

# 水玻璃制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的研究\*

杨海龙,倪文,陈德平,封金鹏,张世利,刘凤梅

(北京科技大学 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室,北京 100083)

**摘要:** 为拓展 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的应用范围和效率,弥补 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球制备技术中的不足,以水玻璃为硅源采用液滴成球工艺在单一油相中制备了直径为毫米级别的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球,并研究了微球原始粒径和干燥工艺对其线性收缩率的影响,结果表明微球收缩率随原始粒径的减小而降低,干燥工艺不同收缩率也有差异。经三甲基氯硅烷(TMCS)表面改性后再超临界干燥的样品收缩率最小,X射线衍射(XRD)和孔隙度分析仪对其测试表明为无定型结构,所有孔径均<80nm,平均孔径为5.5nm,比表面积为181m<sup>2</sup>/g。

**关键词:** SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球;水玻璃;收缩率

**中图分类号:** TB34;TB321

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2008)08-1395-03

## 1 引言

SiO<sub>2</sub> 气凝胶是一种由纳米粒子相互聚结构成的具有纳米孔隙结构的新型固态材料,具有密度低、孔隙率高、比表面积大、分布均匀和透光性能好等特点,在许多领域具有非常广泛的应用前景。目前,关于制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的报道很多,但制备出的最终产品多为大小不一的块体或粉末,前者存在质脆易碎和难以进行实际应用的缺陷<sup>[1]</sup>,而后者在实际应用中则会出现填充不均匀或回收困难等问题。若将 SiO<sub>2</sub> 气凝胶制备成微球,则将会大大扩展其在隔热、催化、色谱填充<sup>[2]</sup>以及激光惯性约束聚变<sup>[3,4]</sup>等领域的应用范围和效率,有望为其大规模制备和应用提供一条切实可行的路线,具有重要意义。

迄今为止,关于 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球制备的研究虽已有报道<sup>[3~9]</sup>,但仍不多,专门应用于隔热材料方面的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的制备则更加鲜见报道。另外,以往的制备方法还存在一些不足,例如成本较高,油相成分复杂且制备繁琐。最近 S. D. Bhagat 等<sup>[10]</sup>以水玻璃实现了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的制备,虽然成本有所降低,但制备过程中应用了六甲基二硅胺烷、正己烷和吡啶等化学试剂,可能存在环境污染等问题。针对上述问题,本文以廉价水玻璃为硅源,采用简单工艺在单一油相中制备出了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球,有望在制备高性能隔热材料等方面发挥作用。

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

工业水玻璃,1.38g/cm<sup>3</sup>, $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) = 1 : (3.1 \sim 3.3)$ ;氨水,AR;强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂,型号为001×7(732);无水乙醇,AR;三甲基氯硅烷(TMCS),CR;高压釜,FYX型;恒温磁力搅拌器;烘箱;数码相机;烧杯。

### 2.2 实验过程

(1) 水玻璃和去离子水按1:5的体积比混合搅拌均匀,加入到强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂中搅拌10min得到pH=2~3的硅酸。

(2) 以液滴成球工艺制备微球:在硅酸中以 $1.88 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的用量加入氨水调节pH,搅拌1min后滴入盛有花生油的烧杯中,烧杯底部为石蜡层。硅酸液滴在油中因表面张力作用成为圆球状的油包水(W/O)液滴,在重力和浮力作用下缓慢下沉至烧杯底部,石蜡的疏水性和油的浮力作用使硅酸液滴仍然呈圆球状而不铺散开。几分钟后硅酸液滴成胶,进行固液分离得到 SiO<sub>2</sub> 水凝胶微球。

(3) SiO<sub>2</sub> 水凝胶微球经自来水洗涤后其表面残余的油被去除,在无水乙醇中浸泡进行溶剂交换得到 SiO<sub>2</sub> 醇凝胶微球。

(4) 其中一部分醇凝胶微球以无水乙醇为干燥介质进行超临界干燥或常压干燥得到 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球。另一部分放入体积分数为10%的 TMCS 乙醇溶液中室温改性3d,之后用无水乙醇洗涤干净再进行超临界干燥或常压干燥同样得到气凝胶微球。

### 2.3 测试方法

将制备的微球(数量不少于40个)放于坐标纸上进行数码相机拍照,然后进行粒径统计取平均值来获得粒径大小;采用比表面及孔隙度分析仪(Nova4200e)测定孔径分布和比表面积等;采用X射线衍射(XRD)进行物相分析,所用仪器为日本理学DMAX-R型。

\* 基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2003AA302610)

收到初稿日期:2007-12-07

收到修改稿日期:2008-05-13

通讯作者:杨海龙

作者简介:杨海龙 (1980-),男,河北武强人,在读博士,师承倪文教授,从事无机非金属材料的研究。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 微球原始粒径和干燥工艺对微球线性收缩率的影响

以刚制备的  $\text{SiO}_2$  醇凝胶微球粒径作为  $\text{SiO}_2$  气凝胶微球的原始粒径  $R$ , 干燥后的  $\text{SiO}_2$  气凝胶微球粒径为  $r$ , 定义微球的线性收缩率为:

$$S = \frac{R-r}{R} \times 100\% \quad (1)$$

##### 3.1.1 微球原始粒径的影响

实验中采用医疗注射器滴加硅酸, 并通过改变注射器针头的型号来调节液滴的大小以制备不同粒径的微球, 研究了原始粒径对其收缩率的影响, 图1为实验结果, 采取的干燥工艺是对醇凝胶微球直接进行超临界干燥。由图1可以看出, 随着微球原始粒径的增大, 收缩率逐渐增加, 原始粒径 1.98mm 时仅为 4.55%, 而 3.98mm 时猛增至 27.09%。这是因为超临界干燥过程中的高温高压会加剧和加速凝胶的老化, 凝胶网络中残存的一OH 基团会继续脱水缩聚形成新的硅氧键<sup>[11,12]</sup>, 从而使凝胶粒子之间的距离进一步减小, 造成凝胶网络的收缩。微球原始粒径越小, 则其体积越小而单位体积拥有的表面积越大, 单位体积内的一OH 含量越少, 一OH 之间的相互作用越弱, 收缩相对减小。

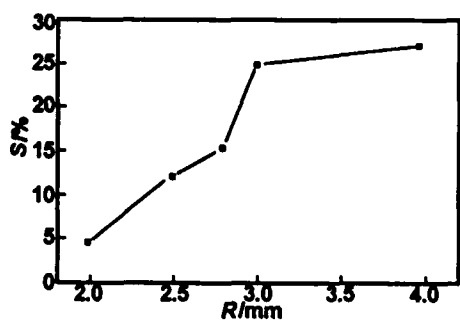


图1 原始粒径  $R$  和线性收缩率  $S$  的关系

Fig 1 Relationship between primary particle sizes  $R$  and linear shrinkage rates  $S$

另外同以往的实验相比, 还发现以水玻璃为硅源时制备气凝胶的收缩率一般会大于以正硅酸乙酯为硅源时的收缩率, 这可能是前者的凝胶网络中存在较多的一OH 基团所致。

##### 3.1.2 干燥工艺的影响

图2是干燥工艺对微球收缩率影响的实验结果, 微球的原始粒径为 1.98mm, 图中的“改性+超临界”、“改性+常压1”和“改性+常压2”分别是指先进行改性, 而后再超临界干燥或常压干燥。“常压1”指的是先后在 60 和 100℃ 下干燥 6 和 5h, “常压2”则是在室温下干燥 11h。由图2可见, 干燥工艺不同, 收缩率存在差异, 超临界干燥的收缩率要小于常压干燥的收缩率, 改性也能有效降低收缩率, 改性后再超临界干燥的收缩率最小(3.54%), 不进行改性直接常压干燥的收

缩率最大(42.42%), 改性后再超临界干燥与不进行改性直接超临界干燥的收缩率差别不是很大, 相差仅 0.91%, 改性后采取的常压干燥制度不同收缩率也不同, 经常压1和常压2干燥后的收缩率分别为 7.07% 和 13.13%。

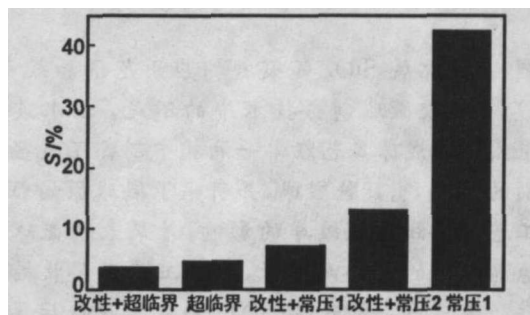


图2 干燥工艺与线性收缩率  $S$  的关系

Fig 2 Relationship between drying technologies and linear shrinkage rates  $S$

凝胶的干燥过程可分为3个阶段: 即恒速干燥阶段; 第一减速阶段和第二减速阶段, 并且干燥过程中凝胶的收缩、变形和开裂主要发生在恒速干燥阶段<sup>[13,14]</sup>。在恒速干燥阶段, 液体的蒸发使固体相暴露出来, 低能量的固/液界面被高能量的固/气界面所取代, 为阻止体系能量增加, 孔内液体将向外流动覆盖固/气界面。因蒸发已使液体体积减少, 气/液界面必须弯曲才能使液体覆盖固/气界面, 由此产生毛细管力(张力):

$$P = \frac{-2\gamma_{LV}}{r} = \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{r_p} \quad (2)$$

式中  $\gamma_{LV}$  为气/液界面能;  $r$  为弯曲液面曲率半径;  $\theta$  为接触角;  $r_p$  为孔半径。  $P$  作用于液体, 液体产生作用于凝胶网络的压缩压力使凝胶收缩、变形和开裂, 所以  $P$  是干燥过程中收缩、变形和开裂的主要推动力。对于微球的干燥来讲主要是造成收缩, 变形和开裂则几乎不存在。

常压干燥过程中, 巨大的毛细管力使凝胶粒子进一步接触、挤压和聚集, 微球急剧收缩, 最终产生很大的收缩率, 而超临界干燥过程中在超临界流体介质的超临界状态下, 气液界面消失, 表面张力不复存在, 凝胶孔隙中不再存在有毛细管力, 可有效减少凝胶网络的收缩。从理论分析可知, 气凝胶微球经超临界干燥和常压干燥后的收缩率必然存在差异, 但值得注意的是, 由于超临界干燥加速和加剧了凝胶的老化作用, 凝胶会不可避免地产生一些收缩, 只不过收缩率很小而已, 同时也说明凝胶干燥过程中的收缩主要受毛细管力的影响。

改性与不改性收缩率不同的原因在于, 通过改性对醇凝胶表面进行修饰和改善, 气凝胶得到了烷基化处理, 凝胶网络内孔隙表面的一OH 数量和表面电性得以调节和控制, 凝胶表面具有了一定的憎水性, 从而使凝胶骨架和溶剂之间的接触角  $\theta$  增大, 毛细管力大大减小, 干燥过程中的收缩降低; 另一方面, 改性使凝

胶孔隙表面的部分—OH 变为了一(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 基团<sup>[16]</sup>, 这样凝胶单位体积内—OH 的数量减少,干燥过程中—OH 之间发生脱水缩聚反应的强度减弱,也减小了凝胶的收缩。改性对于收缩的抑制作用在常压干燥中效果显著,而在超临界干燥中的作用不是很明显,这是由于超临界干燥过程中消除了毛细管力这一对凝胶造成收缩的主要影响因素,而—OH 之间相互作用的影响较毛细管力小,同样也说明凝胶干燥过程中的收缩主要来源于毛细管力。

常压干燥制度不同收缩率存在差异的原因可以从凝胶干燥的传质过程来分析。凝胶干燥过程中液体的传递方式以流动为主,只有在干燥后期即第二减速阶段才以扩散为主,而凝胶的收缩、变形和开裂主要发生在干燥前期的恒速干燥阶段,所以只分析这一阶段即可。凝胶是多孔材料,所以液体在其中的流动遵循液体在多孔介质中的流动规律——Darcy 定律:

$$J = \frac{D}{\eta_L} \nabla P \quad (3)$$

式中  $J$  为单位时间单位面积上流过液体的体积即液体通量; $\eta_L$  为液体粘度; $D$  为渗透率; $\nabla P$  为压力梯度; $P$  为单位面积上液体的张力,在这里定义为应力。由于在恒速干燥阶段流向干燥表面的液体通量  $J$  和液体的蒸发速率  $V_E$  相等,所以引起凝胶破坏的张力梯度为:

$$\nabla P_{\text{surface}} = \frac{\eta_L V_E}{D} \quad (4)$$

由此可见,张力梯度正比于液体粘度,而提高蒸发温度和压力可以降低液体的表面张力和粘度,也就是说当干燥温度较高时,液体粘度较小,张力梯度较小,造成的收缩较小,因此“改性+常压 1”的收缩小于“改性+常压 2”。但张力梯度同时又与蒸发速率成正比,即干燥温度越低,干燥速率越慢,越有利于张力梯度的减小,越有利于减少凝胶的收缩、变形和开裂,所以有时会得到如表 1 所示的相近甚至截然相反的实验结果。

表 1 不同干燥工艺产品粒径

Table 1 Particle sizes of samples via different drying technologies

实验 编号	原始粒径 $R(\text{mm})$	“改性+常压 1” 的粒径 $r_1(\text{mm})$	“改性+常压 2” 的粒径 $r_2(\text{mm})$
1	1.98	1.84	1.72
2	2.48	1.85	1.90
3	2.79	1.88	1.77
4	3.98	2.03	2.20

### 3.2 物相分析及孔径分布测试

图 3 是改性后经超临界干燥得到的气凝胶微球 XRD 图,图中在  $2\theta=20\sim30^\circ$  出现了明显的弥散峰,说明所制备的微球为无定型结构,由非晶态的 SiO<sub>2</sub> 所组成。

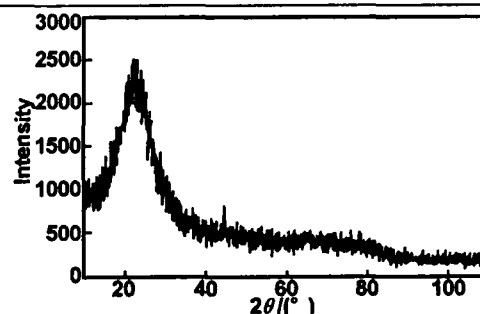


图 3 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球 XRD 图

Fig 3 XRD pattern of silica aerogel microspheres

图 4 是其孔径分布图。由图 4 可知,微球内部的孔隙直径全部 $<80\text{nm}$ ,并且由测试结果计算得知平均孔径为  $5.5\text{nm}$ ,比表面积为  $181\text{m}^2/\text{g}$ 。

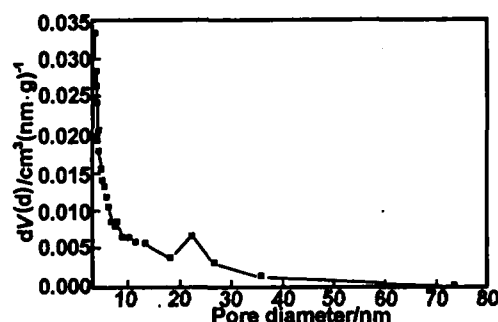


图 4 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球孔径分布图

Fig 4 Pore size distribution of silica aerogel microspheres

## 4 结 论

(1) 以廉价水玻璃为硅源,采用简单液滴成球工艺在单一油相中制备了直径为毫米级别的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球,疏水性的石蜡是成球与否的关键。

(2) 微球原始粒径和干燥工艺对其线性收缩率的影响研究表明:原始粒径越小收缩率越低,经超临界干燥的微球收缩率小于常压干燥的收缩率,改性也有利于降低收缩率,并且常压干燥制度不同收缩率也有差异。

(3) 微球由非晶质的 SiO<sub>2</sub> 组成,改性并经超临界干燥的微球内部孔径均 $<80\text{nm}$ ,平均为  $5.5\text{nm}$ ,比表面积为  $181\text{m}^2/\text{g}$ 。

### 参考文献:

- [1] 杨海龙,倪文,孙陈诚,等.[J]. 宇航材料工艺,2006,(2),19.
- [2] 甘礼华,刘明贤,庞颖聪,等.[J]. 无机化学学报,2006,22(9),1740-1744.
- [3] 陈素芬,李波,张占文.[J]. 强激光与粒子束,2004,16(3),309-312.
- [4] 李波,陈素芬.[J]. 胶体与聚合物,2004,22(2),10-13.
- [5] Stober W, Fink A, Bohn E. [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26(1), 62-69.
- [6] Titulaer M K, Jansen J B H, Geus J W. [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1994, 168(1-2), 1.

(下转第 1401 页)

- [4] Idakiev V, Yuan Z Y, Tabakova T, et al. [J]. Appl Catal A, 2005, 281, 149-155.
- [5] Li W, Fu T, Xie F, et al. [J]. Mater Lett, 2007, 61, 730-735.
- [6] Ma R, Bando Y, Sasaki T J. [J]. Phys Chem B, 2004, 108, 2115-2119.
- [7] Wang W Z, Varghese O K, Paulose M, et al. [J]. J Mater Res, 2004, 19, 417-422.
- [8] 王竹梅, 李月明, 杨小静. [J]. 无机化学学报, 2007, 23(2), 225-230.
- [9] Kukovec A, Hodos M, Horvath E, et al. [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(38), 17781-17783.
- [10] Quan X, Yang S, Ruan X, et al. [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39, 3770-3775.
- [11] Chen Q, Zhou W Z, Du G H, et al. [J]. Adv Mater, 2002, 14, 1208-1211.
- [12] Armstrong A R, Armstrong G, Canales J, et al. [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43, 2286-2288.
- [13] Sun X M, Li Y D. [J]. Chem Eur J, 2003, 9, 2229-2238.
- [14] Yang J J, Jin Z S, Wang X D, et al. [J]. Dalton Trans, 2003, 20, 3898-3901.
- [15] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. [J]. Adv Mater, 1999, 11, 1307-1311.

## The role of intermittent grind process in the hydrothermal synthesis of titanate nanotube

JIANG Fang<sup>1</sup>, ZHENG Shou-rong<sup>2</sup>, ZHENG Zheng<sup>2</sup>, XU Zhao-yi<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. State Key Lab. of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** In this paper, titanate nanotube with high purity was synthesized by introducing intermittent grind process during the hydrothermal reaction of  $\text{TiO}_2$  powders with NaOH solution followed by acid exchanging with dilute HCl. XRD, TEM/HRTEM, BET surface area were used to characterize the samples. The results showed that after introducing intermittent grind process, the purity of titanate nanotube as well as the specific surface area and thermal stability was markedly enhanced compared with the hydrothermal reaction without grind process.

**Key words:** titanate nanotube; hydrothermal synthesis; intermittent grind; thermal stability

(上接第 1397 页)

- [7] 贾云砚, 甘礼华, 王玉栋, 等. [J]. 化工科技, 2004, 12(6), 6-9.
- [8] 余承忠, 范 杰, 赵东元. [J]. 化学世界, 2002, 60(8), 1357-1360.
- [9] 董 鹏. [J]. 物理化学学报, 1998, 14(2), 109-113.
- [10] Bhagat S D, Kim Y H, Ahn Y S, et al. [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 96(1-3), 237-224.

- [11] 沈 军, 王 珏, 吴 翔, 等. [J]. 材料科学与工艺, 1994, 2(4), 91.
- [12] 沈 军, 王 珏, 甘礼华, 等. [J]. 无机材料学报, 1995, 10(1), 72.
- [13] 秦国彤, 李文翠, 郭树才. [J]. 功能材料, 2000, 31(1), 27.
- [14] 奚红霞, 黄仲涛. [J]. 膜科学与技术, 1997, 17(1), 1-2.
- [15] 史 非, 王立久. [J]. 大连理工大学学报, 2006, 46(2), 242.

## Studies on preparation of silica aerogel microspheres from water glass

YANG Hai-long, NI Wen, CHEN De-ping, FENG Jin-peng, ZHANG Shi-li, LIU Feng-mei

(State Key Laboratory for High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines of Ministry of Education,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In order to improve the application scope and the efficiency of silica aerogel and compensate the shortage in prepare techniques for silica aerogel microspheres, silica aerogel microspheres, whose particle size was in millimeter scopes, were obtained from water glass by adopting ball-dropping technology in a single oil phase, the influences of primary particle size and drying technology on the linear shrinkage rate of it were investigated, and it was found that the shrinkage rate decreased with decreasing primary particle size and varied with the change of drying technology. The sample, which is modified by using modification agent trimethylchlorosilane (TMCS) and then dried via supercritical fluid drying, has the minimum shrinkage rate, the results measured by using pore size distribution technique show that all its pore sizes are less than 80nm with specific area is  $181\text{m}^2/\text{g}$  and average pore size is 5.5nm, and it characterized by using X-ray diffraction (XRD) is an amorphous material.

**Key words:** silica aerogel microspheres; water glass; shrinkage rate