

840-843

超临界干燥法制备  $\text{SiO}_2$  气凝胶的研究\* 048

陈龙武 甘礼华 岳天仪 李光明 王珏† 沈军†

(同济大学化学系、物理学系†, 上海, 200092)

0614.72

**A 摘要** 通过溶胶-凝胶法和超临界干燥技术制得了  $\text{SiO}_2$  气凝胶。研究了溶液的 pH 值对凝胶时间及气凝胶密度的影响。应用 XRD、SAXS、TEM 和等方法对气凝胶样品的结构进行了初步研究。结果表明,  $\text{SiO}_2$  气凝胶是连续网络的非晶态纳米多孔固体, 其基本粒子的平均直径约 10 nm。

**关键词** 气凝胶, 超临界干燥技术, 溶胶-凝胶法, 纳米微粒, 非晶材料

二氧化硅

无机气凝胶是一种由无机物组成的均匀低密度固态材料, 其孔隙率可达 80%~99.8%。这种由纳米量级的胶体粒子聚集成的高分散体系在很多方面都表现出独特的性能, 如极小的密度、小的折光率、低的杨氏模量和热导率以及极其优良的吸附性能等, 对研究超细微粒之间的相互作用创造了良好的条件。因此, 它不仅在基础理论研究中受到普遍的重视, 更预示着巨大的应用前景<sup>[1,2]</sup>。硅气凝胶虽被 Kistler<sup>[3]</sup>通过盐酸水解水玻璃的方法制备出来<sup>[4]</sup>, 但该方法纯化困难、工艺复杂。Peri<sup>[5]</sup>为适应红外光谱研究需要而在乙醇中用盐酸水解正硅酸乙酯制取了硅气凝胶薄层。Pauthe 等<sup>[6]</sup>又在丙酮中使正硅酸甲酯水解制取了硅气凝胶, 但需严格控制溶剂的临界条件(临界温度和临界压力)下干燥。由于无机气凝胶制备条件的苛刻和难于重现, 有关硅气凝胶制备条件的详细研究仍鲜见报道。

本文以正硅酸乙酯为原料, 在不同 pH 值下水解并用超临界干燥技术制备硅气凝胶, 通过 TEM、XRD、SAXS、BET 等手段对制得的硅气凝胶进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 硅气凝胶的制备

1.1.1 试剂 所用正硅酸乙酯、乙醇、盐酸、氨水等均为分析纯试剂, 水为三次重蒸馏水。

1.1.2 醇凝胶的制备 将正硅酸乙酯 (TEOS)、水和乙醇按一定比例混合, 以盐酸或氨水调节至适当的 pH 值, 充分搅拌使其混合均匀。然后将混合液转移到密闭的容器内, 放入恒温箱中恒温 (65 °C)。当凝胶生成后, 将其取出置于室温下陈化数日, 此时的凝胶态物质连同溶剂一起称为醇凝胶。

1.1.3 超临界干燥 将所得醇凝胶放入超临界干燥器内, 注入乙醇使其浸没醇凝胶, 然后将超临界干燥器内的温度降低至 4~6 °C, 通入液态二氧化碳进行溶剂替换, 以除去醇凝胶内的水和醇等。当醇凝胶中的溶剂全部被液态二氧化碳替换后, 将超临界干燥器内的温度升至 32~35 °C, 压强增至  $7.5 \times 10^6 \sim 8.0 \times 10^6$  Pa, 即达到二氧化碳的超临界条件, 随后缓慢放出

收稿日期: 1994-09-27, 修改稿收到日期: 1995-01-20。联系人及第一作者: 陈龙武, 男, 55岁, 教授。

\* 国家自然科学基金资助课题。参加部分实验工作的还有母飞、宋留沙、宋大章等。

CO<sub>2</sub>气体。当温度和压力降至室内条件时,即可得到 SiO<sub>2</sub>气凝胶。

## 1.2 硅气凝胶的性质测试

1.2.1 密度测量 将所得硅气凝胶切成规则的几何体,测量其体积和质量,即可算出密度。

1.2.2 X射线衍射和散射测试 采用 DMAX-Ⅰ型 X射线衍射仪(Cu K $\alpha$ , V=40 kV)测定 XRD谱以确定气凝胶的物相。采用 DMAX-RBX 光谱仪进行样品的小角 X光散射(SAXS)测试,以确定构成气凝胶样品的粒度分布,步长取0.005°。

1.2.3 比表面测定 样品的比表面值在 BET 自动吸附仪(Micrometrics Flow Sorb Ⅰ 2300)上测定,脱气温度200℃,载气成分为30.2% N<sub>2</sub>, 69.8% He。

1.2.4 电镜观测 用扫描电镜(SEM)观测气凝胶的外观结构、网络和孔径分布。用透射电镜(TEM)观察粒子的形状和大小,并用统计分析法求出粒子的平均直径。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气凝胶的外观形态

本法制得的硅气凝胶外观为乳白色或无色透明的多孔块状物,有一定强度,但受压易碎裂。密度一般为100~600 kg·m<sup>-3</sup>,比表面200~400 m<sup>2</sup>/g,孔隙率为73%~95%。两种典型样品的扫描电镜照片如图1所示。从照片可以看出,所制得的硅气凝胶是比较典型的具有连续网络结构的轻质多孔材料。在酸性条件下制得的气凝胶孔洞较小,且分布比较均匀,而在碱性条件下气凝胶孔洞较大,孔径分布也较宽。



Fig. 1 SEM photograph of silica aerogels  
TEOS:Water:Ethanol=1:8:5. (a) pH=3; (b) pH=9.

### 2.2 pH 值对气凝胶制取的影响

在醇凝胶形成过程中,多种条件直接影响着凝胶过程的水解反应和缩聚反应,例如反应体系中各组分的配比、体系的酸碱度等。当然这些条件也必然会影响到所制得的气凝胶的性质。但是,由于在制备凝胶时反应体系中水和醇的含量往往大大地超过反应量,因此体系的酸碱度对结果的影响就显得特别突出。我们发现,体系的 pH 值不仅影响醇凝胶形成的时间(从反应开始到容器倾斜45°体系不流动的时间为凝胶时间),而且对所得到的硅气凝胶的密度、孔隙率以及孔分布都有很大的影响。表1是不同 pH 值对凝胶过程影响的结果。

正硅酸乙酯在一定比例的水及乙醇溶液中首先发生水解反应:



条件适宜时水解反应可进行到4个硅键均与羟基相连;同时还进行脱水缩聚反应:



形成的—Si—O—Si—链状聚合物是构成硅醇凝胶的基础。水解反应和缩聚反应的速率和进

行的程度决定了凝胶形成的时间和气凝胶的密度。

Table 1 The effect of pH value on the preparation of aerogel\*

No.	pH Value	Gelation time /h	Shrinkage( $\Delta l/l$ )			Density of aerogel / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
			Aging	Drying	Total	
1	0.0	44	10	21	31	665
2	1.0	164	10	20	30	—
3	2.0	133	11	19	30	588
4	3.0	34	10	17	27	531
5	3.5	35	11	18	29	409
6	5.0	42	10	15	25	—
7	7.0	70	2	4	6	119
8	8.3	190	0	0	0	186
9	9.0	360	0	0	0	100

\* TEOS:Water:Ethanol=1:8:5.

$\text{H}^+$ 和 $\text{OH}^-$ 是正硅酸乙酯水解反应的催化剂,因此水解反应随着溶液的酸度或碱度的增加而迅速加快,缩聚反应一般在中性和偏碱性的条件下进行得比较快,在pH值为1~2附近,缩聚反应特别慢,因此凝胶化时间相对较长;而在 $\text{pH} > 8.5$ 时,缩聚反应形成的硅氧键又有重新溶解的倾向,这也是在高pH值条件下凝胶时间特别长的原因<sup>[7]</sup>。

在酸性条件下,硅酸单体的慢缩聚反应形成的硅氧键最终可得到不甚牢固的多分枝网络状凝胶,但由于在此条件下反应进行得比较慢,因此形成的凝胶结构往往不完善,在老化和干燥过程中可继续使硅凝胶网络间的 $-\text{OH}$ 官能团脱水形成新的硅氧键,这些化学键的形成使凝胶的核心结构进一步牢固,同时脱水收缩亦使凝胶的体积减小,一般在老化和干燥的前期比较明显,并逐步趋于平衡。

在碱性条件下,硅酸单体水解后迅速缩聚,生成相对致密的胶体颗粒。这些颗粒再相互连接形成网络状的凝胶,这种凝胶缩聚反应进行得比较完全,结构比较牢固,在老化和干燥过程中体积基本保持不变。因此在碱性条件下所制得的气凝胶孔洞尺寸较大、密度较小。

超临界干燥是将醇凝胶置于高压容器内,控制容器的压力和温度处于干燥介质的临界条件。在此条件下,气液界面消失,表面张力不复存在,通过排泄阀慢慢释放出介质,可避免凝胶在干燥过程中由于溶剂表面张力导致凝胶体积大幅度收缩和干裂,从而保持凝胶原有的网络结构。实验证明,进行了较完全缩聚的碱性醇凝胶,通过超临界干燥后体积几乎保持不变,并得到密度很低的气凝胶。而在酸性条件下制得的醇凝胶即使经过老化脱水收缩,缩聚反应也不能进行完全,在超临界干燥时仍会有一定量的收缩发生。这是干燥过程中温度、压力对缩聚反应影响的结果。

### 2.3 硅气凝胶的表征

2.3.1 成分和相结构 硅气凝胶样品的成分分析表明,这些气凝胶的成分是相当纯净的 $\text{SiO}_2$ 。样品的XRD图谱不显示特征衍射峰,这表明它们基本上为无序非晶态。

2.3.2 基本粒子分布 对样品小角X光散射(SAXS)进行粒度分析,表明其颗粒直径分布如表2。

组成气凝胶的 $\text{SiO}_2$ 基本粒子直径

Table 2 Size distribution of particles derived from SAXS

Gyration radius/nm	Diameter/nm	Ratio
1.897	4.897	0.511
4.344	11.215	0.333
7.670	19.803	0.084
9.916	25.602	0.046
15.876	40.993	0.021
22.211	57.348	0.005

在5~60 nm 范围, 平均粒子直径为10.23 nm. 此结果得到透射电镜测量的进一步印证. 图2显示典型的 SiO<sub>2</sub>气凝胶样品的透射电镜照片. 这种气凝胶的制备条件是: 正硅酸乙酯:水:乙醇=1:8:5, pH 值为9.0.

根据 TEM 照片进行粒度大小的统计分析, 可得出该气凝胶样品的组成粒子的直径约10 nm, 粒子基本呈球状, 粒度分布比较均匀, 此结果与小角 X 光散射的测量值基本一致.

另外, 根据无定形 SiO<sub>2</sub> 的密度值  $\rho_{\text{SiO}_2} = 2190 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[8]</sup> 及样品的比表面测量值  $A_{\text{sp}} = 200 \sim 400 \text{ g/m}^2$ , 假定组成该气凝胶的基本粒子为实心球状 SiO<sub>2</sub> 粒子, 可根据  $\bar{D} = \sigma / (A_{\text{sp}} \rho)$  公式估

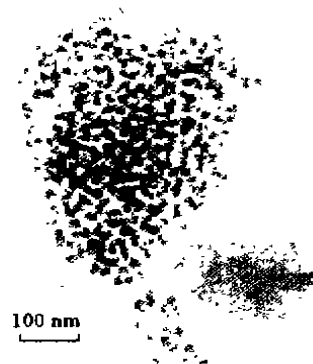


Fig. 2 TEM of aerogel sample

算粒子的平均直径(组成气凝胶的基本粒子直径为6.85~13.7 nm). 此结果不仅与 SAXS 及 TEM 测量值甚为接近, 而且说明在不同 pH 值下得到的气凝胶粒子尺寸的差别不大. 但由这些粒子组成的网络孔隙不同, 造成它们的密度差异. 因此不论是酸性还是碱性条件下, 我们所制得的硅气凝胶都是由接近球状的 SiO<sub>2</sub> 纳米级微粒所构成的、具有不同孔径连续网络结构的比较均匀的低密度无机非晶固态材料.

### 参 考 文 献

- 1 Hrubesh L. W.; Chemistry and Industry, 1990, 17, 824
- 2 Fricks J. Ed; Proceeding of the First International Symposium on Aerogels, Wurzburg, 1985, Berlin: Springer-Verlag, 1986
- 3 Kistler S. S.; Nature, 1931, 127, 741
- 4 Kistler S. S.; U. S. Patent, 2 093 454, 1937
- 5 Peri A. B.; J. Phys. Chem., 1966, 70, 2937
- 6 Pauthe M.; Phalippou J.; Revue de Physique Appliquee, 1989, C4, 215
- 7 Sakka S.; J. Non-Cryst. Solids, 1980, 42, 403
- 8 Weast R. C.; CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd, U. S. A., CRC Press, 1983, B143

## Preparation of Silica Aerogels by Supercritical Drying Technique

CHEN Long-Wu\*, GAN Li-Hua, YUE Tian-Yi, LI Guang-Ming,  
WANG Jue†, SHEN Jun†

(Department of Chemistry, Department of Physics†, Tongji University, Shanghai, 200092)

**Abstract** Silica aerogels were prepared by sol-gel process and supercritical drying technique. The effects of the pH value of solution on the gelation time and the density of the aerogel samples were studied. Through XRD, SAXS, TEM and some other experimental methods, the structure of silica aerogel samples was primarily investigated. The results show that the silica aerogels were coherent, non-crystalline, nanosized porous solids. The mean diameter of particles is about 10 nm.

**Keywords** Aerogel, Supercritical drying technique, Sol-gel method, Nano-particle, non-crystalline solide

(Ed.: G, S)