

⑧  
319-323SiO<sub>2</sub> 气凝胶的制备与表征

姚连增 李小毛 蔡维理 李远红 牟季美

(中国科技大学材料科学与工程系)

陈志强 何国良 张立德

(中国科学院固体物理研究所)

TQ127-2

**摘 要** SiO<sub>2</sub> 气凝胶是一种低密度的纳米非晶固体材料。以正硅酸乙酯 (TEOS)、乙醇 (EtOH) 和水为原料, 以 0.01 mol/L 的硝酸为催化剂, 摩尔比为 TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O=1:5:8, 采用溶胶-凝胶法和超临界干燥技术制备了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。首先, TEOS 在室温下水解 0.5h 制得醇凝胶, 然后将乙醇注入醇凝胶以置换其中的水。最后将醇凝胶放入压力容器并加入适量乙醇, 升温至 270℃, 压力可达 10.6 MPa。采用 XRD, BET 和 IR 对所得气凝胶的结构、比表面积和孔隙率进行研究。气凝胶已广泛应用于分离、绝缘和催化等领域。

**关键词** 氧化硅, 气凝胶, 超临界干燥技术, 溶胶-凝胶法

以醇凝胶为前驱体, 经超临界干燥特殊工艺处理后得到的气凝胶, 是一种低密度, 高孔隙率的轻质纳米非晶固态材料。其孔隙率可高达 99.8% 以上, 孔洞尺寸在 1—100 nm, 比面积可达 200—1000 m<sup>2</sup>/g, 密度可在 3—500 kg/m<sup>3</sup> 之间改变。它具有很低的折射率、热传导系数和传播速度、对气体选择性透过等特性, 这些使得气凝胶材料不论在基础研究<sup>[1-3]</sup>, 还是在应用研究<sup>[4-6]</sup> 方面都受到了非常广泛的重视。关于气凝胶以及由气凝胶组装成的介孔复合体系的研究, 已成为当今材料研究领域中的新热点<sup>[7]</sup>。目前研究成功的气凝胶已有数十种, 有的已在实际中得到初步应用。

本研究在总结出全新的生长工艺和合适的摩尔配比之后, 以分析纯试剂正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料, 在自行设计的压力容器上成功地制备出性能优良的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶, 并采用 XRD, BET 等方法对该材料结构和一些基本物理性质进行了初步研究。

## 1 样品制备

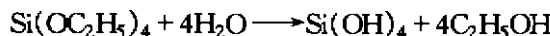
### 1.1 醇凝胶的制备

以 TEOS 为原料, 乙醇和水为溶剂, 硝酸为催化剂, 按 TEOS:EtOH:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=1.1:5.6:0.0016:8 的摩尔比混合, 充分搅拌使其混合均匀后, 分装入小试管中于 65℃ 油浴中恒温, 两天后即可成为醇凝胶。为使所得醇凝胶的骨架更加坚固, 凝胶生成后需在室温下老化数日。实验证明, 溶胶的配比对凝胶的质量是至关重要的。

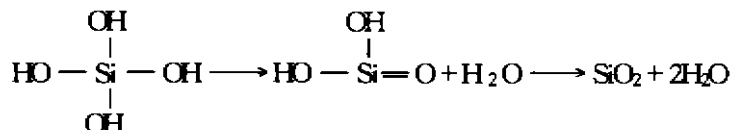
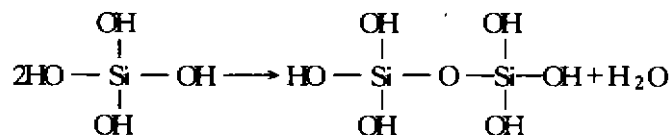
1997 年 1 月 29 日收到。国家自然科学基金资助项目, 编号: 19674051。

通讯联系人: 姚连增, 男, 50 岁, 副教授, 中国科技大学材料科学与工程系, 合肥 230026。

水解和缩聚反应是用溶胶-凝胶法制备凝胶过程中最主要的两个物理化学反应。首先,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  中的一  $\text{OC}_2\text{H}_5$  基团被  $-\text{OH}$  取代, 生成硅酸



同时, 硅酸单体之间的缩聚和它本身的脱水反应也同时进行



缩聚反应产生的多聚硅酸(硅溶胶基本粒子)具有  $[\text{SiO}_4]$  四面体结构。根据电价规则,  $[\text{SiO}_4]$  四面体的每一顶点, 即  $\text{O}^{2-}$  至多只能公用于两个这样的四面体之间(共角连结), 每个  $[\text{SiO}_4]$  的 4 个顶角都与相邻的  $[\text{SiO}_4]$  连结, 构成三维空间的网状结构, 略呈球形, 如图 1 所示。而在缩聚反应尚未发生的位置上硅原子仍带有 1—3 个  $\text{OH}$ 。这些基本粒子再通过  $-\text{OH}$  的缩聚反应, 最终会无规则地连续成三维网络状结构的具有固态特征的凝胶体系。由于网络骨架中仍渗有大量连续的分散相介质乙醇和水, 故此时的凝胶体称为醇凝胶, 见图 2。

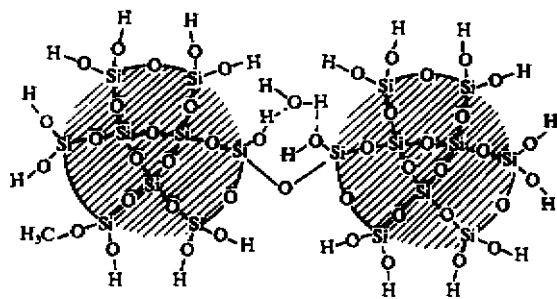


图 1 表面上带有羟基的两个胶体粒子

Fig. 1 Sketch of two colloidal particles with hydroxyl groups on the surface

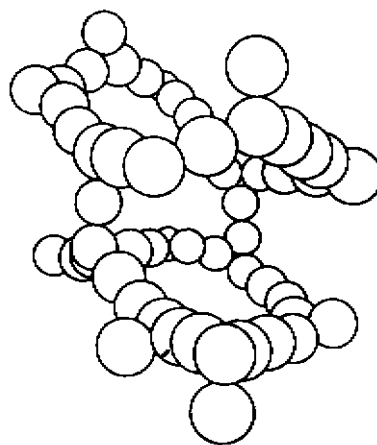


图 2  $\text{SiO}_2$  醇凝胶结构示意图

Fig. 2 Schematic drawing showing the structure of silica alcogel

## 1.2 超临界干燥

超临界流体是一种温度和压力均处于临界点以上的既无气液界面区别而又兼有气体和液体性质的物质相态。若想将凝胶骨架中的分散相抽提掉而又不破坏凝胶网络的框架结构, 最理想的方法就是超临界流体干燥技术<sup>[8]</sup>。本试验采用的分散介质为乙醇, 它的临界温度为  $243^\circ\text{C}$ , 临界压力为  $6.3\text{MPa}$ , 采用的实验装置如图 3 所示。

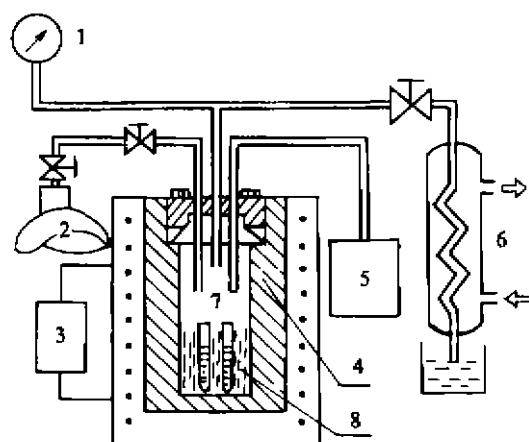


图3 压力系统示意图

Fig.3 Schematic diagram of the autoclave system  
1—Gauge; 2—Gas cylinder; 3, 5—Heater temperature controller; 4—Autoclave; 6—Condenser; 7—Aerogel; 8—Alcohol

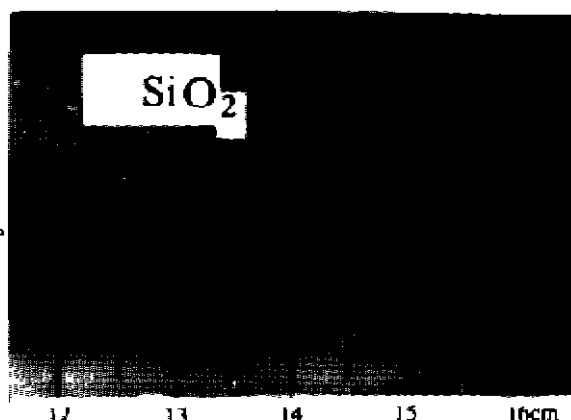
图4  $\text{SiO}_2$  气凝胶样品照片

Fig.4 Photograph of silica aerogel sample

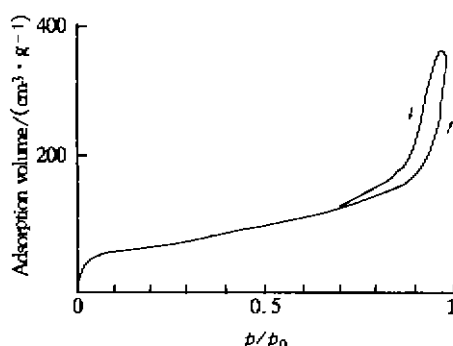
图5  $\text{SiO}_2$  气凝胶的  $\text{N}_2$  吸附曲线

Fig.5  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of silica aerogel

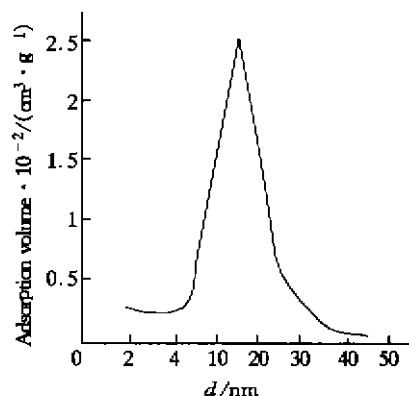
图6  $\text{SiO}_2$  气凝胶的孔径分布

Fig.6 Pore-size distribution of silica aerogel

将经过老化的醇凝胶放入压力容器中,为防止醇凝胶在超临界干燥过程中出现严重收缩和开裂,除了预先可以加入一定量的乙醇外,还可以先用氮气将容器预加压至2MPa,以防止加热初期分散介质的过多挥发。然后缓慢升温至270℃,此时压力可达10.6MPa,在此条件下保持0.5h。然后再以0.2MPa,5min的速率将压力泄至常压,为使压力容器内的乙醇蒸气全部排除干净,可在进行上述操作时,温度一直保持在270℃。当压力降至常压后再通干氮冲扫约1h,然后即可关电停炉。图4为 $\text{SiO}_2$ 气凝胶样品。样品完整性好,无任何裂纹,透明性好。

## 2 测试与结果

### 2.1 物相及密度

用 D/max- $\gamma$ A 型转靶 X 射线衍射仪对气凝胶样品作物相分析,条件为  $\text{CuK}_\alpha$  辐射, 40kV, 100mA, 石墨单色器. 由衍射图可知, 此时样品完全为非晶态. 将气凝胶切成规则的几何形状, 精确测量体积与质量, 计算其密度为  $187\text{kg/m}^3$ , 孔洞率为 93%.

## 2.2 比表面积

通过测量样品在  $\text{N}_2$  气氛下的吸附与脱附的体积差, 可以了解样品的表面性质、孔洞分布以及样品和吸附气体相互作用的有关信息. 图 5 是  $\text{SiO}_2$  气凝胶经  $500^\circ\text{C}$  热处理后的等温吸附线.

由图 5 可见, 该体系属第二类吸附. 吸附线的起始部分缓慢上升, 以及整个曲线的前半段上升缓慢并呈向上凸的状态, 这些都是吸附质在吸附剂上吸附时, 第一层的吸附热比吸附质之间的凝聚热大时所具有的特征, 所有这些都可由多分子层吸附的 BET 公式得到很好的解释. 当比压 ( $p/p_0$ ) 大于 0.35 时, 毛细凝聚现象变得显著起来, 由于多层物理吸附平衡遭到破坏而导致吸附量急剧增加. 吸附曲线和脱附曲线不重合的吸附滞后现象亦可用毛细凝聚理论得到合理的解释. 计算表明, 当比压在 0.05—0.25 范围内时, 由 BET 公式计算的该样品的比表面积为  $264\text{m}^2/\text{g}$ .

## 2.3 孔径分布

在美国 COULTER 公司生产的比表面和孔径分析仪 (型号 OMNISORP 100 CX) 上测量了  $\text{SiO}_2$  气凝胶的孔径分布. 图 6 表明经  $500^\circ\text{C}$  热处理后的  $\text{SiO}_2$  气凝胶具有非常窄的孔径分布. 这种与高比表面特性相联系的窄孔径分布和介孔特性, 对于制备具有特殊用途的陶瓷膜是非常重要的.

## 2.4 红外光谱

在瑞士产 VECTOR-22 型 Fourier 变换红外光谱仪上测量了经  $500^\circ\text{C}$  热处理  $\text{SiO}_2$  气凝胶的红外吸收光谱, 如图 7 所示. 图中  $3440\text{cm}^{-1}$  是与 OH 基团伸缩振动有关的吸收峰,  $1600\text{cm}^{-1}$  是与 H—O—H 弯曲振动有关的吸收峰, 而  $1100\text{cm}^{-1}$  则为 Si—O—Si 反对称伸缩振动引起的强吸收带,  $970\text{cm}^{-1}$ ,  $800\text{cm}^{-1}$ , 和  $474\text{cm}^{-1}$  等处的吸收峰则都与 Si—O 的弯曲振动或摇摆振动有关. 没有发现热处理温度对样品的峰形和峰位产生明显的影响.

采用 KBr 压片法测定红外吸收谱, 由 KBr 引入的水分子和其它杂质的吸收通常是很难避免的.

# 3 结 论

(1) 以 TEOS 为原料, 乙醇和水为溶剂, 硝酸为催化剂, 采用溶胶-凝胶法制得醇凝胶, 经超临界干燥工艺得到完整不开裂、透明性好的  $\text{SiO}_2$  气凝胶.

(2) BET, XRD 等实验表明, 所得  $\text{SiO}_2$  气凝胶是一种低密度、高孔隙率的轻质纳米非晶固态材料.

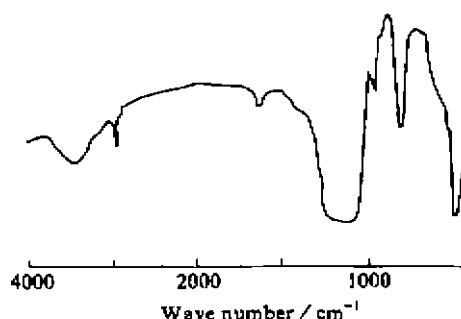


图 7  $\text{SiO}_2$  气凝胶的红外吸收谱

Fig. 7 IR spectra of silica aerogel

## 参 考 文 献

- 1 Vacher R, Woignier T, Pelous J. The density of vibrational states of silica aerogels. *Euro Phys Lett*, 1989;8(2):161
- 2 Vacher R, Woignier T, Pelous J. Structure and self-similarity of silica aerogels. *Phys Rev B*, 1988;37(11):6500
- 3 Tsujimi Y, Courtens E. Raman-scattering measurements of acoustic superlocalization in silica aerogels. *Phys Rev Lett*, 1988;60(26):2757
- 4 Henning S, Svensson L. Production of silica aerogel. *Phys Sci*, 1981;23(4:1):697
- 5 Jang K Y, Kim K. Evaluation of sol-gel processing as a method for fabricating spherical-shell silica aerogel inertial confinement fusion targets. *J Vac Sci Technol A*, 1992;10(4):1152
- 6 Beck A, Caps R, Fricke J. Scattering of visible light from silica aerogel. *J Phys D*, 1989;22(6):730
- 7 冯 端, 金国钧. 凝聚态物理学的新进展 II. *物理学进展*, 1991;11(2):127
- 8 Rao A V, Parvathy N N. Effect of gel parameters on monolithicity and density of silica aerogels. *J Mater Sci*, 1993;28(11):3021

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SILICA AEROGEL

Yao Lianzeng    Li Xiaomao    Cai Weili    Li Yuanhong    Mou Jimei

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China)

Chen Zhiqiang    He Gouliang    Zhang Lide

(Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences)

**ABSTRACT** The silica aerogels, a kind of nano-porous non-crystalline solids of low density, were prepared by using tetraethylorthosilicate (TEOS), ethanol (EtOH),  $\text{H}_2\text{O}$  (the molar ratio:  $\text{TEOS}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}=1:5:8$ ) as raw materials and  $0.01\text{mol/L}$   $\text{HNO}_3$  as catalyst through the sol-gel process and the supercritical drying technique. The preparation procedure was as follows: firstly, the alcogels were made through hydrolysis of TEOS at room temperature for half hour, and then the alcogels were immersed in EtOH for about 2 days to replace water in the gel pores. Alkogels were dried in the supercritical condition in an autoclave and pressurized with nitrogen under a pressure of  $10.6\text{MPa}$ , heated to  $270^\circ\text{C}$ . XRD, BET and IR technology were used to investigate the microstructure, the specific surface and the porosity of silica aerogels. The aerogels can be applied to the fields of separation insulation and catalysis, etc.

**KEY WORDS** silica, aerogel, supercritical fluid drying method, sol-gel method

Received: January 29, 1997.

Correspondent: Yao Lianzeng Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026.