

**REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 2224-5227

Volume 6, Number 304 (2015), 91 – 94

УДК 544.723.212

PREPARATION OF SUPER HYDROPHOBIC AEROGELS

Tsigankov P.U.*, Ivanov S. I., Hudeev I. I., Menshutina N.V.

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

* pauchemy@gmail.com bolatbekh@mail.ru

Key words: inorganic aerogels, sorbents.

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 tetroetoksilana (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 held on the sorption properties on the example of rare earth ions.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

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

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

Ключевые слова: неорганические гидрофобные аэрогели, сорбенты, сверхкритическая сушка.

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

Благодаря большой площади поверхности, высокой пористости и возможности регулирования структуры, аэрогели имеют высокий потенциал для адсорбции различных веществ. Аэрогели были исследованы в качестве сорбентов для очистки разливов нефти [129], для удаления ионов тяжелых металлов [130], фенола и красителей из водных растворов, для удаления летучих органических соединений из воздуха, в качестве очистителя топлива для ТЭ, для адсорбции CO₂, а также для хранения водорода.

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 капиллярного давления. В статье [2] описана методика по модификации поверхности аэрогелей с использованием смеси изопропилового спирта (ИПС), триметилхлорсилана (TMХС) и н-гексана при комнатной температуре 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 двухстадийному золь-гель методу с добавлением N,N-диметилформамида (ДМФ). Старение проводилось в два этапа с целью повышения прочности и жёсткости, что позволило уменьшить усадку аэрогелей. После старения алкогели подвергались модификации в

растворе ИПС/TMXC/н-гексан при 60 °C.

В данной работе кремниевый алкогель был получен по методике [3] с помощью двухстадийной золь-гель технологии с использованием ТЭОС, этанола (EtOH), воды (H₂O), соляной кислоты (HCl) и аммиака (NH₄OH) в мольном соотношении 1:6:8:0,001:1,1:0,01, соответственно. ДМФ добавлялся в мольном 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 °C в течение 1 часа. Второй этап: NH₄OH, ДМФ и оставшееся количество H₂O и этанола добавляются в исходный раствор и перемешиваются при комнатной температуре в течение 10 минут. После гелирования алкогели выдерживались в сушильном шкафу при температуре 50 °C в течение 1 часа. Старение гелей проводилось в два этапа: вымачивание в 30 об.% H₂O / EtOH в течение 24 часов при 60 °C и в 70 об.% ТЭОС / EtOH в течение 16 часов при 70 °C. Объемное соотношение алкогель: раствор вымачивания 1:3,1. Для модификации поверхности были выбраны следующие силаны: октилтриэтилксилан (ОТЭОС) и винилтриэтилксилан (ВТЭОС). После старения алкогели погружались в смесь ИПС/силан/н-гексан на 36 часов при 60 °C. Мольное соотношение силан:ИПС 1:1, объемное соотношение н-гексан:силан 10:1. Модифицированные гели сушились при комнатной температуре в течение 8 часов и затем при 60 °C в течение 24 часов. В статье [3] описываются гидрофобные свойства аэрогелей – угол смачивания с водой составляет 178°. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) полученных аэрогелей представлена на рис. 1.

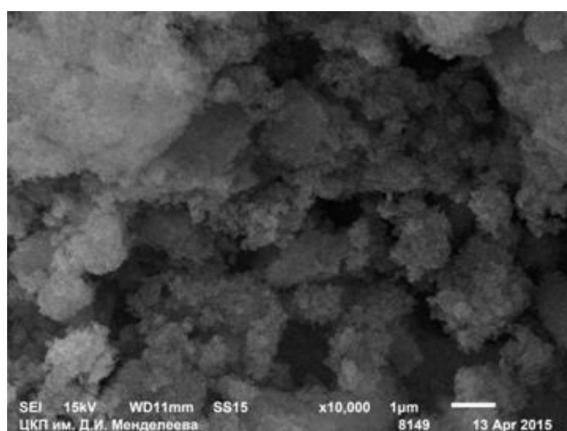


Рис. 1. Снимок кремниевого аэрогеля на основе ТЭОС, модификация проводилась в ВТЭОС

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

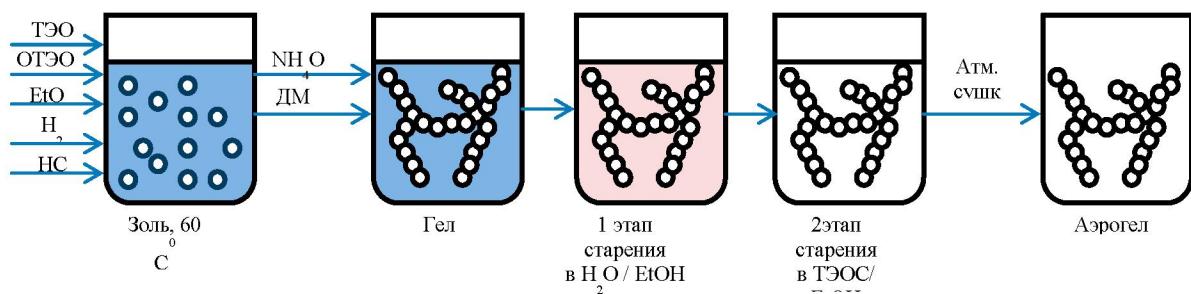


Рис. 2. Схема получения гидрофобных аэрогелей

На рисунке 3 представлен снимок аэрогеля с добавлением ОТЭОС. Полученные по модифицированной методике аэрогели обладают следующими свойствами: удельная площадь поверхности 400 м²/г, удельный объем пор 3 см³/г и диаметр пор от 20 до 40 нм. Часть алкогели 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).

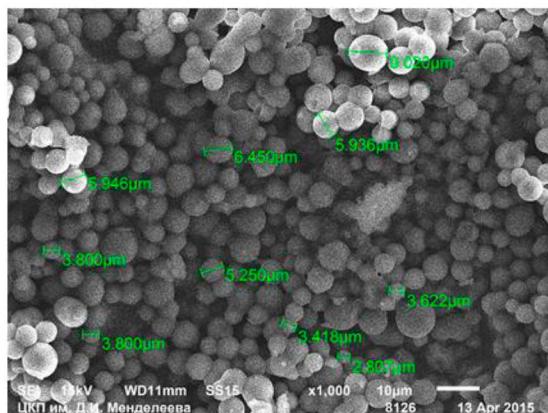


Рис. 3. Снимок кремниевого аэрогеля на основе ТЭОС и ОТЭОС полученного с помощью тепловой сушки при атмосферном давлении

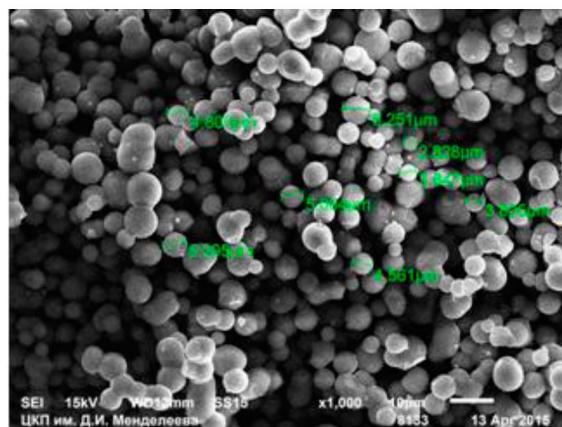


Рис. 4. Снимок кремниевого аэрогеля на основе ТЭОС и ОТЭОС полученного с помощью СКС

После получения аэрогелей, были проверены их сорбционные свойства. Проведено сравнение с гранулами углеродных нанотрубок (гранул УНТ) с площадью удельной поверхности $1200 \text{ м}^2/\text{г}$. Сравнение проводилось на примере сорбции ионов редкоземельных металлов (La^{3+} , Sc^{3+} , Ce^{4+}) из водного раствора. Сорбция проводилась по следующей методике: готовились модельные растворы 1000 мкг/л кристаллогидратов редкоземельных металлов в водном растворе азотной кислоты 0,2 масс.% (HNO_3). После отбиралось по 100 мл каждого модельного раствора и погружалось по 0,5 г каждого аэрогеля и гранул УНТ. Спустя 24 часа отбиралась проба и разбавлялась в 50 раз 0,2 масс.% раствором HNO_3 . Измерения концентрации проводились с помощью ICP-MS. Результаты сорбции представлены в таблице 1.

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

	La^{3+}	Ce^{4+}	Sc^{3+}
ВТЭОС	0,951	1,106	0,606
ОТЭОС	0,916	0,98	0,486
Гранулы УНТ	1,122	1,123	0,572
% прироста сорбции ВТЭОС	15,24%	1,51%	-5,94%
% прироста сорбции ОТЭОС	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 La^{3+} , Ce^{4+} и Sc^{3+} соответственно.

Выводы

Целью данной работы является получение гидрофобных аэрогелей и исследование их сорбционных свойств. Из проведённых экспериментальных исследований можно сделать вывод, что гидрофобные аэрогели на основе ТЭОС с модификацией ОТЭОСом и ВТЭОСом являются хорошими сорбентами для редкоземельных металлов. Простота получения и сушка без сверхкритических условий позволяют говорить об их низкой себестоимости.

В дальнейшем планируется проведение экспериментов на проверку селективности полученных аэрогелей и разработка методов извлечения редкоземельных материалов из пор аэрогеля. Одним из перспективных направлений является разработка методик получения органических аэрогелей на основе альгината натрия для сорбции металлов из сточных вод.

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 аспирант кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Худеев Илларион Игоревич студент кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Меньшутина Наталья Васильевна д.т.н., директор МУНЦ трансфера фармацевтических и биотехнологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Reynolds J.G., Coronado P.R., Hrubesh L.W. Hydrophobic aerogelsfor oil-spill clean updsynthesis and characterization// J Non-Cryst Solids, 2001,292 (1-3),127-137.
- [2] Meena A.K., Mishra G.K., Rai P.K., Rajagopal C., Nagar P.N. Removalof heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent// Journal Hazard Mater, 2005, 122(1-2),161-170.
- [3] Pajonk G.M. Some application of silica aerogels// Colloid and Polymer Science, 2003, vol.281, p. 637-651.
- [4] 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, vol. 37, 2237 – 2241.
- [5] Liu M., Yang D., Qu Y. Preparation of super hydrophobic silica aerogel and study on its fractal structure// Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, vol. 354, p. 4927–4931.

REFERENCES

- [1] Reynolds J.G., Coronado P.R., Hrubesh L.W. Hydrophobic aerogelsfor oil-spill clean updsynthesis and characterization// J Non-Cryst Solids, 2001,292 (1-3),127-137.
- [2] Meena A.K., Mishra G.K., Rai P.K., Rajagopal C., Nagar P.N. Removalof heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent// Journal Hazard Mater, 2005, 122(1-2),161-170.
- [3] Pajonk G.M. Some application of silica aerogels// Colloid and Polymer Science, 2003, vol.281, p. 637-651.
- [4] 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, vol. 37, 2237 – 2241.
- [5] Liu M., Yang D., Qu Y. Preparation of super hydrophobic silica aerogel and study on its fractal structure// Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, vol. 354, p. 4927–4931.

СУ ЖҮҚПАЙТАН АЭРОГЕЛЬДЕРІН АЙЫРЫП АЛУ

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

Д.И.Менделеев атындағы Россиялық химиялық-технологиялық университет, Мәскеу, Ресей

Түйінді сөздер: бейорганикалық су жұқпайтын аэрогельдер, сіңіргіштер, аса шектік кептіру

Аннотация. Су жұқпайтын қасиеттері бар кремний аэрогельдерін айырлып алу эксперименттер нәтижелері көрсетілген. Кремний алкогельдерін тэтроэтоксисилан (ТЭОС) негізінде екі кезеңдік кірне – гель тәсілінің көмегімен дайындалды. Құрылымды түрлендіру кірне кезеңінде де, картау кезеңінде де еткізілді. Алкогельдерді атмосфералық қысым барысында жылумен кептірудің көмегімен және көміртектің аса критикалық диоксидінің көмегімен кептірді. Нәтижелерді салыстыру еткізілді. Сорбциондық қасиеттерді тексеру сирек жер металдардың иондарын сорбциялау үлгі негізінде еткізілді.

Поступила 01.09.2015 г.