

二氧化硅气凝胶制备条件的选择*

李 华¹, 霍 丽¹, 吴乌云高娃²

(1 中州大学化工食品学院, 河南 郑州 450044;

2 内蒙古吉安劳动安全评价有限责任公司, 内蒙古 呼和浩特 010020)

摘 要:二氧化硅气凝胶是典型的纳米多孔轻质材料, 由于具有独特的性能并在许多领域存在潜在的应用价值而受到广泛关注。本文从气凝胶制备过程中的硅源的选择、溶剂的选择、制备工艺的选择、催化剂等方面进行了研究, 有利于确定常压干燥制备二氧化硅气凝胶的生产条件。

关键词:二氧化硅气凝胶; 一步法; 两步法; 常压干燥

中图分类号: O69

文献标识码: A

文章编号: 1001-9677(2012)03-0014-03

Selection of Silica Aerogels Preparation Condition*

LI Hua¹, HUO Li¹, WU Wu-yun-gao-wa²

(1 School of Chemical Food, Zhongzhou University, Henan Zhengzhou 450044;

2 Inner Mongolia Jian Labor Safety Assessment Limited Liability Company, Inner Mongolia Hohhot 010020, China)

Abstract: Silica aerogels were the lightest materials with a typical interconnected nanostructure, which received much attention due to their extraordinary properties and their potential applications in many fields. The gel preparation process of the silicon source selection, solvent selection, preparation, catalyst selection and other aspects were studied. The determination of silica aerogels ambient pressure drying production conditions was facilitated.

Key words: silica aerogel; in one step; two step; atmospheric pressure drying

气凝胶是由胶体粒子缩聚而成的一种轻质纳米多空非晶固体材料, 具有连续的网络结构, 在微观上具有纳米尺度的均匀性, 其孔洞率高达 99.8%, 空洞尺寸 1~100 nm, 比表面积高达 200~1000 m²·g⁻¹, 密度变化范围 3~500 kg·m⁻³, 具有许多特殊的性质和广阔的应用前景^[1-2]。

源于其独特的纳米结构, 气凝胶的力学、声学、光学、热学等特性明显不同于相应的宏观玻璃态材料。例如低的折射率、低的弹性模量、低声阻抗、低热导率、强吸附性、典型的分形结构等, 可被制作成声阻抗耦合材料、过滤材料、高温隔热材料等多种高性能材料, 在切仑可夫探测器、催化剂及催化剂载体、宽带减反射、高效可充电电池、防眩光涂层、低介电常数绝缘层、超高速集成电路基片、高激光损伤阈值增透薄膜、高效绝热涂层等众多领域, 都具有广阔的应用前景^[3]。

1 气凝胶的制备方法

1.1 溶胶-凝胶法

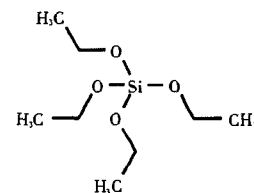
SiO₂ 气凝胶属于纳米材料。制备有两条路线: 一是机械研磨法(物理制备法), 二是化学制备法。显然, 化学制备法在缩短工期、降低能耗以及制备均匀的纳米材料方面, 其优越性远胜于前者。目前, 纳米材料的化学制备主要有溶胶-凝胶法、有机金属化合物的热裂解法、溶剂沉淀法以及化学气相沉积法等^[4-5]。在 SiO₂ 气凝胶的制备方面, 国内外一般采用溶胶-凝胶法。

溶胶-凝胶法制备气凝胶一般包括两个主要步骤: (1) 湿凝胶的形成; (2) 湿凝胶的干燥形成气凝胶。

1.1.1 硅源的选择

文献公认的关于正硅酸乙酯 (TEOS) 水解缩聚反应的研究起源于 19 世纪中叶^[6]。当时发现正硅酸乙酯 (TEOS) 在潮湿环境中会逐渐转变为玻璃态 SiO₂ 凝胶。20 世纪 30 年代和 60 年代科学家成功利用醇盐水解制得氧化物薄膜和玻璃, 硅酸酯类水解缩聚反应再次引起了广泛关注, 研究多是以正硅酸甲酯和正硅酸乙酯为原料来制备 SiO₂ 材料, 但得到广泛应用的还是 TEOS。这是因为 TEOS 较 TMOS 毒性小, 价格便宜。

正硅酸乙酯又称硅酸四乙酯或四乙氧基硅烷, 常温下为无色液体, 稍有气味。微溶于水, 溶于乙醇、乙醚。相对密度为 0.93, 其熔点、沸点和闪点分别为 -77℃、165.5℃、46℃。分子式为 C₈H₂₀O₄Si 或 Si(OCH₂CH₃)₄, 结构式为:



* 基金项目: 河南省教育厅自然科学研究项目资助(2007530002)。

作者简介: 李华, 女(1981-), 硕士, 助教, 从事功能高分子材料合成与表征。

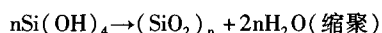
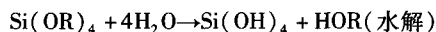
1.1.2 溶剂的选择

作为共溶剂使用最多的是醇(典型的如乙醇)。有报道认为^[7],甲醇和乙醇对正硅酸乙酯水解反应的性质影响不明显,但对最后凝胶的结构、孔径的大小有较大影响,而霍玉秋等^[8]的研究发现,在以盐酸为催化剂的体系中,从乙醇、异丙醇到正丁醇,随着共溶剂烷基链的增长,正硅酸乙酯水解和缩聚过程都加快,产率增大,同时反应产物的粒度变小但均匀性增加。乙醇存在下的较低反应速率与其促进水解和聚合的逆反应也是有关的。除了醇外还可使用其它溶剂如二氧六环、甲酰胺、丙酮、四氢呋喃等。

1.1.3 制备工艺的选择

目前SiO₂气凝胶的制备由2个过程构成:溶胶-凝胶过程和醇凝胶的干燥。

溶胶-凝胶过程常使用的前驱体有TMOS(硅酸甲酯)、水玻璃和TEOS(正硅酸乙酯)。由于TMOS有毒、水玻璃制备出的SiO₂气凝胶纯净化困难^[9],使用最多的是TEOS。溶胶-凝胶工艺是向先驱体加入适量水和催化剂,发生水解缩聚反应:



生成以 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 为主体的聚合物,再经过老化阶段后形成网络结构的凝胶。在凝胶形成的过程中,部分水解的有机硅发生缩聚反应,缩聚的硅氧链上未水解的基团可继续水解。通过调节反应溶液的酸碱度,控制水解-缩聚过程中水解反应和缩聚反应的相对速率,可控制得到凝胶的结构。在酸性条件下(pH=2~5范围内),水解速率较快,体系中存在大量硅酸单体,有利于成核反应,因而形成较多的核,但尺寸都较小,最终将形成弱交联度、低密度网络的凝胶;在碱性条件下,缩聚反应速率较快,硅酸单体一经生成即迅速缩聚,因而体系中单体浓度相对较低,不利于成核反应,而利于核的长大及交联,易形成致密的胶体颗粒,最终得到颗粒聚集形成胶粒状的凝胶。强碱性或高温条件下-O-键形成的可逆性增加,即二氧化硅的溶解度增大,使最终凝胶结构受热力学控制,在表面张力作用下形成由表面光滑的微球构成的胶粒聚集体。

SiO₂气凝胶的溶胶-凝胶工艺是一个复杂的反应体系,要完全了解它的机制,仍要做大量的工作。

1.1.4 催化剂

本文以正硅酸乙酯为硅源,乙醇为溶剂,探讨了以HCl和HCl/氨水为催化剂,通过溶胶-凝胶法常压制备二氧化硅气凝胶。TEOS, EtOH, H₂O混合液的pH值是5,实验中观察到,在此pH值下,凝胶时间需要七天以上。因此为了缩短凝胶时间,需要借助催化剂改变混合液的pH值。

TEOS溶胶-凝胶反应是通过水解和缩聚两个反应过程来完成的,这是一对同时进行的反应,溶胶-凝胶反应的速率由这两个反应共同决定。反应时,若将反应物混合液的pH值调节至碱性时,澄清的溶液将会出现浑浊现象,这是由于在碱性条件下,生成了白色的硅酸沉淀 $\text{Si}(\text{OH})_4$,对凝胶形成不利^[10]。因此制备凝胶时应将溶液的pH值控制在酸性或中性条件下,向混合液中添加盐酸或氨水,调节溶液的pH值在2~7之间变动,在各pH值下,凝胶时间均在三天以上,催化剂的使用并未起到明显的效果。凝胶过程依靠的是水解和缩聚两个反应,由此分析,这两个反应对pH值的要求应当是不同的,不存在某个pH值能够使水解和缩聚反应速率均较快,而且水解和缩聚反应的速率随pH值的变化呈相反的变化趋势。

水解和缩聚反应速率随pH值的变化曲线有可能出现两种情况,在某一pH值下,仅一个反应速率较快,而另一个反应速率

很慢,即在某一pH值下,若缩聚反应速率较大时,水解反应速率则小,若水解反应速率较大时,缩聚反应速率则小,因此若采用单一pH值条件则很难提高溶胶-凝胶反应速率,缩短凝胶时间。

若想缩短凝胶时间,就需要首先使水解反应速率较快,当水解反应发生了一段时间之后,再调节pH值使缩聚反应速率加快,前一阶段水解反应的产物就能够迅速发生缩聚。

1.1.5 凝胶的老化及浸泡

以正硅酸乙酯为原料,按一定摩尔比加入水和乙醇,搅拌90 min,混合均匀后静置24 h,使正硅酸乙酯充分水解;然后再开始搅拌,搅拌60 min,最后倒入烧杯置于密闭干燥器中凝胶,当烧杯倾斜45°凝胶不流动则为凝胶形成,凝胶形成以后室温下老化两天。将老化完毕的凝胶放入正己烷中浸泡48 h,每12 h更新浸泡液正己烷,把湿凝胶中残留的水和乙醇置换出来。然后将10%(V/V)的三甲基氯硅烷的正己烷溶液加入置换完毕的凝胶中,对其进行表面改性2~4天。

1.1.6 凝胶的干燥

采用逐渐升温的方法进行干燥,将制备出的湿凝胶放在常温常压干燥器内干燥两天,然后放入电热鼓风干燥箱里升温干燥,初始温度为30℃,每小时升5℃,升温至70℃,保持70℃干燥24 h,最后等到块状有部分开裂的二氧化硅气凝胶。

1.2 一步法制备二氧化硅气凝胶

1.2.1 酸性制备法

将正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇和水按一定比例混合,用盐酸调节pH值3~4,搅拌90 min,混合均匀后静置24 h,使正硅酸乙酯充分水解;然后再开始搅拌,搅拌60 min,最后倒入烧杯置于密闭干燥器中凝胶,凝胶时间大约需要2天左右。

1.2.2 碱性制备法

将正硅酸乙酯(TEOS)、无水乙醇和水按一定比例混合,搅拌90 min,混合均匀后静置24 h,使正硅酸乙酯充分水解;然后再开始搅拌,搅拌60 min,用氨水调节pH值至6~7,最后倒入烧杯置于密闭干燥器中,大约需要几分钟,湿凝胶便形成。

1.3 二步法二氧化硅气凝胶的制备

1.3.1 二氧化硅气凝胶的制备

以正硅酸乙酯为原料,按一定摩尔比加入水和乙醇,搅拌90 min,再用盐酸调pH值为3.0~4.0,混合均匀后静置24 h,使正硅酸乙酯充分水解;然后再开始搅拌,加入稀氨水调pH值为6.0~7.0,搅拌60 min,最后倒入烧杯置于密闭干燥器中凝胶,凝胶形成以后室温下老化两天。这样既可以使正硅酸乙酯在酸性条件下充分水解,又使之在碱性条件下快速凝胶。

1.3.2 二氧化硅气凝胶的疏水制备

将老化完毕的凝胶放入正己烷中浸泡48 h,每12 h更新浸泡液正己烷,把湿凝胶中残留的水和乙醇置换出来。然后将10%(V/V)的三甲基氯硅烷的正己烷溶液加入置换完毕的凝胶中,对其进行表面改性2~4天。改性前,气凝胶遇水迅速崩裂溶解;改性后,气凝胶遇水悬浮,表现出较好的疏水性。

1.4 添加DCCA的凝胶制备

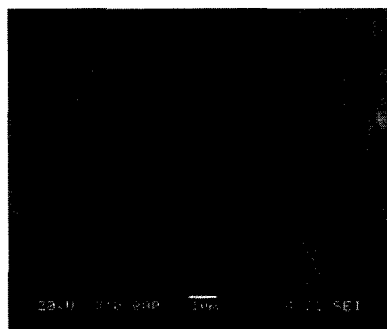
以正硅酸乙酯为原料,按一定摩尔比加入水和乙醇,用HCl调节pH值到3~4,将DCCA按一定比例加入混合液中混合均匀,搅拌90 min,混合均匀后静置24 h,使正硅酸乙酯充分水解;然后再开始搅拌,加入稀氨水调pH值为6.0~7.0,搅拌60 min,最后倒入烧杯置于密闭干燥器中凝胶,当烧杯倾斜45°凝胶不流动则为凝胶形成,凝胶形成以后室温下老化两天。

将老化完毕的凝胶放入正己烷中浸泡48 h,每12 h更新浸

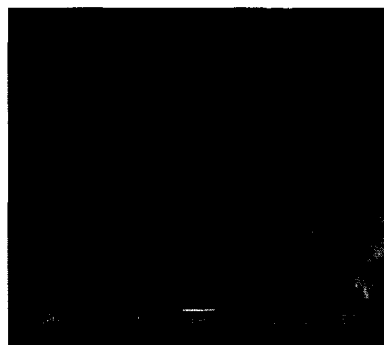
泡液正己烷,把湿凝胶中残留的水和乙醇置换出来。然后将10% (V/V)的三甲基氯硅烷的正己烷溶液加入置换完毕的凝胶中,对其进行表面改性2~4天。

采用逐渐升温的方法进行干燥,将制备出的湿凝胶放在常温常压干燥器内干燥两天,然后放入电热鼓风干燥箱里升温干燥,初始温度为30℃,每小时升5℃,升温至70℃,保持70℃干燥24h。

加入干燥控制化学添加剂DCCA后所得到的典型气凝胶样品的扫描电镜照片如图1所示。



(a) SEM:空白



(b) SEM:DCCA

图1 DCCA改性气凝胶样品的扫描电镜照片

2 结 语

常压干燥制备二氧化硅气凝胶是目前该领域研究的重点,也是气凝胶材料产业化制备及应用的优先选择路线。目前有多种常压制备二氧化硅气凝胶的方法,虽各有特点,但制备过程有待优化,需要对湿凝胶干燥之前的改性过程及化学反应过程进行精确控制,本文从凝胶制备中:硅源的选择,溶剂的选择,制备方法的比较,催化剂的选择等方面进行的研究,对采用常压干燥制备优质的二氧化硅气凝胶提供了参考依据。

参考文献

- [1] Jung. Control of surface residual - OH polar bonds in SiO₂ aerogel film by silylation thin solid films [J]. Nature, 2002;503-507.
- [2] yokawa, mechanical properties of aero gel like thin films used for ME [J]. Journal of micromechanics and micro - engineering 2004, 14: 681-686.
- [3] Game, tomes E, Molins E. Fabrication and characterization of silica aerogel films for air - coupled piezoelectric transducers in the megahertz range [J]. Proceedings of the IEEE Ultrason Symposium 2002, 2: 1107-1110.
- [4] Marliere C, Woignier T, Dieudonne P, et al. Journal of Non - Crystalline Solids, 2001,285:175-180.
- [5] B. S. K. Gorle, I. Smirnova, M. Dragan, S. Dragan. Crystallization under supercritical conditions in aerogels. The journal of supercritical Fluids, 2007;19.
- [6] E. Vinogradova, A. Moreno, V. H. Lara, P. Bosch. Silicon Chem. , 2005,2(5-6):247.
- [7] Ok - Joo Lee, Kun - Hong Lee, Tae Jin Yim, Sun Young Kim, Ki - Pung Yoo, J. Non - Cryst. Solids,2002,298:287.
- [8] 刘朝辉,苏勋家,霍玉秋,等. 二氧化硅气凝胶的制备和表征[J]. 无机盐工业,2006,38(7):25-27.
- [9] 同小刚,王芬,冯海涛,等. 二氧化硅气凝胶的制备和应用研究[J]. 材料导报,2006,20(VI):24-33.
- [10] 万小波,任洪波,张林. 二氧化硅气凝胶杂化改性研究[J]. 硅酸盐通报,2006,25(4):80-82.

(上接第13页)

参考文献

- [1] 梁诚. 我国阻燃剂生产现状与发展趋势[J]. 化工新型材料,2001,23(8):5-11.
- [2] 欧育湘. 阻燃剂[M]. 北京:化学工业出版社,2006:151-161.
- [3] 欧育湘,韩廷解. 溴系阻燃剂与人类健康和环境保护[J]. 塑料助剂,2006,8(5):1-3.
- [4] 田凤麟,杨金水. 我国溴系阻燃剂的现状及发展方向[J]. 盐业与化工,2007,36(4):46-48.
- [5] 唐唐三,孟烨,刘杰. 溴化环氧树脂阻燃剂应用综述与发展展望[J]. 塑料工业,2011,39(S1):47-49.
- [6] 欧育湘,金译平. 聚氨酯泡沫塑料用阻燃剂新进展[J]. 塑料助剂,2011(2):10-13,49.
- [7] 张小燕,卢其勇. 阻燃剂的生产状况及发展前景[J]. 塑料工业,2011,39(4):1-5.
- [8] 李秉海. 双酚A型磷酸酯低聚物的合成及热固性塑料的阻燃研究[D]. 北京:北京理工大学博士学位论文,2007.
- [9] 楚红英,戴玉朵,刘治国. N,N-二(2-羟乙基)氨基磷酸二乙酯的合成[J]. 化学研究,2006,17(2):21-23.