

## سنتز سیلیکا اروژل با دانسیته کم و مساحت سطح بالا از پیش ماده TEOS و تعیین بار سطحی اروژل

سید حسن عربی<sup>۱</sup>، محمدنادر لطف اللهی<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

<sup>۲</sup> سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۲۹

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۹/۰۹

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۹/۱۸

### چکیده

هدف از انجام این پژوهش سنتز سیلیکا اروژل با فرایند سل-ژل با استفاده از پیش ماده آلی تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، آب و ایزوپروپیل الکل

(IPA) و حلال n-هپتان و محلول‌های کاتالیست HCl و NH<sub>4</sub>F با تغییر ۴ پارامتر نسبت‌های مولی  $\frac{TEOS}{TEOS}$ ،  $\frac{Total H_2O}{TEOS}$ ،  $\frac{IPA}{TEOS}$  و  $\frac{TMCS}{TEOS}$  و اندازه

گیری دانسیته و تعیین درصد تخلخل و ضریب شکست نور بوده است. پیرسازی درون ایزوپروپیل الکل، تعویض حلال با n-هپتان و اصلاح سطح درون

محلول‌های ۱۱٪ حجمی تری متیل کلروسیلان<sup>۱</sup> (TMCS) در n-هپتان انجام شد. نمونه‌ها با روش خشک کردن در فشار محیط<sup>۲</sup> (APD) درون آون

در دمای ۶۰°C و ۱۷۰°C خشک شدند و نمودارهای خشک کردن نیز تهیه شد. سیلیکا اروژل‌های آمورف به دست آمده دارای شفافیت خوب، دانسیته کم

$0.566 \text{ g/cm}^3$  و مساحت سطح بالا  $80.2 \text{ m}^2/\text{g}$  بوده‌اند. دانسیته، درصد تخلخل، حجم منافذ و ضریب شکست نمونه‌های سنتز شده تعیین شد. آزمون‌های

BET، XRay و SEM برای تعیین ساختار نمونه‌ها انجام شده است. همچنین آنالیز FTIR انجام واکنش اصلاح سطح اروژل را تایید کرده است. بار

سطحی اروژل تعیین شد و جذب سطحی ۴ ماده متیل اورنژ، متیلن اورنژ، متیل بلو و متیلن بلو در دو pH ۱ و ۷ با استفاده از آزمون UV/Visible انجام

شده است.

**واژگان کلیدی:** سیلیکا اروژل، TEOS، ایزوپروپیل الکل، سل-ژل، تخلخل، خشک کردن فشار محیط

### ۱- مقدمه

سیلیکا اروژل‌ها موادی با خواص منحصر به فرد مانند دانسیته کم و تخلخل بالا [۱،۲] هدایت حرارتی کم [۳] هستند. این

ویژگی‌ها باعث شده تا کاربرد اروژل‌ها در زمینه‌های فن‌آوری‌های نوین رشد کند. از جمله می‌توان به موضوع کاهش مصرف

انرژی و استفاده به عنوان عایق [۴]، جاذب مواد روغنی و آلی [۵-۷]، استفاده به عنوان دی‌الکتریک [۷] و کاربردهایی در

زمینه‌های پزشکی به عنوان حامل دارو در سیستم رهایش کنترل شده دارو [۸-۱۱] اشاره کرد. سیلیکا اروژل‌ها با استفاده از

پیش‌ماده‌های آلی یا معدنی با روش سل-ژل تهیه می‌شوند. پیش‌ماده‌های آلی مانند TEOS [۱۲-۳۳]، TMOS [۱۲]،

mnlottollahi@semnan.ac.ir

\* نویسنده مسئول: استاد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه سمنان، سمنان

<sup>۱</sup> Tetramethylchlorosilane

<sup>۲</sup> Ambient pressure drying

<sup>۳</sup> Tetraethylorthosilicate

<sup>۴</sup> Tetramethylorthosilicate

MTMS<sup>۱</sup> [۱۵،۱۶] PEDS<sup>۲</sup> [۱۸] با افزودن پیش‌ماده، آب، حلال که عمدتاً الکل‌ها هستند با دو روش محلول کاتالیست تک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای برای تولید سیلیکا اروژل استفاده شده‌اند. در روش تک مرحله‌ای کاتالیست‌های حاوی یون‌های فلوراید شامل HF یا NH<sub>4</sub>F [۲۸،۲۹] استفاده شده و روش دو مرحله‌ای شامل محلول‌های اسید و باز می‌باشد [۳۳]. پیش‌ماده معدنی سدیم‌سیلیکات نیز با دو روش استفاده از رزین تعویض یونی-کاتالیست بازی [۶، ۱۶-۲۰] و یا روش محلول کاتالیست اسیدی مانند HCl [۲۴]، سولفوریک اسید [۲۴]، نیتریک اسید [۲۴]، سیتریک اسید [۲۱،۲۳،۲۴]، استیک اسید [۲۱،۲۴،۲۵] برای تولید ژل استفاده شده است. پس از تهیه ژل سیلیکا، باید ژل پیرسازی شود که در این مرحله به ژل فرصت داده می‌شود تا ضمن تکمیل واکنش‌های تراکم، ژل بافت مقاومت‌تری پیدا کند. سیالاتی که برای این مرحله استفاده شده‌اند عمدتاً اترها مانند دی‌اتیل اتر [۲۶]، MTBE<sup>۳</sup> [۲۶] یا الکل‌ها مانند متانول [۲۱،۲۲،۲۴،۲۸،۲۹]، اتانول [۱۹،۲۵،۲۶،۳۳،۳۴]، ایزوپروپیل الکل [۲۰،۳۴]، بوتانول [۳۴]، هگزا فلوئوروپروپیل الکل [۲۷]، آب [۲۸]، حلال‌های آلی [۲۸] یا محلولی از TEOS و الکل بوده‌اند. در مرحله بعد ژل پیر شده می‌بایست خشک شود. روش‌های خشک کردن شامل روش سیال فوق‌بحرانی، خشک کردن فشار محیط و خشک کردن سرد هستند. سیال فوق‌بحرانی می‌تواند حلال برای مواد موجود در منافذ باشد و می‌توان از الکل‌ها یا اترها [۲۶،۲۷] در دمای بالاتر یا کرین دی‌اکسید [۳۰،۳۱] در دمای پایین‌تر استفاده کرد. خشک کردن در فشار محیط شامل روش‌های خشک کردن در آون دمای بالا [۲۸،۲۹،۳۳]، خشک کردن در دمای محیط در زمان ماند طولانی‌تر و یا استفاده از ماکروبو [۳۳] می‌باشد. در صورتی که از روش خشک کردن در فشار محیط استفاده شود ژل باید به منظور جلوگیری از چروکیدگی در حین خشک کردن اصلاح سطح شود. این چروکیدگی به دلیل نیروهای موئینه به هنگام تبخیر ناشی از کشش سطحی حلال در منافذ به وجود می‌آید. در فرایند اصلاح سطح عامل‌های هیدروکسیل OH- با گروه‌های آلکیل مانند CH<sub>3</sub>- جایگزین می‌شود که در این صورت اروژل تولید شده آب‌گریز می‌شود. از آنجایی که عوامل اصلاح در آب نامحلول هستند، حلال در داخل منافذ می‌بایست ابتدا با یک حلال آلی غیرقطبی جایگزین شود که برای این کار حلال‌های آلی مانند هپتان [۱۷،۲۳]، هگزان [۲۰-۳۳] و زایلن [۲۳-۱۹]، سیکلوهگزان [۵]، تولوئن [۲۳] ... استفاده می‌شوند. حلال‌های اصلاح سطح شامل TMCS [۱۲،۱۷،۲۰-۲۲، ۲۴، ۲۸،۲۹، ۳۳، ۳۴]، HMDZ [۱۲]، HMDS [۱۲،۱۸،۲۲،۲۳]، IPTMS [۲۰]، DMCS [۲۳]، DMDS [۲۳] و ... هستند که در این میان TMCS بیش‌ترین کاربرد را داشته است. راثو و همکاران در سال ۲۰۱۱ در مورد اروژل‌های تهیه شده از سدیم‌سیلیکات [۲۳] نشان دادند که TMCS اروژل‌هایی با کم‌ترین دانسیته تولید کرده است. آن‌ها همچنین در سال ۲۰۰۹ اثر محلول‌های کاتالیستی اسیدهای قوی و ضعیف را بر اروژل‌های سدیم‌سیلیکات بررسی کردند که در میان اسیدهای قوی، اسیدنیتریک و در

<sup>1</sup> Methyltrimethoxysilane

<sup>2</sup> Polyethoxydisiloxane

<sup>3</sup> Methyltertiarybutylether

میان اسیدهای ضعیف، پروپانوئیک اسید منجر به تولید محصول با کمترین دانسیته‌ها شده بود [۲۴]. هم‌چنین در سال ۲۰۱۰ پردیپ و همکاران [۲۵] اثر درصد حجمی TMCS در محلول اصلاح سطح، بر خواص اروژل را بررسی کردند و مشاهده کردند که با افزایش درصد حجمی این ماده، دانسیته کاهش می‌یابد. در سال ۲۰۰۹ آسکوار و همکاران اثر نوع حلال استفاده شده در سنتز سیلیکا اروژل از TEOS مانند ایزوپروپیل الکل، متانول و اتانول را بررسی کردند و دریافتند که اروژل‌های تهیه شده از ایزوپروپیل الکل مساحت سطح بیشتر و دانسیته کمتری داشته است [۳۴]. اما در صورتی که از اصلاح سطح در روش خشک کردن فشار محیط استفاده نشود زروژل تولید می‌شود. فضلی و همکاران با استفاده از زروژل تولید شده از TEOS، آب و محلول کاتالیست HCl با نسبت مولی ۱:۴:۰/۰۱۵ برای جداسازی استرانسیوم با استفاده از فرایند جذب سطحی از محلول آبی استفاده کردند [۳۵]. در این پژوهش، اثر پارامترهای موثر در سنتز سیلیکا اروژل بر خواص نمونه‌های تولیدی بررسی می‌شود. با توجه به سطح ویژه مناسب نمونه‌های تولید شده، اروژل تولیدی قابلیت استفاده به عنوان جاذب را دارد و از آنجایی که بار سطحی جاذب پارامتر مهمی در تعیین مقدار جذب است، بار سطحی نمونه‌ها نیز تعیین می‌شود و از اروژل با کمترین دانسیته به عنوان جاذب مواد آلی متیل بلو، متیل اورنژ، متیلن بلو، متیلن اورنژ استفاده خواهد شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

در این آزمایش‌ها، از TEOS، ایزوپروپیل الکل، TMCS،  $NH_4F$  و اسید HCl ساخت شرکت مرک استفاده شده و از آب مقطر دوبار تقطیر نیز به عنوان حلال و عامل واکنش دهنده استفاده شده است. مواد فوق بدون خالص‌سازی استفاده شده‌اند. برای طیف سنجی مادون قرمز فوری FTIR از دستگاه مدل 8400S ساخت شرکت SHIMADZU، برای بررسی ساختار پیوندها، آزمایش X-ray، از دستگاه Burker D8 ساخت آلمان برای تعیین ساختار، تصویر SEM، از دستگاه KYKY مدل EM3200 با ولتاژ ۳۰V، آزمون ایزوترم جذب تک لایه BET از دستگاه Belsorp mini II ساخت شرکت Bel ژاپن، اندازه‌گیری pH محلول از دستگاه pH سنج مدل AZ8685 و هم‌چنین برای تعیین غلظت در آزمون‌های جذب سطحی از دستگاه UV/visible مدل دستگاه UV-1650Pc شرکت SHIMADZU استفاده شده است.

### ۲-۲- شرح انجام آزمایش

#### ۲-۲-۱- سنتز، پیرسازی، اصلاح سطح، خشک کردن

با توجه به نسبت‌های مولی ارائه شده در سایر مقالات و با انجام آزمایش‌های اولیه، مقدار این نسبت‌ها به صورت مقادیر ارائه شده در جدول ۱ انتخاب شدند. در این جدول حجم اسید  $NH_4Cl$  ۰/۱ نیز مشخص شده است. پس از ساخت محلول با نسبت‌های

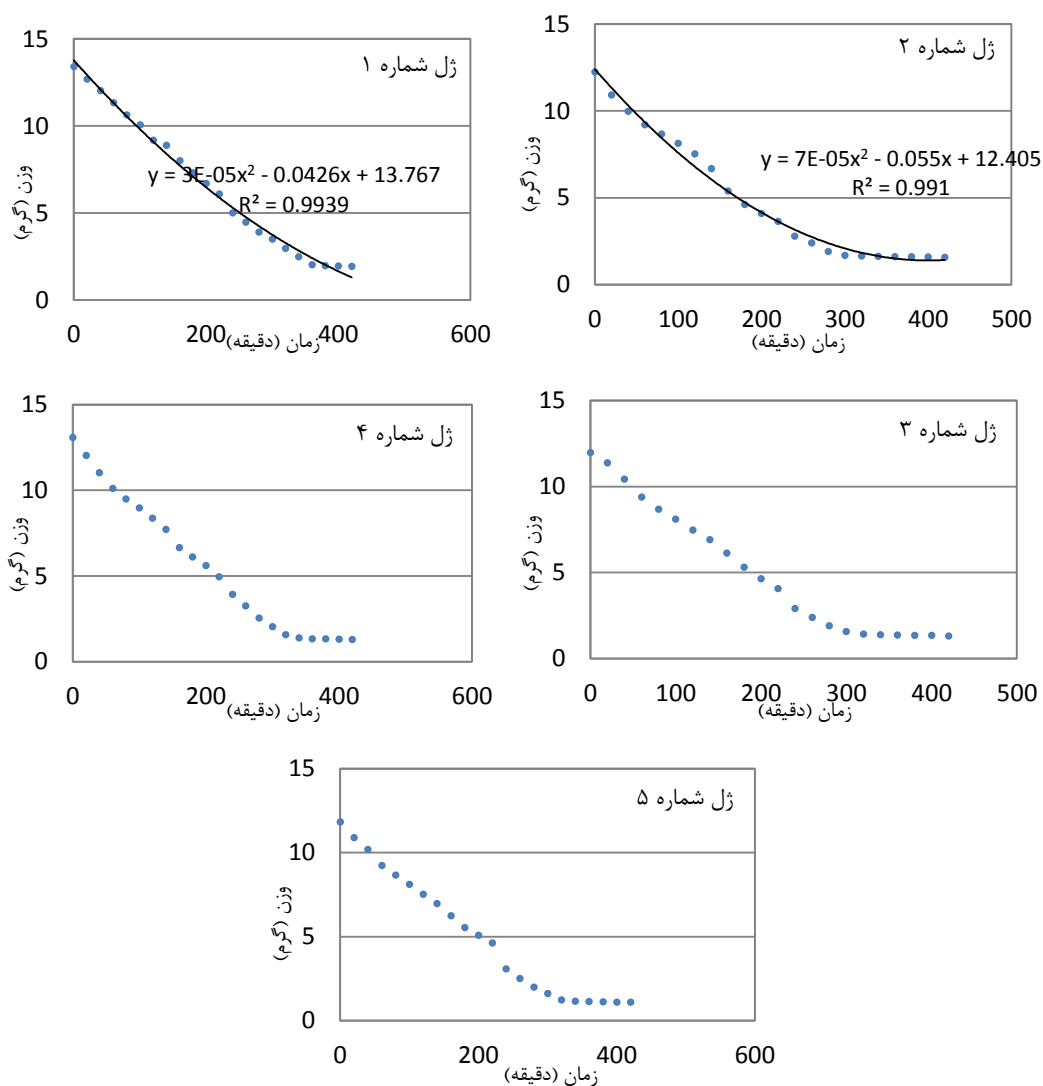
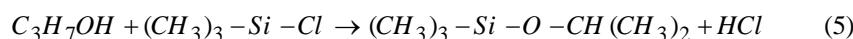
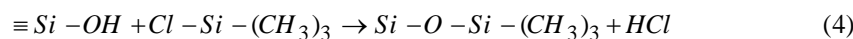
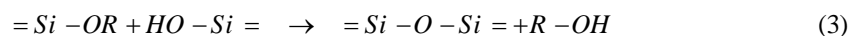
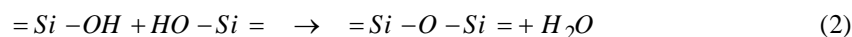
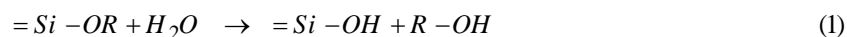
مولی تعیین شده و نیز نسبت مولی ثابت  $\frac{\text{آب اسیدی}}{\text{آب بازی}}$  برابر ۱/۱۲۵، سل تهیه شد و پس از ۲۴h زمان به منظور تکمیل فرایند

هیدرولیز، با افزودن محلول باز  $NH_4F$  با غلظت و حجم مشخص، محلول را درون قالب ریخته و ژل تهیه شد. سپس به ژل به مدت 10 min فرصت داده شد تا درون آن در دمای  $45^\circ C$  بافت ژل محکم شود. پس از آن ژل‌ها درون ایزوپروپیل الکل در دمای  $45^\circ C$  به مدت 24h پیرسازی شدند. برای تخلیه بهتر آب درون منافذ، الکل هر 8 h یکبار تعویض شده است. سپس تعویض حلال الکوژل حاصله درون n-هپتان در دمای  $45^\circ C$  به مدت 24h انجام شد که هر 12h یکبار حلال تعویض شد. فرایند اصلاح سطح در دمای مذکور به مدت 48h درون محلول 11٪ حجمی از n-هپتان و TMCS با نسبت مولی معین برای هر نمونه انجام شد. سپس برای تخلیه حلال درون منافذ و محصولات فرایند اصلاح سطح، شستشوی ژل در دمای  $45^\circ C$  به مدت 48 h انجام شد.

جدول ۱ - آزمایش‌ها و نتایج به دست آمده

شماره ژل	$\frac{IPA}{TEOS}$	$\frac{H_2O}{TEOS}$	$\frac{TMCS}{TEOS}$	$C_{NH_4F}$	$V_{HCl}$ ( $cm^3$ )	دانسیته ( $g/cm^3$ )	تخلخل (%)	حجم منافذ ( $cm^3/g$ )	ضریب شکست
۱	۱۱/۷۵	۱۶/۲۵	۱/۶۲۵	۰/۷۷۵	۲/۲۱	۰/۰۹۵۴	۹۵/۶۶	۱۰/۰۳	۱/۰۱۸۱
۲	۲	۱۲/۵	۲/۷۵	۰/۵۵	۳/۹۹	۰/۱۳۷۵	۹۳/۷۵	۶/۸۲	۱/۰۲۶۱
۳	۸/۵	۱۲/۵	۵	۰/۵۵	۲/۱۸	۰/۰۷۰	۹۶/۸۲	۱۳/۸۳	۱/۰۱۳۳
۴	۱۱/۷۵	۸/۷۵	۳/۸۷۵	۰/۷۷۵	۱/۳۱	۰/۰۶۲۱	۹۷/۱۸	۱۵/۶۵	۱/۰۱۱۸
۵	۱۱/۷۵	۸/۷۵	۳/۸۷۵	۰/۳۲۵	۱/۳۱	۰/۰۵۶۶	۹۷/۴۳	۱۷/۲۱	۱/۰۱۰۷

واکنش‌های هیدرولیز و تراکم و فرایند اصلاح سطح در معادلات ۱ تا ۴ ارائه شده‌اند. واکنش شماره ۵ نشان‌دهنده واکنش TMCS با ایزوپروپیل الکل است. سپس ژل‌ها در دمای  $60^\circ C$  به مدت 7h و  $170^\circ C$  به مدت 30 min درون آن خشک شدند. نمودار خشک کردن نمونه‌ها بدست آمد و نتایج نشان داد که زمان 400 min زمانی مناسب برای خشک کردن و رسیدن به وزنی ثابت می‌باشد. نمودارهای خشک کردن در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- نمودار خشک کردن ژل های شماره ۱-۵

## ۲-۲-۲- نقطه ایزوالکتریک، جذب سطحی

نمونه شماره ۵ با کمترین دانسیته انتخاب شد. سپس تاثیر عملیات حرارتی در دماهای ۶۰۰، ۱۰۰۰، ۱۳۰۰ °C بر روی نمونه شماره ۵ بررسی شد. آزمون های X-ray و FTIR برای تشخیص تغییرات ایجاد شده در خواص انجام شدند.

برای تعیین نقطه ایزوالکتریک، ۰/۰۳ گرم از اروزل به محلول‌های الکترولیتی از نیترات پتاسیم با غلظت ۰/۱ مولار و در pH های مختلف اضافه شد و پس از اختلاط به مدت ۲۴ ساعت، pH ثانویه اندازه گرفته شد. برای تنظیم pH از محلول‌های نیتریک اسید ۱ مولار و ۱۰<sup>-۳</sup> مولار استفاده شد. نقطه‌ای که pH در آن به صفر می‌رسد نقطه ایزوالکتریک جاذب می‌باشد که در آن pH بار سطحی جاذب صفر می‌باشد [۳۶]. در pH بالاتر از pH<sub>pzc</sub> بار سطحی جاذب منفی می‌باشد و در مقادیر کم‌تر از PH<sub>pzc</sub>، جاذب دارای بار سطحی مثبت می‌باشد [۳۷]. در صورتی که بار ملکولی با بار جاذب هم‌نام باشد جذب سطحی صورت نمی‌گیرد لذا باید با اعمال تغییرات pH جذب سطحی را کنترل کرد.

### ۲-۳- تعیین خواص

دانسیته نمونه‌ها با استفاده از رابطه جرم به حجم تعیین شد. درصد تخلخل، حجم منافذ و ضریب شکست نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از رابطه‌های شماره ۶، ۷ و ۸ محاسبه شدند. در این معادلات  $\rho_b$  و  $\rho_s$  به ترتیب دانسیته اسکلت و دانسیته بالک نمونه می‌باشند [۳۸]. دانسیته اسکلت با استفاده از روش پیکنومتری هلیوم تعیین می‌شود که برابر با مقدار ۲/۲ g/cm<sup>3</sup> است. جرم نمونه‌ها با استفاده از ترازو با دقت ۱ میلی‌گرم اندازه‌گیری شدند. آزمایش X-ray ساختار آمورف در بافت سیلیکا اروزل را تایید کرد. آزمون ایزوترم جذب تک لایه BET بر روی نمونه شماره ۵ نشان داد که اروزل ساخته شده دارای مساحت سطح بالا و اندازه منافذ ۱۸/۷۲ nm می‌باشد که این نتایج در نمودارهای شماره ۳ آمده است.

$$\% \text{ porosity} = (1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}) \times 100 \quad (6)$$

$$\text{pore volume (cm}^3/\text{g)} = (\frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_s}) \quad (7)$$

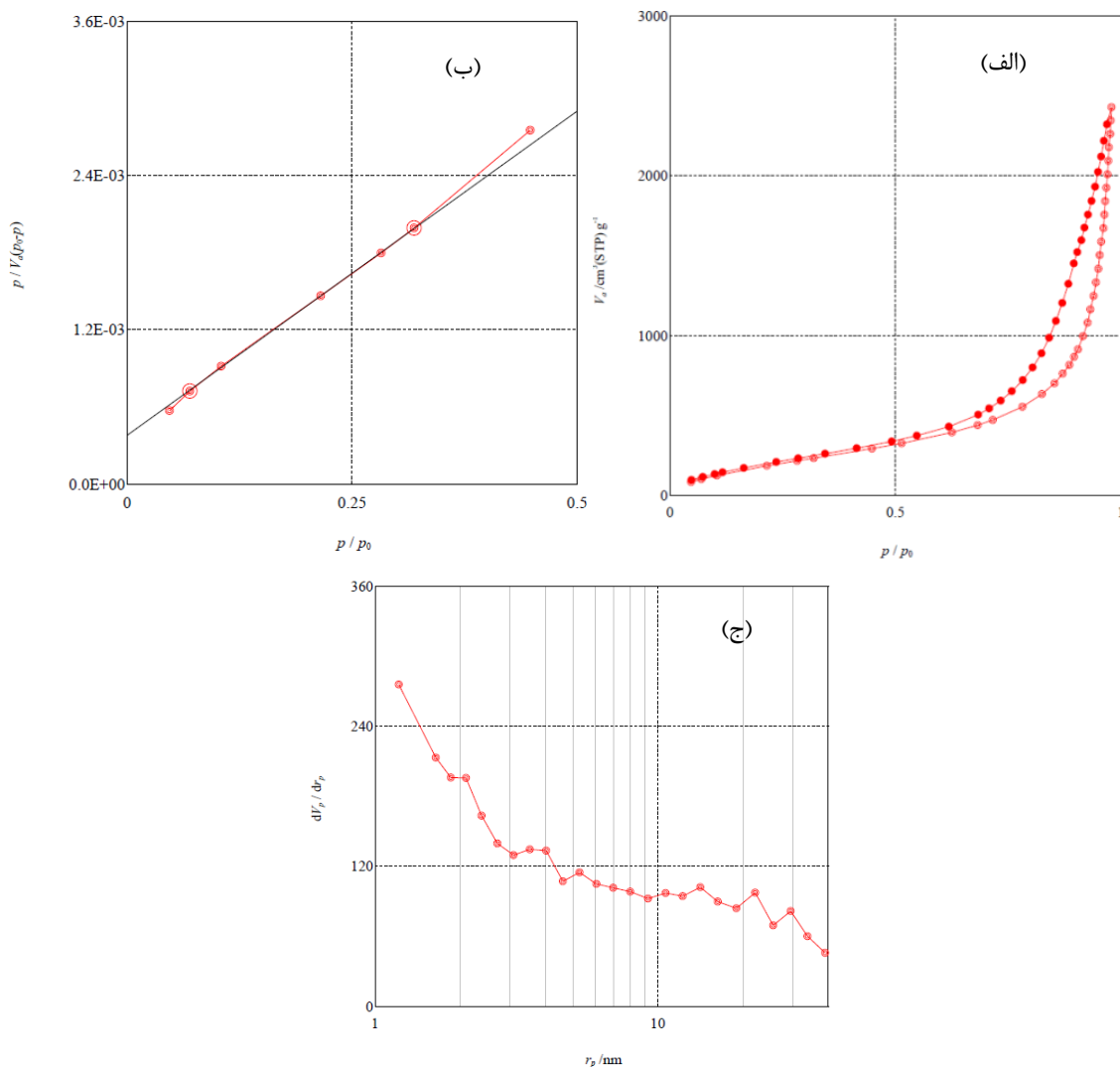
$$n = \frac{3 \rho n_s^2 - 1}{2 \rho_s n_s^2 + 2} = 1 + 0.19 \rho \quad (8)$$

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

شکل ۲ (الف) نشان دهنده هم‌دمای جذب-وا جذب نیتروژن در دمای ۷۷ K است و شکل ۲ (ب) هم‌دمای جذب گاز BET می‌باشد. نتایج آزمون نشان می‌دهد که اروزل تولید شده سطح ویژه ای برابر با ۸۰۲/۶۸ m<sup>2</sup>/g دارد که با توجه به شیب و عرض از مبدا، در رابطه هم‌دمای جذب BET یعنی معادله شماره (۹) بدست می‌آیند [۳۹ و ۴۰]. با توجه به حجم گاز مصرف شده و V<sub>m</sub> حجم لازم برای پوشاندن تک لایه روی کل سطح، حجم منافذ برابر ۳/۷۵۶۶ cm<sup>3</sup>/g و میانگین قطر منافذ در این هم‌دمای ۱۸/۷۲۰ nm به دست می‌آیند. هم‌چنین ایزوترم BJH نشان داده شده در شکل ۲ (ج) توزیع اندازه منافذ را مشخص می‌کند و نشان می‌دهد که منافذ با شعاع ۱/۲۱ دارای بیش‌ترین فراوانی هستند و با افزایش شعاع منافذ فراوانی آن‌ها کاهش می‌یابد. دانسیته کم و سطح ویژه زیاد نمونه نشان دهنده تخلخل زیاد نمونه است. از سوی دیگر وجود منافذ با شعاع ۱/۲۱ nm در نمونه نشان

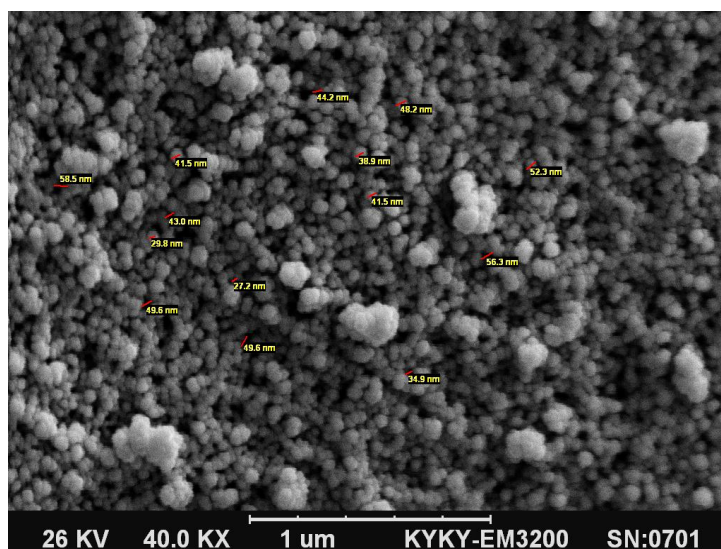
می‌دهد که این منافذ ریز می‌توانند فشارهای موئینه زیاد ایجاد شده را تحمل کنند و در مجموع فرایند اصلاح سطح عملکرد مثبتی در تولید اروژل بدون ترک داشته و توانسته با تخلیه حلال از درون منافذ، بدون آسیب به بافت، منجر به تولید اروژل با دانسیته کم و تخلخل بالا شود. با مشاهده پدیده بازگشت ارتجاعی در حین خشک کردن این اثر نیز تایید شده است.

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_M c} + \frac{(c-1)}{V_M c} (P/P_0) \quad (9)$$



شکل ۲- نتایج آزمون الف) و ب) BET و ج) BJH برای اروژل شماره ۵

تصاویر SEM برای نمونه شماره ۵ که در شکل ۳ آمده، نشان می‌دهد که اندازه کلی ذرات مشاهده شده بین ۳۰ تا ۷۸ nm بوده و با توجه به متوسط اندازه منافذ نشان داده شده در آزمون BET که برابر با ۱۸/۷۲۰ nm است، بیش‌ترین اندازه منافذ ۷۸ nm نیز قابل مشاهده بوده و هم‌چنین نشان می‌دهد که اروژل تولیدی دارای بافتی همگن است.



شکل ۳- تصویر SEM نمونه شماره ۵

## ۳-۱- آبگریزی

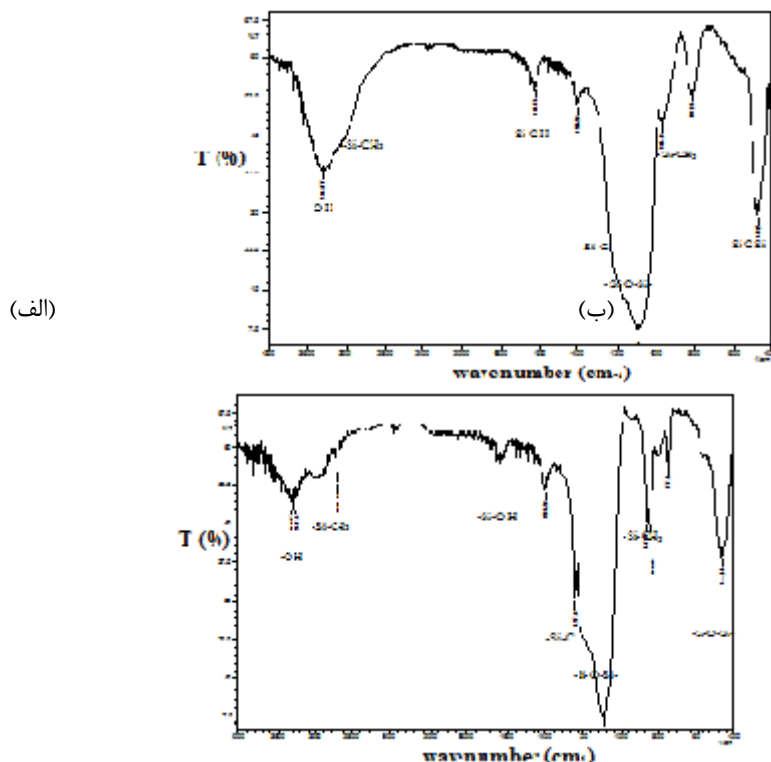
همچنین فرایند اصلاح سطح شامل جای‌گزینی گروه‌های هیدروکسیل  $-OH$  با عامل‌های آلکیل  $-CH_3$  است که گروه‌های هیدروکسیل الکل‌ها نیز می‌تواند با عامل اصلاح سطح TMCS پیوند دهد. بنابراین این موضوع می‌تواند موجب اتلاف پیش‌ماده شود و شست‌وشوی ژل با  $n$ -هپتان به تکمیل فرایند اصلاح سطح کمک می‌کند. این واکنش‌ها در معادلات شماره ۴ و ۵ ذکر شده‌اند. آب‌گریزی نمونه‌ها با آزمون FTIR تایید شده است. نتایج آزمون FTIR در شکل ۴ ارائه شده است. پیک‌های مشاهده شده در طول موج‌های حدود  $3500\text{ cm}^{-1}$  و  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به هیدروکسیل می‌باشند. طول موج پیوندها در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- طول موج پیک‌های پیوندهای موجود در اروزل

پیوند موجود	طول موج پیک مشاهده شده ( $\text{cm}^{-1}$ )
OH	۱۶۳۵، ۳۴۲۹، ۹۴۱
Si-C	۱۲۶۰، ۸۵۷
SiO	۱۰۹۲، ۴۶۷
C-H	۲۹۶۶

$3500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های هیدروکسیل ناشی از وجود ملکول‌های آب فیزیکی است. شدت پیک این طول موج و گروه آلکیل می‌تواند بیان‌گر میزان بازدهی فرایند اصلاح سطحی باشد به طوری که کاهش شدت این پیک و افزایش شدت پیک آلکیل بیان‌گر افزایش بازدهی فرایند اصلاح سطحی است.



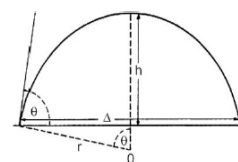


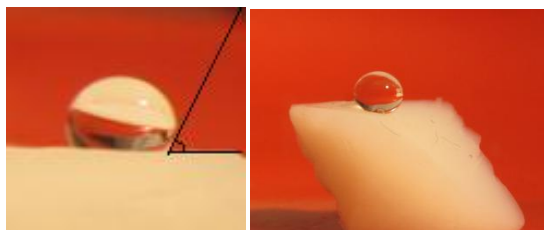
شکل ۴- نمودار FTIR برای اروژل ۵ در دو دمای الف (۱۷۰ و ب) ۶۰۰

تر شوندگی سطح جامد با استفاده از معادله یانگ (۱۰) تعیین می شود که بر طبق این معادله  $\gamma_{lv}$  انرژی های بین وجهی مایع- بخار،  $\gamma_{lv}$  انرژی بین وجهی جامد- مایع،  $\gamma_{sv}$  انرژی بین وجهی بخار- جامد و  $\theta$  زاویه بین مایع و جامد است [۳۹]. لذا موادی که انرژی سطحی بالایی داشته باشند زاویه  $\theta$  کم تر از  $90^\circ$  شده و مایع روی جامد پخش می شود و از سوی دیگر مواد با انرژی سطحی کم باعث ایجاد زاویه تماس بیشتر از  $90^\circ$  شده و مایع روی جامد پخش نمی شود. بنابراین آب گریزی اروژل می تواند از روی  $\theta$  از روی تصویر تماس قطره آب و با اندازه گیری پارامتر  $h$  ارتفاع قطره و  $\Delta$  فاصله تماس قطره روی سطح از معادله (۱۱) تعیین شود [۱۳]. شکل ۵ تصویر زاویه تماس است که به صورت کیفی تهیه شده و نشان دهنده آب گریزی نمونه با زاویه تماس تقریباً  $144^\circ$  است.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (10)$$

$$\text{contact angle} : \theta = 2 \tan^{-1} \left( \frac{2h}{\Delta} \right) \quad (11)$$

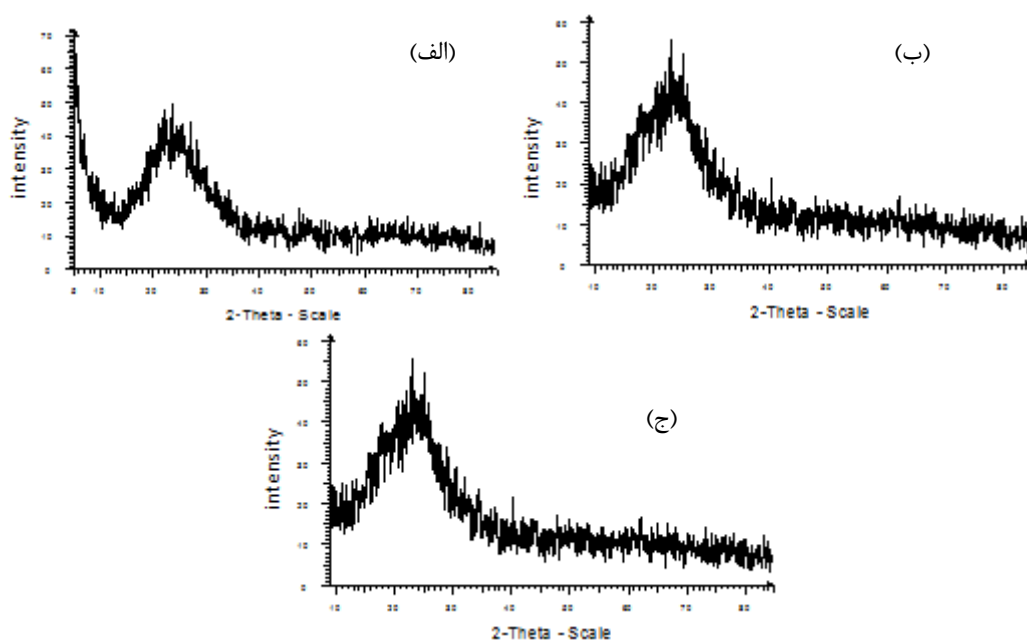




شکل ۵- تصویر زاویه تماس اروژل ۵

### ۳-۲- عملیات حرارتی

عملیات حرارتی برای اروژل شماره ۵ نیز انجام شده که نمونه شماره ۵ در دماهای ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۳۰۰ قرار داده شده است. در این آزمون ۰/۰۷۹g از نمونه شماره ۵ در کوره تا دمای ۶۰۰°C به مدت ۳ h نگهداری شد و وزن اروژل به ۰/۰۷۱ g کاهش یافت. نتایج نشان داد که در این شرایط اروژل همچنان بافت آمورف نامنظم خود را داشته با این تفاوت که خاصیت آب‌گریزی اروژل به آب‌دوستی تبدیل شد که با قرار دادن نمونه درون آب مقطر دچار وارفتگی و جذب شدید آب شد. با مشاهده حذف پیوندهای  $\text{CH}_3$  در طیف FTIR (شکل ۴) نیز تغییر خاصیت آب‌گریزی به آب‌دوستی قابل تایید است. همچنین با بررسی منابع و سایر مقالات تغییر خاصیت آب‌گریزی به آب‌دوستی مشاهده می‌شود. نمونه دیگری با وزن اولیه ۰/۰۵ g درون کوره در دمای ۱۰۰۰°C قرار داده شد که پس از مدت ۱h نمونه مجدد توزین شده که وزن ثانویه نمونه برابر با ۰/۰۴۵g بود و آزمون XRD نشان داد که بافت اروژل همچنان آمورف بوده و دچار تغییر فاز نشده است. همچنین عملیات حرارتی در دمای ۱۳۰۰°C نیز انجام شد که نمونه با وزن اولیه ۰/۰۷ g به مدت ۱h در دمای ۱۳۰۰°C قرار گرفت که وزن ثانویه به ۰/۰۶۲g تقلیل پیدا کرد و با کاهش قابل توجه حجم مواجه شد. آزمون XRD برای این نمونه نیز نشان داد که اروژل در این شرایط تغییر محدودی داشته است. در مقالات مشابه نمونه دچار تغییر فازی شده و در آستانه تبدیل به شرایط کریستالی قرار گرفته است [۴۱]. نتایج آزمون X-ray در شکل ۶ آمده است.



شکل ۶- نتایج آزمون X-ray نمونه شماره ۵ در سه دمای به ترتیب الف) ۶۰۰ ب) ۱۰۰۰ ج) ۱۳۰۰

### ۳-۳- ایزوالکتریک و جذب سطحی

نتایج این بررسی در جدول ۳ نشان داد که اروژل دارای بار سطحی منفی است و به طور نسبی با افزایش دانسیته  $pH_{pzc}$  کاهش یافته است. البته نمی توان ادعا کرد این تغییرات رابطه مسقیم و متناظر با یکدیگر دارند ولی سیر کلی تغییرات کاهش  $pH_{pzc}$  و افزایش بار سطحی منفی جاذب در  $pH$  معمول و خنثی با افزایش دانسیته را نشان می دهد که می تواند به دلیل کاهش مساحت سطح با افزایش دانسیته و به تبع آن تراکم بار ایجاد شده و افزایش چگالی بار منفی در نمونه هایی با سطح کم تر باشد.

جدول ۳- تغییرات  $pH_{pzc}$  اروژل نسبت به دانسیته

$pH_{pzc}$	دانسیته ( $g/cm^3$ )	شماره اروژل
۲/۴۱	۰/۰۹۵	۱
۱/۹۹۹	۰/۱۳۷۵	۲
۱/۸۷۱۵	۰/۰۷	۳
۱/۹۹۳	۰/۰۶۲۱	۴
۳/۱۹۴	۰/۰۵۶	۵

از سوی دیگر آزمایش های جذب سطحی برای ۴ نمونه رنگ که دارای بار ملکولی منفی بوده اند در دو  $pH$  برابر ۱ و ۷، نشان داد که با کاهش  $pH$  بار سطحی جاذب مثبت تر شده و ظرفیت جذب را افزایش داده است. با توجه به این که تهیه محلول در  $pH$

خنثی عملی تر است ابتدا محلول های خنثی بررسی شد و با توجه به کم بودن مقدار  $pH_{pzc}$  که برابر ۳/۱۹۴ بود قاعدتا سایر  $pH$  های بین ۷ و ۳/۱۹۴ پاسخ مناسبی نمی داد، بنابراین  $pH$  برابر ۱ به عنوان  $pH$  نهایی برای بررسی جذب انتخاب شد. این نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴- کسر جذب شده رنگ پس از جذب سطحی با استفاده از اروژل ۵ به عنوان جاذب

نوع رنگ	غلظت	$pH= ۱$	$pH= ۷$
متیل بلو	۳۰ ppm	۰/۰۲۲۶	<۰/۰۲
متیلن بلو	۳۰ ppm	۰/۲۷۷۴	۰/۰۴۸۴
متیل اورنژ	۳۰ ppm	۰/۵۸۳۸	۰/۰۳۰۱
متیلن اورنژ	۳۰ ppm	۰/۵۴۱۸	۰/۱۹۱۰

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از پیش ماده آلی TEOS، آب، ایزوپروپیل الکل با روش دومرحله‌ای با استفاده از محلول کاتالیست اسیدی HCl و محلول بازی  $NH_4F$  و حلال نرمال هپتان، سیلیکا اروژل با روش خشک کردن در فشار محیط (APD) درون آون در دمای ۶۰ و ۱۷۰ درجه سانتی گراد تهیه شد.

- نمودارهای خشک کردن نشان داد که حداقل زمان لازم برای خشک کردن نمونه برای رسیدن به وزن ثابت، ۴۰۰ min می باشد.
- آزمون های BET، FTIR و XRD و SEM برای نمونه با بهترین خواص شامل کمترین دانسیته و بیشترین درصد تخلخل برای نمونه شماره ۵ اجرا شد. نتایج آزمون های FTIR موید آب گریزی نمونه و انجام فرایند اصلاح سطحی بود. نمودارهای XRD نشان داد که ساختار اروژل آمورف است. آزمون BET نشان داد که نمونه دارای مساحت سطح  $۸۰۲/۶۸ \text{ m}^2/\text{g}$  و متوسط سایز منافذ  $۱۸/۷۲۰ \text{ nm}$  است. تصاویر SEM نشان داد که اروژل دارای اندازه ذرات بین  $۳۰ \text{ nm}$  -  $۷۸ \text{ nm}$  است و منافذی با بیشترین قطر منافذ  $۸۰ \text{ nm}$  مشاهده شده است.
- نتایج عملیات حرارتی نشان داد که نمونه ها تا دمای  $۱۳۰۰^\circ \text{C}$  ضمن افزایش دانسیته هم چنان بافت آمورف داشته و خاصیت آب گریزی به آب دوستی تغییر کرده است.
- بار سطحی اروژل و  $pH_{pzc}$  نیز اندازه گرفته شد که نتایج نشان داد که اروژل دارای بار سطحی منفی است و با افزایش دانسیته مقدار  $pH_{pzc}$  کاهش و در واقع بار سطحی منفی در  $pH$  های معمول و خنثی افزایش می یابد.
- با تعیین بار سطحی جاذب، میزان جذب سطحی برای اروژل شماره ۵ برای ۴ ماده شناساگر متیل بلو، متیلن بلو، متیل اورنژ و متیلن اورنژ در دو  $pH$  مقدار ۱ و ۷ انجام شد. نتایج نشان داد که با کاهش دانسیته به دلیل تاثیر جاذبه بارهای ناهم نام جذب سطحی افزایش یافته و میزان جذب برای متیل اورنژ و متیلن اورنژ بیشترین مقدار و در محدوده ۵۰٪ بوده است.

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه سمنان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

## ۶- مراجع

- [1] A. Soleimani Dorcheh, M.H. Abbasi. Silica aerogel; *journal of materials processing technology* **199** (2008) 10–26.
- [2] Jyoti L. Gurav, In-Keun Jung, Hyung-Ho Park, Eul Son Kang, and Digambar Y. Nadargi.. Volume 2010, Article ID 409310, 11 pages.
- [3] P.B. Wagh, R. Begag, G.M. Pajonk, A. Venkateswara Rao, D. *Materials Chemistry and Physics* **57** (1999) 214-218.
- [4] Gun-Soo Kim, Sang-Hoon Hyun.. *Journal of Non-Crystalline Solids* **320** (2003) 125–132.
- [5] A. Venkateswara Rao, Nagaraja D. Hegde, Hiroshi Hirashima. *Journal of Colloid and Interface Science* **305** (2007) 124–132.
- [6] Akbar Mohammadi, Jafarsadegh Moghaddas. *Synthesis, Chemical engineering research and design* (2014).
- [7] Gun S. Kim, Sang H. Hyun. *Thin Solid Films* **460** (2004) 190–200.
- [8] U. Guenther, I. Smirnova, R.H.H. Neubert. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **69** (2008) 935–942.
- [9] C.C. Li, Y.T. Chen, Y.T. Lin, S.F. Sie, Y.W. Chen-Yang. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **115** (2014) 191– 196.
- [10] Michael A. Marin, Rajendar R. Mallepally, Mark A. McHugh. *J. of Supercritical Fluids* **91** (2014) 84–89.
- [11] Peter Veres, Ana M. López-Periago, István Lázár, Javier Saurina, Concepción Domingo. *International Journal of Pharmaceutics* (2015).
- [12] A. Venkateswara Rao, E. Nilsen, M.-A. Einarsrud. *Journal of non-crystalline solid* **296**(2001)165-171.
- [13] A.Venkateswara Rao , D. Haranath. *Microporous and Mesoporous Materials* **30** (1999) 267–273.
- [14] Zhi Li, Xudong Cheng, Song He, Dongmei Huang, Haijiang Bi, Hui Yang. *Materials Letters* **129** (2014)12–15.
- [15] Joanna C.H. Wong, Hicret Kaymak, Samuel Brunner, Matthias M. Koebel. *Microporous and Mesoporous Materials* **183** (2014) 23–29.
- [16] Song He, Zhi Li, Xiaojing Shi, Hui Yang, Lunlun Gong, Xudong Cheng. *Advanced Powder Technology* **26** (2015) 537–541.

- [17] Fei Shi, Lijiu Wang, Jingxiao Liu. *Materials Letters* **60** (2006) 3718–3722.
- [18] A. Parvathy Rao, A. Venkateswara Rao, G.M. Pajonk. *Applied Surface Science* **253** (2007) 6032–6040.
- [19] Seunghun Lee, Young Chul Cha, Hae Jin Hwang, Ji-Woong Moon, In Sub Han. *Materials Letters* **61** (2007) 3130–3133.
- [20] Sung-Woo Hwang, Tae-Youn Kim, Sang-Hoon Hyun. *Microporous and Mesoporous Materials* **130** (2010) 295–302.
- [21] A. Venkateswara Rao, Uzma K.H. Bangi, Mahendra S. Kavale, Hiroaki Imai, H. Hirashima. *Microporous and Mesoporous Materials* **134** (2010) 93–99.
- [22] Poonam M. Shewale, A. Venkateswara Rao, A. Parvathy Rao. *Applied Surface Science* **254** (2008) 6902–6907.
- [23] A. Venkateswara Rao • Vinayak V. Ganbavle. Uzma K. H. Bangi • Sunetra L. Dhere. *J Porous Mater* (2011) 18:751–759.
- [24] Uzma K. H. Bangi A. Parvathy Rao H. Hirashima A. Venkateswara Rao. *J Sol-Gel Sci Technol* (2009) 50:87–97.
- [25] Pradip B. Sarawade, Jong-Kil Kim, Askwar Hilonga, Hee Taik Kim. *Solid State Sciences* **12** (2010) 911–918.
- [26] Sergey A. Lermontov, Alena N. Malkova, Lyudmila L. Yurkova, Elena A. Straumal, Nadezhda N. Gubanova, Alexander Ye. Baranchikov, Vladimir K. Ivanov. *Materials Letters* **116** (2014) 116–119.
- [27] Sergey Lermontov, Alena Malkovaa, Lyudmila Yurkovaa, Elena Straumala, Nadezhda Gubanovab, Alexander Baranchikovc, Mikhail Smirnovd, Viktor Tarasovd, Vyacheslav Buznike, Vladimir Ivanov. *J. of Supercritical Fluids* **89** (2014) 28–32.
- [28] Hosseinali Omranpour, Siamak Motahari. *Journal of Non-Crystalline Solids* **379** (2013) 7–11.
- [29] Alireza Dourbash, Siamak Motahari, Hosseinali Omranpour. *Journal of Non-Crystalline Solids* **405** (2014) 135–140.
- [30] Tomasz Błaszczński, Agnieszka Ślosarczyk, Maciej Morawski. *Procedia Engineering* **57** (2013) 200 – 206.
- [31] Marek Stolarski, Jerzy Walendziewski, Mieczysław Steininger Barbara Pniak. *Applied Catalysis A: General* **177** (1999) 139-148.
- [32] Rolf-Michael Jansen, Birgit Kessler; Johann Wonner, Andreas Zimmermann, *United States Patent*. Patent Number: 5,811,031. Date of Patent: Sep. 22, 1998.
- [33] Zahra Talebi Mazraeh-shahi, Ahmad Mousavi Shoushtari, Majid Abdouss, Ahmad Reza Bahramian. *Journal of Non-Crystalline Solids* **376** (2013) 30–37.
- [34] Askwar Hilonga, Jong-Kil Kim, Pradip B. Sarawade, Hee Taik Kim. *Journal of Alloys and Compounds* **487** (2009) 744–750.

- [۳۵] شمس الدین، مزگان. نصیری زرنندی، مسعود. فضلی، مصطفی. کمال الدین، حق بین. مجله علمی- پژوهشی شیمی کاربردی، سال نهم، شماره ۳۳، زمستان ۱۳۹۳.
- [۳۶] محمد تحقیقی حاجی علیزاده، محمد تقی قانعیان، قادر غنی زاده و محمد حسن احرامپوش. بررسی تحلیلی میزان تاثیر pH و pHZPC بر راندمان حذف ارتو فسفات از محیطهای آبی توسط جاذب خاکستر استخوان. چهارمین همایش ملی بهداشت محیط، یزد.
- [۳۷] مریم آقایی و رسول راهنمایی. بررسی اثرات pH و قدرت یونی بر جذب سطحی بور (B) روی کائولینایت. نشریه پژوهش‌های خاک (علوم خاک و آب) / الف / جلد ۲۸ / شماره ۳ / ۱۳۹۳.
- [38] A. Parvathy Rao, A. Venkateswara Rao, G.M. Pajonk. *Applied Surface Science* 253 (2007) 6032–6040
- [۳۹] علیرضا صلابت. (۱۳۹۰). شیمی سطح؛ مفاهیم و کاربردها؛ با نگرشی بر کاتالیزورهای ناهمگن. اراک. انتشارات دانشگاه اراک.
- [۴۰] جیمز توماس ریچاردسون، ترجمه سعید صاحب دل فر، فریدون یاری پور و مرضیه حمید زاده (۱۳۸۶)، اصول توسعه کاتالیست‌ها، انتشارات دانشگاه علامه طباطبایی.
- [41] Carlos Folgar, Diane Folz, Carlos Suchicital, David Clark. *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1483–1490