

## اثر کاتالیزور و مقدار آب مرحله هیدرولیز بر خواص فیزیکی ابروزل سیلیکا خشک شده در شرایط فشار محیط

زهرا طالبی\*، مهین کریمی و نگار حبیبی

دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۴/۲۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۹/۰۷)

**چکیده-** در این تحقیق ابروزل سیلیکا به روش سل-ژل دو مرحله‌ای در شرایط خشک کردن محیط تهیه و اثر کاتالیزور و مقدار آب مرحله هیدرولیز بر خواص فیزیکی ابروزل شامل چگالی، تخلخل و جمع‌شدگی بررسی شد. نتایج نشان داد که افزایش مقدار آب مرحله هیدرولیز، جمع‌شدگی ژل را در مرحله خشک کردن افزایش داده و افزایش چگالی ابروزل حاصل را در پی داشت. همچنین کاتالیزور واکنش تراکم در مرحله تشکیل ژل (آمونیاک) در فرایند سل-ژل بیشتر از کاتالیزور واکنش هیدرولیز در مرحله تشکیل سل (اسید) بر خواص فیزیکی ابروزل سیلیکا اثرگذار است. در حضور مقدار آب کم در مرحله تشکیل سل، اثر آمونیاک تشدید شده و افزایش آن منجر به کاهش چگالی و افزایش تخلخل ابروزل می‌شود. اما در حضور مقادیر کافی آب در این مرحله از سنتز به دلیل پیشرفت کامل واکنش هیدرولیز، کاتالیزور آمونیاک بر خواص فیزیکی ابروزل تأثیر محسوسی ندارد. ابروزل با خواص فیزیکی بهینه در نسبت مولی آمونیاک به اسید برابر ۶ حاصل شد که از چگالی ۰/۲۱۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب، سطح مخصوص ۸۲۴ مترمربع بر گرم، تخلخل ۹۰ درصد و جمع‌شدگی ۲۳ درصد برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: ابروزل سیلیکا، نانوساختار، مواد مزوحفره، سل-ژل.

## The Effect of Catalyst and Water Content of the Hydrolysis Step on the Physical Properties of Silica Aerogel Dried at the Ambient Pressure

Z. Talebi\*, M. Karimi and N. Habibi

Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

**Abstract:** In the present study, silica aerogel was evaluated by a two-step catalytic process at the ambient pressure drying, under different synthesis conditions. The effects of the catalyst and water content in the hydrolysis step on the physical properties of silica aerogel, including density, porosity and shrinkage, were investigated. The results showed that increasing the water content in the hydrolysis step increased the shrinkage of gel network and density of obtained aerogel. Moreover, in the presence of insufficient water,  $NH_4OH$  as the condensation catalyst in the gel formation step was more effective on the physical properties of silica aerogel, as compared to  $HCl$  as the hydrolysis catalyst; Moreover, the increase in the  $NH_4OH$  content led to lower density and higher porosity. On the other hand,  $NH_4OH$  effect on the physical properties of silica aerogel was not noticeable in the presence of enough water content. In the  $NH_4OH/HCl$  molar ratio of 6, the best silica aerogel sample was obtained with the density of  $0.214 \text{ g/cm}^3$ , porosity of 90% and shrinkage of 23%.

**Keywords:** Silica aerogel, Nanostructured, Mesoporous materials, Sol-gel.

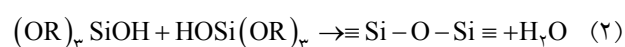
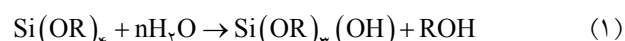
\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: z.talebi@cc.iut.ac.ir

## ۱- مقدمه

ایروژل سیلیکا<sup>۱</sup> به عنوان یک ماده متخلخل منحصر به فرد با درصد بسیار کمی ماده جامد سیلیکا در ساختار فوق شبکه‌ای آن شناخته شده است. این ماده به دلیل دارا بودن خواص بی نظیر شامل سطح مخصوص بسیار بزرگ، چگالی بسیار پایین، هدایت حرارتی بسیار کم و تخلخل زیاد در سال‌های اخیر برای کاربردهای مختلف نظیر کاتالیزور، عایق حرارتی، عایق صوتی، حسگر و سایر موارد در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته است [۱-۳].

این مواد عموماً به روش سل-ژل<sup>۲</sup> و در نهایت با روش خشک کردن فوق بحرانی<sup>۳</sup> که از تخریب و فروپاشی ساختار متخلخل در اثر تنش‌های مویینگی ممانعت می‌کند، تهیه می‌شوند. خشک کردن ایروژل در شرایط فوق بحرانی شامل حرارت دادن ژل مرطوب در ظرفی با درب بسته (اتوکلاو) است که دما و فشار آن از دما و فشار بحرانی حلال موجود در داخل حفرات ژل بیشتر باشد. این روش، به دلیل هزینه بالای تولید و نیاز به اتوکلا در فشار و دمای بالا یک روش گران‌قیمت و خطرناک است که توسعه تجاری ایروژل را محدود می‌سازد [۴ و ۵]. روش دیگر تهیه ایروژل که توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است شامل خشک کردن ایروژل در شرایط فشار محیط<sup>۴</sup> است. این روش نیازمند یک مرحله اصلاح سطح حفرات است که طی آن گروه‌های آبگریز متیل بر سطح ساختار حفرات ایروژل ایجاد شده و از انجام واکنش تراکم در طول مرحله خشک کردن جلوگیری می‌کند [۶ و ۷].

روش سل-ژل شامل هیدرولیز و تراکم آلکوکسیدهای سیلیکا در محیط اسید یا باز است. ابتدا گروه‌های آلکوکسی هیدرولیز شده و سپس گروه‌های هیدرولیز شده، متراکم می‌شوند که واکنش‌های مربوط به این دو مرحله به ترتیب در رابطه (۱) و (۲) ارائه شده است [۸]:



سرعت نسبی واکنش‌های هیدرولیز و تراکم به عنوان مهم‌ترین

عامل مؤثر بر ساختار حفرات و خواص نهایی ایروژل، به شدت متأثر از pH محیط واکنش است. حداقل سرعت واکنش هیدرولیز و تراکم به ترتیب در  $\text{pH} = 7$  و  $\text{pH} = 4/5$  رخ می‌دهد [۹].

اثر پیش ماده اولیه بر خواص فیزیکی ایروژل سیلیکا به وسیله محققان مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج حاصل نشان می‌دهد گروه‌های آلکوکسی کوچک نظیر متوکسی و اتوکسی برای شروع واکنش‌ها مناسب‌تر هستند. گروه‌های آلکوکسی شاخه‌دار یا دارای زنجیره‌های طویل، سرعت هیدرولیز را کاهش داده و با کاهش هسته‌گذاری ذرات در اثر کاهش سرعت هیدرولیز و نیز تجمع بخش‌های هیدرولیز شده منجر به تشکیل ایروژلی با سطح مخصوص کم و اندازه حفرات بزرگ خواهند شد [۱۰-۱۲].

دمای تشکیل ژل نیز اثر قابل ملاحظه‌ای بر ساختار حفرات دارد. ایروژل تهیه شده در دمای ژل شدن پایین از ساختاری متراکم با توزیع اندازه حفرات پهن برخوردار است که منجر به تغییرات بسیار زیاد تنش مویینگی و جمع‌شدگی قابل ملاحظه در مرحله خشک کردن می‌شود [۱۳].

در سایر تحقیقات انجام شده به بررسی اثر متغیرهای مختلف فرایند سنتز ایروژل سیلیکا پرداخته شده است ولی میزان و شدت اثرگذاری این عوامل در شرایط مختلف و نیز نسبت مولی دو کاتالیزور مورد استفاده در فرایند سل-ژل دو مرحله‌ای مورد مطالعه قرار نگرفته است. در این راستا در تحقیق حاضر، اثر دو کاتالیزور واکنش‌های هیدرولیز و تراکم، نسبت دو کاتالیزور و مقدار آب مرحله تشکیل سل بر خواص فیزیکی ایروژل سیلیکا خشک شده در شرایط فشار محیط شامل میزان جمع‌شدگی ژل در مرحله خشک شدن، چگالی و تخلخل بررسی خواهد شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

تترااتوکسی سیلان<sup>۵</sup> (TEOS) و تری متیل کلروسیلان<sup>۶</sup> از شرکت مرک خریداری شد. حلال‌های مورد استفاده نظیر (TMCS)

جدول ۱- نسبت مولی متغیرهای تولید نمونه‌های ابروزل سیلیکا

TEOS:NH <sub>4</sub> OH	TEOS:HCl	TEOS:(H <sub>2</sub> O) <sub>H</sub>	
۱:۷×۱۰ <sup>-۳</sup>	۱:۱۲×۱۰ <sup>-۴</sup>	۱:۱	A۱
۱:۷×۱۰ <sup>-۳</sup>	۱:۲۴×۱۰ <sup>-۴</sup>	۱:۱	A۲
۱:۱۴×۱۰ <sup>-۳</sup>	۱:۴۸×۱۰ <sup>-۴</sup>	۱:۱	A۳
۱:۱۴×۱۰ <sup>-۳</sup>	۱:۲۴×۱۰ <sup>-۴</sup>	۱:۱	A۴
۱:۱۴×۱۰ <sup>-۳</sup>	۱:۲۴×۱۰ <sup>-۴</sup>	۱:۲	A۵
۱:۱۴×۱۰ <sup>-۳</sup>	۱:۲۴×۱۰ <sup>-۴</sup>	۱:۳	A۶
۱:۲۸×۱۰ <sup>-۳</sup>	۱:۴۸×۱۰ <sup>-۴</sup>	۱:۲	A۷
۱:۱۴×۱۰ <sup>-۳</sup>	۱:۲۴×۱۰ <sup>-۴</sup>	۱:۱	A۸

سپس یک قطره از این محلول روی فویل آلومینیومی جانمونه‌ای ریخته شده و بعد از خشک شدن، تحت عملیات پوشش‌دهی با طلا قرار می‌گیرد.

بررسی ساختار حفرات و تعیین نوع منحنی‌های همدمای جذب و واجذب نمونه ابروزل سیلیکا با استفاده از آزمون جذب و واجذب نیتروژن<sup>۸</sup> و با دستگاه Micromeritics' TriStar II Plus مدل GA30093 ساخت کشور آمریکا انجام شد. به منظور خارج شدن تمام مواد فرار موجود در حفرات ساختار، نمونه قبل از انجام آزمون به مدت حدوداً سه ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. در این آزمون سطح مخصوص و متوسط اندازه حفرات از روش BET<sup>۹</sup> و حجم کل حفرات و توزیع اندازه حفرات از روش BJH<sup>۱۰</sup> و اندازه ذرات براساس رابطه  $d = \frac{6}{\rho_s P}$  تعیین می‌شود.

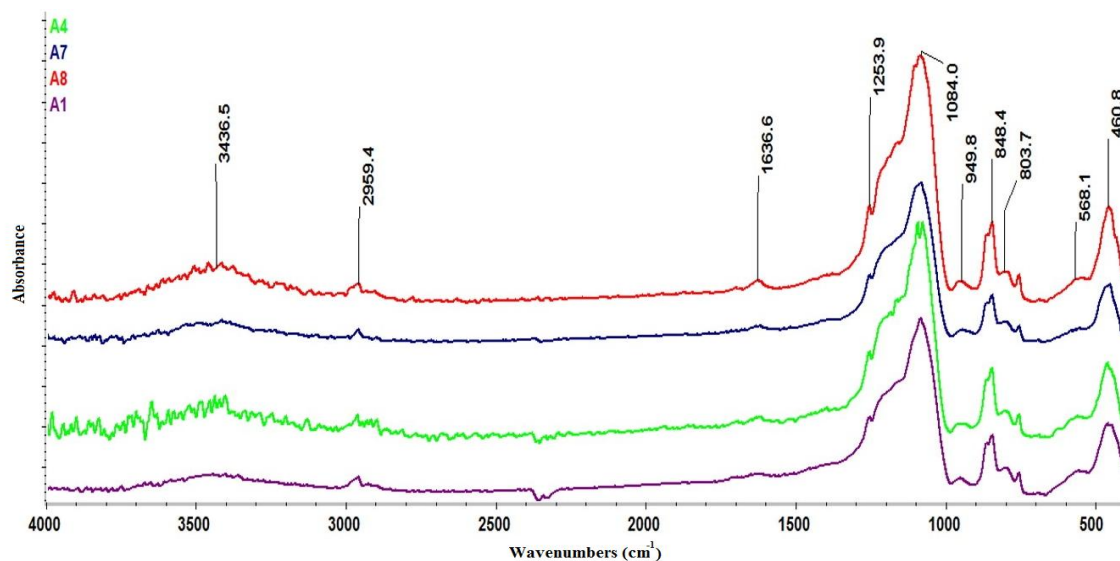
به منظور ارزیابی گروه‌های شیمیایی مختلف در نمونه‌های ابروزلی، آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۱۱</sup> (FTIR) با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز مدل MB-100 ساخت کشور کانادا انجام شد. نمونه‌های ابروزلی بعد از تهیه، به پودر یکنواخت تبدیل شده و چگالی آنها براساس استاندارد ASTM D1895B و با محاسبه نسبت وزن به حجم نمونه تعیین شد. همچنین میزان تخلخل و جمع‌شدگی نمونه‌ها با استفاده از روابط (۳) و (۴) محاسبه شد:

$$\rho_b = \rho_s(1-P) \quad (3)$$

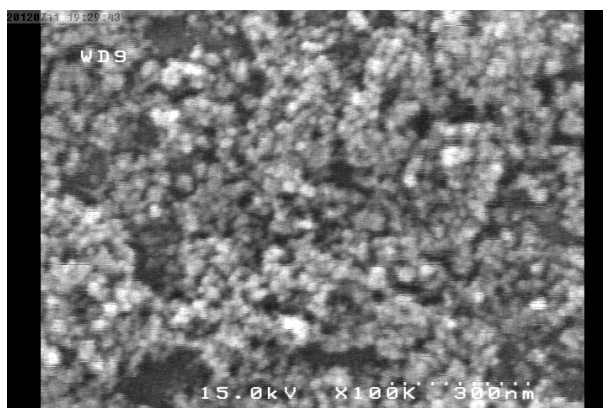
$$Sh = \left(1 - \frac{V_f}{V_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

اتانول و n-هگزان از شرکت چارلو و شرکت دکتر مجلی تهیه شدند. برای تهیه نمونه‌های ابروزلی از روش ارائه شده در تحقیق قبلی برای تولید ابروزل سیلیکا در فشار محیط استفاده شد [۹]. نسبت مولی پیش‌ماده سیلیکاتی به اتانول و آب مرحله تشکیل ژل؛ TEOS:EtOH:(H<sub>2</sub>O)<sub>G</sub> برای همه نمونه‌ها یکسان و برابر ۱:۳/۹:۲/۵ است. مقدار کاتالیزور و آب در مرحله هیدرولیز ((H<sub>2</sub>O)<sub>H</sub>) برای نمونه‌ها، متفاوت بوده و در جدول (۱) آمده است. بر این اساس نمونه‌های A۱ تا A۴ برای بررسی اثر دو کاتالیزور و نمونه‌های A۴ تا A۶ برای بررسی اثر مقدار آب مرحل هیدرولیز (تشکیل سل) در شرایط یکسان مقادیر کاتالیزور طراحی شدند. اختلاف خواص فیزیکی دو نمونه A۱ و A۴ در مقایسه با اختلاف خواص نمونه‌های A۵ و A۷، اثر هم‌زمان کاتالیزور و آب مرحله هیدرولیز را نشان می‌دهد. در تهیه نمونه A۸، زمان مرحله اصلاح سطح از ۱۲ ساعت به ۲۴ ساعت افزایش یافت و از مقایسه نمونه A۴ و A۸، اثر زمان اصلاح سطح قابل بررسی است.

برای بررسی ریزساختار و ریخت‌شناسی ذرات ابروزلی از میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی<sup>۷</sup> (FE-SEM) Hitachi مدل S4160 ساخت کشور ژاپن استفاده شد. همچنین با توجه به خاصیت نارسانایی این ذرات و عدم پوشش‌دهی مناسب با طلا، ابتدا یک سوسپانسیون یک درصد از پودر ابروزل در استون تهیه و به مدت پنج دقیقه با قدرت ۹۰ درصد آلتراسونیک شد تا به ذرات بسیار ریزتری تبدیل شود و



شکل ۱- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه چند نمونه ایروزل سیلیکا



شکل ۲- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه ایروزل سیلیکا A4

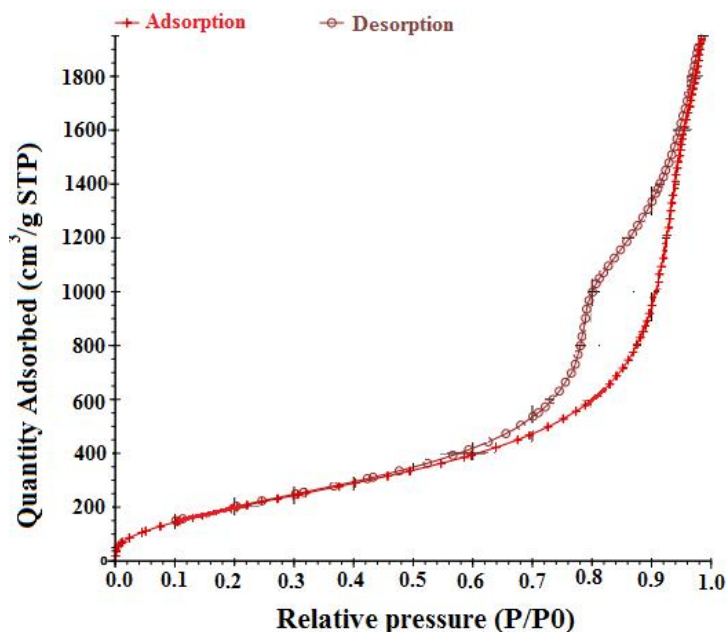
به صورت یک پیک قوی در  $1089$  بر سانتی متر مشاهده می شوند. پیک ضعیف محدوده  $801$  بر سانتی متر ناشی از ارتعاشات کششی متقارن پیوند  $Si-O-Si$  است. همچنین پیک های مشاهده شده در محدوده  $452$  بر سانتی متر مربوط به ارتعاشات کششی پیوند  $Si-O-Si$  است. پیک ناشی از ارتعاشات کششی نامتقارن گروه  $OH$  در محدوده  $953$  بر سانتی متر مشاهده می شود. پیک های جذبی در محدوده  $845$  و  $1254$  بر سانتی متر مربوط به پیوندهای  $Si-C$  و پیک محدوده  $2962$  بر سانتی متر ناشی از ارتعاشات پیوند  $C-H$  گروه های متیل انتهایی است که وجود آنها بیانگر اصلاح موفقیت آمیز سطح ژل سیلیکا به وسیله  $TMCS$  است [9].

شکل (۲)، تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی

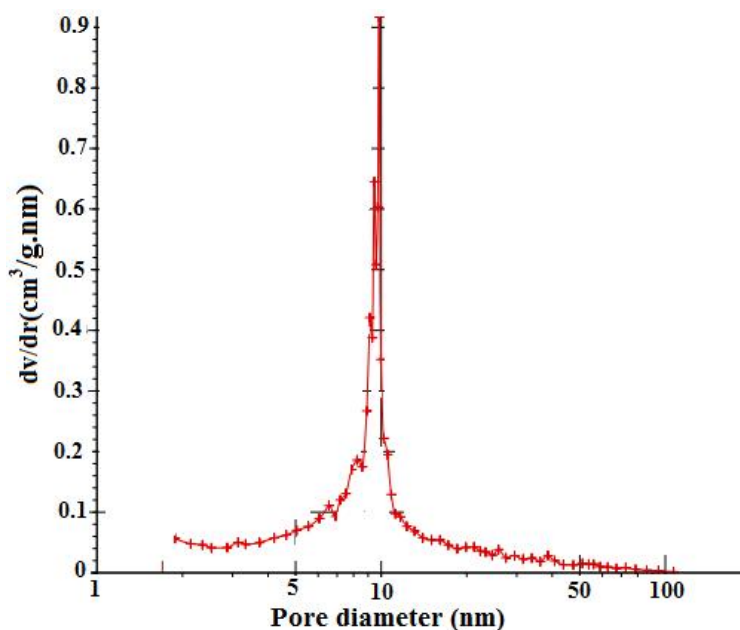
که  $P$  میزان تخلخل،  $\rho_b$  چگالی توده (پودر ایروزل)،  $\rho_s$  چگالی تئوری بخش جامد که برای سیلیکای آمورف برابر  $2/2$  گرم بر سانتی متر مربع است.  $Sh$  درصد جمع شدگی،  $v_0$  و  $v_f$  به ترتیب حجم ژل قبل و بعد از خشک شدن است.

### ۳- نتایج و بحث

طیف های مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه های  $A1$ ،  $A4$ ،  $A7$  و  $A8$  در شکل (۱) نشان داده شده است. در همه نمونه های ایروزلی، پیک مربوط به ارتعاشات کششی  $OH$  مربوط به اتانول باقی مانده در ساختار یا گروه های  $OH$  انتهایی در  $3436$  بر سانتی متر قابل مشاهده هستند. ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند  $Si-O-Si$



شکل ۳- منحنی همدمای جذب و واجذب نیتروژن نمونه ابروزل سیلیکا A4



شکل ۴- نمودار توزیع اندازه حفرات نمونه ابروزل سیلیکا

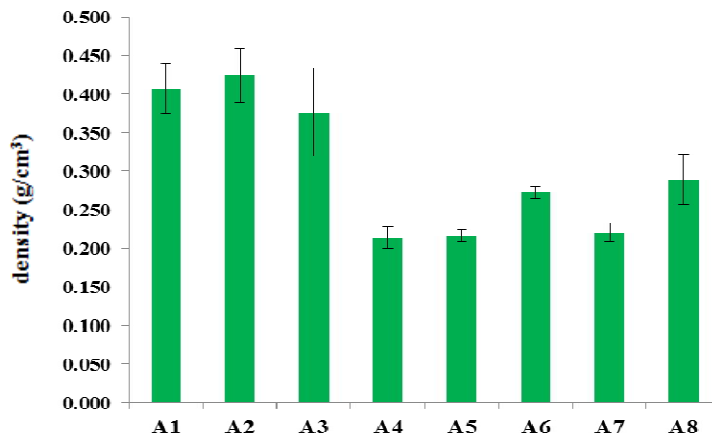
نمودار جذب- واجذب بیانگر حضور میکروحفرات و حلقه‌های هیستریزس نشان‌دهنده حضور مزوحفرات در ساختار است. مطابق با طبقه‌بندی آیوپاک، این نمونه از منحنی همدمای جذب و واجذب نوع چهارم برخوردار است که وجود مزوحفرات را در ساختار آن اثبات می‌کند [۱۵].

نمونه ابروزل سیلیکا A4 را نشان می‌دهد که بیانگر ساختار شبکه‌ای متخلخل آن است.

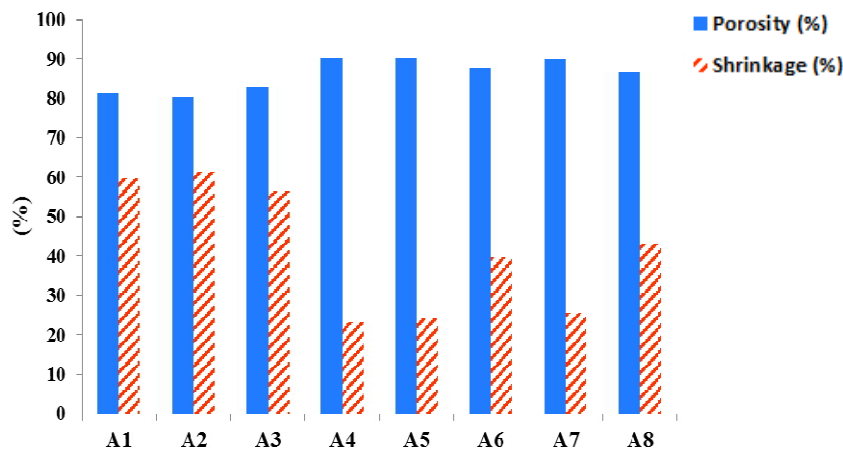
شکل (۳)، منحنی همدمای ۱۲ جذب- واجذب نمونه A4 را نشان می‌دهد و نمودارهای توزیع اندازه حفرات آن نیز در شکل (۴) ارائه شده است. افزایش اولیه مقدار گاز جذب شده در

جدول ۲- خواص فیزیکی نمونه ابروژل سیلیکا

نمونه	سطح مخصوص (مترمربع بر گرم)	حجم کل حفرات (سانتی متر مکعب بر گرم)	متوسط اندازه حفرات (نانومتر)	تخلخل (درصد)	متوسط قطر ذرات (نانومتر)	چگالی تئوری (سانتی متر مکعب بر گرم)
A۴	۸۲۴	۲/۹۸	۱۲	۹۰	۷	۰/۲۱۴



شکل ۵- چگالی نمونه‌های ابروژل سیلیکا تهیه شده در شرایط مختلف



شکل ۶- درصد جمع‌شدگی و تخلخل نمونه‌های ابروژل سیلیکا تهیه شده در شرایط مختلف

نتایج مربوط به خواص فیزیکی نمونه‌های ابروژل سیلیکا تهیه شده در شرایط مختلف شامل چگالی، میزان تخلخل و جمع‌شدگی در شکل (۵) و (۶) ارائه شده است. مقایسه نتایج مربوط به نمونه‌های A1 تا A4 نشان می‌دهد که در مقدار آب هیدرولیز ثابت ( $H=1$ )، با افزایش مقدار اسید به‌عنوان کاتالیزور واکنش هیدرولیز در فرایند سل-ژل، تغییر قابل ملاحظه‌ای در خواص فیزیکی ابروژل ایجاد نخواهد شد و با توجه به شکل

متوسط اندازه ذرات، اندازه حفرات، حجم کل حفرات و سطح مخصوص نمونه A4 براساس نتایج حاصل از آزمون جذب-واجذب نیتروژن محاسبه شده و در جدول (۲) گزارش شده است و نشان می‌دهد این نمونه از سطح مخصوص ۸۲۴ مترمربع بر گرم، تخلخل ۹۰ درصد، حجم حفرات برابر با ۲/۹۸ سانتی متر مربع بر گرم و میانگین اندازه حفرات ۱۲ نانومتری برخوردار است.

(۵) و (۶)، هر دو نمونه از تخلخل ۸۰ درصد، جمع‌شدگی ۶۰ درصد و چگالی تقریباً یکسان برخوردارند. درحالی که با افزایش مقدار آمونیاک به‌عنوان کاتالیزور واکنش تراکم در فرایند سل-ژل، چگالی از ۰/۴۲۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب در نمونه A۲ به ۰/۲۱۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب در نمونه A۴ کاهش یافته و جمع‌شدگی نیز ۴۰ درصد کاهش می‌یابد. همچنین نسبت دو کاتالیزور مرحله تشکیل سل و تشکیل ژل نیز از اهمیت زیادی برخوردار است به‌طوری که در نمونه A۳، به‌دلیل نسبت مولی اسید به آمونیاک بالاتر نسبت به نمونه A۴ و با وجود مقدار آمونیاک یکسان، چگالی از ۰/۲۱۴ به ۰/۳۷۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب و جمع‌شدگی از ۲۳ به ۵۶ درصد افزایش یافته است.

این نتایج را می‌توان به سرعت واکنش‌های هیدرولیز و تراکم در فرایند سل-ژل نسبت داد. کاتالیزور اسیدی کنترل‌کننده واکنش هیدرولیز و آمونیاک کنترل‌کننده واکنش تراکم بوده و با افزایش مقدار اسید و آمونیاک به‌ترتیب، سرعت واکنش هیدرولیز و تراکم افزایش می‌یابد. در غلظت کم اسید و آمونیاک به‌دلیل هیدرولیز ناقص TEOS، واکنش تراکم بین گروه‌های OH انتهایی هیدرولیز شده و گروه‌های  $OC_2H_5$  هیدرولیز نشده رخ داده و بنابراین شبکه سیلیکاتی نایکخواختی با حفرات نانومتری کوچک‌تر شکل می‌گیرد. با کاهش ابعاد حفرات شبکه ژل، تنش‌های موینگی وارد بر ساختار در مرحله خشک کردن افزایش یافته و به جمع‌شدگی بیشتر ژل می‌انجامد. بنابراین چگالی ایزوژل حاصل افزایش و تخلخل آن کاهش می‌یابد. اما در مقادیر کافی از اسید و آمونیاک، هیدرولیز و تراکم کامل TEOS منجر به تشکیل شبکه ژل سیلیکای یکنواخت با حفرات نانومتری با ابعاد بزرگ شده که با کاهش جمع‌شدگی ژل در مرحله خشک کردن، ایزوژل با چگالی کم و تخلخل بالا حاصل می‌شود. از طرفی با افزایش مقدار آمونیاک و سرعت واکنش تراکم، به‌دلیل تشکیل شبکه ژل با ساختار کلئیدی دارای حفرات بزرگ مزومتری و همچنین افزایش تعداد اتصالات عرضی موجود در ساختار ناشی از واکنش بین

گروه‌های SiOH، مدول و استحکام شبکه ژل افزایش یافته که به جمع‌شدگی کمتر آن در مرحله خشک کردن و کاهش چگالی و افزایش تخلخل می‌انجامد [۷ و ۱۰].

بنابراین برای دست‌یابی به ایزوژل سیلیکا با خواص فیزیکی مناسب شامل چگالی پایین، تخلخل بالا و میزان جمع‌شدگی کم، مقدار کاتالیزور اسیدی و به‌ویژه آمونیاک و نسبت دقیق آنها از اهمیت زیادی برخوردار است که علت را می‌توان به تأثیر زیاد کاتالیزور بر سرعت واکنش‌های هیدرولیز و تراکم در فرایند سل-ژل و ساختار حفرات حاصل نسبت داد. نتایج نشان داد که در نسبت مولی آمونیاک به اسید برابر با شش، ایزوژلی با کمترین جمع‌شدگی (۲۳ درصد) و کمترین چگالی (۰/۲۱۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب) حاصل می‌شود (نمونه A۴).

عامل دیگری که در این تحقیق مورد ارزیابی قرار گرفت، نسبت مولی  $H=(H_2O)_H:TEOS$  است که بیانگر مقدار آب مرحله هیدرولیز و تشکیل سل در فرایند سل-ژل است (نمونه‌های A۴ تا A۶). شبکه سیلیکاتی به‌شدت متأثر از مقدار آب موجود در محیط واکنش سل-ژل است. در نسبت‌های مولی کم  $H_2O:Si(OR)_4$ ، عدم وجود آب کافی منجر به هیدرولیز ناقص پیش‌ماده سیلیکونی و تشکیل زنجیرهای خطی با گروه‌های آلی باقی‌مانده می‌شود. اما با افزایش مقدار آب (افزایش H از یک به سه)، افزایش زیاد سرعت واکنش هیدرولیز و جدایی ذرات سل تشکیل شده در مرحله هیدرولیز منجر به تشکیل ساختار ژل نایکخواخت با خوشه‌های بزرگ شده که موجب تضعیف شبکه ژل و کاهش مدول آن می‌شود. بنابراین جمع‌شدگی ژل در مرحله خشک کردن حدود ۲۰ درصد افزایش یافته و چگالی ایزوژل حاصل به افزایش و تخلخل آن کاهش می‌یابد.

نتایج حاصل از مقایسه نمونه‌های A۱، A۴، A۵ و A۷ حاکی از آن است که در نمونه‌های دارای مقدار آب هیدرولیز کمتر با  $H=1$  (A۱ و A۴)، افزایش مقادیر کاتالیزور طبق انتظار، واکنش‌های هیدرولیز و تراکم را تسریع کرده و بهبود قابل توجه ساختار حفرات و خواص فیزیکی ایزوژل را در پی دارد.

سیلیکا ارزیابی شد. نتایج حاصل نشان داد با افزایش مقدار آب مرحله هیدرولیز به دلیل افزایش زیاد سرعت واکنش هیدرولیز و جدایی ذرات سل تشکیل شده، جمع شدگی ژل در مرحله خشک کردن افزایش یافته و چگالی ایزوژل حاصل افزایش و تخلخل آن کاهش می‌یابد.

در بررسی اثر کاتالیزورهای فرایند سل - ژل مشخص شد آمونیاک به عنوان کاتالیزور واکنش تراکم در مرحله تشکیل ژل بیشتر از اسید به عنوان کاتالیزور واکنش هیدرولیز در مرحله تشکیل سل بر خواص فیزیکی ایزوژل سیلیکا تأثیرگذار است. افزایش مقدار آمونیاک به عنوان کاتالیزور واکنش تراکم، منجر به کاهش قابل ملاحظه جمع شدگی ژل (۲۳ درصد) شده و تخلخل ایزوژل حاصل تا ۹۰ درصد و چگالی آن تا ۰/۲۱۴ گرم بر سانتی متر مکعب افزایش یافت. بنابراین برای دستیابی به ایزوژل سیلیکا با خواص فیزیکی مناسب شامل چگالی پایین، تخلخل بالا و میزان جمع شدگی کم، مقدار کاتالیزور اسیدی و به ویژه آمونیاک و نسبت دقیق آنها از اهمیت زیادی برخوردار است. در نسبت مولی آمونیاک به اسید برابر با شش، ایزوژلی با کمترین جمع شدگی (۲۳ درصد) و کمترین چگالی (۰/۲۱۴ گرم بر سانتی متر مکعب) و سطح مخصوص ۸۲۴ مترمربع بر گرم حاصل شد.

به طوری که جمع شدگی از ۶۰ به ۲۳ درصد کاهش یافته و در اثر کاهش شدید در جمع شدگی ساختار، چگالی ایزوژل نیز کاهش حدود ۵۰ درصد نشان می‌دهد. این در حالی است که در نمونه‌های دارای مقدار آب هیدرولیز بیشتر با  $H=2$  (A5 و A7)، افزایش مقادیر کاتالیزور تأثیر قابل ملاحظه بر خواص فیزیکی ایزوژل حاصل ندارد که علت را می‌توان به مقدار آب بیشتر در مرحله هیدرولیز نسبت داد که خود منجر به تسریع واکنش هیدرولیز و متعاقباً تراکم شده و تأثیر کاتالیزور را کاهش می‌دهد.

نتایج نشان می‌دهد که افزایش زمان مرحله اصلاح سطح از ۱۲ ساعت در نمونه A4 به ۲۴ ساعت در نمونه A8 تأثیر قابل ملاحظه بر خواص فیزیکی ایزوژل حاصل ندارد که می‌توان آن را به سرعت بالای واکنش اصلاح سطح (سیلان دار کردن) شامل جایگزینی گروه‌های Si-OH سطح ژل با گروه‌های  $Si-O-(CH_3)_2$  نسبت داد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق ایزوژل سیلیکا به روش سل - ژل دو مرحله‌ای در شرایط خشک کردن محیط تهیه و اثر کاتالیزور مرحله هیدرولیز و تراکم و نیز مقدار آب مرحله هیدرولیز و همچنین تأثیر هم‌زمان این عوامل (تداخل اثرات) بر خواص فیزیکی ایزوژل

#### واژه‌نامه

1. silica aerogel
2. sol-gel
3. supercritical drying
4. ambient pressure drying
5. tetraethoxysilane
6. trimethylchlorosilane

7. field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)
8. nitrogen adsorption analysis
9. Brunauer-Emmitt-Teller
10. Barrett-Joyner-Halenda
11. fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR)
12. isotherm

#### مراجع

1. Shi, F., Wang, L., and Liu, J., "Synthesis and Characterization of Silica Aerogels by a Novel Fast Ambient Pressure Drying Process", *Materials Letter*, Vol. 60, pp. 3718-3722, 2006.
2. Ge, D., Yang, L., Li, Y., and Zhao, J., "Hydrophobic and Thermal Insulation Properties of

- Silica Aerogel/Epoxy Composite", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 355, pp. 2610-2615, 2009.
3. Akimo, Y. K., "Fields of Application of Aerogels (Review)", *Instruments and Experimental Techniques*, Vol. 46, No. 3, pp. 287-299, 2003.
4. Liu, M. L., Yang, D. A., and Qu, Y. F., "Preparation



- of Super Hydrophobic Silica Aerogel and Study on Its Fractal Structure”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 354, pp. 4927-4931, 2008.
5. Pierre, A. C., and Pajonk, G. M., “Chemistry of Aerogels and Their Applications”, *Chemistry Review*, Vol. 102, pp. 4243-4266, 2002.
  6. Sarawade, P. B., Kimb, J. K., Kimb, H. K., and Kima, H. T., “High Specific Surface Area TEOS-based Aerogels with Large Pore Volume Prepared at an Ambient Pressure”, *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp. 574-579, 2007.
  7. Talebi Mazraeh-shahi, Z., Mousavi Shoushtari, A., Abdouss, M., and Bahramian, A. R., “Relationship Analysis of Processing Parameters with Micro and Macro Structure of Silica Aerogel Dried at Ambient Pressure”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 376, pp. 30-37, 2013.
  8. Shen, J., Zhang, Z., Wu, G., Zhou, B., Ni, X., and Wan, J., “Preparation and Characterization of Silica Aerogels Derived from Ambient Pressure”, *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 22, pp. 798-802, 2006.
  9. Chambers, R. C., Jones, W. E., Harury, Y., Webber, S. E., and Fox, M. A., “Influence of Steric Effects on the Kinetics of Ethyltrimethoxysilane Hydrolysis in a Fast Sol-gel System”, *Chemistry of Materials*, Vol. 5, pp. 1481-1486, 1993.
  10. Wagh, P. B., Begag, R., Pajonk, G. M., Rao, A. V., and Haranath, D., “Comparison of Some Physical Properties of Silica Aerogel Monoliths Synthesized by Different Precursors”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 57, pp. 214-218, 1999.
  11. Rao, A. V., and Kalesh, R. R., “Comparative Studies of the Physical and Hydrophobic Properties of TEOS Based Silica Aerogels using Different Coprecursors”, *Science and Technology Advance Matererials*, Vol. 4, pp. 509-515, 2003.
  12. Aravind, P. R., and Soraru, G. D., “High Surface Area Methyltriethoxysilane-derived Aerogels by Ambient Pressure Drying”, *Journal of Porous Materials*, Vol. 18, pp. 159-165, 2011.
  13. Xu, B., Cai, J. Y., Xie, Z., Wang, L., Burgar, I., Finn, N., Cai, Z., and Wong, L., “An Improved Method for Preparing Monolithic Aerogels Based on Methyltrimethoxysilane at Ambient Pressure Part II: Microstructure and performance of the Aerogels”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 148, pp. 152-158, 2012.
  14. Rao, A. P., Pajonk, G. M., and Rao, A. V., “Effect of Preparation Conditions on the Physical and Hydrophobic Properties of Two Step Processed Ambient Pressure Dried Silica Aerogels”, *Journal of Materials Science*, Vol. 40, pp. 3481-3489, 2005.
  15. Meera, K. M. S., Sankar, R. M., Jaisankar, S. N., and Mandal, A. B., “Physicochemical Studies on Polyurethane/Siloxane Cross-linked Films for Hydrophobic Surfaces by the Sol-gel Process”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 117, pp. 2682-2694, 2013.