

非超临界干燥法制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶\*

甘礼华

陈龙武

张宇星

(同济大学化学系, 上海 200092)

**摘要** 应用廉价的国产硅溶胶为原料, 通过凝胶过程和干燥过程条件的选择, 以非超临界干燥技术最终获得了块状  $\text{SiO}_2$  气凝胶. 该气凝胶外观状态与应用正硅酸乙酯为原料制得的完全一致, 其微观结构也相当良好, 其直径和孔分布均匀. 溶液的配比和 pH 对凝胶过程和气凝胶样品的密度有比较明显的影响, 同时 pH 值与  $\text{SiO}_2$  的粒径之间也有一定的关系. 依据制备条件的变化, 所得  $\text{SiO}_2$  气凝胶的密度约在  $200 \sim 400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 比表面在  $250 \sim 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  之间变化, 平均孔径约为  $11 \sim 20 \text{ nm}$ , 而孔隙率在 91% 左右.

**关键词:** 气凝胶, 非超临界干燥,  $\text{SiO}_2$ , 硅溶胶, 制备

**中图分类号:** O648

$\text{SiO}_2$  气凝胶是一种新型的轻质纳米多孔材料. 由于其特殊的结构和巨大的界面百分率, 使它具有极为广阔的应用前景<sup>[1]</sup>.  $\text{SiO}_2$  气凝胶一般是以正硅酸乙酯或正硅酸甲酯为原料, 通过溶胶-凝胶过程获得醇凝胶, 再经过超临界干燥而获得<sup>[2]</sup>. 正是因为它所应用的原料价格昂贵, 制备工艺复杂, 设备要求高, 能耗又比较大, 使气凝胶的成本很高, 制备不易, 从而阻碍了  $\text{SiO}_2$  气凝胶的大规模推广应用. 我们曾以正硅酸乙酯为原料开拓了制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶的非超临界干燥工艺, 这对于降低设备要求, 简化制备工艺, 向前进了一大步. 但是以正硅酸乙酯为主要原料制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶, 不仅成本高, 且其制备过程包含了水解和缩聚两部分, 这就使制备条件的选择及凝胶的结构控制相当复杂, 因此原料的选用非常重要. 在选取廉价硅源方面, 人们进行了多种尝试, 邓忠生等<sup>[3]</sup>采用多聚硅氧烷(E-40)为有机硅源制取了硅气凝胶, E-40 比正硅酸乙酯价廉且低毒, 但成本仍然较高; 董鹏<sup>[4]</sup>以硅溶胶作为种子, 在水与乙醇为介质的氨水溶液中通过正硅酸乙酯的水解制备分散二氧化硅微球; Titulaer 等<sup>[5]</sup>曾用硅溶胶为原料制取  $\text{SiO}_2$  凝胶小球. 而以硅溶胶为原料, 采用非超临界干燥法制备块状  $\text{SiO}_2$  气凝胶还未见报导. 本文用硅溶胶为主要原料, 通过凝胶过程条件参数的严格控制, 以正硅酸乙酯醇溶液浸泡提高凝胶骨架

强度等方法, 成功地实现了块状  $\text{SiO}_2$  气凝胶的非超临界干燥制备, 同时探讨了有关过程参数对凝胶过程和最终所得气凝胶性质的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

所用乙醇、盐酸、氨水等均为分析纯试剂, J-25 型硅溶胶系上海试剂二厂生产, 水为二次重蒸水.

### 1.2 醇凝胶的制备

将一定量的硅溶胶置于密闭容器中, 在磁力搅拌器搅拌下, 加入一定量乙醇, 用盐酸将反应体系调节到某一 pH 值, 然后放入不同温度的恒温槽中反应一段时间, 即可得到醇凝胶. 以开始恒温时间为起始时间, 到试管倾斜 45 度角液体不流动为末时间, 记录凝胶化时间并观察凝胶的外观形态, 以此研究温度、pH 值和体系的配比对所得凝胶的状态、凝胶化时间以及最终所得气凝胶结构和品质的影响.

### 1.3 硅气凝胶的制备及表征

#### 1.3.1 硅气凝胶的制备

将上述所得的醇凝胶以乙醇溶液浸泡, 在  $60^\circ\text{C}$  下恒温 24 h, 再以正硅酸乙酯的乙醇溶液(体积比为 1:5)浸泡, 在  $70^\circ\text{C}$  下恒温 48 h, 再将所得凝胶置于  $70^\circ\text{C}$  下恒温干燥 72 h, 即可得气凝胶样品.

#### 1.3.2 气凝胶样品性质的测定

2002-10-14 收到初稿, 2002-12-02 收到修改稿. 联系人: 甘礼华 (E-mail: ganlh@mail.tongji.edu.cn; Tel: 021-65982680). \* 国家自然科学基金(29973029)及上海市科技发展基金(0216nm035)资助项目

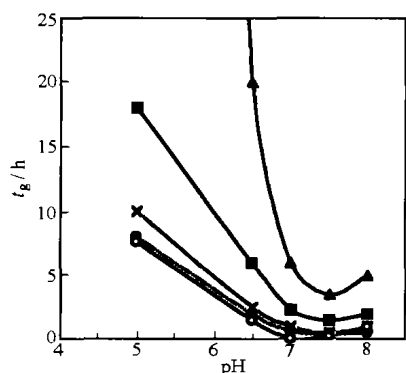


图 1 不同温度时凝胶化时间与 pH 值的关系曲线

Fig. 1 Gelation time vs pH value at different temperatures

preparation condition: 25% silica sol (w)/ethanol/water = 10/16/2 (v/v); gelation temperature: 40 °C;  
▲ 40 °C, ■ 50 °C, × 60 °C, ● 70 °C, ○ 80 °C

(1) 气凝胶密度测量 测量具有规则几何体的气凝胶的质量与体积,即可算出密度。

(2) 电镜观测 将典型样品粉碎并置于水与乙醇的混合液中,用超声波发生器超声振荡分散均匀,将分散后的液体滴在铜网上,待溶液蒸干后用 Philips CM120 透射电子显微镜 (TEM) 观察粒子的形状和大小,并用统计分析方法求出粒子的平均直径。在典型样品上喷金,用 Philips XL 30 扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品截面上粒子的形态与大小。

(3) 比表面及孔径分布测定 气凝胶样品的比表面、吸附脱附等温线、孔径分布曲线在 BET 自动物理吸附仪 (Micromeritics Tristar 3000) 上测定,温度为 77K,吸附质为  $\text{N}_2$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 硅溶胶的凝胶化过程

硅溶胶通常是指粒径在 5 ~ 100 nm 的无定形二氧化硅在水中形成的胶体溶液。常用的硅溶胶一般是以氧化钠或氨作稳定剂的碱性硅溶胶,带负电荷,具有球形结构。球的内部是由许多硅氧键构成的二氧化硅微粒,表面硅原子上键合着多个活性羟基<sup>[6]</sup>,因此硅溶胶具有聚合作用的特性。当浓度、酸度和温度适合时硅溶胶很容易形成凝胶。在制取气凝胶过程中,硅溶胶形成凝胶的凝胶化过程极为重要,因为它在很大程度上决定硅气凝胶的结构和品质。影响硅溶胶聚合速度的因素很多,如 pH 值、浓度、温度、硅溶胶的浓度、酸碱度、盐的浓度及掺杂的影响等。其中最重要的是溶胶的 pH 值和温度。

图 1 为硅溶胶在不同温度时 pH 值与凝胶时间的关系。由图 1 可以看出,在相同的 pH 值条件下,随着温度的升高,凝胶时间缩短;在相同的温度下,随着 pH 值的升高,凝胶时间的总趋势总比开始 ( $\text{pH} < 7$ ) 时是缩短的,在 pH 值为 7 ~ 7.5 时达到最小值,以后则随着 pH 值 ( $\text{pH} > 7.5$ ) 的升高凝胶时间增长。此结果与美国杜邦公司生产的 Ludox HS-30 型硅溶胶的属性基本一致,也与早期戴安邦先生对硅溶胶的研究结果基本相符<sup>[6]</sup>。

### 2.2 典型气凝胶样品的制备与表征

将一定配比的硅溶胶、乙醇、水、盐酸混合,恒温反应一段时间即可制得醇凝胶。用乙醇溶液对醇凝胶进行浸泡,再用正硅酸乙酯醇溶液对醇凝胶进行浸泡、老化处理,在此过程中醇凝胶骨架表面硅原子上的羟基 ( $-\text{OH}$ ) 基团会进一步与正硅酸乙酯中的乙氧基 ( $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ) 基团发生缩聚反应,这不仅增加了凝胶骨架间的  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  硅氧桥键,大大提高凝胶骨架的网络化程度,同时也减小了凝胶

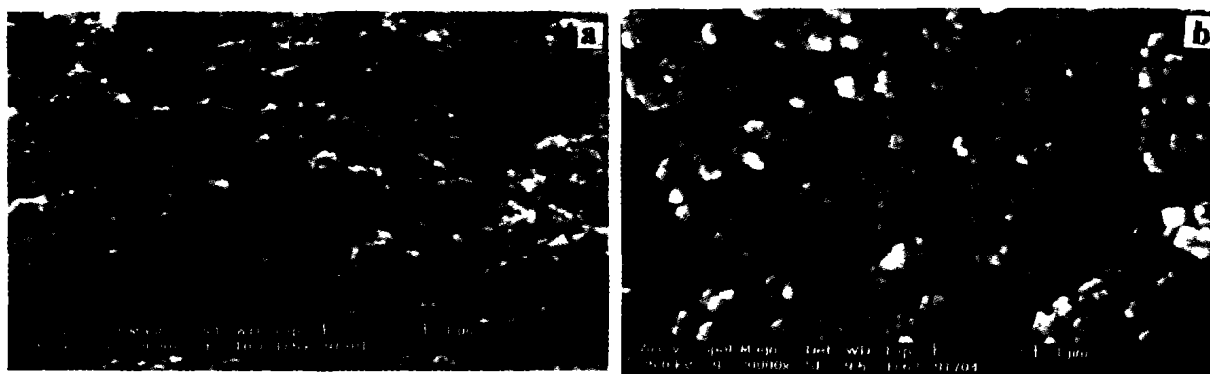


图 2 不同 pH 值下制得的气凝胶样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM pictures of the aerogel samples for different pH values

(a)  $\text{pH} = 6.5$ ; (b)  $\text{pH} = 7.5$ ; preparation condition: 25% (w) silica sol/ethanol/water = 10/16/2 (v/v), gelation temperature: 40 °C

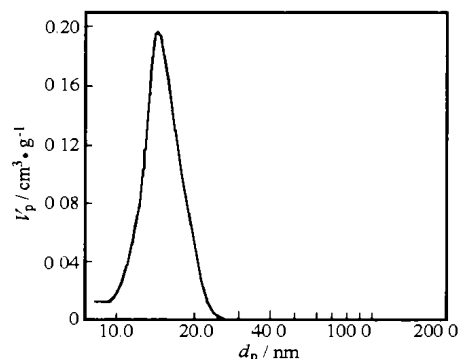


图3 气凝胶样品的孔径分布曲线

Fig. 3 Pore size distribution of an aerogel sample

骨架之间的张力, 增强凝胶网络骨架的强度, 从而避免了凝胶在干燥过程中所发生的收缩与开裂现象. 最后凝胶经过比水的表面张力要小得多的无水乙醇浸泡替换, 又减小了干燥过程中凝胶内毛细管的附加压力, 再结合分步干燥等手段, 以硅溶胶

为原料, 通过非超临界过程成功地制得了  $\text{SiO}_2$  气凝胶. 所得  $\text{SiO}_2$  气凝胶外观为乳白色半透明的均匀多孔块状物, 密度一般为  $200 \sim 400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . 图2为样品的扫描电镜照片, 从图2可以看出, 所得  $\text{SiO}_2$  气凝胶是具有连续网络结构的多孔纳米材料. 其孔径分布曲线如图3所示, 该气凝胶的孔分布相当均匀, 平均孔径约为  $11 \sim 20 \text{ nm}$ , 孔隙率约为  $91\%$ , 比表面为  $250 \sim 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

图4是气凝胶样品的透射电镜照片. 分析可知,  $\text{SiO}_2$  气凝胶构成网络结构的粒子相当微小和均匀, 平均粒径约为  $12 \sim 20 \text{ nm}$ .

### 2.3 体系的配比对气凝胶品质的影响

本文研究了体系的配比, 特别是乙醇和水在体系中所占份额发生变化时, 对硅溶胶凝胶化时间以及气凝胶密度的影响关系, 其结果如表1所示. 结果表明, 随着体系中乙醇量的增加, 其凝胶时间总体来说是缩短的. 随着水量的增加, 凝胶时间大大

表1 反应体系的配比对凝胶化时间和最终所得气凝胶样品密度的影响

Table 1 The effect of the proportion of the reaction system on gelation time and density of the resulting aerogels

No.	Composition of precursors (volume ratio)			$t_g / \text{min}$	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
	Silica sol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$		
A	10.0	1.0	0	30	465
	10.0	5.0	0	55	418
	10.0	10.0	0	40	381
	10.0	15.0	0	25	342
	10.0	20.0	0	20	326
	10.0	25.0	0	15	293
B	10.0	16.0	0	10	444
	10.0	16.0	2	23	379
	10.0	16.0	4	80	369
	10.0	16.0	6	120	305
	10.0	16.0	8	360	365
	10.0	16.0	10	600	517

silica sol 25% (w), gelation temperature:  $40^\circ\text{C}$

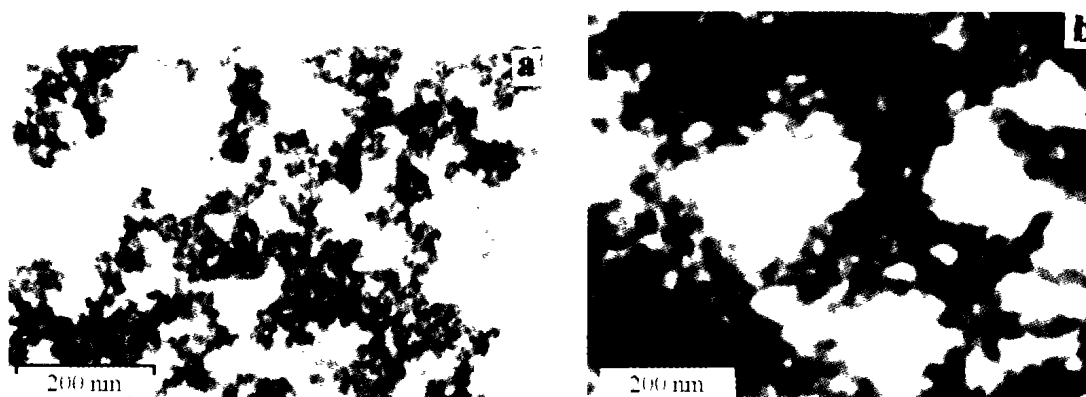


图4 气凝胶样品的 TEM 照片

Fig. 4 TEM of typical aerogel samples

(a) pH=6.5, (b) pH=7.0; preparation condition: 25% (w) silica sol/ethanol/water = 10/16/2 (v/v), gelation temperature:  $40^\circ\text{C}$

表 2 pH 值对气凝胶样品密度和外观形态的影响

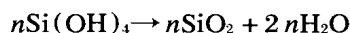
Table 2 The effect of pH value on the density and appearance of the resulting aerogels

No.	pH	$\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Appearance
1	4.8	349.8	Small piece, opacity
2	6.0	283.4	Piece, opacity
3	6.5	275.1	Big piece, opacity
4	7.0	245.4	Block, translucence
5	7.5	247.9	Block, translucence
6	8.0	212.1	Block, translucence
7	9.0	213.4	Piece, transparency

preparation condition: 25% (w) silica sol/ethanol/water = 10/16/2 (v/v), gelation temperature: 40 °C

增加,此结果与前文<sup>[7]</sup>研究正硅酸乙酯体系的凝胶过程所得的结果不完全相同.但考虑到正硅酸乙酯形成凝胶的过程是水解和缩聚两个步骤的总体表现,而目前硅溶胶的凝胶过程只是 SiO<sub>2</sub> 胶体粒子的缩合过程,这两者的差异也就容易理解.

硅溶胶的缩合反应可写为



随着体系中乙醇量的增加,由于乙醇强烈的水化作用,使反应急速地向缩合方向进行,因此其凝胶时间缩短.而在开始阶段,文献[8]认为乙醇的加入能使溶胶粘度增大,因而使缩合反应的频率因子变小,这可能是乙醇少量增加造成凝胶时间局部加长的原因.按照同样的理由可以理解硅溶胶体系水量增加是凝胶时间增加的原因.

乙醇在凝胶体系中是一种稀释剂,随着乙醇量的增加,凝胶在干燥过程中失重增加,所得的气凝胶密度越小.水量对气凝胶密度的影响是复杂的,因为不仅要考虑所形成醇凝胶的网络情况,同时还必须考虑醇凝胶形成后正硅酸乙酯浸泡过程对网络结构的影响.实验表明,当水与硅溶胶的体积比为 0.4~0.6 时,所得的气凝胶具有较好的外观形态和较低的密度,其中水与硅溶胶的体积比为 0.6 时的密度达到最小值.

## 2.4 体系的 pH 值对气凝胶密度的影响

pH 值对气凝胶密度的影响列于表 2.随着 pH 值的增加,所得气凝胶的密度减小,并在 pH 值为 8 时达到最小,此结果和凝胶时间随 pH 值的变化几成对映关系.硅溶胶在水溶液中, pH 值为 2 时处

于介稳区,此时缩合反应进行得很缓慢,致使凝胶时间相当长.在偏酸性的条件下,硅溶胶胶粒的慢缩聚反应将形成聚合状的硅氧键,最终得到结构不甚牢固的分枝多的聚合状凝胶.因此,所形成的凝胶网络结构往往不够完善,在浸泡、老化和干燥过程中可继续形成新的硅氧键.这些化学键的形成会使凝胶核心结构进一步牢固,同时脱水收缩.因此,在这种条件下形成的气凝胶往往密度比较大.在中性或偏碱性条件下,硅溶胶胶粒的缩合过程相对比较迅速,缩合反应所形成凝胶的网络结构比较完善,而且所得凝胶的骨架也变得更加牢固,在浸泡、老化处理和干燥过程中不至于收缩得太厉害,因此所得气凝胶样品的密度相对也较小.而在 pH > 8.5 时,缩聚反应所形成的硅氧键会重新溶解,这就可能造成所得凝胶的网络化程度降低,骨架强度减小,因此最终不能获得成块性较好的气凝胶.上述结果表明,在 pH 为 7~8 区域内所获得的气凝胶不仅密度较小,而且成块特性较好,此结果可以作为制取气凝胶条件选择的参考.

## 2.5 pH 值对气凝胶微观结构的影响

对不同 pH 值条件下所得的气凝胶样品进行透射电镜观测,并进行粒度统计分析,可以获得 pH 值与构成气凝胶样品的 SiO<sub>2</sub> 基本粒子粒度之间的关系,如表 3 所示.由表 3 可知,组成硅气凝胶的基本粒子的平均粒径在 12~18 nm 之间,随着 pH 值的升高,粒径先是增大,并在 pH = 7 左右时达到最大值,之后其粒径则随着 pH 值的升高而减小.

由于 pH 值直接影响到凝胶速率,此结果不仅

表 3 不同 pH 值时所得气凝胶样品的粒度分析

Table 3 Particle size analysis of aerogel samples prepared from different pH value

No.	1	3	4	5	6	7
pH	4.8	6.5	7.0	7.5	8.0	9.0
Mean diameter (nm)	11.12	14.45	17.66	16.00	12.82	11.68
Standard variance	2.927	3.196	3.612	2.576	3.385	2.576

\* preparation condition: 25% (w) silica sol/ethanol/water = 10/16/2 (v/v), gelation temperature: 40 °C

说明凝胶速率的大小直接与气凝胶的基本结构有关,而且也气凝胶的结构优化打下基础.

### 3 结 论

(1)应用国产硅溶胶为原料,通过凝胶过程和干燥过程条件的调控,以非超临界干燥技术最终获得了块状  $\text{SiO}_2$  气凝胶,所得气凝胶外观状态与应用正硅酸乙酯为原料制得的完全一致,其微观结构相当良好,构成气凝胶的基本粒子直径和孔分布相当均匀,实现了块状  $\text{SiO}_2$  气凝胶应用价廉原料的制备.

(2) 所得  $\text{SiO}_2$  气凝胶的密度约为  $200 \sim 400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 比表面  $250 \sim 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 孔隙率约为 91%, 平均孔径  $11 \sim 20 \text{ nm}$ .

(3) 反应体系的配比和 pH 值对凝胶过程有相当大的影响,因此也直接影响到所得气凝胶的密度,本文报导的实验结果有助于制备气凝胶时条件的选定.

(4) 凝胶过程中不同 pH 值对组成气凝胶的  $\text{SiO}_2$  基本粒子有一定的影响,本文得出了 pH 值与粒子大小的基本规律.

### References

- 1 Husing, N.; Schubert, U. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, *377* (1/2): 22
- 2 Chen, L. W.; Gan, L. H. *Chemistry*, **1997**, (8): 21 [陈龙武, 甘礼华. 化学通报(*Huaxue Tongbao*), **1997**, (8): 21]
- 3 Deng, Z. S.; Wei, J. D.; Wang, J.; Shen, J.; Zhou, B.; Bao, Y. P.; Chen, L. Y. *Journal of Functional Materials*, **2000**, *31*(3): 296 [邓忠生, 魏建东, 王 珏, 沈 军, 周 斌, 暴玉萍, 陈玲燕. 功能材料(*Gongneng Cailiao*), **2000**, *31*(3): 296]
- 4 Dong, P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1998**, *14*(2): 109 [董 鹏. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1998**, *14*(2): 109]
- 5 Titulaer, M. K.; Jansen, J. B. H.; Geus, J. W. *J. Non-cryst. Solids*, **1994**, *168*(1-2): 1
- 6 Dai, A. B.; Chen R. S.; Liu H. C.; Chen, Y. H. *Acta Chimica Sinica*, **1982**, *40*(8): 767 [戴安邦, 陈荣三, 柳海澄, 陈月华. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **1982**, *40*(8): 767]
- 7 Shen, J.; Wang, J.; Wu, X.; Gan, L. H.; Chen, L. W. *Materials Science & Technology*, **1994**, *2*(4): 87 [沈 军, 王 珏, 吴 翔, 甘礼华, 陈龙武. 材料科学与工程(*Cailiao Kexue yu Gongyi*), **1994**, *2*(4): 87]
- 8 Dai A. B.; Chen R. S.; Ji, M. D. *Journal of Nanjing University*, **1964**, (3): 80 [戴安邦, 陈荣三, 李明德. 南京大学学报(*Nanjing Daxue Xuebao*), **1964**, (3): 80]

## Preparation of Silica Aerogels by Non-supercritical Drying\*

Gan Li-Hua      Chen Long-Wu      Zhang Yu-Xing  
(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

**Abstract** Monolithic silica aerogels have been prepared from cheap silica sols using non-supercritical drying by controlling the gelation process and drying conditions. The external appearances of the resulting aerogels are quite in accordance with those prepared by conventional supercritical drying. The microstructures of aerogels, which consist of well primary nanoparticles and pore distribution, are excellent. The compositions and pH of the solutions effectually influence the gelation process and the densities of resulting aerogels, and the variation of the particle diameters of aerogels with pH of the solutions in gelation process is obvious. On the basis of the variations of preparation conditions, the densities of aerogels are in the range of  $200 \sim 400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , and the specific surface areas can vary from  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  to  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , while their average pore sizes are  $11 \sim 20 \text{ nm}$  with porosity of about 91%.

**Keywords:** Aerogel, Non-supercritical drying,  $\text{SiO}_2$ , Silica sol, Preparation