

## 新型纳米多孔 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球材料的制备

甘礼华\* 刘明贤 庞颖聪 徐子颀 郝志显 陈龙武

(同济大学化学系, 上海 200092)

关键词: 气凝胶微球; SiO<sub>2</sub>; 纳米多孔材料; 制备; W/O 型乳液

中图分类号: O613.72; TF125.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-(4861)09-1740-05

## Synthesis of Nanoporous SiO<sub>2</sub> Aerogel Microsphere Materials

GAN Li-Hua\* LIU Ming-Xian PANG Ying-Cong XU Zi-Jie HAO Zhi-Xian CHEN Long-Wu

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

**Abstract:** A new type of nanoporous SiO<sub>2</sub> aerogel microsphere materials were synthesized by using SiO<sub>2</sub> sols as raw materials in the W/O emulsion formed by the emulsification of Tween-85 and Span-80. The obtained wet gel microspheres were aged by a successive solvent exchanging of alcohol, tetraethylorthosilicate (TEOS)/ethanol solution and ethanol at 60 °C, and then were dried at ambient pressure to produce SiO<sub>2</sub> aerogel microspheres. The resultant SiO<sub>2</sub> aerogel microspheres were characterized by SEM, TEM and nitrogen adsorption-desorption. The results show that the prepared SiO<sub>2</sub> aerogel microspheres are nanoporous materials with coherent network nanoporous structure consisting of SiO<sub>2</sub> nanoparticles with an average diameter of about 10 nm. The apparent density of a typical sample is 0.4 g·cm<sup>-3</sup>, while the specific surface area is 386 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, and the average pore size is 18 nm with the porosity of 84%. Various SiO<sub>2</sub> aerogel microspheres with the apparent particle sizes of 10~200 μm can be synthesized by controlling the stirring speed at 600~2 000 r·min<sup>-1</sup>, the volume ratio of water/oil from 0.10 to 0.30, and the weight ratio of Tween-85/Span-80 less than 0.40.

**Key words:** aerogel microspheres; SiO<sub>2</sub>; nanoporous materials; synthesis; W/O emulsion

气凝胶是由胶体粒子或高聚物分子相互聚结构成纳米多孔网络结构,并在孔隙中充满气态分散介质的一种高分散轻质固体材料<sup>[1]</sup>。它具有密度低、孔隙率和比表面积高、孔分布均匀等特点。此外其折射率、声阻抗和热传导率都很低,吸附性能极其优良。这使得气凝胶在声阻抗耦合材料、高效高能电极、隔热保温材料、催化剂及其载体等领域有着非常广阔的应用前景<sup>[2,3]</sup>。迄今为止,已经研制出了多种气凝胶如 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 气凝胶以及有机气凝胶和碳气凝胶等<sup>[4-13]</sup>,然而目前所报道的气凝胶多为

不规则的块状固体材料,在实际应用中不可避免地存在着填充不均匀或回收困难等问题,严重制约了气凝胶的使用效率和其应用范围。气凝胶如能制成外形规则且粒径可控的微球,将极大地扩展这一功能材料在高效液相色谱填充柱(特别是应用于生物大分子的分离上)等领域的应用。

本课题中采用一种新颖的方法,在常压条件下制备出了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球,并在一个较宽范围内实现了粒径的可控。该方法主要分为以下两个步骤:(1)以廉价的工业硅溶胶为原料,利用乳液成球技术

收稿日期:2006-04-10。收修改稿日期:2006-06-18。

国家自然科学基金(No.20473057)和上海市科技发展基金(No.0352nm094)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: ganlh@tongji.edu.cn

第一作者:甘礼华,男,42岁,教授;研究方向:材料物理与化学、胶体与表面化学。

制备 SiO<sub>2</sub> 湿凝胶微球;(2) 利用常压干燥技术制得 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球。通过透射电镜 (TEM)、扫描电镜 (SEM), 以及氮气吸附脱附曲线分析技术进行表征, 研究了乳液中油相与水相的体积比、搅拌速度、乳化剂的复配比率等因素对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的表观粒径的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

硅溶胶(含硅 25wt%), 分析纯, 上海恒信化学试剂公司; 硝酸, 分析纯, 前进化学试剂公司; 无水乙醇, 分析纯, 上海振兴化工一厂; 正硅酸乙酯 (TEOS), 分析纯, 正庚烷, 分析纯, 司班 80, 分析纯, 吐温 85, 分析纯, 正丁醇, 分析纯, 氨水, 分析纯, 上海化学试剂公司。

### 1.2 样品制备

将 10 mL 的硅溶胶, 4 mL 硝酸水溶液(5wt%) 和 16 mL 乙醇混合后搅拌, 直至形成均匀溶液。然后将 25 mL 上述混合液滴加到由 100 mL 正庚烷, 5 mL 正丁醇和 0.07 g 非离子表面活性剂(吐温 85 与司班 80, 二者质量比为 0.10) 所组成的油相中搅拌 30 min, 滴加 4 mL 氨水(5wt%), 这时微球状的 SiO<sub>2</sub> 凝胶粒子会在烧瓶底部析出, 然后进行固液分离。将 SiO<sub>2</sub> 凝胶微球用丙酮洗涤多次, 在 60 °C 下以乙醇中浸泡以交换出残留溶剂。用正硅酸乙酯的乙醇溶液 ( $V_{\text{正硅酸乙酯}}:V_{\text{乙醇}}=1:3$ ) 在 60 °C 下浸泡; 最后用乙醇溶液浸泡以替换残余的正硅酸乙酯。将经过上述处理的凝胶微球于 70 °C 下常压干燥<sup>[1]</sup>, 即得到 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球。

### 1.3 结构表征

直接测量干燥后所得 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球样品的质量与体积, 即可求出其表观密度  $\rho_1$ <sup>[4]</sup>。根据  $\rho_1$  和 SiO<sub>2</sub> 的骨架密度  $\rho_2$  (采用石英玻璃(SiO<sub>2</sub> 熔融而成的单一组分的玻璃体材料) 的密度(2.2 g·cm<sup>-3</sup>)) 按下式计算气凝胶微球样品的孔隙率  $Q$ :

$$Q=1-\rho_1/\rho_2$$

在典型样品上喷金, 用扫描电镜 (Philip XL-30) 观察 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的形貌与表面结构; 将样品粉碎, 置于乙醇中, 经超声波振荡分散均匀后将液体滴在铜网上, 待溶液蒸干后用透射电镜 (JEOL JEM-1230) 测定构成气凝胶微球的纳米粒子的尺寸分布 (操作电压 100 kV)。用 Micromeritics Tristar 3000 自动物理吸附仪, 通过氮气吸附法<sup>[5]</sup>测定样品的 BET

比表面积、孔体积及孔径分布状况, 测定前样品在 573 K 脱气处理 2 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的微观形态

实验中发现如果不对湿凝胶微球作适当处理而直接在常压下进行干燥, 得到的干凝胶微球会发生近 50% 的线性收缩。这是因为湿凝胶微球的网络结构的强度不够, 无法承受因为溶剂表面张力作用所引起的附加压力, 致使湿凝胶样品出现了收缩与坍塌现象。为避免 SiO<sub>2</sub> 凝胶微球在常压干燥过程中出现此类状况, 就需要提高湿凝胶的网络结构强度。因此在湿凝胶微球的常压干燥之前需要将凝胶微球样品放入正硅酸乙酯/乙醇溶液中进行浸泡与老化。在湿凝胶的浸泡与老化过程中, 由于正硅酸乙酯进入到湿凝胶的孔洞中之后会与网络骨架上的羟基发生缩合反应, 从而形成新的硅氧键 (-Si-O-Si-) 结构的网络骨架, 这样湿凝胶的网络结构就得到了加强, 使其能够在常压干燥过程中承受住表面张力而不致出现收缩或坍塌的现象。另外, 通过低表面张力溶剂(乙醇) 的交换, 同样能够降低表面张力的影响。之后再利用常压干燥技术制得密度较低的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球。

按本文所述方法在 W/O 乳液中通过常压干燥技术制得的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球是具有一定强度的轻质纳米多孔材料。其外观为乳白色, 表观密度约为 0.35 g·cm<sup>-3</sup>, 孔隙率为 84%。图 1 是在 600 °C 焙烧 2 h 后得到的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的扫描电镜照片。从图 1a 可以看出, 所得 SiO<sub>2</sub> 气凝胶呈规整的圆球状, 微球大小分布较为均匀, 其尺寸基本上都在 90~135 μm 之间, 平均粒径约为 120 μm。从进一步放大后的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的扫描电镜照片(图 1b) 中可以清晰地看到样品表面由纳米尺寸的微粒构成, 且纳米微粒间具有连续的网络结构的纳米尺寸孔洞。在含有乳化剂(表面活性剂吐温 85 与司班 80) 以及乳化助剂(正庚烷和正丁醇) 的有机相中加入水相 SiO<sub>2</sub> 溶胶, SiO<sub>2</sub> 溶胶以细小的液滴分散在油相中, 成为油包水(W/O) 乳状液, 每一个溶胶液滴就相当于一个微小的反应池, 溶胶液滴的大小决定最终气凝胶微球的粒径的大小。氨水的加入使乳状液的 pH 值迅速增大, 反应池中的酸性溶胶在环境 pH 值急剧增大的情况下迅速凝胶化, 得到 SiO<sub>2</sub> 湿凝胶微球。由于表面活性剂紧密地吸附在油相与溶胶相界面上, 能够

避免微球之间的相互聚结,因此微球的尺寸能够集中在一个较窄范围内。图2为 $\text{SiO}_2$ 气凝胶微球的透射电镜照片。从图2可知 $\text{SiO}_2$ 气凝胶微球是由粒径为10 nm左右,且粒度分布较为均匀的球状纳米粒子构成的。

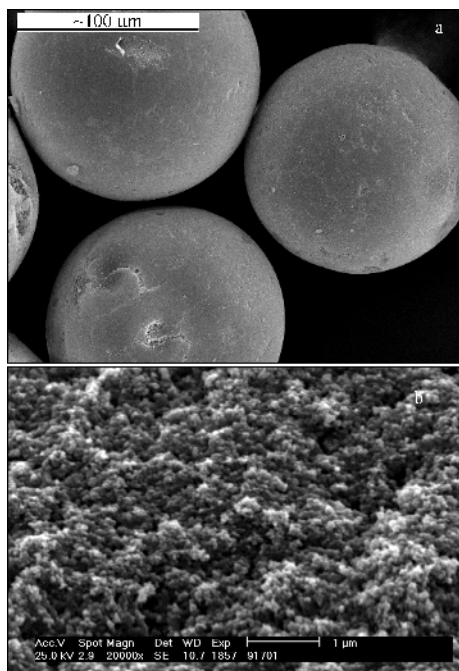


图1  $\text{SiO}_2$  气凝胶微球的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of  $\text{SiO}_2$  aerogel microspheres

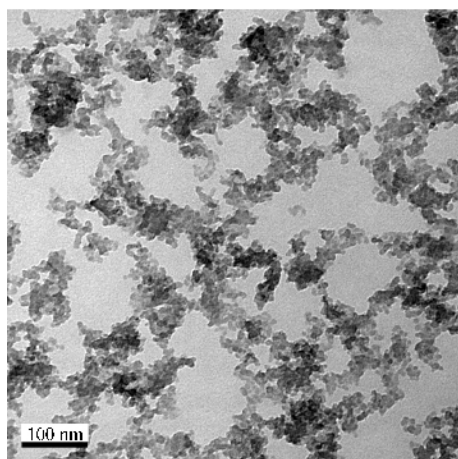


图2  $\text{SiO}_2$  气凝胶微球的TEM照片

Fig.2 TEM image of  $\text{SiO}_2$  aerogel microspheres

## 2.2 气凝胶微球的 $\text{N}_2$ 物理吸附分析

图3为 $\text{SiO}_2$ 气凝胶微球对氮气吸附-脱附等温线及孔径分布曲线。图3中吸附、脱附两条等温曲线的走势十分相似,与采用TEOS作为前躯体通过超临界干燥技术制备得到的普通块体 $\text{SiO}_2$ 气凝胶的特征吸附-脱附等温线一致<sup>[16]</sup>,说明本文制得的 $\text{SiO}_2$

多孔微球样品具有典型的气凝胶结构。从图3中可以看出 $\text{N}_2$ 在气凝胶微球表面的吸附为多分子层吸附,当 $p/p_0$ 接近1时,图中曲线为 $\text{N}_2$ 吸附质在固体颗粒间凝聚的典型表现。BET法测得该微球的比表面积为 $386 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。从利用BJH法处理脱附等温线获得的孔径分布曲线上可以看出,孔径尺寸主要集中在2~32 nm的范围内,平均孔径为18 nm。这与通过高温超临界干燥或常压干燥技术得到的块状 $\text{SiO}_2$ 气凝胶的细微结构相当一致<sup>[17,18]</sup>,说明所得的 $\text{SiO}_2$ 气凝胶微球具有较好的介孔结构,是一种新型的纳米多孔材料。

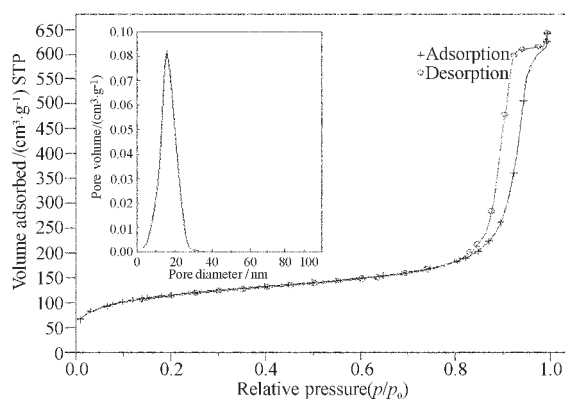


图3  $\text{SiO}_2$  气凝胶微球的孔径分布与 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms for  $\text{SiO}_2$  aerogel microspheres. The inset shows the pore size distribution

## 2.3 制备条件对气凝胶微球的表观粒径的影响

由于 $\text{SiO}_2$ 湿凝胶微球是在W/O乳液中形成的, $\text{SiO}_2$ 气凝胶微球的表观尺寸很明显会受到乳液形成条件的影响,因此通过改变W/O乳液体系可以控制 $\text{SiO}_2$ 气凝胶微球的大小。图4是当 $c_{\text{表面活性剂}}=0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $w_{\text{吐温85}}/w_{\text{司班80}}=0.1$ ,  $V_{\text{水相}}/V_{\text{油相}}=0.2$ ,  $V_{\text{正丁醇}}/V_{\text{正庚烷}}=0.05$ 时,不同搅拌速率对于 $\text{SiO}_2$ 气凝胶微球的平均表观粒径的影响。从中可以看出当搅拌速率从 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,所得 $\text{SiO}_2$ 气凝胶微球粒径由 $200 \mu\text{m}$ 减小至 $10 \mu\text{m}$ 。这是由于搅拌速度是控制液滴大小的重要因素,搅拌速度加快则形成的液滴变小,且能得到分散均匀的乳状液,因此乳液中所形成的“微反应池”也变小,从而得到的 $\text{SiO}_2$ 气凝胶微球的表观粒径也相应地减小。

图5是当 $c_{\text{表面活性剂}}=0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_{\text{正丁醇}}/V_{\text{正庚烷}}=0.05$ ,  $w_{\text{吐温85}}/w_{\text{司班80}}=0.1$ , 搅拌速率固定为 $900 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,  $V_{\text{水相}}/V_{\text{油相}}$ 对于气凝胶微球的平均表观粒



径的影响。由图 5 可以看出当  $V_{\text{水相}}/V_{\text{油相}}$  由 0.10 逐渐提高到 0.30 时, SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的表观粒径从 10  $\mu\text{m}$  呈线性地增加至 100  $\mu\text{m}$ 。在有机相中形成的微球的大小与水相和油相的体积比密切相关, 乳液中水相所占的比例越大, 则油相在水相中形成的“微反应池”也越大, 所得的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球粒径也越大, 但是粒径分布则越来越不均匀。实验结果证明,  $V_{\text{水相}}/V_{\text{油相}}$  在 0.10~0.30 时制备的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的表观粒径的分布较为均匀。

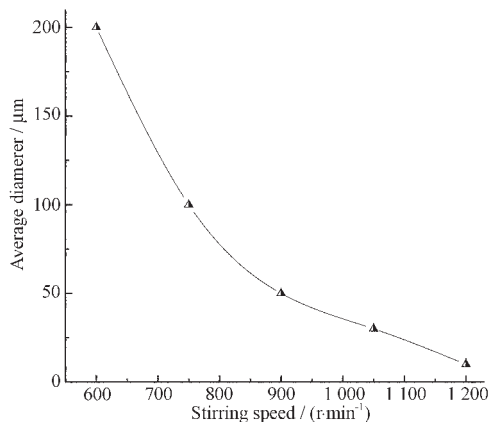


图 4 搅拌速率对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的平均表观粒径的影响

Fig.4 Effect of the stirring speed on the average apparent diameters of aerogel microspheres

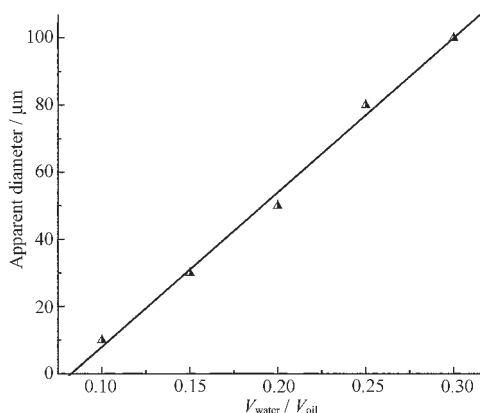


图 5  $V_{\text{水相}}/V_{\text{油相}}$  对 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的平均表观粒径的影响

Fig.5 Effect of  $V_{\text{water}}/V_{\text{oil}}$  on the average apparent particle sizes of aerogel microspheres

在制备乳状液时乳化剂是关键因素, 本文采用吐温 85 和司班 80 为乳化剂制备 W/O 乳状液, 并通过 W/O 乳液来制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球。实验发现乳化剂吐温 85 和司班 80 的对比对乳液中溶胶液滴的大小有着明显的影响。当改变  $w_{\text{吐温 85}}/w_{\text{司班 80}}$  在 0~0.4 之间变化时, 所得 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的平均表观

粒径逐渐从 100  $\mu\text{m}$  增大到 140  $\mu\text{m}$ 。因此, 通过调节乳化剂  $w_{\text{司班 80}}/w_{\text{吐温 85}}$  可以控制所得 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的表观粒径分布。同时发现如果复配后的乳化剂中  $w_{\text{吐温 85}}/w_{\text{司班 80}}$  超过 0.65, 就不易得到稳定的 W/O 乳液, 也就难以制备 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球。

### 3 结 论

以廉价的国产硅溶胶为原料, 在 W/O 乳液中制备 SiO<sub>2</sub> 凝胶微球, 采用常压干燥方法制备了一种新型的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球。SEM, TEM 以及 N<sub>2</sub> 低温吸附-脱附等表征结果表明所得 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球是一种由 10 nm 左右的 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子构成且具有连续的网络结构的轻质纳米多孔材料。该气凝胶微球的表观密度为 0.4 g·cm<sup>-3</sup>, 比表面积为 368 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 平均孔径大小为 18 nm, 孔隙率达 84%。通过选择合适的制备条件, 可以将 SiO<sub>2</sub> 气凝胶微球的表观粒径控制在 10~200  $\mu\text{m}$  范围内。

### 参考文献:

- [1] CHEN Long-Wu(陈龙武), GAN Li-Hua(甘礼华). *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **1997**, (8):21~27
- [2] Husing N, Schubert U. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**(1~2):22~45
- [3] Pierre A C, Pajonk G M. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**(11):4243~4265
- [4] Anderson M T, Sawyer P S, Thomas P. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, **20**(1~3):53~65
- [5] GAN Li-Hua(甘礼华), LI Guang-Ming(李光明), YUE Tian-Yi(岳天仪), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**, **21**(6):955~957
- [6] CHEN Long-Wu(陈龙武), GAN Li-Hua(甘礼华), XU Zi-Jie(徐子杰). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2001**, **22**(11):1916~1918
- [7] SHI Fei(史非), WANG Li-Jiu(王立久), LIU Jing-Xiao(刘敬肖), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(11):1632~1636
- [8] Suh D J, Park T-J, Han H-Y, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**(4):1452~1454
- [9] Leventis N, Sotiriou-Leventis C, Zhang G, et al. *Nano Lett.*, **2002**, **2**(9):957~960
- [10] Moreno-Castilla C, Maldonado-Hodar F J, Carrasco-Marin F, et al. *Langmuir*, **2002**, **18**(6):2295~2299
- [11] WANG Yu-Dong(王玉栋), CHEN Long-Wu(陈龙武), GAN Li-Hua(甘礼华), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*

- (*Chem. J. Chinese Universities*), **2004**,**25**(2):325~329
- [12]Sui R, Rizkalla A S, Charpentier P A. *J. Phys. Chem. B.*, **2004**,**108**(32):11886~11892
- [13]Gan Lihua, Xu Zijie, Feng Ying, et al. *J. Porous Mater.*, **2005**,**12**(4):317~321
- [14]SHEN Jun(沈 军), WANG Jue(王 珏), GAN Li-Hua(甘礼华), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(J. Inorganic Mater.)*, **1995**, **10**(1):69~75
- [15]LI Jian-Sheng(李健生), ZHANG Yan(张 彦), WANG Lian-Jun(王连军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(3):443~446
- [16]Ehrburger-Dolle F, Dallamano J, Pajonk G M, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**,**87**:715~724
- [17]GAN Li-Hua(甘礼华), CHEN Long-Wu(陈龙武), ZHANG Yu-Xing(张宇星). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2003**,**19**(6):504~508
- [18]Gesser H D, Goswami P C. *Chem. Rev.*, **1989**,**89**(4):765~788