

**МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО И НАУКАТА**  
**УНИВЕРСИТЕТ “ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ” –**  
**БУРГАС**

---

**инж. Петър Иванов Иванов**

**Синтез на аерогел на база SiO<sub>2</sub>**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**на дисертационен труд, представен за присъждане  
на образователна и научна степен “Доктор”**

**Научна специалност: „Технология на силикатите,  
свързващите вещества и трудноотопимите неметални  
материали”**

**Шифър: 02.10.12**

**Научен ръководител:  
Проф. д-р Богдан Ил. Богданов  
Доц. д-р. Янчо Христов Христов**

---

**Бургас, 2017 г**

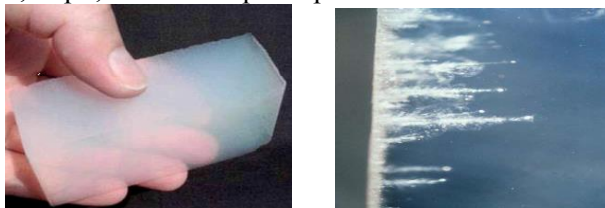
Дисертационният труд съдържа 108 страници, включително 5 таблици и 44 фигури. Библиографията съдържа 122 източника. Дисертацията е обсъдена и насочена за защита на разширен катедрен съвет на катедра “Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите” при Университет „Проф. д-р Ас. Златаров”-Бургас, състоял се на .....

Защитата на дисертационния труд ще се състои на ..... г. от.....часа, в зала.....на Университет „Проф. д-р Ас. Златаров”-Бургас.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в Учебен отдел, стая №112, сграда Ректорат и на интернет страницата на Университет „Проф. Д-р Ас. Златаров”-Бургас.

## ВЪВЕДЕНИЕ

Аерогелът е нов високотехнологичен материал с пореста структура, изграден от верига сферични молекули, всяка от които е с размер 3-4 nm. Веригите ограждат празни пространства, пори, които са с размер 30-40 nm.



Фиг.1. Образци от аерогел на база SiO<sub>2</sub>

Въпреки своята пористост, аерогелът притежава значителна механична якост, която се дължи на здравината на молекулните връзки. Той провежда топлина само по съвсем тесни вериги, проводимостта му е ниска и се доближава до тази на въздуха, което го прави необикновен изолатор с топлопроводност ( $0,016 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

Този материал е с ниска привидна плътност  $11 \text{ kg/m}^3$ ; голяма специфична повърхност (до  $3200 \text{ m}^2/\text{g}$ ), малка диелектрична константа (1.008) и скорост на разпространение на звука ( $100 \text{ m. s}^{-1}$ ).

Всички тези уникални физико-химични и механични свойства откриват голямо бъдеще при използването на аерогелите в различни сектори и отрасли на промишлеността и нанотехнологиите. Например като изолатор в производството на чипове може да доведе до удвояване скоростта на процесорите в компютрите. Аерогелите са подходящи за изследване и производство на катализатори, материали за батерии, сензорни устройства, катализатори за горивни клетки, пречистване на води.

Благодарение на голямата специфична повърхност, аерогелът може да се използва и за направа на суперкондензатори (Supercapacitor) с огромен капацитет, като

резервоар на течности, газове и др., очистване на отходни газове, той привлича и задържа субстанции като бензен, толуен и ксилен.

Технологията за синтез на силициев аерогел включва следните етапи: зол-гел процес за получаване на влажен силициев гел, стареене на гела, промиване и термична обработка на получения гел. Най-отговорният етап при синтеза на аерогели е сушенето, което може да се осъществи чрез суперкритично сушене, сушене чрез замразяване и сушене при атмосферно налягане.

Могат да намерят приложение и при т. нар. молекулярно филтриране, при което се улавят тежки метали, като живак.

Наличието на хидроксилни групи в структурата на аерогелите ги прави хидрофилни и при контакт с вода протича екзотермична реакция, водеща до разрушаване на гела. Това налага повърхностна модификация до превръщането му в хидрофобен.

С огромната си развита повърхност и нанопористост, този материал е предизвикателство за учените и технолозите, работещи в областта на разработване на нови материали.

## **I. ЦЕЛ И ОСНОВНИ ЗАДАЧИ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО**

Целта на настоящия дисертационен труд е да се получат хидрофобни аерогели на база  $\text{SiO}_2$ , с използване на евтин прекурсор -  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , да се изучи тяхната структура, основните им свойства и проучат някои възможности за приложението им в практиката.

Осъществяването на поставената цел обхваща изследвания в следните три основни направления:

1. Проследяване влиянието на различни технологични фактори върху основните свойства на синтезираните аерогели, получени чрез зол-гел метод.

2. Изучаване на термичната стабилност, структурата, степента на повърхностна модификация на синтезираните аерогели на база  $\text{SiO}_2$ .
3. Изследвания, свързани с възможността за приложение на получените аерогели в практиката, като хидрофобни покрития и сорбционни материали.

## II. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

### 1. Получаване на аерогели от натриев силикат, сушени при атмосферно налягане

#### 1.1 Изходни материали

За синтезиране на аерогели на база  $\text{SiO}_2$ , като изходни суровини са използват следните:

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  - „Марвин” ООД;  $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$  „Fluka”;  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  – ч.з.а. „Sigma-Aldrich”;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  - „Валериус”;  $\text{HCl}$  –ч.з.а. „Химснаб Наирн”;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - ч.з.а. „Sigma-Aldrich”.

#### 1.2. Синтезиране на образци от аерогел по зол-гел метод

За синтез на аерогели на база натриев силикат, сушени при атмосферно налягане е избрано да се работи по схема, включваща следните три етапа:

(1) Преминаване на зола в гел.

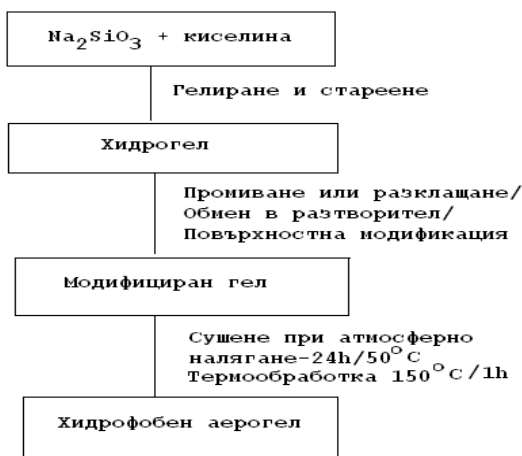
(2) Промиване или разклащане, обмен на водата с разтворител, последвано от химическо повърхностно модифициране на образците.

(3) Сушене при атмосферно налягане.

Към натриев силикат, който е основен, се добавя киселина до достигане на  $\text{pH}=6,5\div 7$  и се образува гел от  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и вторичен продукт натриева сол, която намаля оптичните свойства на аерогелите. За нейното отстраняване се използват следните два метода:

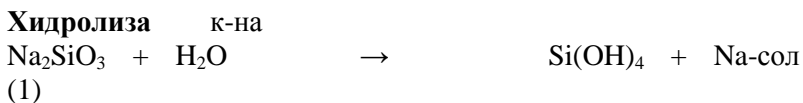
- метод с измиване: При този метод гелите след стареене се промиват с вода няколко пъти, и натриевите йони са отстранени от процеса дифузия.

- метод с разклащане (разбъркване): При този метод гелите са подложени на орбитално разклащане в присъствието на вода и натриевите йони се премахват от дифузионните процеси.

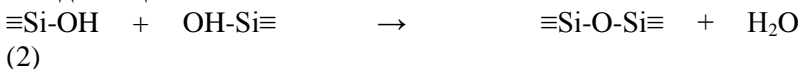


Фиг. 2. Получаване на силициев аерогел

С използване на натриев силикат като изходен материал са получени силициеви золи чрез киселинна катализа. Гелът се образува чрез хидролиза и кондензация на натриев силикат с използване на киселина за катализатор, което е представено в следните уравнения (1) и (2).



### Кондензация



Силициевата киселина кондензира и образува малки вериги и впоследствие мрежа от силициев диоксид.

Хидрогели са получени от натриев силикат ( $1,39 \text{ g/cm}^3$ ) разреден с дейониизирана вода до относителна плътност  $1,05 \text{ g/cm}^3$  с помощта на лимонена киселина като катализатор на процеса хидролиза.

Към водният разтвор на натриев силикат се добавя киселината на капки, при непрекъснато разбъркване и температура  $50^\circ\text{C}$  до получаване на гел. След добавянето на киселината, времето необходимо за образуване на гел, се нарича време за гелиране.

Образуваните гели (фиг.3) са термообработени при  $50^\circ\text{C}$  в продължение на 3 часа за да се получи пълно омрежване на гела и за подобряване на механичните свойства след гелиране.

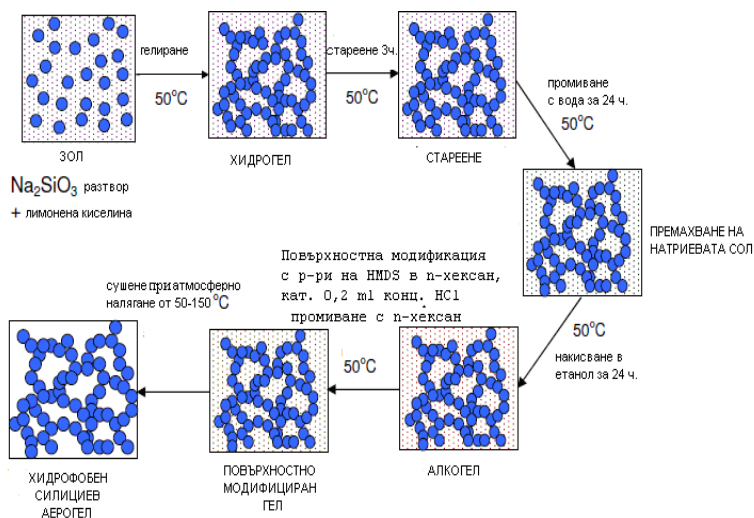
Получените алкогели са повърхностно модифицирани, с оглед получаване на хидрофобен силициев аерогел. Тъй като образувания силициев гел съдържа хигроскопични ОН групи по повърхността си той е хидрофилен и при контакт с вода, вследствие нейното поглъщане протича екзотермична реакция, която разрушава монолитните образци.



Фиг. 3. Влажни силициеви гели

За модифициране и превръщането му в хидрофобен, той се обработва с разтвори на HMDS в n-хексан при 50°C за 10h. Като киселинен катализатор е използвана 0,2 ml конц. HCl във всички проби.

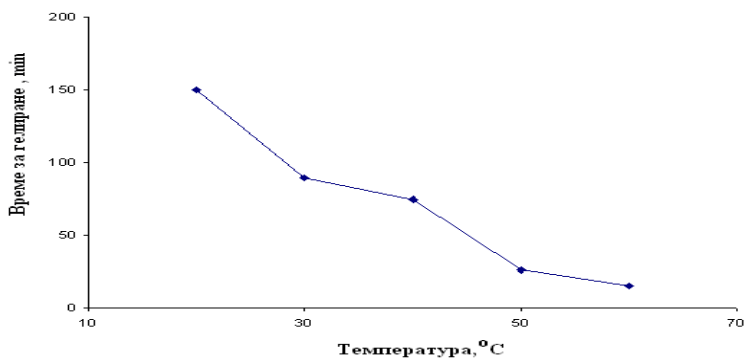
Модифицирането на повърхността на силициевия гел протича по следния механизъм:



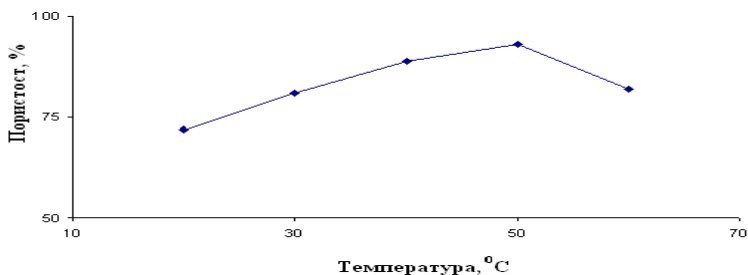
Фиг. 4. Синтез на хидрофобен аерогел на база  $\text{SiO}_2$

Изследвано е влиянието на температурата, в процеса на гелиране, върху времето за гелиране и пористостта на крайния аерогел. Като киселинен катализатор е използван воден разтвор на 3М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . Резултатите са представени на фигури 5 и 6.





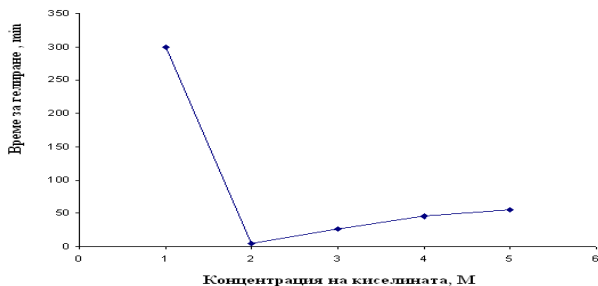
Фиг. 5. Зависимост на времето за гелиране от температурата



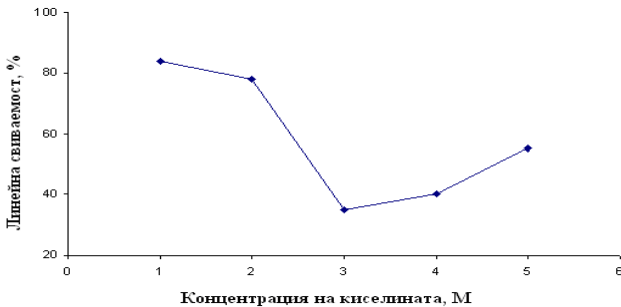
Фиг. 6. Зависимост на пористостта от температурата

С повишаване на температурата на системата ( $20 \div 60^\circ\text{C}$ ) се наблюдава понижаване на времето за гелиране от 150 min. до 14 min. като пористостта се променя от 72% до 82% с максимум при  $50^\circ\text{C}$ , съответстващ на 93%. Намаленето на пористостта от 93% до 82%, съответно при температури  $50^\circ\text{C}$  и при  $60^\circ\text{C}$ , се дължи на протичащият в по-ранен етап синерезис при по-високата температура, водещ до уплътняване на гелите.

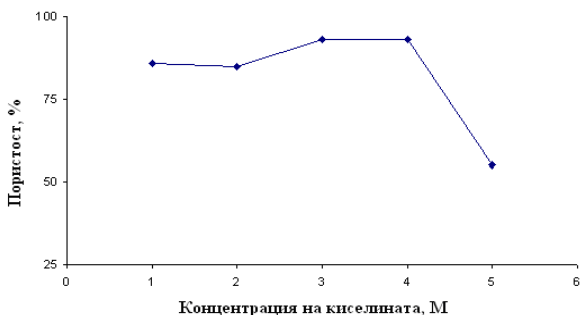
Проследен е ефектът от концентрацията на лимонена киселина върху времето за гелиране при 50°C и физико-химичните свойства на силициеви аерогели. Резултатите са представени на фигури 7÷9.



Фиг. 7. Зависимост на времето за гелиране от концентрацията на киселината



Фиг. 8. Зависимост на линейната свиваемост от концентрацията на киселината



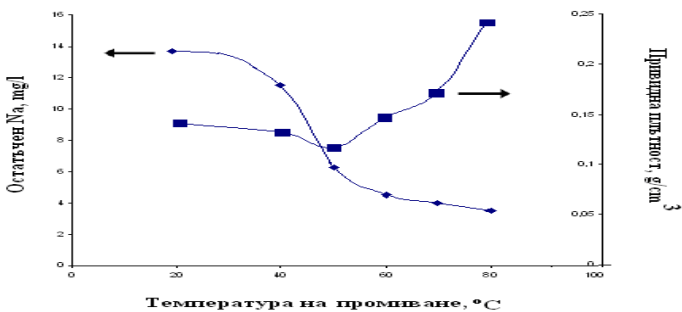
Фиг. 9. Изменение на пористостта в зависимост от концентрацията на киселината

От представените по-горе графики се установява, че с увеличаване концентрацията на лимонената киселина от 1М до 2М времето за гелиране се понижава от 300 min. на 5 min., но линейната свиваемост и пористост са съответно 78% и 85%. Докато при използване на 3М разтвор на лимонена киселина времето за гелиране се повишава на 26 min., но линейната свиваемост и пористост са съответно 35% и 93%.

С повишаване концентрацията на киселината до 5М се наблюдава тенденция към увеличаване на времето за гелиране до 50 min. и понижаване на пористостта до 89%.

От проведените изследвания се установи, че за получаване на аерогел с висока пористост – 93%, ниска свиваемост – 35% и добро технологично време за гелиране – 26 min. е необходимо да се работи с 3М разтвор на  $C_6H_8O_7$  при температура на гелиране  $50^{\circ}C$ .

Температурата за промиване на гелите с вода е от съществено значение при извличането на натриевата сол от порите на гел мрежата. Фигура 10 показва влиянието на температурата за промиване на гелите върху концентрацията на остатъчния  $Na^+$  (mg/l) и привидната плътност на аерогели от силициев диоксид.



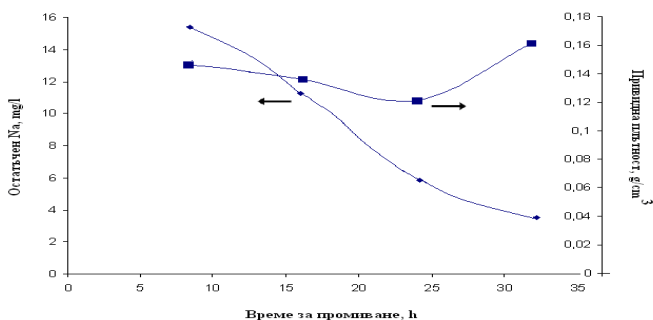
Фиг. 10. Влияние на  $T_{\text{пром}}$  върху концентрацията на остатъчния  $\text{Na}^+$  (mg/l) и привидната плътност

Експериментите се проведоха по метода на селективната йонметрия на йономер тип EXPERT-001 (ECONIX-EXPERT). Този метод позволява директно да се регистрира във всеки един момент количеството на  $\text{Na(I)}$  в наблюдавания разтвор. Това се постига със съответен селективен електрод. Установено е, че с увеличаване на температурата, остатъчния  $\text{Na}^+$  намалява от 15,3 до 3,5 mg/l.

Причината за това е, че обменът на натриев цитрат от вътрешността на гела се счита за пропорционален на дифузията, както е дадено в следното уравнение:

$$D = kT / 6\pi\eta r$$

Където  $D$  е коефициент на дифузия,  $k$  е константа на Болцман,  $T$  е температурата,  $\eta$  е вискозитет на средата,  $r$  е радиуса на частиците. Тъй като  $D$  е пряко пропорционално на температурата, с нейното повишаване се увеличава и обменът на сол и вода през гела. Също така, разтворимостта на натриев цитрат е 72 g в 100 g вода при стайна температура, ето защо с нарастване на температурата повече  $\text{Na}^+$  йони ще излязат от гел мрежата.



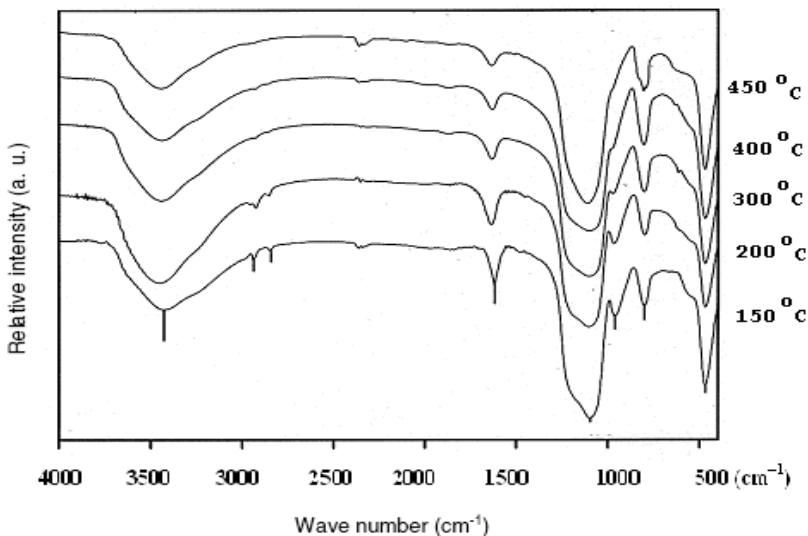
Фиг. 11. Влияние на времето за промиване върху концентрацията на остатъчния  $\text{Na}^+$  (mg/l) и привидната плътност

От фиг. 11 се наблюдава, че с увеличаване на времето от 8 до 24 часа за промиване с вода ( $50^\circ\text{C}$ ), концентрацията на остатъчен  $\text{Na}^+$  намаля от 15,8 mg/l до 5,8 mg/l и привидната плътност на синтезираните аерогели се понижава от 0,150 g/cm<sup>3</sup> до 0,125 g/cm<sup>3</sup>, тъй като промиването води до нарастване радиуса на порите, придружено с увеличаване здравината на гел мрежата, което позволява на гелите да издържат по-добре на капилярното налягане с минимално свиване по време на сушене.

При 32 часа време за промиване се наблюдава промяна на концентрацията на остатъчен  $\text{Na}^+$  от 5,8 mg/l до 3,9 mg/l и увеличаване на плътността на аерогелите от 0,125 g/cm<sup>3</sup> до 0,165 g/cm<sup>3</sup>. Промиването с вода за по-дълго време може да доведе до отслабване и свиване на гел мрежата по време на етапа сушене.

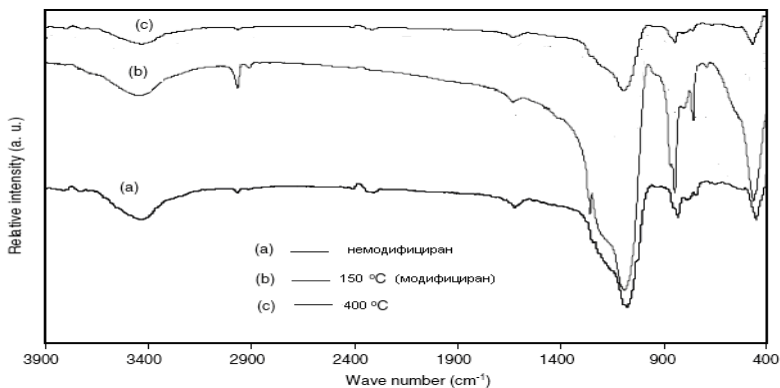
Фигура 12 показва IR спектър на немодифициран аерогел, нагряван при различни температури. Наблюдават се характерни ивици  $\text{SiO}_2$  при 1098, 804 и 471 cm<sup>-1</sup>. Този при 1098 cm<sup>-1</sup> е свързан с вибрациите на Si-O-Si асиметрична връзка, докато при 804 cm<sup>-1</sup> - вибрации на Si-O-Si симетрична

връзка. Ивиците при  $471\text{ cm}^{-1}$  са свързани с вибрации на Si-O-Si. Ивиците при  $960\text{ cm}^{-1}$  са свързани с Si-OH група. Интензитетът на тази ивица намалява с повишаване на температурата поради поликондензация и дехидроксилиране на гела. Ивиците при  $3440$  и  $1630\text{ cm}^{-1}$  са свързани с -OH групата, което е причинено от физически адсорбираната вода. Интензивността на тези ивици намалява с повишаване на температурата. Тези пикове отсъстват в аерогела, който е термообработен над  $400^{\circ}\text{C}$ .



Фиг. 12. IR спектри на силициев аерогел термообработен при различни температури

IR спектрите на модифициран (хидрофобен) с HMDS, немодифициран (хидрофилен), и термообработен аерогел са представени на фиг. 13. Силно изразени пикове на абсорбция при  $1256\text{ cm}^{-1}$ ,  $2980\text{ cm}^{-1}$  и  $840\text{ cm}^{-1}$ , съответстват на (-CH<sub>3</sub>) група от присадените -O-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Тези пикове на абсорбиране се дължат на промяна повърхността на аерогела от HMDS.



Фиг. 13. IR спектри на немодифициран и модифицирани с HMDS аерогел

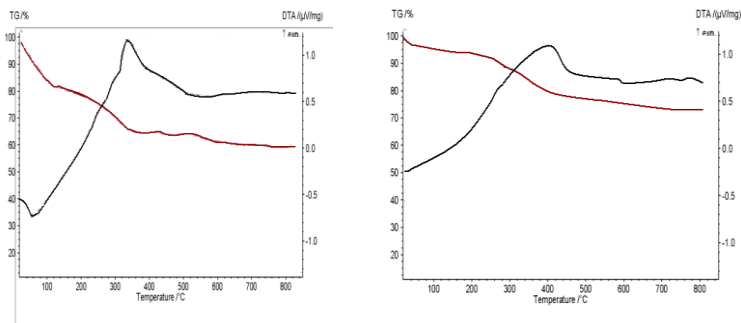
Двата слаби пика при  $976$  и  $960\text{ cm}^{-1}$  за немодифициран аерогел, представляват вибрации на връзката Si-OH, което показва, че няма промяна на повърхността. Освен това, няма пикове на въглеродни групи на инфрачервения спектър при немодифициран аерогел. Si-OH и Si-H<sub>2</sub>O пикове се намират в инфрачервения спектър и те показват хидрофилния характер на немодифицирания аерогел.

Пиковите при  $1256\text{ cm}^{-1}$ ,  $2980\text{ cm}^{-1}$  и  $840\text{ cm}^{-1}$ , които бяха представени в модифицирания аерогел, очевидно изчезват след топлинна обработка при температура  $400^\circ\text{C}$ . Тази промяна показва, че повърхностно свързаната (-CH<sub>3</sub>) група се окислява при тази температура и аерогела от хидрофобен се превръща в хидрофилен.

Установява се, че същите пикове на абсорбция при  $3440\text{ cm}^{-1}$ ,  $1630\text{ cm}^{-1}$  и  $1098\text{ cm}^{-1}$  се появяват и в спектъра на немодифицираните аерогели, но съотношението на интензитета на -OH и Si-O групи е приблизително 1,58, което е около 160% по-високо съдържание на хидроксилни групи в немодифицираните аерогели. Получените (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Cl групи, от използвания за модифициране HMDS, реагират с Si-OH до получаване на (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-O-Si. По този начин пиковите на

поглъщане, съответстващи на Si-O вибрации при  $804\text{ cm}^{-1}$  и  $471\text{ cm}^{-1}$ , са с повишен интензитет при модифицираните аерогели.

Фигура 14 показва DTA/TG криви на немодифициран и модифициран силициев аерогел. От фиг. 14(a) може да се установи, че общата загуба на маса в системата е 38,5%, протичаща на три етапа. Първата загуба  $\Delta m_1 = 17.5\%$ , при температури под  $100^\circ\text{C}$ , се дължи на дисоциация на адсорбирана вода с поява на ендотермичен пик при  $70^\circ\text{C}$ . Следващите промени в масата на системата -  $\Delta m_2 = 15.5\%$  и  $\Delta m_3 = 5.5\%$ , се наблюдават в интервалите  $100\div 320^\circ\text{C}$  и  $410\div 600^\circ\text{C}$ , дължащи се на отделяне на кристализационна и констукционна вода.



а) немодифициран;

б) модифициран;

Фиг. 14. DTA/TG криви на силициев аерогел

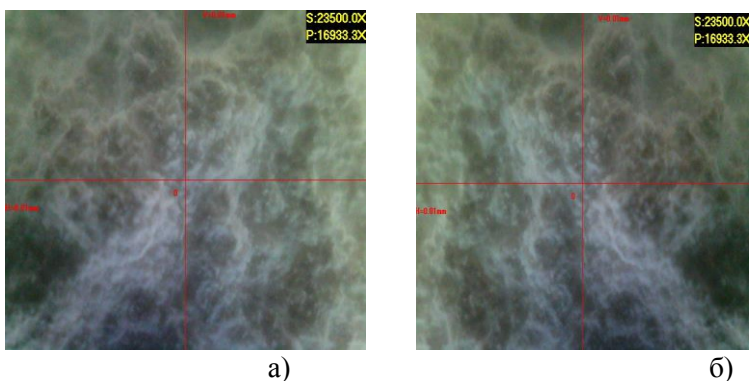
При модифициран аерогел (фиг.14(б)) загуба на маса ( $\Delta m_1 = 2.0\%$ ) се наблюдава също при температури под  $100^\circ\text{C}$ , без изразен ендотермичен пик, която не би трябвало да се дължи на адсорбирана влага. Вроятно тази загуба на маса е вследствие на остатъчен продукт от модифициране или промиване.

Съществена загуба на маса -  $\Delta m_2 = 16.5\%$  се наблюдават в интервала  $280\div 460^\circ\text{C}$ , дължаща се на изгаряне на органичната фаза с екзотермичен пик при  $420^\circ\text{C}$ . Промяната в масата на системата ( $\Delta m_3 = 4.5\%$ ) се отчита и при



температури 600–800°C, която е свързана с пиролиза на остатъчни органични компоненти. Общата загуба на маса за модифициран аерогел е 23%.

Модифицираният аерогел е термично стабилен до 420°C. Термообработките над тези температури, довеждат до превръщането му от хидрофобен в хидрофилен, което се установи и от проведената IR- спектроскопия.



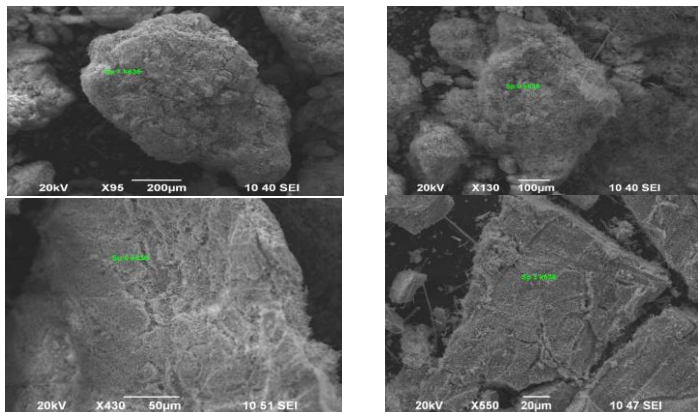
Фиг. 15. Микрографии на аерогели получени с използване на киселина

а)  $2M C_6H_8O_7$

б)  $3M C_6H_8O_7$

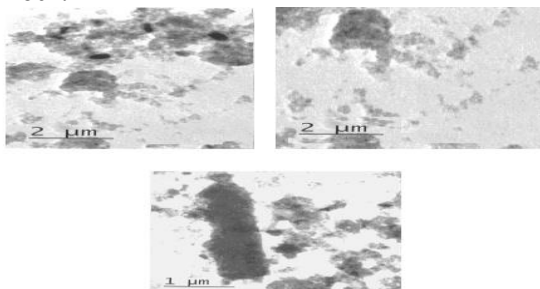
Микрографии на получените аерогели са показани на фиг. 15. Може да се отбележи, че силициевите аерогели проявяват подобна на гъба микроструктура. Порите имат размер в обхвата от 5-20  $\mu m$ .

Проведеният SEM анализ на образите (Фиг. 16) показва, че са се образували клъстери от силициев аерогел. Топографските характеристики на клъстерите се състоят от отделни вторични частици слабо агрегирани заедно.



Фиг. 16. SEM на образци от силициев аерогел

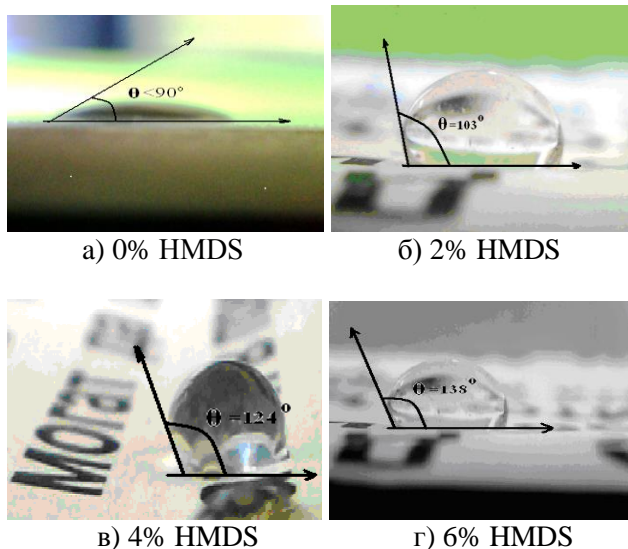
На фиг. 16 се наблюдават също и нанонишки, които значително увеличават повърхността. Формирането на тази мрежа от нанонишки е необходима за създаването на висока хидрофобност.



Фиг. 17. TEM на силициев аерогел

От проведеният TEM анализ на образци (Фигура 17) се отчита наличието на наночастици, със среден размер по-малък от 50 nm.

Резултатите от извършените анализи на фигури 16 и 17, убедително потвърждават, че е синтезиран наноразмерен силициев аерогел.

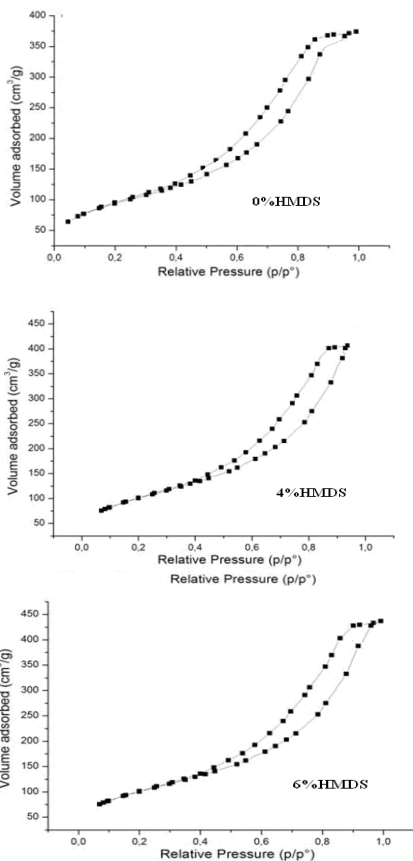


Фиг. 18. Влияние на количеството модификатор върху ъгъла на омокряне ( $\theta$ )

За модифициране повърхността на аерогелите се приготвят разтвори на HMDS / n-хексан в следните количества - 2; 4; 6 и 8 тегл. %. Ъгълът на омокряне при немодифициран аерогел е под  $90^\circ$  (фиг.36 (а)). С увеличаване количеството на използвания HMDS от 2% до 6% ъгъла на омокряне ( $\theta$ ) нараства от  $103^\circ$  до  $138^\circ$  (фиг.36 (б) - (г)). При използване на 8% разтвор на HMDS в n-хексан не се наблюдава промяна в ( $\theta$ ) и той се запазва от  $138^\circ$ .

С цел определяне на специфичната повърхност, размерът на порите и обемът им в синтезираните аерогели, е

проведен азот адсорбционен-десорбционен анализ, резултатите от който са представени в таблица 1, а видът на получените изотерми е показан на Фигура 19.



Фиг. 19. Азот адсорбционни-десорбционни изотерми на образци

Таблица 1.

Резултати от проведения БЕТ анализ на проби, модифицирани с различна концентрация на HMDS.

Проба	Свободна повърхност, $m^2/g$	Обем на порите, $cm^3/g$	Диаметър на порите, nm
0% HMDS	425	0,71	7,6
4% HMDS	443	0,68	6,9
6% HMDS	470	0,65	5,8

Анализът на получените резултати показва, че размерът на порите на синтезираните аерогели е над 2 nm което ги класифицира като мезопорести материали.

Според IUPAC класификацията, азот адсорбционно-десорбционните изотерми се отнасят към Тип IV, типичен за мезопорестите материали, а формираните хистерезисни примки са от тип H2.



Фигура 20. Схематично представяне на напречно сечение на пореста частица

За установяване на сорбционните свойства на синтезирания хидрофобен силициев аерогел, са подготвени образци от керамична вата пропита с немодифициран гел, които впоследствие са обработени с HMDS и сушени при атмосферно налягане и температура  $80^{\circ}C$ . Това се наложи, тъй

като при първичните експерименти с образци от хидрофобен силициев аерогел в процесът на десорбция с центрофуга, опитните образци се разрушаваха частично.

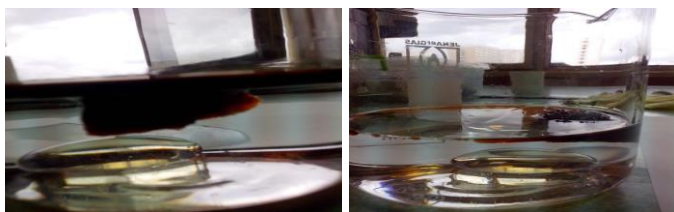
Проведени са следните експерименти: в чаша с вместимост от 800 ml е налята 300 ml вода и е добавено 20 ml масло „ATF Titan 3000” (червено на цвят), за симулация на петролен разлив. Поставеният в чашата образец от керамична вата, пропит с гел, модифициран (HMDS) и изсушен, започва бързо да абсорбира масло, като плува на повърхостта, до пълно насищане, което настъпва за 30 s. От снимките (Фиг. 21) ясно се вижда абсорбиране на масло от повърхността на водата.



а) 5 s.

б) 10 s.

в) 15 s.



г) 20 s.

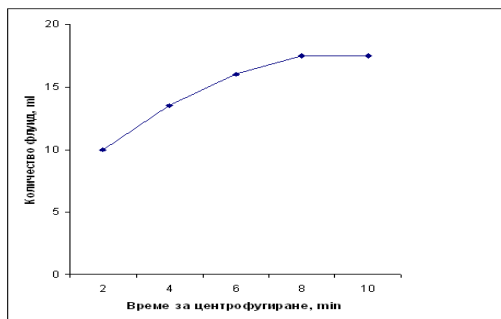
д) 30 s.

Фиг. 21. Етапи на абсорбция на масло

Наситеният образец се изважда и поставя в контейнер, оборудван с метална мрежичка, за центрофугиране ( $4000 \text{ min}^{-1}$ ) при различни времена. Металната мрежичка служи за да

възпрепятства връщането на флуида обратно в образца след намаляне на оборотите и спиране на центрофугата. След изваждане на образца от центрофугата, маслото е измерено с мерителен цилиндър за установяване на точното количество флуид.

Получените резултати са дадени на следната фигура:



Фиг. 22. Количество флуид в зависимост от времето на центрофугиране

Установи се, че количеството на десорбираното масло нараства от 10 ml до 17,5 ml при време на центрофугиране, съответно от 2 min. до 7 min. При центрофугиране за време от 10 min., не се наблюдава промяна в количеството на извлеченото масло и то се запазва от 17,5 ml.

За установяване на рециклиращите способности на образца обработен с хидрофобен силициев аерогел, той е екстрахиран и промит 3 пъти с разтворител, като за целта е използван n-хексан.



а) 1 min.



б) 3 min.



в) 5 min.



г) 7 min.

Фиг. 23. Образец центрофугиран при различни времена

След изпаряване на разтворителя при атмосферни условия, образеца е потопен отново в останалото количество масло, което се абсорбира много бързо. Следва ново центрофугиране за 7 min., промиване 3 пъти с n-хексан и след изпаряване на разтворителя образеца е поставен в чаша с вода. Образецът е на повърхността на водата без да я абсорбира, което е указание, че хидрофобните му свойства се запазват (Фиг. 24).

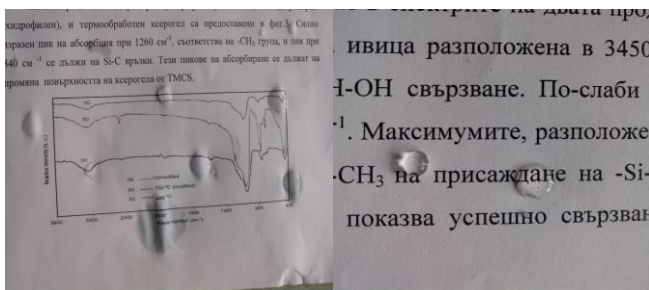
Проведеният експеримент показва, че полученият образец обработен с хидрофобен силициев аерогел успешно



може да се използва за абсорбция на петролни продукти, в частност масло, като запазва своите абсорбционни и хидрофобни свойства след рециклиране.



Фиг. 24. Рециклиран образец силициев аерогел, потопен във вода



а)

б)

Фиг. 25. Лист хартия, напръскан с вода  
а) обработен с аерогел; б) необработен с аерогел.

На Фиг. 25(а) е показан е лист хартия обработен с модифициран аерогел и напръскан с капчици вода, от която се вижда, че те се задържат на обработената повърхност и това е доказателство, че хартиения лист е станал хидрофобен, докато при необработен лист хартия (Фиг. 25(б)) водата веднага попива в него.

В табл. 2 са представени изчислени стойности на коефициента на топлопроводност и термично съпротивление на синтезияния от нас хидрофобен силициев аерогел (**HAS**).

В таблицата са изнесени и данни за дебелина на плочи от други термоизолационни материали, при термично съпротивление  $R = 0,25 \text{ m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$  изчислено за образец от аерогел (дебелина на плоча  $\delta = 5 \text{ mm}$  ).

Изчислените стойности за коефициента на топлопроводност и термично съпротивление, на синтезирания от нас HAS, и сравнени с тези на другите материали, (Табл.2) го прави конкурентноспособен на предлаганите на пазара топлоизолации.

Този опит илюстрира възможностите за прилагане на синтезирания от нас хидрофобен силициев аерогел (**HAS**) като водонепропускаеми и т.нар. самопочистващи покрития.

Сравнителни резултати

Образец	Коефициент на топлопроводност $\lambda, \text{W/m.K}$	Термично съпротивление $R, \text{m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$	Дебелина на конструкцията $\delta, \text{mm}$
<b>HAS</b>	<b>0,02</b>	<b>0,25</b>	<b>5</b>
Газобетон	0,15	0,25	37,5
Пенобетон	0,30	0,25	75
Лек бетон	0,72	0,25	180
Тежък бетон	1,60	0,25	400
Тухла керамична	0,64	0,25	160
Хартия	0,14	0,25	35
Поливинилхлорид	0,19	0,25	48
Пенополистирол	0,04	0,25	10
Мазилка суха	0,21	0,25	52,5
Бял бор, ела, мура	0,15	0,25	37,5
Дървесина – талашит	0,2	0,25	50
Коркови плоскости	0,04	0,25	10

В заключение, синтезирания от нас хидрофобен силициев аерогел (**HAS**) може да намери приложение в следния промишлен отрасъл – строителство, за направа на тънкослойни топлоизолационни панели, водонепропускаеми и самопочистващи покрития. Освен това може да се използва и за решаване на екологични проблеми като абсорбент при нефтени разливи.

## ИЗВОДИ

1. Синтезиран е аерогел на база  $\text{SiO}_2$  сушен при атмосферни условия, чрез хидролиза и кондензация на натриев силикат с използване на 3М  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  като катализатор и са установени технологични параметри на процесите:

1.1. Доказано е, че за получаване на аерогел с висока порестост – 93%, ниска свиваемост – 35% и добро технологично време за гелиране – 26 min. е необходимо да се работи с натриев силикат, разреден до относителна плътност  $1,05 \text{ g/cm}^3$  и 3М разтвор на  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  при температура на гелиране  $50^\circ\text{C}$ .

1.2. Установено е, че силициеви аерогели с ниска привидна плътност ( $0,125 \text{ g/cm}^3$ ) и остатъчен  $\text{Na}^+$  в количество от 5,8 mg/l. се получават чрез промиване на гелите с вода при температура  $50^\circ\text{C}$  за 24 h. С нарастване на температурата от  $50^\circ\text{C}$  до  $80^\circ\text{C}$  концентрацията на остатъчен  $\text{Na}^+$  пада от 5,8 mg/l до 4.4 mg/l, но плътността нараства от  $0,125 \text{ g/cm}^3$  до  $0,244 \text{ g/cm}^3$ , вследствие разкъсване на гел мрежата и свиване по време на сушене.

1.3. Намерено е, че с увеличаване на времето за промиване с вода от 8 до 24 часа ( $50^\circ\text{C}$ ), концентрацията на остатъчен  $\text{Na}^+$  намалява от 15,8 mg/l до 5,8 mg/l и привидната плътност на синтезираните аерогели се понижава от  $0,150 \text{ g/cm}^3$  до  $0,125 \text{ g/cm}^3$ , тъй като радиусът на порите нараства и увеличава здравината на гел мрежата. Установено е, че при 32 часа за промиване, концентрацията на остатъчен  $\text{Na}^+$  е 3,9 mg/l, но плътността на аерогелите е  $0,165 \text{ g/cm}^3$ .

Промиването с вода за по-дълго време довежда до отслабване и свиване на гел мрежата по време на етапа сушене.

2. Аерогелът на база  $\text{SiO}_2$  е повърхностно модифициран с разтвори на HMDS / n-хексан, като използваният модификатор е в сравнително ниски количества, и е установено следното:

2.1. Доказано е, че получените  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Cl}$  групи реагират с  $\text{Si-OH}$  до получаване на  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}$ . По този начин пиковите на поглъщане, съответстващи на  $\text{Si-O}$  вибрации при  $804 \text{ cm}^{-1}$  и  $471 \text{ cm}^{-1}$ , са с повишен интензитет при

модифицираните аерогели. Отношението на интензитетът на пиковете за -OH и Si-O-Si групи, при модифицираните аерогели е  $I_{\text{OH}} / I_{\text{Si-O}} = 0,59$ , докато при немодифицираните е приблизително 1,58, което е около 160% по-високо съдържание на хидроксилни групи в немодифицираните аерогели.

2.2. Увеличените специфичната повърхност (от 425  $\text{m}^2/\text{g}$  до 470  $\text{m}^2/\text{g}$ ) и хидрофобност (ъгъл на омокряне ( $\theta$ ) от  $103^\circ$  до  $138^\circ$ ) на аерогела, са в резултат на образуване на нанонишки, продукти от присаждане на -Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> групи.

2.3. Модифицираният аерогел е термично стабилен до 420°C, тъй като пикове при 1256  $\text{cm}^{-1}$ , 2980  $\text{cm}^{-1}$  и 840  $\text{cm}^{-1}$ , съответстващи на (-CH<sub>3</sub>)

група от присадените -O-Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, не се наблюдават в спектъра на образци, термообработени при температури над 400 °C. Това показва, че повърхностно свързаната (-CH<sub>3</sub>) група се окислява при тази температура и аерогела от хидрофобен се превръща в хидрофилен.

2.4. Проведените BET, SEM и TEM анализи потвърждават, че е синтезиран наноразмерен мезопорест силициев аерогел, със среден размер на частиците по-малък от 50 nm и пори над 2 nm с форма наподобяваща бутилка. Вследствие превръщането на аерогела в хидрофобен, на неговата повърхност се наблюдават нанонишки, които значително увеличават повърхността. Формирането на тази мрежа от нанонишки е необходима за създаването на висока хидрофобност.

3. Синтезираният от нас хидрофобен силициев аерогел може да намери приложение в строителството, за направа на тънкослойни топлоизолационни панели, водонепропускаеми и самопочистващи покрития. Освен това може да се използва и за решаване на екологични проблеми като абсорбент при нефтени разливи.

## ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

- Намерени са оптималните технологични параметри за получаване на аерогел с висока пористост 93 %, ниска свиваемост 37 % и относителна плътност от  $0,125 \text{ g/cm}^3$ , като почти всички технологични процеси протичат при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Синтезиран е наноразмерен мезопорест силициев аерогел, със среден размер на частиците по-малък от 50 nm и пори над 2 nm с форма наподобяваща бутилка.
- Получени са хидрофобни аерогели на база  $\text{SiO}_2$ , чрез обработка с HMDS, са с ъгъл на омокряне ( $\theta$ ) от  $103^\circ$  до  $138^\circ$  в зависимост от количеството на модификатора.
- Увеличена е специфичната повърхност и хидрофобност на аерогелът, вследствие образуване на нанонишки, продукти от присаждане на  $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$  групи.
- Модифицираният аерогел е термично стабилен до  $420^\circ\text{C}$ . Термообработките над тези температури, довеждат до превръщането му от хидрофобен в хидрофилен.
- Синтезираният хидрофобен силициев аерогел може да намери приложение в строителството за направа на тънкослойни топлоизолационни панели, водонепропусκαеми и самопочистващи покрития. Освен това може да се използва и за решаване на екологични проблеми като абсорбент при нефтени разливи, като запазва своите абсорбционни и хидрофобни свойства след рециклиране.

СПИСЪК НА НАУЧНИТЕ ПУБЛИКАЦИИ И УЧАСТИЯ В  
КОНФЕРЕНЦИИ СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИЯТА

1. **P. Ivanov**, Y. Hristov, B. Bogdanov, Study on the synthesis of hydrophobic aerogel based on SiO<sub>2</sub>, Oxidation Communication 40, No 1-II, 2017, 335-344. (Impact Factor: 0,489)
2. **Ivanov P.**, Bogdanov B., Hristov Y., Synthesis of hydrophilic and hydrophobic xerogel, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 52, 3, 2017, 457-462.
3. **Ivanov P.**, P. Pashev, Y. Hristov, B. Bogdanov, R. Raykova, Syntesys of silica xerogel, Proceedings of University of Russe "Angel Kanchev", 2013, vol. 52, book 10.1, p. 65-68.
4. **Ivanov P.**, Y. Hristov, B. I. Bogdanov, P. Pashev, Syntesis of silica aerogel by surface modification, Proceedings of University of Russe "Angel Kanchev", 2014 vol. 53, book 10.1, p. 71-73.
5. Богданов Б., **П. Иванов**, Я. Христов, Р. Райкова, Аерогел на база силициев диоксид - синтез, свойства и приложение. Обзор, Научни трудове на Русенския Университет, 2012, том 51, серия 9.1, 200-204.

ЗАБЕЛЯЗАНИ ЦИТАТИ ПО НАУЧНИТЕ ПУБЛИКАЦИИ:

1. Статия (№ 5 от списък А)

Богданов Б., **П. Иванов**, Я. Христов, Р. Райкова, Аерогел на база силициев диоксид - синтез, свойства и приложение. Обзор, Научни трудове на Русенския Университет, 2012, том 51, серия 9.1, 200-204.

Цитат в :

1. д-р инж. Сн. Тодорова, гл. експерт в дирекция „Оценка на риска“, ЦОР „Информация относно възможността за получаване на модифицирани хидрофобни силициеви аерогелове, предназначени да влизат в контакт с храни. <http://www.babh.government.bg/userfiles/files/COR/2015/15-030/silica%20aerogels.pdf>

2. Статия (№ 4 от списък А)

**Ivanov P.**, Y. Hristov, B. I. Bogdanov, P. Pashev, Synthesis of silica aerogel by surface modification, Proceedings of University of Russe “Angel Kanchev”, 2014 vol. 53, book 10.1, p. 71-73.

Цитат в :

M. G. Gordienko, A. M. Katalevich, S. I. Ivanov, N. V. Men'shutina, M. Zh. Zhurinov, A. Z. Abil'magzhanov, B. Kh. Khusain, Evaluation of the Significance of the Factors Influencing the Microstructure of Silicic Acid Gels, Glass and Ceramics, 2016, 72, 11-12, 465-468