

УДК 544.723.212

С. И. Иванов, П. Ю. Цыганков*, И. И. Худеев, Н. В. Меньшутина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* e-mail: pauchemy@gmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ**Аннотация**

Приведены экспериментальные результаты по получению кремниевых аэрогелей с гидрофобными свойствами. Кремниевые алкогели готовили с помощью двухстадийного золь-гель метода на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС). Модификация структуры проводилась как на этапе золь, так и на этапе старения. Алкогели сушили с помощью тепловой сушилки при атмосферном давлении и с помощью сверхкритического диоксида углерода. Было проведено сравнение результатов. Проверка сорбционных свойств проводилась на примере ионов редкоземельных металлов.

Ключевые слова: неорганические аэрогели, сорбенты.

Кремниевые аэрогели являются универсальными материалами, доступными для технологических и научных применений благодаря их уникальным свойствам [1]. Одной из основных проблем их широкого коммерческого производства является чувствительность к влаге. Это проблема связана с наличием полярных гидроксигрупп на поверхности аэрогеля, которые способны принимать участие в образовании водородных связей с водой. Конденсация воды в порах аэрогеля разрушает их основную структуру за счёт капиллярной давления. В статье [2] описана методика по модификации поверхности аэрогелей с использованием смеси изопропилового спирта (ИПС), триметилхлорсилана (ТМХС) и *n*-гексана при комнатной температуре и без замены растворителя. Происходит замещение группы Si-OH на стабильную к гидролизу Si-OR (R –алкил или арил) группу, что ингибирует адсорбцию воды.

В работе [3] были получены гидрофобные аэрогели на основе диоксида кремния, приготовленные по двух стадийному золь-гель методу с добавлением *N,N*-диметилформамида (ДМФ). Старение проводилось в два этапа с целью повышения прочности и жёсткости, и тем самым позволило уменьшить усадку аэрогелей. После старения алкогели подвергались модификации в растворе ИПС/ТМХС/*n*-гексан при 60 °С.

Кремниевый алкогель был получен по методике [3] с помощью двух стадийной золь-гель технологии с использованием ТЭОС, этанола (EtOH), воды (H₂O), соляной кислоты (HCl) и аммиака (NH₄OH) в молярном соотношении 1:6:8:0,001:1,1:0,01. ДМФ добавлялся в молярном соотношении ДМФ/ТЭОС 0,8.

Первый этап: ТЭОС, этанол, H₂O и HCl смешиваются в мольном соотношении 1:4:1:0,001 и перемешиваются при 60 °С в течение 1 часа. Второй этап: NH₄OH, ДМФ и оставшееся количество H₂O и этанола добавляли в исходный раствор и перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут. После гелирования алкогели выдерживались в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 1 часа. Старение гелей проводилось в два этапа: вымачивание в 30 об.% H₂O / EtOH в

течение 24 часов при 60 °С и в 70 об.% ТЭОС/ EtOH в течение 16 часов при 70 °С. Объёмное соотношение алкогель : раствор вымачивания – 1:3,1. Для модификации поверхности были выбраны следующие силаны: октилтриэтоксисилан (ОТЭОС) и винилтриэтоксисилан (ВТЭОС). После старения алкогели погружались в смесь ИПС/силан/*n*-гексан на 36 часов при 60 °С. Молярное соотношение силан:ИПС – 1:1, объёмное соотношение *n*-гексан:силан – 10:1. Модифицированные гели сушились при комнатной температуре в течение 8 часов и затем при 60 °С в течении 24 часов. В статье [3] описываются гидрофобные свойства аэрогелей – угол контакта с водой составляет 178°. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) полученных аэрогелей представлена на рисунке 1.

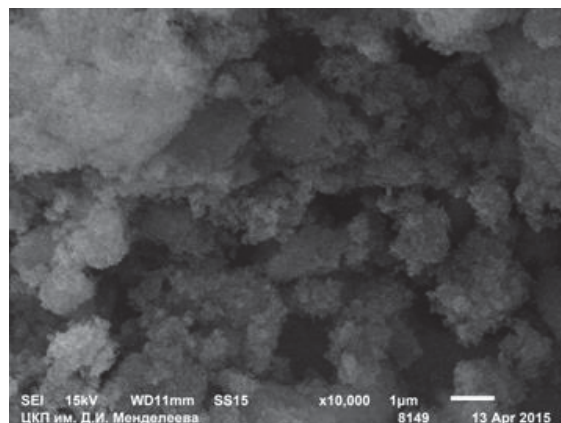


Рис. 1. Снимок кремниевых аэрогеля на основе ТЭОС, модификация проводилась в ВТЭОС

Авторским коллективом было принято решение сократить время получения гидрофобных аэрогелей, и процесс модификации структуры проводить на стадии золь. Непосредственно в золь на этапе 1 добавлялся ОТЭОС в мольном соотношении с ТЭОС 1:2. На рисунке 2 представлена схема получения гидрофобных аэрогелей.

На рисунке 3 представлена фотография аэрогеля с добавлением ОТЭОС. Полученные аэрогели обладают следующими свойствами: удельная площадь поверхности 400 м²/г, удельный объём пор 3 см³/г и диаметр пор от 20 до 40 нм. Часть алкогелей

была высушена с помощью сверхкритического диоксида углерода. На рисунке 4 представлен СЭМ полученных аэрогелей. Было проведено сравнение

аэрогелей, полученных с помощью атмосферной сушки и сверхкритической сушки. (СКС).

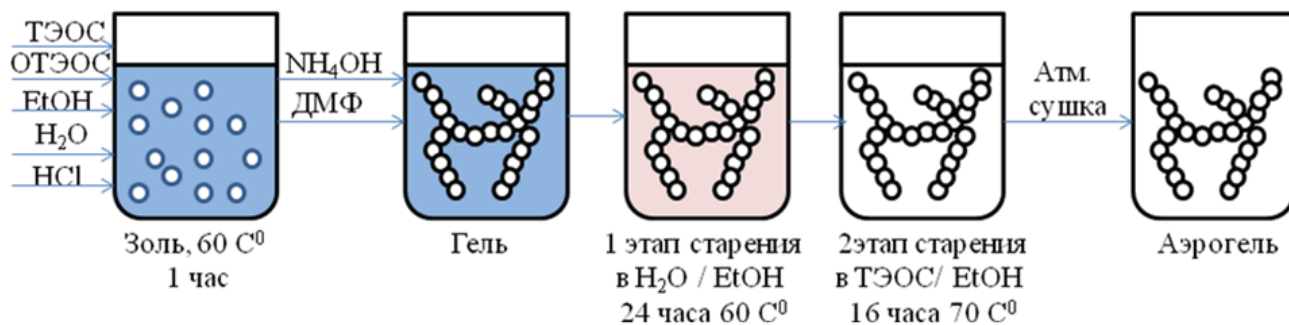


Рис. 2. Схема получения гидрофобных аэрогелей

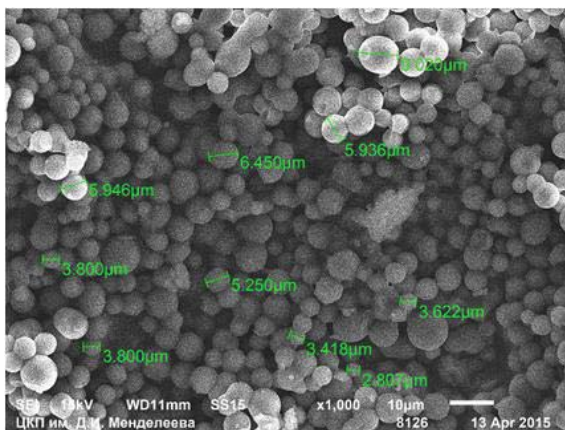


Рис. 3. Снимок кремниевого аэрогеля на основе ТЭОС и ОТЭОС, полученного с помощью тепловой сушки при атмосферном давлении

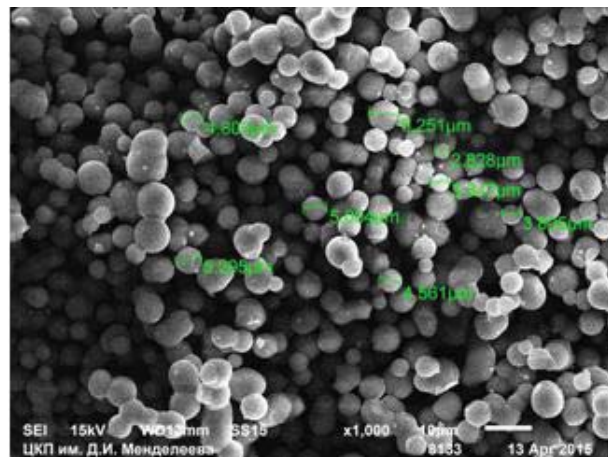


Рис. 4. Снимок кремниевого аэрогеля на основе ТЭОС и ОТЭОС, полученного с помощью СКС

Таблица 1. Остаточная концентрация редкоземельных металлов после процесса сорбции, ppb

	La ³⁺	Ce ⁴⁺	Sc ³⁺
BTЭОС	0,951	1,106	0,606
OTЭОС	0,916	0,98	0,486
Гранулы УНТ	1,122	1,123	0,572
% прироста сорбции BTЭОС	15,24%	1,51%	- 5,94%
% прироста сорбции OTЭОС	18,36%	12,73%	15,03%

Следует отметить, что все образцы аэрогелей показали хорошие сорбционные свойства. Лучшим оказался аэрогель на основе ТЭОС и ОТЭОС, его возможности по сорбции редкоземельных металлов превосходят показатели гранул УНТ на 18,36%, 12,73% и 15,03% растворов La³⁺, Ce⁴⁺ и Sc³⁺ соответственно.

Из проведённых экспериментальных исследований можно сделать вывод, что гидрофобные аэрогели на основе ТЭОС с модификацией ОТЭОСом и BTЭОСом являются хорошими сорбентами для редкоземельных металлов. Простота получению и сушка без сверхкритических

условий позволяют говорить об их низкой себестоимости, в сравнении с гранулами УНТ.

В дальнейшем планируется проведение экспериментов на проверку селективности полученных аэрогелей и разработка методов извлечения редкоземельных материалов из пор аэрогеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.574.21.0111.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Иванов Святослав Игоревич, к.т.н., старший научный сотрудник МУНЦ трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Цыганков Павел Юрьевич, студент 5 курса факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Худеев Илларион Игоревич, студент 3 курса факультета Информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Меньшутина Наталья Васильевна, д.т.н., профессор кафедры Кибернетики химико-технологических процессов, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Pajonk G.M. Some application of silica aerogels// Colloid and Polymer Science. 2003. V. 281. P. 637-651.
2. Lee C.J., Kim G.S., Hyun S.H. Synthesis of silica aerogels from waterglass via new madified ambient drying// Journal of Materials Science. 2002. V. 37. P. 2237-2241.
3. Liu M., Yang D., Qu Y. Preparation of super hydrophobic silica aerogel and study on its fractal structure// Journal of Non-Crystalline Solids. 2008. V. 354. P. 4927-4931.

Ivanov Syjatoslav Igorevich, Tsigankov Pavel Urievich, Hudeev Illarion Igorevich, Menshutina Natalia Vasilievna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: pauchemy@gmail.com

PREPARATION OF super hydrophobic AEROGELS

Abstract

The experimental results on silica aerogels with super hydrophobic property are reported. Silica alcogels were prepared via a two-step sol-gel method based on tetraetoksisilana (TEOS). Modification of the structure was carried out both at the stage of the sol, and aging step. Alcogels were dried by heat drying at atmospheric pressure and with supercritical carbon dioxide. Comparison of the results was carried out. Testing was conducted on the sorption properties of the example rare earth ions.

Key words: inorganic aerogels, sorbents.