

94, 12(3)

1-5, 37

第12卷第3期
Vol. 12, No. 3材料科学与工程
Materials Science & Engineering总第47期
Sept. 1994

气凝胶——一种结构可控的新型功能材料*

048

同济大学 沈 军 王 珏 吴 翔

【摘 要】 气凝胶是一种结构可控的新型轻质纳米多孔性非晶固态材料, 具有许多特殊性质, 因而蕴藏着广阔的应用前景。本文综述了气凝胶材料的制备方法、结构控制原理、性质和各种可能的应用。

【关键词】 气凝胶 结构控制 性质 应用

Aerogels —— A Type of Structure Controllable
New Functional MaterialsShen Jun Wang Jue Wu Xiang
Tongji University

【Abstract】 Aerogels are low density nano-porous non-crystalline solids whose structures can be controlled through preparation. They have numerous applications because they have many special properties. This article reviewed the aerogels' preparation, principle of structure controlling, properties and all kinds of possible applications.

【Key Words】 Aerogels, Structure Controlling, Properties, Applications

一、引 言

气凝胶(aerogels)是一种新型的轻质纳米多孔性非晶固态材料, 其孔洞率高达80%~99.8%, 孔洞的典型尺寸为1~100nm, 比表面积高达200~1000m²/g, 而密度变化范围可达3~500kg/m³, 是一种具有许多特殊性质和广阔应用前景的新型材料^[1], 在美国第250期《科学》杂志上, 气凝胶被列为十大热门科学技术之一。

气凝胶首先由Kistler于本世纪三十年代制备出^[2], 到目前为止, 全世界已有1000多篇有关的论文发表, 且近几年每年发表近200篇。这些数据显示了气凝胶材料对物理学家、化学家及材料科学家的巨大吸引力。在基础研究方面, 气凝胶的分形结构、动力学性质、低温热学性质以及其网络骨架与吸附分子之间的相互作用等引起人们的浓厚兴趣。在应用方面, 气凝胶材料已经被用于切仑可夫探测器^[3]、声阻抗耦合材料^[4]、催化剂及催化剂载体^[5]、气体过滤材料^[6]、高效隔热材料^[7]及制备高效可充电电池等^[8]。应用领域的研究迫使人们去获取更多的关于气凝胶材料结构的知识和它光学、热学、声学性质的知识, 以及其结构控制工艺等。

*本文为国家自然科学基金资助项目。

目前,国际上气凝胶材料的研究与制备主要集中在德国的BASF公司、DESY公司、美国的劳伦兹利物莫尔国家实验室(LLNL)、桑迪亚国家实验室(SNL)、法国的蒙特派利尔材料研究中心、瑞典的LUND公司以及美国、德国、日本的一些高等院校。在国内,同济大学玻耳固体物理研究所已经率先在德国大众汽车厂基金会资助下,建立了一套气凝胶制备设备及若干相关性质测量的设备,并和德国维尔兹堡大学物理所合作开展气凝胶材料的系统研究。这个研究课题还得到了国家自然科学基金的资助以及中国工程物理研究院院外基金的资助。

二、气凝胶的制备及结构控制

气凝胶的制备一般可分为两步,即溶胶—凝胶过程和超临界干燥。目前已经研制出的气凝胶材料有几十种,其中单元氧化物气凝胶有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 MoO_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 WO_3 、 N_2O_5 、 Cr_2O_3 等;金属一氧化物气凝胶混和材料(用作高效催化剂)有 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、等;二元氧化物气凝胶有 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 等;三元氧化物气凝胶有 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Pb}/\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 等以及有机气凝胶、碳气凝胶、有机无机混合气凝胶等。另外,高温超导材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$,超细金属、陶瓷粉末等也由气凝胶制备出^[1]。

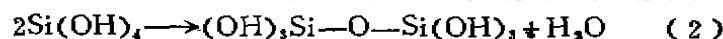
无机气凝胶的制备一般选用金属有机物(也有少量非金属象Si, B等的有机物)作为原料,利用溶胶—凝胶过程在溶液内形成无序、枝状、连续网络结构的胶体颗粒,并采用超临界干燥工艺去除凝胶内剩余的溶液而不改变凝胶态的结构,由此得到多孔、无序具有纳米量级连续网络结构的低密度非晶固态材料。

为了描述气凝胶制备过程的各主要特征,我们选用目前研究得最多的硅气凝胶作为典型,加以介绍。

反应的第一步是在TMOS(正甲基硅烷)或TEOS(正己基硅烷)等有机硅中加入适量水和催化剂,使之发生水解反应:



这里R代表烷基团(CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , ...),水解生成的硅酸再脱水缩聚,即



生成以硅氧键 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 为主体的聚合物并形成网络构成凝胶(见图1)。事实上,在缩聚反应开始前,水解并不需要发生完全,部分水解的有机硅即可产生缩聚反应;同时,已经缩聚的硅氧链上的未水解部分可继续水解。水解和缩聚的反应速率是控制凝胶结构的最重要因素,它们均可以由酸或碱作为催化剂来调节(见图2),当然,水解速率还受水与有机硅的比 $W(W=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}(\text{OR})_4])$ 的影响。由图2可清楚见到,水解速率随溶液的酸碱度增加而加快,缩聚速率则在中性、碱性或强酸性溶液中较快,在 $\text{pH} \approx 2$ 处有一极小值。因此,一般说来在酸性条件下,硅酸单体的慢缩聚反应将形成聚合物状的硅氧键,最终得到弱交连、低密度网络的凝胶;而在碱性条件下,硅酸单体水解后迅速缩聚,生成相对

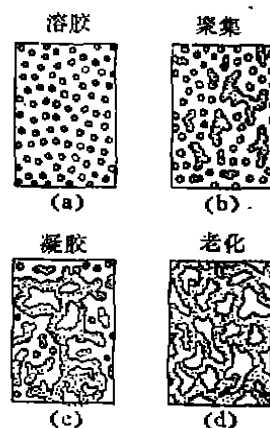


图1 凝胶生成过程示意图(溶胶—凝胶过程)

致密的胶体颗粒,胶体颗粒的尺寸则取决于溶液的温度和 pH 值。这些胶体颗粒相互联结,形成网络结构的凝胶。在 pH 值大于 8.5 时,胶体颗粒与网络表面的重新溶解将很明显(见图 2)。这种溶解,然后再缩合凝聚的过程不仅会影响由溶胶—凝胶过程最初形成的凝胶结构,在后面的老化乃至干燥过程中,还会对凝胶结构产生深刻影响。

溶胶—凝胶过程(见图 1)可简要概述如下:溶胶粒子,无论是低密度聚合物状的还是高密度胶体状的,先聚集形成一个个团簇(图 1(b)),这些团簇不断扩大并相互联接,形成网络状大团簇,当大团簇扩展到整个容器(图 1(c))凝胶即告形成。凝胶形成时间首先由水解和缩聚反应速率决定,而这两者依赖于催化剂和温度。其次,反应物配比(有机硅、水、醇的配比)也影响凝胶形成时间。同时还决定最终制成的气凝胶的宏观密度。

凝胶形成后并不等于溶胶—凝胶过程已经完全结束,已形成的凝胶体还将发生老化过程、溶液中的溶胶粒子和小凝胶团簇继续聚集粘联,从而扩展到整个凝胶网络(见图 1(d))。另外,所有导致凝胶形成的缩聚反应(方程式(2))还将继续进行,特别是在凝胶体表面凹陷处和纤细网络之间(见图 3);此外,凝胶网络表面的部分溶解与重新凝聚这个可逆反应因网络表面不同曲率处溶解度不同而不可避免地发生,且溶解优先发生于网络表面的凸起处。凝聚优先发生于表面的凹陷处。所有这些过程(即老化过程)的最终效果是使凝胶网络变粗变光滑(图 4),总体比表面积下降,网络的孔径分布、组成网络的胶体颗粒半径的分布变窄。显然这种效果还将随 pH 值的增大而增大,当 $\text{pH} > 8.5$ 时将变得非常突出。

凝胶,连同充满其孔洞及周围的溶剂(包括醇类,少量水和催化剂)称为醇凝胶,要得到气凝胶,必须设法去掉溶剂。在常规的干燥过程中,由于气液态表面张力的存在,会引致材料收缩和碎裂。为了在干燥的同时仍保持凝胶态的结构,气凝胶制备过程中采用超临界干燥工艺,即将醇凝胶置于高压容器内,并用干燥介质替换尽其中的溶剂,然后使容器的气压和温度超过干燥介质的临界点,气液界面消失,表面张力不复存在,此时通过容器的排泄阀释放干燥介质,随后降温即得到具有纳米尺度纤细网络结构的气凝胶材料。常用的干燥介质有两种,一是临界温度为 239.4°C ,临界压强为 80.9 巴的甲醇;另一种是临界温度为 31.0°C ,临界压强为 73.9 巴的二氧化碳,由于甲醇易燃且对人体有害,故目前大规模制备均采用二氧化碳干燥。利用超临界干燥工艺能保持良好凝胶态的结构不变。

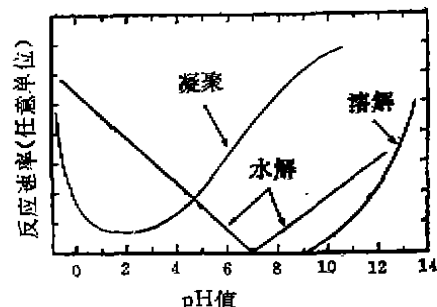


图2 水解、凝聚反应速率随pH值的变化关系

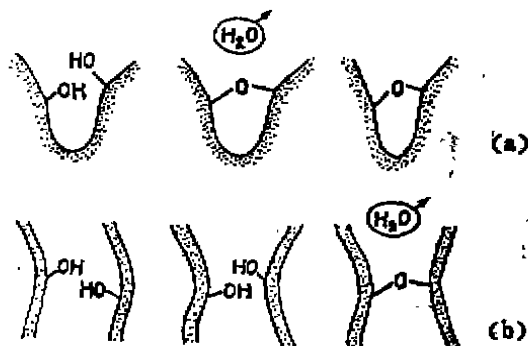


图3 凝胶形成后的缩聚反应:(a)发生在胶体表面。(b)发生在纤细网络之间。

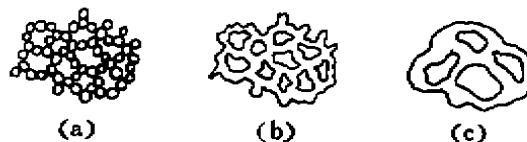


图4 凝胶的老化过程:(a)最初的凝胶网络由胶体颗粒组成。(b)胶体颗粒之间相互融合,联为一体。(c)进一步老化使网络变粗、表面更趋光滑。

综上所述,适当控制反应物的配比、pH 值、温度及老化时间可有效地控制气凝胶的结构。这是气凝胶材料的一个非常重要的特色。

有机气凝胶和碳气凝胶的制备与应用是近几年的事情,其制备过程与传统的无机气凝胶的水解、缩聚过程很相近,目前的合成一般基于下列两组物质的聚合反应:(1)间苯二酚与甲醛;(2)三聚氰(氨)胺与甲醛。其中前者生成的有机气凝胶在惰性气体保护下高温烧结,能制备出碳气凝胶。有机气凝胶与无机气凝胶在制备过程中的溶胶—凝胶过程及超临界干燥过程都很相似,甚至连反应的 pH 值、反应物的配比及温度等对凝聚发生过程、网络结构等的影响也有类似之处。一般以间苯二酚为原料制备的有机气凝胶(RF 气凝胶)采用的配比为 1mol 间苯二酚和 2 mol 甲醛溶于适量的去离子水中,加入适量催化剂(一般用碳酸钠),再经过溶胶—凝胶过程。在这里,间苯二酚(resorcinol)与催化剂(catalyst)的摩尔比值 R/C 值是一个很重要的参量(无机气凝胶与之对应的参量为 pH 值),一般说来,R/C 比值在 50~300 能得到透明的凝胶,超出此范围得到的为不透明胶体。通常,初始溶液中含反应物小于 7%,反应需在 95℃ 温度下持续 7 天,而反应物含量较高的,反应时间可大大缩短。经超临界干燥的有机气凝胶,其孔洞尺寸一般 $\leq 50\text{nm}$,比表面积高达 $400\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$,网络胶体颗粒或聚合链特征尺度(直径)为 10nm 。有机气凝胶的研制刚起步不久,所以有许多规律尚需摸索。

三、气凝胶的性质与应用

固态材料的许多特性随其多孔率的增加而迅速变化,由于气凝胶的多孔率达 90% 以上,因此它的力学、声学、热学、光学等特性都明显不同于相应的玻璃态材料。如气凝胶具有低折射率、小杨氏模量、低声阻抗、低热传导率以及强吸附性能等。这些奇异的特性使得该材料不仅在基础研究中受到重视,而且在许多领域具有非凡的应用前景。

在基础研究方面,气凝胶是研究分形结构动力学的最佳材料。散射实验表明,许多气凝胶具有典型的分形结构(如硅气凝胶等)^[9],它们由尺度为 $a(a\sim 1\text{nm})$ 的胶体粒子聚集形成无规枝状网络结构,这些网络具有自相似结构(即缩放对称性),自相似结构持续到尺度 ξ (称关联长度, $\xi\sim 100\text{nm}$),在 ξ 尺度以上,材料可视为连续、均匀的。在不同的尺度范围内,以 ξ, a 为界,有三个色散关系明显不同的激发区域,分别对应声子、分形子和粒子模的激发。要在不同试样上来检测分形子的色散关系以及不同振动区的渡越行为,就需要能够制备出一系列分维数 D 相同而宏观密度 ρ 各异的试样,而且其结构是交互自相似的。由于气凝胶的结构可控性,可以制备出符合要求的样品系列来。

在机械弹性性能方面,研究发现气凝胶的杨氏模量 Y 和声传播速度 C 均满足标度定律^[10],即

$$\begin{aligned} Y &\propto \rho^\alpha & \alpha &= 3.2\cdots\cdots 3.8 \\ C &\propto \rho^\beta & \beta &= 1.0\cdots\cdots 1.4 \end{aligned}$$

其中 ρ 为气凝胶宏观密度,标度参量 α, β 与制备条件密切相关。标度定律可用渗流理论或分形结构来解释。气凝胶的杨氏模量为 $10^6\text{N}/\text{m}^2$ 数量级,比相应玻璃态材料低 4 个数量级。其纵向声速可低至 $100\text{m}/\text{s}$ 量级。除声速低外,声传播的另一个奇特性质是其弹性常数会随外界压力(方向与声速一致)增加而减小,如外加压强为 $6\times 10^4\text{Nm}^{-2}$,弹性常数减小约 20%^[11]。气凝胶的声阻抗 $Z = \rho C$,可变范围很大($Z = 10^3\sim 10^7\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$),可通过控制不同的

密度 ρ 来控制不同声阻抗 Z 。因此,气凝胶是一种理想的声阻抗耦合材料^[12],若采用具有合适密度梯度的气凝胶,耦合性能还将大大提高,当然,气凝胶还是一种理想的声学延迟和高温隔音材料^[20]。

在热学性质方面,气凝胶具有优异的隔热性能。气凝胶的热传导由气态传导、固态传导、辐射传导组成,由于气凝胶的纳米多孔结构,常压下材料孔隙内的气体对热导的贡献一般小于 $0.01 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 。对于抽过真空的气凝胶,热传输主要通过固态传导和辐射传导,低密集的气凝胶有效地限制了局域激发的传播,气凝胶的固态热导率比相应玻璃态材料低 $2 \sim 3$ 个数量级。气凝胶的热辐射传输主要由红外吸收决定,这种材料对低温物体 ($T \approx 200 \text{ K}$) 的贯穿辐射主要集中在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 区域。如果在气凝胶中加入遮光剂(如碳黑等),则此时红外湮灭系数将明显增加,尤其是在波长为 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 范围,室温常压下这种粉末气凝胶的总热导率 $\leq 0.020 \text{ W/m} \cdot \text{K}$,块状气凝胶的总热导 $\leq 0.014 \text{ W/m} \cdot \text{K}$,这是至今粉末和块状材料热导的最低值^[1]。如果经抽真空,则粉末、块状气凝胶的热导将分别降至 $0.004 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 和 $0.007 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 。在这方面一个很有前途的应用是用块状、颗粒状或粉末气凝胶替代目前常用的由氟里昂发制的聚氨脂泡沫作为绝热材料。另外,无机气凝胶能耐高温,一般在 800°C 情况下结构、性能无明显变化,有些甚至能耐 2000°C 高温(如 Al_2O_3 气凝胶等)。因此,在作为高温隔热材料方面具有无与伦比的优越性。

在光学特性方面,许多气凝胶能制成透明或半透明材料^[1],如硅气凝胶,在波长为 630 nm 处湮灭系数 $e \approx 0.1 \text{ m}^2/\text{kg}$ ^[14],因其密度很低,以 $\rho = 100 \text{ kg/m}^3$ 为例,可得到光子在这个波长区的平均自由程 $L = 1/e \cdot \rho \approx 0.1 \text{ m}$,因此透明度很好。由于该材料的结构单元在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 范围,故对蓝光和紫外光有较强的瑞利散射。在波长 $\lambda < 7 \mu\text{m}$ 和 $\lambda > 30 \mu\text{m}$ 的区域,其典型湮灭系数 $e \leq 10 \text{ m}^2/\text{kg}$,而在 $8 \sim 25 \mu\text{m}$ 区域, $e \geq 100 \text{ m}^2/\text{kg}$,可见它对红外和可见光的湮灭系数之比达 100 以上,又其折射率接近于 1,这意味着它对入射光几乎没有反射损失,能有效地透过太阳光,并阻止环境温度的热红外辐射,因此是一种很好的绝热透明材料。利用气凝胶作为太阳能收集器的透光覆盖层已经有了专利^[16]。瑞士有人用颗粒状气凝胶作为房屋的透明绝热材料,其每年用于室内取暖的能耗明显低于用常规绝热材料的房屋。气凝胶还是折射率可调的材料,通过调节密度 ρ 可方便地调节折射率 n ,一般 n 满足 $n \approx 1 + 2.1 \times 10^{-4} \rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,人们使用这种不同密度的气凝胶介质作为切仑可夫阈值探测器,从而确定高能粒子的电荷、质量及能量^[10]。因高速粒子很容易穿入多孔材料并逐步减速实现“软着陆”,如果选用透明气凝胶在空间捕获高速粒子,可用肉眼或显微镜观察被阻挡捕获的粒子。

在电学特性方面,气凝胶的介电常数特别小,因此有可能被用于高速计算的大规模集成电路的衬底材料。最近研制出的碳气凝胶,因除了多孔、具有巨大比表面积以外,还具有导电性,因此被用来制造高效高能可充电电池^[11]。这种电池事实上是一种高功率密度、高能量密度的双层电化学电容器。由于碳气凝胶比表面积大,网络连续且导电,因此,目前最大比电容量已做到 400 法拉/克气凝胶 。对于输出电压为 1.2 伏 的电池,能量密度最高达 288 焦耳/克 。一般情况下,电池功率密度为 7.5 千瓦/千克 ,重复充电次数可达 $100,000$ 次以上,且价格非常便宜。因此,这是一种很有前途的高技术产品。

另外,气凝胶还可以用作气体过滤器^[6]、化学催化剂载体^[6]、无害高效杀虫剂^[17]等。在激光直接驱动惯性约束聚变实验研究中,需要多孔、低密度材料吸附核燃料,这方面气凝胶材料是最佳候选者。美国的劳伦兹利物莫尔国家实验室和伊利诺斯大学合作成功研制了硅气凝胶微球和有机气凝胶材料,并进而作为激光直接驱动惯性压缩聚变的高增益靶^[9]。(下转第 37 页)

与切割速率的关系。显然,在这一范围内,损伤层厚度基本上不随切割速率而变化,为一恒定值,约在 $7\mu\text{m}$ 左右。根据Voigt峰形分析理论推算,理论损伤层厚度约为 $13\mu\text{m}$ 左右。这就说明了硅晶片的切割速率对切割损伤层的厚度影响不大,损伤层厚度主要取决于其它因素。

图4是 1° 、 5° 样品X射线半高宽与腐蚀深度的关系,从图中可以看出,二样品的切割速率相差近三倍(表1), 1° 样品的切割速率小,其表面的X射线半高宽大,随腐蚀深度的增加, 1° 样品的半高宽始终大于 5° 样品,说明其损伤应力也大于 5° 样品,但最终二者的损伤层厚度却几乎相同,从而也证实了以上结论。

硅单晶是脆性材料,在一定应力范围内增加外加应力,硅晶片的切割损伤变化不大。而硅晶片的切割损伤是由切割速率、刀片转速、刀片挠度、金刚砂粒度等因素综合决定的。在其它条件都不变时,降低切割速率,刀片的回刀速率、进刀速率都变慢,增加了硅晶片和刀片的接触时间,增加了损伤应力。因此在一定的范围内,提高硅晶片切割速率,可以降低损伤应力,不影响损伤层厚度。在生产上,可以适当提高硅晶片的切割速率,减少硅片破损,节省切割时间,提高经济效益。

四、结 论

1. 在一定范围内,硅晶片的切割速率,不影响切割损伤层厚度,但切割速率越快,切割损伤应力则越小。

2. Voigt峰形分析理论可以很好地运用于硅晶片切割损伤或机械损伤的研究,其研究结果比X射线半高宽描述的更为精确。

参 考 文 献

- 1 赵炳辉,陈立登,浙江大学学报,1991,25:538
- 2 李润身,半导体学报,1990,11:14
- 3 许顺生,冯端,x射线衍射照相学,北京:科学出版社,1987:275~276
- 4 J. I. Langford, J. Appl. Cryst., 1978, 11: 10
- 5 T. H. D. Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels, J. Appl. Cryst., 1982, 15: 3)

(上接第5页)

四、结 语

气凝胶材料拥有许多特殊的性质,它广阔的应用潜力已经受到了学术界、商业界、工业部门及能源部门的关注。在国内,这种材料的研制刚起步不久,相信会受到越来越多的学者及社会各界的重视。

参 考 文 献

- 1 J. Fricke ed. "Aerogels" (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986)
- 2 S. S. Kistler, J. Phys. Chem., 1932, 36: 52
- 3 S. Henning, L. Svensson, Phys. Scr., 1981, 23: 697
- 4 M. Grouner, J. Fricke, Acustica, 1986, 59: 177
- 5 G. M. Pajonk, Applied Catalysis, 19 1, 72: 217
- 6 K. Y. Jang et al, J. Vac. Sci. Technol. A, 1992, 10: 1152
- 7 X. Lu et al, J. Non-Cryst Solids, 1992, 145: 207
- 8 R. W. Pekala, "Aerogel-Based Electronic Devices, Seminar Talk in Wurzburg University, Germany, July 27, 1992
- 9 E. Courtens et al, Z. Phys. B, 1987, 68: 355
- 10 T. Woignier, J. Phalippou, J. Non-Cryst solids, 1988, 100: 404
- 11 J. Gross et al, Proceedings of the 2nd Int. Symposium on Aerogels, 1989, P185-190
- 12 R. Gerlach et al, J. Non-Cryst. Solids, 1992, 145: 227
- 13 J. Gross et al, J. Non-Cryst. Solids, 1992, 145: 127
- 14 J. Fricke et al, Thermal Conductivity, 1990, 21: 235
- 15 G. V. Dardel et al, European Patent Specification 0018955131(1982)
- 16 G. Foelz et al, Nucl. Instr. Meth, 1982, 195: 491
- 17 S. R. Loschiavo, J. Econ Entomol, 1987, 81: 1231