# 硅基气凝胶制备方法及其应用研究进展

作者姓名：王文杰 专业班级：应化2班 指导教师：孙永华

摘要：

从1931年世界上第一块硅基气凝胶在Kistler等人手中诞生以来，硅基气凝胶已走过了90的岁月长河。在这期间，从以廉价但制备周期长的水玻璃为硅源到以TMOS为硅源，制备周期大大缩短，且制备出的硅基气凝胶各项性能更加优异。再到后来出现的以毒性相对于TMOS大大减小的TEOS作为硅源制备硅基气凝胶的制备方法的出现，硅基气凝胶也从亲水变为疏水。历经近一个世纪的发展，硅基气凝胶也凭借其低密度,良好的隔热性,极高的孔隙率和极高的比表面积等优异的特性，被应用到了包括但不限于航天、保温隔热、催化剂载体、隔音等各个领域。文介绍了硅基气凝胶的发展历史,总结了由不同原料制备硅基气凝胶的方法的研究进展及其应用,并概述了硅气凝胶的改性措施和各种干燥技术。由于硅基气凝胶孔隙率极高，比表面积极大，密度极小，理论上也适合应用于层析柱，吸附剂领域，因此本文也探讨了硅基气凝胶在色谱柱和吸附领域的应用尝试。

关键词：二氧化硅气凝胶；层析柱；吸附；应用前景

Research progress on the preparation method and application of silica aerogel

Abstract:Since the birth of the world's first silicon-based aerogel in the hands of Kistler and others in 1931, the silicon-based aerogel has gone through 90 years. During this period, from the use of low-cost but long-period water glass as the silicon source to TMOS as the silicon source, the preparation period was greatly shortened, and the properties of the prepared silicon-based aerogel were more excellent. Later, when the TEOS, whose toxicity is greatly reduced compared to TMOS, was used as a silicon source to prepare silicon-based aerogels, silicon-based aerogels also changed from hydrophilic to hydrophobic. After nearly a century of development, silicon-based aerogels have also been applied to include but not limited to aerospace and thermal insulation due to their excellent characteristics such as low density, good thermal insulation, extremely high porosity and extremely high specific surface area. Various fields such as heat insulation, catalyst carrier, sound insulation, etc. This article introduces the development history of silicon-based aerogels, summarizes the research progress and applications of the methods for preparing silicon-based aerogels from different raw materials, and summarizes the modification measures and various drying techniques of silicon aerogels. Due to the extremely high porosity, large specific surface area and low density of silicon-based aerogels, it is theoretically suitable for use in the fields of chromatography columns and adsorbents. Therefore, this article also discusses the application of silicon-based aerogels in the fields of chromatography Try the application.

Keywords:Silica aerogel; chromatography column; adsorption; application prospects

# 第1章 前言

## 1.1 研究背景及研究意义

## 1.2 硅基气凝胶制备方法及其应用研究进展

### 1.2.1硅基气凝胶的发展过程

早在1931年,斯坦福大学的Fistler教授以硅酸钠溶液为原料,通过溶胶凝胶法在盐酸的催化下水解硅酸钠水溶液制备了二氧化硅湿凝胶。使用超临界干燥湿凝胶,最终制的世界上第一块气凝胶[3]。但是通过盐酸催化硅酸钠溶液水解的方法制备湿凝胶会生成大量的NaCl溶液残留在孔隙中。因此要先用大量去离子水来冲洗湿凝胶的以去除残留的NaCl,再在用CH3OH将置凝胶中的水置换出来后才能用超临界干燥法干燥湿凝胶。Fistler教授这种制备方法非常繁琐,且制备周期过长,因此气凝胶一直未被重视,也没得到更好的发展。直到上世纪60年代,法国的Teichner等人简化了Kistler的方法,通过水解正硅酸甲酯(TMOS)为硅源,以甲醇作为溶剂使用一步催化制备湿凝胶,然后使用高压釜中超临界干燥制得了硅基气凝胶[4]。因为没有溶剂替换这个步骤,因此这个方法制备凝胶的时间缩短, 并且制造出的硅基气凝胶密度更小,孔隙更均匀,颗粒也更加细化。硅基气凝胶的重视是从1974年,硅基气凝胶被首次报道应用到切仑可夫探测器开始的,自此以后硅基气凝胶得到了快速发展。再到后来Tewari等人在1983年用毒性较低的四乙氧基硅烷(TEOS)替代了毒性大的四甲氧基硅烷(TMOS)作为前驱体,并以CO2取代乙醇作为干燥介质,使用超临界干燥的方法制备出了具备同等质量的SiO2气凝胶[5]。该改进大大降低了原料的毒性和干燥操作的危险性,极大的推进了SiO2气凝胶材料的发展。1995年Yokogawa等用三甲基硅烷(TMCS)取代基对凝胶改性,再用二氧化碳超临界干燥湿凝胶后制得疏水的硅基气凝胶,这种疏水性的硅基气凝胶疏水性能优异,在遇水后仍然保持稳定的物理性质和化学性质[6]。

### **1.2.2硅源的选择**

针对SiO2气凝胶的制备,无论是一步碱催化或二步酸碱催化方法,其原理都是利用溶胶-凝胶工艺采用不同的催化剂使硅源前驱体水解,再缩合形成湿凝胶,经老化通过干燥方式去除湿凝胶中的溶剂而获得SiO2气凝胶。这一过程中,不同的硅源前驱体对最终制得的气凝胶结构和性能有很大的影响[7],因此有必要好好探讨一下不同以不同的硅源制备硅基气凝胶。

#### 1.2.2.1 水玻璃为前驱体

水玻璃制备气凝胶过程中,首先需要采用阳离子交换树脂或水洗工艺去盐2种方式除去其中的钠离子形成硅酸溶液,再通过调节pH使硅羟基之间缩合,在一定温度和时间下老化,再相互交联形成三维网络纳米孔隙结构,加强湿凝胶的骨架强度,经干燥制得SiO2气凝胶。从硅源的选择来说,采用水玻璃作为前驱体制备二氧化硅气凝胶,具有来源广、价格低廉等优势。尤其是利用稻壳灰、小麦秸秆以及粉煤灰等工业废料作为原料,还可以变废为宝,符合循环经济的要求,但是需要进行溶剂替换,因此制备周期太长。所以这一点也极大的限制了以水玻璃作为前驱体制备硅基气凝胶。

#### **1.2.2.2 TMOS为前驱体**

以TMOS为硅源可以获得孔径小、孔洞结构更为规则的气凝胶,比表面积为1000m2/g;相比于以TEOS为硅源制备的气凝胶的比表面积为800m2/g来说,以TMOS为前驱体制备的硅基气凝胶的比表面积更大。造成这种结果的原因是,前者网络结构是由较小的SiO2颗粒构成,结构疏松,比表面积大;虽然利用TMOS作为制备二氧化硅气凝胶的硅源有一定的发展,而且又是常用的硅源,但是其自身毒性很大,因此人们也在积极探索新的硅源。

#### **1.2.2.3 TEOS为前驱体**

以TEOS为前驱体制备硅基气凝胶相比于以水玻璃为前驱体制备硅基气凝胶,工艺较为简单、周期短、成本低、安全性好,另外相比于TMOS来说,毒性小,有利于规模化生产的二氧化硅气凝胶材料[8]。将正硅酸乙酯、乙醇、去离子水按照一定的比例依次放入烧杯中搅拌混合均匀,慢慢滴加盐酸调节pH值为3.0左右。在烧杯上加盖塑料薄膜,放入恒温箱中至其水解。并滴加稀氨水搅拌均匀调pH至7.0,静置待醇凝胶形成,然后放在50℃的恒温烘箱中老化48h。然后在湿凝胶中加入正己烷浸泡,进行溶剂置换,更换四次正己烷(48h内)。接着加入体积分数10%三甲基氯硅烷溶液,进行表面改性处理(48h),以获得高疏水性二氧化硅气凝胶。然后产品放入常温干燥器中干燥两天。以TEOS作为前驱体制备的硅基气凝胶的比表面积相对于以TMOS为硅源制备出的硅基气凝胶的比表面积更小一些,原因是以TMOS为硅源制备的硅基气凝胶的网络结构是由较大的SiO2颗粒构成,结构致密化,因此比表面积更小一些。

#### **1.2.2.4 MTES为前驱体**

目前利用甲基三乙氧基硅烷制备的气凝胶主要是以甲醇或乙醇为溶剂,不需要进行溶剂替换,水解时间短,效果好,且降低了原料成本。通常以盐酸或者柠檬酸为催化剂,催化MTES的水解。再以氨水调节pH后可凝胶,制备出的气凝胶不用改性通常就呈疏水性。王涛等以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为前驱体,以乙醇作为溶剂,按照一定比例混合,然后通过酸-碱两步法缩合并用二氧化碳超临界干燥法制备出了疏水性很强的硅基气凝胶,且制备出的硅基气凝胶在500℃以下有很好的热稳定性[9]。

#### **1.2.2.5 MTMS为前驱体**

S.He等[10]以MTMS为硅源,采用溶胶-凝胶法,通过常压干燥合成了力学性能优良的气凝胶,当气凝胶受到挤压时产生可逆收缩,并且杨氏模量较高。

### **1.2.3硅基气凝胶的干燥**

气凝胶在形成过程中,主要包括溶胶-凝胶转变和干燥两个阶段,其中干燥阶段由于表面张力的存在,极易造成气凝胶材料的破碎和孔结构的破坏,因此气凝胶的干燥成为气凝胶材料制备过程中最为关键的一个阶段。当前,气凝胶材料的干燥手段主要包括超临界干燥、冷冻干燥和常压干燥三种技术,其中超临界干燥是将干燥介质转变为超临界态,将表面张力降低为零,从而使气凝胶的结构得以完整保存,性能优异,但是成本较高。冷冻干燥主要是将溶剂和凝胶先进行冷冻再进行升华处理的干燥技术,其主要原理也是避免气-液界面的产生,成本较低,但是气凝胶成块性较差。而常压干燥通常是对湿凝胶或前驱体溶液进行疏水改性处理,然后通过一定的升温制度获得最后的气凝胶结构,成本较低,但是周期较长,工艺相对较为复杂[11]。

#### **1.2.3.1 常压干燥**

超临界干燥技术可以保证所制备气凝胶的良好结构和高性能,但由于该技术固有的缺点难以克服,常压及低于临界条件的干燥技术引起了广泛的重视。与超临界干燥相比,常压干燥设备简单、便宜,只要技术成熟,即能进行连续性及规模化生产。但是,常压干燥时,孔隙中流体的迁移会使液体产生毛细管力,从而导致气凝胶结构的收缩和坍塌。主要通过以下措施来解决[12,13]:(1)提高凝胶网络结构强度；(2)改善凝胶中孔洞的均匀性；(3)对凝胶进行表面修饰处理；(4)采用低表面张力的溶剂。例如,Shlyakh—tina等以TEOS为硅源,异丙醇为溶剂,将凝胶中的异丙醇用正丁醇置换,凝胶表面用含有TMCS的正丁醇溶液改性,然后,在常压干燥下,制得透明、无裂纹且不同形状的气凝胶。刘世明等采用逐级改性的方法对凝胶表面进行改性,再通过常压干燥制备出了疏水性和热稳定性均良好的SiO2气凝胶。

#### **1.2.3.2 超临界干燥**

超临界干燥的原理是:在高压容器内,控制容器内气压和温度,使其超过干燥介质 的临界点,此时气液界面消失,表面张力不复存在。这一条件下 干燥介质替换醇凝胶中的溶剂,替换结束后,通过容器的排泄阀 释放干燥介质,直至容器内的温度和压力降至常温常压,即得到 具有纳米尺寸网络结构的气凝胶。超临界干燥得到的气凝胶基 本上保持原有凝胶的网络结构 ,且收缩量很小。制备的气凝胶 孔洞率可达 99.8%以上[14]。

超临界干燥技术是防止干燥过程中凝胶破裂的最有效方法之一,此技术旨在通过对压力和温度的控制,使溶剂在干燥过程中达到其本身的临界点,完成液相至气相的超临界转变。由于干燥过程中的溶剂无明显表面张力,在湿凝胶向气凝胶转变的过程中,可以避免或减少干燥时因溶剂表面张力导致的体积大幅收缩和开裂,从而制得保持湿凝胶原有形状和结构的气凝胶[15]。1931年Kistlers使用的就是超临界干燥技术,目前仍广泛应用于SiO2气凝胶制备。但是,超临界干燥也存在许多不足之处。由于高温高压和有机溶剂的易燃性,超临界干燥存在很大危险性,设备昂贵且复杂,难以进行连续性及规模化生产[16]。

#### **1.2.3.3 冷冻干燥**

冷冻干燥技术是真空技术与低温技术的结合。一般采用冷冻干燥法要经过四个步骤:制取前驱体溶液或溶胶、前驱体溶液或溶胶的冻结、冻结物的冷冻干燥和干燥物的热处理[17]。从理论上分析,冷冻干燥可以在很大程度上解决干燥过程中粒子团聚的问题[18]。冷冻干燥在低温、负压下使冻成固相的溶剂升华,达到排除溶剂的目的。由于溶剂被冻结,与胶体颗粒连在一起,气液界面不再存在,毛细管力大大减小,从而有效避免了团聚现象口。冷冻干燥法充分利用了溶剂的特性,当溶剂冻成固态时,其体积膨胀,使得原先彼此相互靠近的凝胶粒子适当分开,利于克服干燥收缩现象。但是,冷冻干燥也有许多缺点,如干燥周期长,孔隙溶剂的冷冻膨胀在一定程度上会导致网络结构损坏等[19]。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 干燥方法 | 缺点 | 优点 |
| 超临界干燥法 | 设备费用昂贵、干燥工艺参数控制复杂 | 能够获得完整结构气凝胶、孔隙率能达到99.8%以上 |
| 常压干燥法 | 干燥产物受干燥条件影响、易开裂和收缩、干燥时间长、产物密度值有限、产生不需要的副产品、替换溶剂浪费量大 | 操作简单、费用低、产品质量提高潜力大 |
| 冷冻干燥法 | 干燥时间长、易开裂、气孔率低、干燥成功率低 | 操作简单、费用低 |

### **1.2.4 硅基气凝胶的应用**

#### **1.2.4.1保温隔热材料**

二氧化硅气凝胶导热系数极低,仅在0.02w/(m.k)左右,被认为是一种超级绝热材料。目前所有的纳米孔绝热材料都选用二氧化硅气凝胶作为纳米孔的载体[20]。二氧化硅气凝胶现已广泛应用在航空航天、工业保温、建筑材料、食品包装等领域。保温隔热是硅基气凝胶的典型应用,气凝胶保温隔热材料的隔热原理[21,22]为 (1)对流:当气凝胶材料中的气孔直径小于空气分子的平均自由程(70nm)时,气孔内的空气分子就失去自由流动的能力,附着在气孔壁上,这时材料处于近似真空状态。(2)辐射:由于气凝胶内的气孔均为纳米级气孔,再加材料本身极低的体积密度,使材料内部气孔壁数目趋于"无穷多",对于每一个气孔壁来说都有遮热板的作用,因而产生近于"无穷多遮热板"的效应,从而使辐射传热下降到近乎最低极限。(3)热传导:由于无穷多纳米孔的存在,热流在固体中就只能沿着气孔壁传递,无穷多的气孔壁构成了"无穷长路径"效应,使得固体 热传导的能力下降到接近最低极限。

#### **1.2.4.2载体材料**

二氧化硅气凝胶孔隙率高、比表面积大,生物相容性良好,是一种新型的催化剂、吸附剂、药物载体材料。功能性复合硅基气凝胶一般通过浸泡法、原位合成法、气相沉积法制备得到。例如,在催化剂载体中的应用。通过混合TiO2和SiO2溶胶或者共水解钛、硅的金属醇盐等方法可以制得TiO2SiO2气凝胶。SiO2的添加使TiO2-SiO2气凝胶的比表 面积、吸附性能和光催化活性都得到提高。

#### **1.2.4.3光学材料**

二氧化硅气凝胶貝有极高的孔隙率,这使它经过适当改性后可制备成高透性的薄膜或分散体。并且经过表面改性的二氧化 硅气凝胶貝有超疏水特性,可应用在自清洁表面。利用二氧化硅气凝胶制成的玻璃耐热阻、防辐射,吸音效果好[23],具有广 阔的应用前景。

#### **1.2.4.4生物材料**

二氧化硅气凝胶在生物医学材料领域也成为研究热点。二氧化硅气凝胶良好的生物相容性使其在人体组织工程材料、生物 医用植入材料、生物医学成像技术和生物传感器等方面广泛研究和应用。经强度改性、孔隙改良后的二氧化硅气凝胶被应 用于骨组织修复支架材料,对于人体骨组织修复、血管生长有良好的促进作用。利用二氧化硅气凝胶三维多孔结构可以模拟人 体器官结构,评估某些生物医学成像技术。此外,二氧化硅气凝胶制成的固定载体生物传感器,具有高吸附性、强采集效率, 可实现不同生物组织的固定[23]。关于二氧化硅气凝胶在生物材料方面的应用,国内报告较少,具有很广的研究开发空间,需要 对其孔隙结构、表面活性等物理化学性能进行更多的研究,设计制造出更多有使用价值的生物材料。

#### **1.2.4.5声学材料**

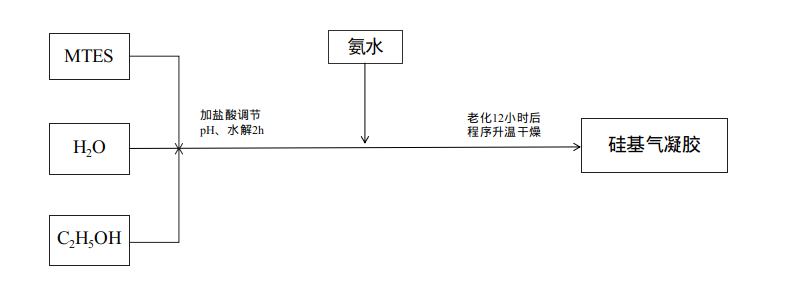
由于硅基气凝胶气凝胶独特的纳米多孔结构,声音在孔洞内部传播时能量损失较大,使声波振幅减小,声速减慢,而且在目前的固体材料 中,气凝胶具有较低的声传播速率(仅为100m/s)、声阻抗可变范围较大(z=103-107kg/(m2.s))等特点·因此,Si02气凝胶是一种 理想的声学延迟材料,具有耐高温、抗老化、耐烛等优点·目前,Si02气凝胶在隔音窗户、声学仪器、超声探测器等方面得到了 广泛应用。

#### **1.2.4.6集成电路**

集成电路的衬底材料是影响其运行速度的关键之一,目前所用衬底材料为氧化铝陶瓷,它的介电常数较高,虽然人们试图用低介电常数的高分子材料（如聚酰亚胺）替代,但会带来热应力问题。硅基气凝胶膜的介电常数很低（1～2）,击穿电压高,而且膨胀系数与硅材料接近,热稳定好,应用到集成电路中,可有效降低互连延迟、串扰和能耗,有望将运算速度提高3倍。但目前膜的吸湿性、漏电流和开裂仍是需要解决的问题。

## 1.3 研究目的及主要内容

## 1.4 技术路线



# 第2章 实验部分

## 2.1 仪器及装置

## 2.2 试剂及材料

## 2.3 XXX的合成实验

2.3.1 XXX对YYY的影响实验

2.3.2 XXX对YYY的影响实验

…….()

## 2.4 XXX对YYY的吸附实验

## 2.4.1 XXX对吸附的影响

2.4.2…..

## 2.5 表征实验

2.5.1 XXX的测定

2.5.2 YYY的测定

……（整个第二章只涉及实验过程，不涉及实验结果，很说清楚实验具体是怎么做的）

# 第3章 结果与讨论

## 3.1 XXX条件对YYY的影响

## 3.2 XXX条件对YYY的影响

….

3.X 吸附容量

3.Y 等温吸附曲线

3.z 吸附动力学

（在这一章给出实验结果，并对实验结果进行讨论，分析，解释）

# 结论

参考文献目录（引用的文献要在正文中标注）

[1]吴晓栋,宋梓豪,王伟,崔艺,黄舜天,严文倩,马悦程,赵一帆,黄龙金,李博雅,林本兰,崔升,沈晓冬.气凝胶材料的研究进展[J].南京工业大学学报(自然科学版),2020,42(04):405-451.

[2]姜小青.二氧化硅气凝胶的研究进展[J].精细与专用化学品,2020,28(09):42-46.

[3]KistlerSS.Coherent expanded aerogels andjellies[J].Nature,1931,127(3211):741.

[4]Teichner S J , Nicolaon A , Vicarini M A ,et al.Inorganic oxide aerogels[J] .Advances in Colloid

&Interface Science ,1976 ,5(3 ):245-273.

[5]Tewari P H,Hunt A J,Lofftus K D,Ambient-temperature supercritical dring of transparent aerogels[J].Materials Letters.1985,(3):363-367.

[6]Yokogawa H,Yokoyama M.Hydrophobic silica aerogels|J].Journal of Non-crystalline Solids, 1995,186(2):23-29.

[7]马利国,孙艳荣,李东来,任富建,李建平.二氧化硅气凝胶硅源选择的研究进展[J].无机盐工业,2020,52(08):11-16.

[8]李华,霍丽,吴乌云高娃.二氧化硅气凝胶制备条件的选择[J].广州化工,2012,40(03):14-16.

[9]王帆,王涛.以甲基三乙氧基硅烷为原料制备疏水性整体气凝胶的研究[J].化工新型材料,2008,36(12):33-35.

[10]He S,Chen X.Flexible silica aerogel based on methyltrimethoxysilane with improved mechanical property[J].Journal of Non-Crystal line Solids,2017,463:6-11

[11]沈晓冬,吴晓栋,孔勇,崔升. 气凝胶纳米材料的研究进展[C]. 中国绝热节能材料协会.第三届“行业创新大会”暨协会第七届四次常务理事会论文集.中国绝热节能材料协会:中国绝热节能材料协会,2019:29-35.

[12]姚兰芳,沈军.常匝下低折射率纳米多孔二氧化硅薄膜的制备.同济大学学报(自然科学版),2003,23(9):1123-1126.

[13]刘世明,曾令可.SiO2气凝胶常压干燥制备及性能分析[J].中国陶瓷,2008,44(10):30—32.

[14]沈军,王珏,吴翔.气凝胶——一种结构可控的新型功能材 料.材料科学与工程,1994,12(3):1

[15]FabioE,Machado.Preparation of zin coxide nano pow—derby freeze-drying[J].Journal of Metastable and Nanocrystalline Matertals,2001,4:7i一76.

[16]何飞,郝晓东,杨丽丽,等.二氧化硅气凝胶的制备方法研究.材料导报,2005,19(专辑IV):30-33

[17]左小荣.常压干燥制备二氧化硅气凝胶的工艺研究[D].湖南,中南林业科技大学,2013.

[18]刘祥志,朴玲钰,毛立娟,等.真空冷冻干燥制备高比表面积纳米氧化铝[J].物理化学学报,2010,26(4):1171—1176.

[19]Wang BH,Zhang WB,Zhang W,eta1.Progress indring technology for nano materials [J]. Drying Techno l o-gY,2005,23(1-2):7-23.

[20]倪文,刘凤梅.纳米孔超级绝热材 料的原理及制备卩].保温材料与建筑节 能,2015,35(1):87.96.

[21]何雅玲,谢涛.气凝胶纳米多孔材 料传热计算根型研究进展卩].科学通报, 2015,60(2):137.163.

[22]郭雨含,刘向东,王燕,等.Si02气 凝胶导热柑理的分了动力学糗拟硼究 [J].工程热物理学报,2011,32(1):107-110.

[23]K.l.Jensen,J.M.Schultz,F.H.Kristiansen,etal.Development windows based on highly insulating aerogel glazings[J].Journal Of Non-CrystallineSOlids,2004,350(2004)351一357.

[23]刘朝辉,苏勋家,侯根良,等.SiO2 气凝胶在生物传感器上的应用[C],全国功能材料学术年会,2006.