

二氧化硅气凝胶的制备和表征

刘朝辉, 苏勋家, 侯根良, 王德朋
(第二炮兵工程学院, 陕西西安 710025)

摘要:以正硅酸四乙酯为硅源,通过采取老化、表面修饰、溶剂置换和分级干燥等一系列抑制二氧化硅气凝胶干燥中出现缩裂的有效措施,以非超临界干燥技术最终获得了大块无裂纹的二氧化硅气凝胶。该气凝胶的孔径较小且分布均匀,比表面积为 $684 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积可达 $1.38 \text{ cm}^3/\text{g}$,最可几孔径为 3.221 nm ,平均孔径达 2.871 nm 。同时在实验和理论分析的基础上总结了二氧化硅气凝胶缩裂的主要原因和抑制缩裂的有效措施。

关键词:二氧化硅;气凝胶;非超临界干燥

中图分类号: **文献标识码:**A **文章编号:**1006-4990(2006)07-0025-03

Preparation and characterization of silica aerogels

Liu Zhaohui, Su Xunjia, Hou Genliang, Wang Depeng

(The Second Artillery Engineering College, Shaanxi Xi'an 710025, China)

Abstract: Taking tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the resources of silica and adopting a series effective measures, such as ageing, surface modifying, solvent replacement and fractional drying to avoid the crack of the aerogels in drying process, the big and non-cracked silica aerogels are prepared by non-supercritical drying. The apertures of the silica aerogels are small and well-proportionated, its specific surface area is $684 \text{ m}^2/\text{g}$, and the pore volume is $1.38 \text{ cm}^3/\text{g}$, the most possible aperture is 3.221 nm , the average aperture is 2.871 nm . This article also summarized the main reasons for the cracks and some effective measures to restrain the cracks based on experiments and theoretical analysis.

Key words: silica; aerogel; non-supercritical drying

气凝胶是由超细微粒聚集构成的轻质多孔性纳米结构材料,其特有的纳米尺寸颗粒与纳米孔洞结构使它拥有许多独特的性质,因而在超低密度耐高温隔热材料、高效高能电极、声阻抗耦合材料、气体吸附和分离膜、高效催化剂及其载体等方面有广阔的应用前景^[1-3]。目前 SiO_2 气凝胶的制备通常包含溶胶-凝胶和干燥两个过程,而干燥方法通常采用超临界干燥。在溶胶-凝胶过程中有机硅醇盐通过水解与缩聚反应形成具有微细网络孔洞结构的凝胶,利用超临界干燥过程则可以在保持原有结构的前提下去除凝胶内的大量液体而制得气凝胶。但超临界干燥过程需要高压设备且条件控制非常苛刻,因而气凝胶的制备成本昂贵,危险性大,限制了块状气凝胶的大规模推广应用。虽然也有不少人进行了常压干燥方法的实验和探讨,取得了一定成效,如李伟等^[4]在常温下制备了疏水型 SiO_2 气凝胶,但制得的 SiO_2 气凝胶与超临界条件下的样品性能相比还存在一定差距,而且要获得大块 SiO_2 气凝胶很难,制备周期也明显增长。本文在前人的基础上对凝胶

干燥的前处理过程和干燥过程进行了进一步改进,最终获得了大块且无裂纹的 SiO_2 气凝胶,通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜观察和 BET 自动吸附仪测试等手段发现样品的性能与超临界干燥条件制备的样品的性能很接近,而且制备周期也大大缩短。

1 实验部分

1.1 SiO_2 气凝胶的制备

1.1.1 醇凝胶的制备

为了让水解和缩聚反应充分,采用两步法制备醇凝胶。将正硅酸四乙酯(TEOS)、无水乙醇、甲酰胺和水按一定比例混合,用稀盐酸调节溶液的 pH 为 3~4,在 60°C 左右恒温加热回流 2 h,然后用稀氨水调节溶液的 pH 为 6~7,让溶胶在室温下变为凝胶。当容器倾斜 45° 而溶液不流动,则凝胶完毕,凝胶时间为 30 min 左右。用无水乙醇浸泡凝胶 1 d,再放入 TEOS 的无水乙醇溶液中老化 2 d。

1.1.2 醇凝胶的干燥

根据干燥的条件不同,醇凝胶的干燥可分为超

临界干燥和非超临界干燥两种方法。超临界干燥能够消除液-固相界面,从而减小表面张力,能够得到大块且无裂纹的气凝胶,但它需要较高的温度和压力,成本和危险性高。通过采取一系列的步骤,笔者在常压和较低温条件下制得了与超临界干燥条件性能特征基本一致的 SiO_2 气凝胶。具体做法为:用三甲氯硅烷的环己烷溶液(体积分数为 7%)对老化后的醇凝胶进行表面改性 2 d,再用表面张力小的正丁烷浸泡醇凝胶 1 d。注意正丁烷要多更换几次,以保证将凝胶中的残留液体置换出来,先将液体倒尽并在室温下放置 1 d,最后分别在 25, 35, 45, 55, 65 $^{\circ}\text{C}$ 下各干燥 1 d,即可得到大块、无裂纹的 SiO_2 气凝胶。

1.2 表征方法

用日本 Rigaku/Max 2500 型 X 射线衍射仪(XRD)测物相组成;用扫描电子显微镜(SEM) Philips XL30 来观察 SiO_2 气凝胶的表面形貌和微孔分布情况;用 BET 自动吸附仪 ZXF-6 测定 SiO_2 气凝胶的比表面积及孔径大小分布,样品在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下预处理,吸附质为 N_2 。

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 气凝胶的物相分析

图 1 为实验制得的 SiO_2 气凝胶的 XRD 衍射图。从图中可以看出,在 2θ 为 23° 左右有一弥散衍射峰,这表明该样品中 SiO_2 呈非晶状态。

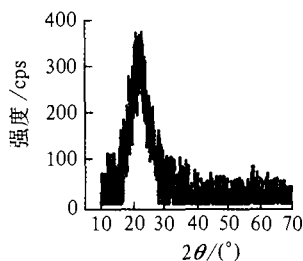


图 1 SiO_2 气凝胶的 XRD 照片

2.2 SiO_2 气凝胶的外观和微观结构

实验所得的 SiO_2 气凝胶是淡蓝色的块状固体,图 2 为样品的 SEM 照片。从照片中可以看出, SiO_2



图 2 SiO_2 气凝胶的 SEM 照片

气凝胶是具有连续网络结构的多孔材料,纳米孔分布较为均匀,孔径大小不尽相同。

2.3 SiO_2 气凝胶的比表面积和孔径大小

制得的 SiO_2 气凝胶的比表面积为 $684 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $1.38 \text{ cm}^3/\text{g}$,最可几孔径为 3.221 nm ,平均孔径为 2.871 nm 。图 3 和图 4 分别是 SiO_2 气凝胶对 N_2 的吸附等温线和脱附等温线。从图 3 可以看出,该吸附等温线为第 II 类等温线,即常见的 S 型等温线。其特点是在低压时先形成单分子层吸附,在第一拐点处达到单分子层的饱和吸附量;随着压力的再增加逐渐发生多分子层吸附;当比压接近 1 时,会发生毛细管凝结现象,同时说明 SiO_2 气凝胶的孔径大小不一,这与 SEM 照片上观察的结果一致。表 1 是 SiO_2 气凝胶的孔径分布表,从表中可以知道,孔径在 $3 \sim 4 \text{ nm}$ 的质量分数占 30.26%,孔体积为 $0.4176 \text{ cm}^3/\text{g}$;孔径在 $4 \sim 5 \text{ nm}$ 的质量分数为

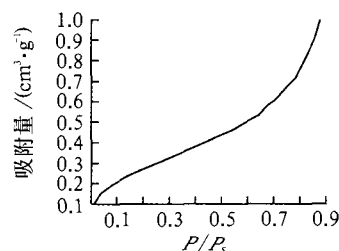


图 3 吸附等温线

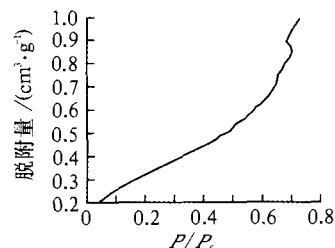


图 4 脱附等温线

表 1 孔径分布表

孔径/nm	质量百分数/%	孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
30 ~ 25	0.00	0
25 ~ 20	0.07	9.286×10^{-4}
20 ~ 15	0.00	0
15 ~ 10	0.76	1.042×10^{-2}
10 ~ 5	14.41	1.989×10^{-1}
5 ~ 4	23.58	1.254×10^{-1}
4 ~ 3	30.26	4.176×10^{-1}
3 ~ 2	14.55	2.008×10^{-1}
2 ~ 1.5	6.27	8.653×10^{-1}
1.5 ~ 1	6.88	9.494×10^{-1}
1 ~ 0.5	3.08	4.248×10^{-1}

23.58%,孔体积为 $0.1254\text{ cm}^3/\text{g}$,孔径大小总体分布较为集中。

2.4 气凝胶缩裂的抑制措施

SiO_2 气凝胶的缩裂通常发生在干燥过程中,主要是由于凝胶网络毛细孔中液体弯月面附加压力的存在,常使凝胶网络骨架受到挤压收缩而造成结构坍塌,而得不到块状气凝胶,只能获得碎裂干硬的干凝胶。按照拉普拉斯公式^[5],毛细孔中液体弯月面的附加压力可表达为 $\Delta P = 2\gamma\cos\theta/r$,式中 ΔP 为附加压力, γ 为液体的表面张力, r 为毛细管半径, θ 为界面接触角。目前常用的消除毛细孔中液体附加压力对凝胶结构破坏作用的方法是在干燥介质的超临界条件下干燥。在临界条件下气液界面消失,表面张力不复存在,凝胶孔隙中不存在毛细管附加压力。所以在这种条件下干燥就可以保持醇凝胶原先的多孔网络结构,从而获得具有极高孔隙率和超低密度的块状气凝胶。但超临界干燥条件要求苛刻,压力和温度都较高,危险性较大,而且成本很高。所以要使 SiO_2 气凝胶更好地实现它的经济效益,必须采取特殊处理措施,实现它的常温常压制备。

根据理论分析和实验证明,抑制 SiO_2 气凝胶的缩裂,实现非超临界干燥可采取以下几种措施:1)通过溶液浸泡老化,进一步增强和完善凝胶网络骨架的强度。只要凝胶的网络结构比较完整,且有足够的强度和弹性,足以抵御在干燥过程中毛细管附加压力对凝胶的破坏作用,就有可能实现气凝胶的非超临界干燥制备。通常采用TEOS的乙醇溶液作为浸泡液效果较好。2)由于有机金属化合物直接水解和缩聚得到的凝胶网络结构一般不可能形成的非常均匀,这就造成凝胶内部的孔道有粗有细,按拉普拉斯公式可知,细孔道内的附加压力大于粗孔道,这样在同一块凝胶内部力的不均衡往往造成凝胶在干燥过程中的开裂或粉碎。加入干燥化学控制剂(DCCA)可以改善凝胶中孔洞分布的均匀性,避免因应力分布不均匀而产生的收缩和碎裂。常见的干燥化学控制剂有甲酰胺、乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、丙三醇和乙二醇等^[6],通过实验对比,甲酰胺和N,N-二甲基甲酰胺的效果最佳。3)用表面改性剂进行改

性,使 SiO_2 气凝胶具有憎水性,从而使骨架和溶剂之间的接触角 θ 增大,这样就能大大减小毛细管附加压力,从而减小干燥时的缩裂,有利于实现气凝胶的非超临界干燥制备。上述实验采用的是三甲基氯硅烷的环己烷溶液,改性后的 SiO_2 气凝胶具有很强的憎水性能。4)减小溶剂的表面张力。凝胶干燥过程中毛细管附加压力与毛细管中溶剂的表面张力直接相关,通常经水解和缩聚形成的醇凝胶孔洞内充满的是表面张力较大的水和乙醇,实验中采用的是表面张力较小的正丁烷,还可以采用表面张力更小的环四聚二甲基硅氧烷。5)采用逐渐升温的方法进行干燥,每次升温最好控制在 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

3 结论

1)以TEOS为原料,通过对凝胶过程和干燥条件的控制,获得了与超临界干燥条件制备的 SiO_2 气凝胶性能相似的无裂纹的大块 SiO_2 气凝胶,并且制备周期有所缩短。2)所得 SiO_2 气凝胶的比表面积为 $684\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $1.38\text{ cm}^3/\text{g}$,最可几孔径为 3.221 nm ,平均孔径为 2.871 nm 。3)通过实验和理论分析,对 SiO_2 气凝胶缩裂的抑制措施进行了进一步探索,取得了较好的效果。

参考文献

- [1] 陈龙武,甘礼华,侯秀红. SiO_2 气凝胶的非超临界干燥法制备及其形成过程[J]. 物理化学学报,2003,19(9):819-823.
- [2] 甘礼华,陈龙武,张宇星. 非超临界干燥法制备 SiO_2 气凝胶[J]. 物理化学学报,2003,19(6):504-508.
- [3] 陈龙武,张宇星,甘礼华,等. 气凝胶的非超临界干燥制备技术[J]. 实验室研究与探索,2001,20(6):54-57.
- [4] 李伟,王霞瑜,张平,等. 溶胶-凝胶法制备疏水型 SiO_2 气凝胶[J]. 材料科学与工程,2002,20(1):58-60.
- [5] Hiemenz P C, Rajagopalan R. Principles of colloid and surface chemistry[M]. New York:Marcel Dekker Inc.,1997:284-285.
- [6] 陈龙武,甘礼华,张宇星,等. 干燥控制化学添加剂在制备硅气凝胶中的应用[J]. 同济大学学报,2003,31(9):1131-1134.

收稿日期:2006-02-17

作者简介:刘朝辉(1982—),男,在读硕士研究生。

联系方式:lzh007901@163.com

恭 祝 各 界 朋 友 工 作 顺 利