi nhà mô phỏng (ΔT) sẽ được ghi nhận để thấy được sự hiệu quả cách nhiệt của sơn silica aerogel.

$$\Delta T = t_{\text{nàh mái thép}} - t_{\text{nàh mái thép phủ sơn}}$$



Mô hình mô phỏng hai ngôi nhà dưới tác động nhiệt của ánh sáng mặt trời

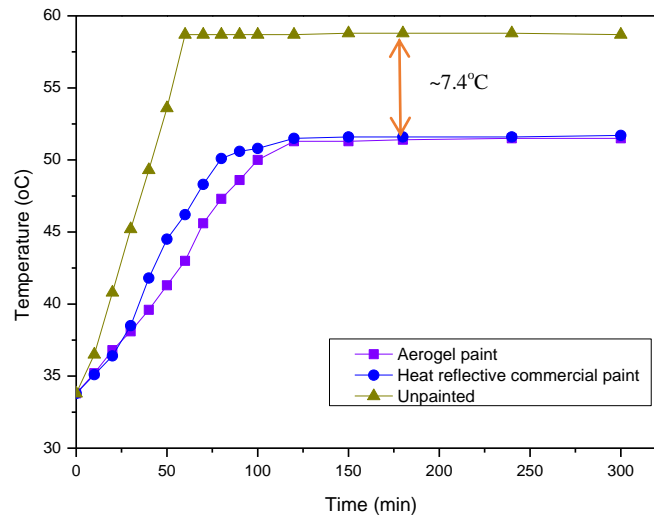
2.2 Kết quả

Ảnh hưởng của nồng độ silica aerogel trong sơn đến chất lượng màng sơn và ảnh hưởng của số lớp sơn thi công đến hiệu quả cách nhiệt của sơn

Hàm lượng silica aerogel	Tính chất của sơn, màng sơn						Đánh giá hiệu quả cách nhiệt của sơn silica aerogel		
	Độ nhớt (cps)	Độ mịn	Độ phủ (g/m^2)	Độ bám dính	Thời gian khô (h)	Cảm quan bề mặt sơn sau khi khô	Số lớp sơn thi công (lớp)	Chiều dày màng sơn (μm)	ΔT
0.5	800-2000	0	166	Loại 1	2	Bề mặt sau sơn láng mịn	1	0.17	.5
						Lớp sơn thứ 2 và 3 cũng láng mịn và không nứt	2	0.24	.8
							3	0.28	.7
1	2500-2800	0	210	Loại 1	<2	Bề mặt sau sơn láng mịn	1	0.18	.1
						Lớp sơn thứ 2 và 3 cũng láng mịn và không nứt	2	0.24	.2
							3	0.29	.5
.5	3000-3400	0	265	Loại 2	<2	Bề mặt sau sơn láng mịn	1	0.22	.7
						Lớp sơn thứ 2 và 3 cũng láng	2	0.31	.9

						mịn và không nứt	3	0.41	.0
2	3500-3800	0	333	Loại 2	<1	Bề mặt sau sơn láng mịn	1	0.25	.2
						Lớp sơn thứ 2 và 3 cũng láng mịn và không nứt	2	0.41	.4
							3	0.59	.8
2 .5	4000-4300	30	452	Loại 3	<1	Bề mặt sau sơn không láng mịn, có nứt nhẹ	1	0.25	.2
						Lớp sơn 2 có sự xuất hiện nứt nhẹ	2	0.38	.5

Qua kết quả trên ta nhận thấy, với nồng độ silica aerogel càng tăng thì khả năng cách nhiệt của sơn tăng lên và càng nhiều lớp thì khả năng cách nhiệt càng tăng. Với mẫu thép sơn 1 lớp sơn cách nhiệt có nồng độ silica aerogel 2% thì thể hiện khả năng giảm nhiệt độ so với mẫu đối chứng 5.2°C, với 2 lớp sơn thì giảm nhiệt 7.4°C và 3 lớp giảm nhiệt đến 8.8°C. Điều này tương ứng với mức nhiệt độ giảm so với bề mặt trên mái nhà mô phỏng từ 75°C xuống lần lượt 21.5°C, 23.7°C và 25.1°C. Mức giảm nhiệt này tương đương với một số loại sơn cách nhiệt trên thị trường hiện nay như INSUMAX, Intek... Tuy nhiên tương ứng với sự gia tăng hàm lượng silica aerogel trong sơn thì độ nhớt sơn tăng lên, độ mịn sơn dần giảm và độ phủ cũng dần giảm xuống. Với hàm lượng silica aerogel trong sơn 2.5% thì sơn có độ mịn >40; độ phủ rất cao vào 452 g/m² đồng; độ bám dính cấp 3 khá kém và cảm quan lớp sơn sau khi khô không mịn và có xuất hiện vết nứt nhỏ, lớp sơn thứ 2 có sự xuất hiện nứt rõ ràng hơn. Hàm lượng silica aerogel 2.5% đã ảnh hưởng lên độ liên kết của chất kết dính trong sơn, từ đó gây giảm chất lượng sơn và màng sơn. Màng sơn tạo nên có sự phân bố không đồng đều silica aerogel và những vị trí nứt, từ đó gây giảm mạnh mẽ khả năng cách nhiệt của sơn dẫn đến sự chênh lệch nhiệt độ tại ngôi nhà mô phỏng dần giảm xuống chỉ còn chênh lệch 4.5°C so với mẫu đối chứng. Khi sử dụng một dòng sơn cách nhiệt hiện có trên thị trường (Intek được sản xuất bởi Công ty Cổ phần Sơn Quốc Tế ABS) để so sánh với sản phẩm của chúng tôi thì hoàn toàn có sự tương đương một cách rõ rệt.



So sánh hiệu quả cách nhiệt giữa sơn silica aerogel với sơn cách nhiệt thương mại trên thị trường

So sánh với dòng sơn silica aerogel trên thế giới là rOVA shield được sản xuất bởi hãng JIOS Technology (Hàn Quốc) thì nhận thấy, mặc dù phương pháp thử nghiệm khác nhau như khi quy đổi về lượng nhiệt giảm thì thấy cũng có sự tương đương về mức nhiệt giảm theo chiều dày lớp sơn phủ từ 20-35%.

Kết luận: Sơn silica aerogel thu được hiện tại đã đạt được những thành tựu nhất định đó là sự khả năng cách nhiệt tương đương với một số dòng sản phẩm trên thị trường với hiệu suất giảm nhiệt độ >30% so với nhiệt độ môi trường. Tuy nhiên, nghiên cứu mới chỉ dừng lại ở bước đầu thử nghiệm hàm lượng silica aerogel sử dụng và số lớp thi công mà chưa điều chỉnh các điều kiện khác xung quanh quá trình chế tạo sơn chính vì vậy hàm lượng silica aerogel trong sơn còn thấp, độ phủ của sơn vẫn còn cao. Phương pháp thử nghiệm hiện tại đang được thực hiện phi tiêu chuẩn với thiết bị tự chế tạo nên vẫn còn tồn tại nhiều khuyết điểm tạo nên sự sai số. Việc đánh giá thời gian bảo quản của mẫu sơn hiện mới chỉ thực hiện trong 2 tháng, cần thực hiện nghiên cứu đánh giá thời gian bảo quản trong thời gian dài hơn. Trong nghiên cứu sắp tới, chúng tôi sẽ hoàn thiện thêm công thức và chất lượng sơn cũng như sử dụng hệ thống thử nghiệm đã được kiểm chứng để thực hiện thử nghiệm cho những kết quả mang tính đột phá hơn.

*** Đánh giá về hiệu quả kinh tế và môi trường khi sử dụng sơn nước cách nhiệt silica aerogel**

Tại một đất nước gần xích đạo như Việt Nam, việc sử dụng sơn silica aerogel cách nhiệt cho các công trình xây dựng sẽ giúp giảm nhiệt độ so với ngoài môi trường không khí bên ngoài môi trường. Ngoài việc cản sự xâm nhập của nhiệt nóng, sơn silica aerogel còn có khả năng cản trở sự thoát nhiệt làm mát từ bên trong công trình xây dựng. Không những thế, loại sơn này phù hợp cho mọi điều kiện khí hậu, rất phù hợp đặc biệt cho các công trình xây dựng như ở miền Bắc Việt Nam mùa hè nóng và mùa đông lạnh. Sơn cách nhiệt của chúng tôi chưa được ứng dụng thử nghiệm trên các công trình xây dựng thực tế nên vẫn chưa thể

đánh giá hiệu quả kinh tế một cách hoàn toàn chính xác vì hiệu quả cách nhiệt của sơn cách nhiệt khi ứng dụng thực tế sẽ khác so với việc thử nghiệm trên mô hình mà chúng tôi thực hiện. Tuy nhiên ước tính, nếu sơn cách nhiệt aerogel được sử dụng, chúng sẽ có khả năng làm tăng sự chênh lệch nhiệt độ trong và ngoài ngôi nhà tối thiểu 3°C so với việc không sử dụng sơn cách nhiệt. Con số 3°C là không lớn nhưng nếu quy đổi về lượng điện năng tiêu thụ làm mát cho tòa nhà 1000 m² sàn thì ước tính có thể tiết kiệm được khoảng 5% năng lượng làm mát tương đương 10.000 kW điện mỗi năm từ đó tiết kiệm được gần 100 triệu đồng tiền điện mỗi năm. Đây là một con số không hề nhỏ.

Tuy nhiên hiện nay, silica aerogel có giá thành tương đối cao mặc dù đã thay thế nguồn nguyên liệu ban đầu bằng thủy tinh lỏng công nghiệp nhưng hóa chất biến tính bề mặt TMCS, n-hexan có giá thành cao khiến cho sản phẩm thu được tại quy mô phòng thí nghiệm hiện nay có giá trung bình 200.000VNĐ/1gram, từ đó khiến giá thành sơn silica aerogel 2% tương đương khoảng 5.500.000VNĐ có diện tích thi công vào khoảng 3m² tường. Tuy nhiên, nếu việc sản xuất có thể được đưa vào quy mô công nghiệp với hệ thống máy móc thiết bị tự động, lượng hóa chất mua với số lượng lớn có giá thấp hơn hiện tại và có quá trình tái sử dụng hóa chất thì hứa hẹn giá thành sản phẩm có thể giảm xuống từ 50-75% so với hiện tại. Đặc biệt hơn silica aerogel là một chất thân thiện với môi trường, không độc hại với sức khỏe con người trừ khi chúng ở dạng hạt mịn thì cần cần nhắc các thiết bị bảo hộ lao động cần thiết để tránh sự xâm nhập của chúng qua đường hô hấp. Quy trình sản xuất đơn giản giúp giảm sự phát thải khí nhà kính. Hệ sơn mà nhóm nghiên cứu chế tạo là hệ sơn nước với hàm lượng chất hữu cơ bay hơi cực thấp nên hoàn toàn thân thiện với môi trường và an toàn với sức khỏe con người

Hiện nay nhà nước đang có những chính sách đẩy mạnh việc sử dụng các loại vật liệu cách nhiệt thân thiện với môi trường giúp giảm năng lượng tiêu thụ tại các công trình xây dựng và sơn cách nhiệt silica aerogel hiện là một vật liệu rất hứa hẹn có thể ứng dụng và mang lại hiệu quả như nhà nước mong muốn. Đặc biệt Bộ Xây Dựng đã ban hành QCVN 09:2013/BXD Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về các công trình xây dựng sử dụng năng lượng hiệu quả và đang trong quá trình lên kế hoạch thực hiện, do đó sơn cách nhiệt silica aerogel là một sự hứa hẹn mạnh mẽ ứng dụng trong tương lai.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alain C. Pierre. 2002. Chemistry of Aerogels and Their Applications. Chem. Rev 102: 4243-4265
2. Ai Du. 2013. A Special Material or a New State of Matter: A Review and Reconsideration of the Aerogel. Materials 6: 941-968
3. S. S. Kistler. 1932. Coherent Expanded-Aerogels. J. Phys. Chem. 36 (1): 52–64.
4. Sarah Clark. 2014. Aerogel Market by Raw Material (Silica, Carbon, Alumina), Form (Blanket, Particle/Powder, Block, Panel) and Application (Building insulation, Oil & Gas, Apparel, Electronics) - Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2014 – 2021. Allied market research 26 tháng 6
5. M.A. Aegerter. 2011. Aerogels Handbook. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies
6. MU Ruo-Jun. 2016. Progress on the Structures and Functions of Aerogels. Chinese J. Struct. Chem. 35 (3): 487-497
7. Jyoti L. Gurav. 2010 Silica Aerogel: Synthesis and Applications. Journal of Nanomaterials Journal of Nanomaterials 2010, Article ID 409310, 11 pages
8. Sam Zhang, Dongliang Zhao. 2012. Aerospace Materials Handbook
9. A C. J. Lee. 2002. Synthesis of silica aerogels from waterglass via new modified ambient drying. Journal of Materials Science 37(11): 2237–2241
10. Te-Yu Wei. Preparation of Monolithic Silica Aerogel of Low Thermal Conductivity by Ambient Pressure Drying. J. Am. Ceram. Soc. 90(7): 2003-2007
11. Digambar Y. Nadargi. 2009. Methyltriethoxysilane: New precursor for synthesizing silica aerogels. Journal of Alloys and Compounds 467: 397–404
12. A. Venkateswara Rao. 2003. Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor. Journal of Non-Crystalline Solids 330: 187–195
13. Liang Zhong. 2015. Highly flexible silica aerogel derived from methyltriethoxysilane and polydimethylsiloxane. New J. Chem. 39: 7832-7839
14. Zaidong Shao. Ambient pressure dried shape-controllable sodium silicate based composite silica aerogel monoliths. Materials Chemistry and Physics 2015 162:346-353
15. National Aeronautics and Space Administration (NASA). Last updated 2017. Materials and Coatings: Aerogel-Reinforced Composites. <https://technology.nasa.gov/t2media/tops/pdf/TOP3-413.pdf>
16. Stephane F. Rouanet, Cabot Corporation,. 12/2009. Aerogel Containing Blanket. US 7,635,411 B2
17. Susnata Samanta, Cabot Corporation. 07/2017. Aerogel blanket and method of production. EP 2969530 A1
18. Christopher Stepanian, Aspen Aerogels, Inc. 07/2008. Highly flexible aerogel insulated textile-like blankets. US 20070154698 A1.
19. Sung-Woo Hwang. 2007. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying. J Sol-Gel Sci Techn 41:139–146