

常压干燥制备 SiO₂ 气凝胶的研究

Preparation of Silica Aerogel *via* Ambient Pressure Drying

吕鹏鹏, 赵海雷, 刘欣, 李兴旺

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

LU Peng-peng, ZHAO Hai-lei, LIU Xin, LI Xing-wang

(School of Materials Science and Engineering, University of

Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 以水玻璃为硅源, 采用常压干燥制备了 SiO₂ 气凝胶。研究了老化时间、老化剂种类、干燥溶剂种类以及表面改性对 SiO₂ 气凝胶结构和性能的影响。结果表明: 制得的 SiO₂ 气凝胶具有良好的疏水性, 密度为 0.082g/cm³, 孔隙率为 96.26%, 比表面积达到 585.4m²/g。采用扫描电镜 (SEM)、傅里叶变换红外分析 (FT-IR)、热重分析 (TG)、差热分析 (DTA) 等对疏水型气凝胶的结构和性能进行了研究。

关键词: SiO₂ 气凝胶; 常压干燥; 老化; 溶剂置换; 表面改性

中图分类号: TU551.39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)04-0022-05

Abstract: Hydrophobic silica aerogel was prepared from commercial water glass *via* ambient pressure drying. The effects of aging times, aging agents, drying solvent categories and surface modification on the microstructure and properties of silica aerogel were investigated. The results showed that the density, porosity and specific surface area of the prepared silica aerogel were 0.082g/cm³, 96.26% and 585.4m²/g, respectively. The structure and properties of hydrophobic silica aerogel were analyzed by scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectra (FT-IR), thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA).

Key words: silica aerogel; ambient pressure drying; aging; solvent exchange; surface modification

SiO₂ 气凝胶是一种新型纳米多孔材料, 具有低密度、高孔隙率、高比表面积、低热导率、低光折射率和低声传播速度^[1-5]等特点, 在较多领域具有很大的应用潜力。在气凝胶的制备中常常采用超临界干燥技术, 可以有效防止干燥过程中材料的收缩, 但是该干燥方法对设备要求高、耗能大、操作危险性高, 导致气凝胶的生产成本明显提高, 难以实现大规模工业生产。相比之下, 常压干燥以其操作简便、安全性高引起了人们的广泛关注。目前, 常压干燥得到的 SiO₂ 气凝胶已表现出良好的性能, 例如 Gurav^[6] 常压干燥合成的 SiO₂ 气凝胶密度为 0.092g/cm³, 孔隙率 97%, 体积收缩约 12%, 性能接近超临界干燥法合成的性能指标。

与超临界干燥相比, 常压干燥中因表面张力引起的干燥应力较大, 易导致气凝胶干燥过程中破裂。降低干燥应力, 可以从增大毛细管半径, 减小气液界面表面张力和增大接触角三个方面进行。此外, 强化 SiO₂ 湿凝胶的网络骨架强度, 也可以达到类似效果。在实际的气凝胶制备过程中, 通过老化、溶剂置换及表面改

性, 可以有效降低干燥过程中的表面张力。

虽然现在对常压干燥合成 SiO₂ 气凝胶已有不少制备工艺和性能方面的研究, 但是专门地对老化、溶剂置换及表面改性对常压干燥合成 SiO₂ 气凝胶的研究较少。本工作以廉价的水玻璃为硅源, 通过常压干燥制备了 SiO₂ 气凝胶粉体, 并且系统地研究了老化工艺条件、置换溶剂种类以及表面改性对 SiO₂ 气凝胶结构和性能的影响。

1 实验

1.1 SiO₂ 气凝胶的制备

选取 21% (质量分数, 下同) 的水玻璃 (Na₂O · nSiO₂, n=2.36), 30% 甲酰胺, 按水玻璃: 甲酰胺: 乙二醇 (物质的量之比) 为 1:3:1 混合, 通过磁力搅拌使其混合均匀, 用 10% 的冰醋酸调节溶液的 pH 值至 12~13, 室温下静置使之形成凝胶。

将所得凝胶分别在不同老化液 (去离子水和无水

乙醇)中老化一定时间(1, 2, 3, 4d 和 5d),接着先后用自来水和去离子水洗涤数次以除去 Na⁺,然后在乙醇中浸泡 3d 进行溶剂置换,每隔 24h 更换乙醇一次。将所得湿凝胶分别在室温(约 25℃), 50℃ 和 80℃ 依次干燥 24h,制得 SiO₂ 气凝胶。

对于溶剂置换的研究,是将在去离子水中老化 4d 的湿凝胶,分别用不同溶剂(去离子水、丙酮、乙醇、异丙醇和正己烷)进行溶剂置换 3d,之后采取上述相同干燥制度进行常压干燥;对于凝胶表面改性的研究,是将在去离子水中老化 4d、正己烷溶剂置换 3d 的湿凝胶,置于三甲基氯硅烷(TMCS)/正己烷混合溶液(体积比 1:9)中,室温下静置 2d 后用正己烷洗涤数次,之后采取上述相同干燥制度进行干燥,得到表面改性的 SiO₂ 气凝胶。

1.2 气凝胶的性能表征

SiO₂ 气凝胶的密度用堆积密度表征,将制得的气凝胶粉体过 140 目筛,装入 5mL 精密量筒振荡 550 次,读出粉体体积;再称量得到粉体质量(精确到 0.001g),质量与体积的比即为堆积密度。根据得到的堆积密度,利用式(1)估算所得气凝胶的孔隙率 P :

$$P = 100(1 - \rho/\rho_s) \quad (1)$$

式中: ρ 和 ρ_s 分别为气凝胶和 SiO₂ 的密度($\rho_s = 2.19\text{g/cm}^3$)^[7]。

利用扫描电子显微镜(SEM, LEO-1450)观察 SiO₂ 气凝胶粉体的微观形貌;利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, NEXUS FT-IR670)测试改性前后气凝胶的红外吸收谱;用比表面积分析仪(BET, Micromeritics, Modle ASAP2010)测定气凝胶的比表面积;用热重-差热分析仪(NETZSCH STA 449C)测试 SiO₂ 气凝胶的 TG-DTA 曲线;采用室温水蒸气吸附法测试气凝胶样品的饱和水蒸气吸附(吸附温度为 80℃)特性;通过用滴管将去离子水滴到气凝胶粉体上,观察水滴在粉体中的浸润性,研究 SiO₂ 气凝胶疏水性能。

2 结果与讨论

2.1 老化时间和老化剂种类对 SiO₂ 气凝胶性能影响

图 1 为采用不同老化剂制得的 SiO₂ 气凝胶密度和孔隙率随老化时间的变化情况。可知, SiO₂ 气凝胶密度随老化时间的延长呈现先减小后增大的趋势;相应地,孔隙率先增大后减小。以去离子水为老化剂,当老化时间为 4d 时,气凝胶密度达到最低,为 0.136g/cm³,孔隙率为 93.79%。而以无水乙醇为老化剂时,当老化时间为 3d 时,气凝胶密度最低为 0.176g/cm³,孔隙率为 91.93%。从微观形貌图(图 2)可以看出,

SiO₂ 气凝胶颗粒均匀。随着老化时间的延长,气凝胶颗粒呈现缓慢变大的趋势。

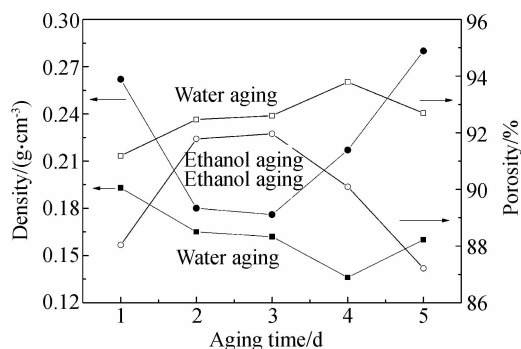
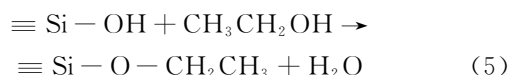
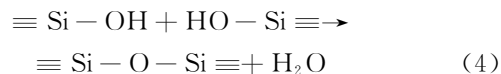
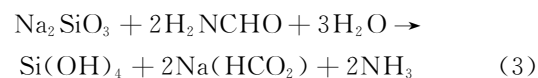


图 1 老化时间和老化剂种类对气凝胶密度和孔隙率的影响
Fig. 1 Effects of aging times and aging agents on the density and porosity of aerogel

由于制备出的新鲜凝胶并未反应完全^[8],在老化过程中,解离、团聚等物理化学反应可继续进行,一些溶液中残余的 Si(OH)₄ 将向具有负曲率半径的颈部沉积,与颈部的羟基发生缩合反应,提高凝胶的骨架强度,减少收缩,提高孔隙率。因此老化初始,随着时间的延长,气凝胶的密度逐渐减小。但是随着老化时间的继续延长,过多的未反应 Si(OH)₄ 凝胶颗粒之间的羟基发生缩合反应,颗粒相互粘连而继续长大,使得基团向凝胶骨架沉积,引起骨架结构不断变粗,质量变大,气凝胶的密度增大,孔隙率降低。所以气凝胶的密度在减小后又增大。

图 3 为不同老化剂制备的气凝胶的微观形貌图,可以看出,无水乙醇老化的气凝胶二次颗粒比去离子水老化的要粗大一些,均匀性稍差。

Bakowie^[9]指出,甲酰胺在碱性环境中发生反应(2),和水玻璃作用使得 Na₂SiO₃ 发生反应水解成 Si(OH)₄(反应(3)),Si(OH)₄ 缩聚形成—Si—O—Si—无限延伸的三维网络骨架,如反应(4)所示。



无水乙醇具有强烈的吸水作用,可以对水产生锁闭效应,在乙醇分子周围形成水化膜,造成体系中自由水的降低。因此当无水乙醇作为老化剂时,由于无水乙醇的作用使得凝胶骨架内自由水的减少,反应(4)加速进行,湿凝胶表面羟基间的缩合反应加剧,引起粒子

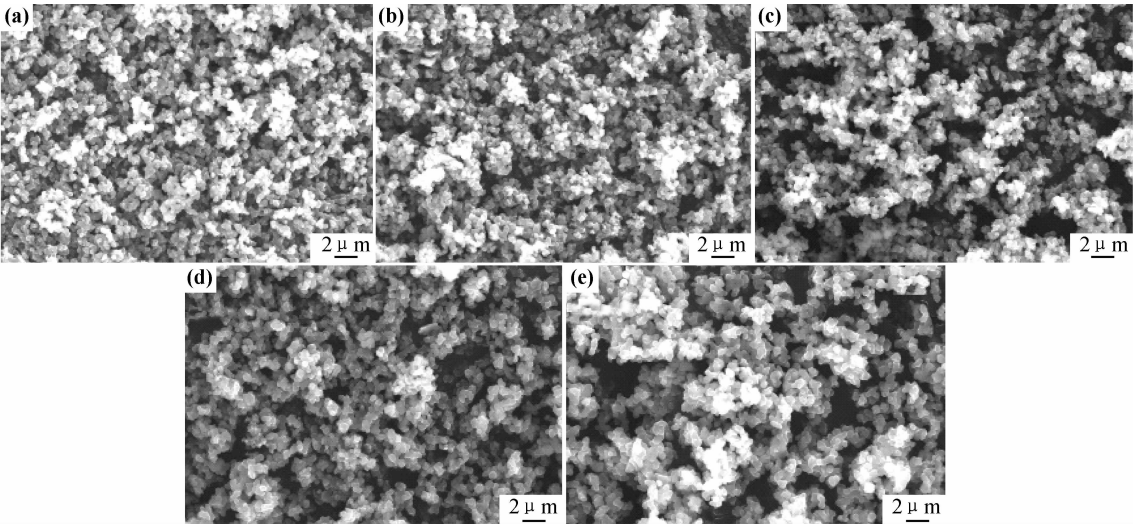


图 2 不同老化时间气凝胶(去离子水老化)SEM 照片
(a)1 天;(b)2 天;(c)3 天;(d)4 天;(e)5 天

Fig. 2 SEM images of aerogel (water aging) by different aging times (a)1d;(b)2d;(c)3d;(d)4d;(e)5d

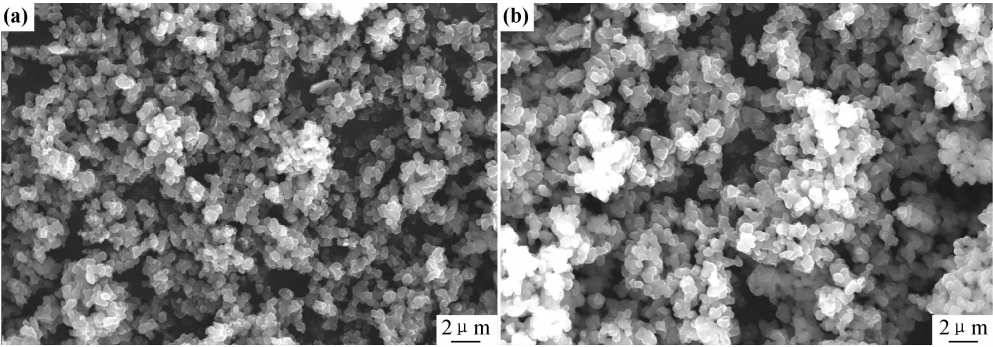


图 3 水(a)和乙醇(b)老化气凝胶 SEM 照片(老化 4 天)

Fig. 3 SEM images of aerogel (aging for 4d) by aging agents of water (a) and ethanol (b)

的长大,导致凝胶内部孔的减少,密度变大。同时,乙醇还能与表面羟基进行缩合,如反应(5)所示,也会增加骨架的质量,从而提高材料的密度。

2.2 干燥溶剂种类对 SiO₂ 气凝胶性能的影响

选用了 5 种具有不同表面张力的溶剂(去离子水、丙酮、乙醇、异丙醇和正己烷)对凝胶进行溶剂置换步骤。所用溶剂的表面张力及溶剂置换后气凝胶的密度如表 1 所示。可以看出,随着干燥溶剂表面张力的减小,所得气凝胶的密度也相应地减小。与水作为干燥溶剂相比,以正己烷作为干燥溶剂所得粉体的密度降低了 85.74%。这是由于使用低表面张力的溶剂,降

低了凝胶干燥过程中所受的毛细管力,减少了凝胶骨架结构的收缩,从而降低了 SiO₂ 气凝胶的密度。

2.3 表面改性对 SiO₂ 气凝胶性能的影响

为提高所制备 SiO₂ 气凝胶的疏水性能,选用三甲基氯硅烷/正己烷混合溶液(体积比 1 : 9)为改性溶液,对湿凝胶进行表面改性处理。

表 2 为表面改性前后 SiO₂ 气凝胶的性能。可以看出,改性后 SiO₂ 气凝胶的密度变化不大,但比表面积增加了 228.1%,达到 585.4m²/g。与文献[8, 10-12]相比,本工作改性后的 SiO₂ 气凝胶密度较低,比表面积较高。图 4 是相对应的微观形貌图,可以看出在改性之后,气凝胶颗粒均匀度变好,颗粒略有增大。

TMCS 表面改性处理提高了 SiO₂ 气凝胶的疏水性能。图 5 是 SiO₂ 气凝胶改性前后的水吸附曲线。表面改性后气凝胶对水蒸气的吸附量显著降低,并且随着暴露于水蒸气中时间的增长,疏水后的气凝胶增

表 1 干燥溶剂表面张力对气凝胶密度的影响

Table 1 Effect of surface tension on the density of aerogel

Solvent	Deionized water	Acetone	Ethanol	Isopropanol	n-hexane
$\gamma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	72.75	23.7	22.32	21.7	18.4
$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.554	0.139	0.136	0.095	0.079

表 2 表面改性对气凝胶性能的影响

Table 2 Effect of surface modification on the properties of aerogel

Silicon source		$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Hydrophobicity	Reference
Water glass	Unmodified	0.079	178.5	Hydrophilic	This work
	Modified	0.082	585.4	Hydrophobic	
Water glass	Unmodified	0.148	322.0	Hydrophilic	[8]
	Modified	0.148	372.0	Hydrophobic	
Water glass	Modified	0.096	521.5	Hydrophobic	[10]
		0.120	643.6	Hydrophobic	[11]
		0.138	507.0	Hydrophobic	[12]

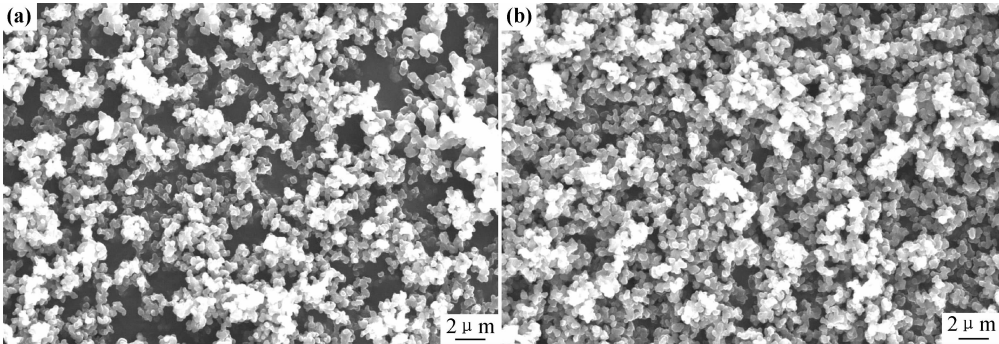


图 4 未表面改性(a)和表面改性(b)气凝胶 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of unmodified (a) and modified (b) aerogel

重渐趋缓慢。当暴露在水蒸气中 60h 时,改性前气凝胶的水蒸气吸附率为 15.48%,而改性后气凝胶的吸附率只有 6.24%,可见表面改性明显提高了 SiO₂ 气凝胶的疏水性能。此外,液态水在与未经表面改性的 SiO₂ 气凝胶接触时,两者迅速相浸润,而液态水在表面改性后 SiO₂ 气凝胶表面不浸润,水珠单独存在,显示出良好的疏水性能。

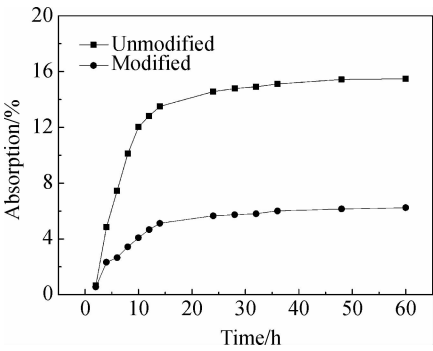


图 5 未改性和改性气凝胶水吸附曲线

Fig. 5 Water vapor adsorption curves of unmodified and modified aerogel

采用傅里叶红外光谱测试了改性前后 SiO₂ 气凝胶粉体的 FT-IR 谱,结果如图 6 所示。可以看出,表面改性后的气凝胶比未改性的要明显多出两个峰:一个在 1268cm⁻¹附近,代表 Si—CH₃ 的振动,另外一个

在 2927cm⁻¹附近,代表 C—H 伸展振动,说明 SiO₂ 气凝胶在改性之后表面嫁接上了 Si—CH₃ 基团。466, 800cm⁻¹和 1091cm⁻¹附近出现的谱带分别代表 Si—O—Si 的弯曲振动、对称伸缩振动以及反对称伸缩振动。

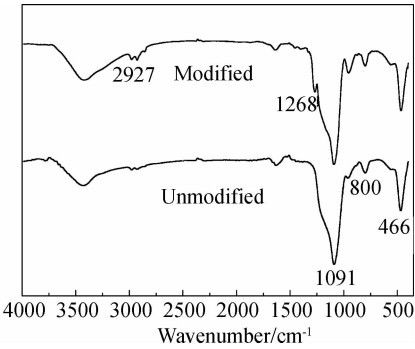
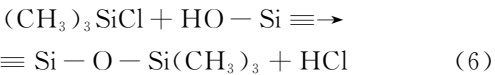


图 6 未改性和改性气凝胶的红外光谱

Fig. 6 FT-IR spectra of unmodified and modified aerogel

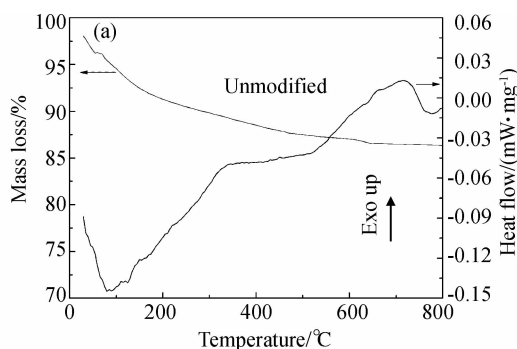
TMCS 对凝胶表面改性的反应机理见式(6)。



表面改性后,气凝胶表面的羟基—OH 将被—O—Si—R 取代。—O—Si—R 基团的质量比—OH 基团要大,因而制备气凝胶的密度会稍微增大;同时,溶剂正己烷与凝胶孔隙内壁的接触角 θ 变大,干燥时的毛细管压力变小,因而收缩减少,保持了良好的网络结

构,从而提高了所制气凝胶的比表面积。此外,水对有机基团的浸润性差,因而改性后的 SiO_2 气凝胶表现出较强的疏水性。

图 7 是改性前后 SiO_2 气凝胶的 TG-DTA 曲线。在 $20\sim 150^\circ\text{C}$ 之间,改性前后气凝胶的 DTA 曲线都有吸热峰,这是由气凝胶表面以物理吸附状态存在的水和残余溶剂的迅速挥发^[13]引起的。在 $150\sim 800^\circ\text{C}$ 之



间,未改性的 SiO_2 气凝胶质量损失较少,而改性 SiO_2 气凝胶质量下降迅速, $580, 680^\circ\text{C}$ 和 780°C 左右的吸热峰对应于气凝胶网络中的有机基团($-\text{OR}$)的氧化和相转变^[14]。改性 SiO_2 气凝胶最后的失重率要高于未改性的,这是由于经表面改性后, SiO_2 气凝胶表面嫁接上许多有机基团,这些基团在升温过程中由于氧化而失去,从而增大了改性后气凝胶的失重率。

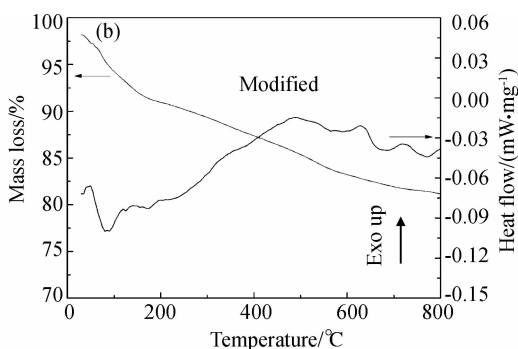


图 7 未改性(a)和改性后(b)气凝胶粉体的 TG-DTA 分析

Fig. 7 TG-DTA analysis of unmodified (a) and modified (b) aerogel

3 结论

(1)在以水玻璃为硅源,常压干燥制备 SiO_2 气凝胶过程中,适当的老化时间可以有效提高 SiO_2 湿凝胶的骨架强度,改善 SiO_2 气凝胶的性能;以去离子水为老化剂的 SiO_2 气凝胶性能优于以乙醇为老化剂的。

(2)采用低表面张力的干燥溶剂降低了凝胶在干燥过程中所受的毛细管力,减少了凝胶骨架结构的收缩,明显增大了 SiO_2 气凝胶的孔隙率,并降低了密度。

(3)三甲基硅烷改性使得凝胶表面嫁接上憎水基团,减少干燥时的骨架收缩,保持了良好的网络结构,提高了气凝胶的比表面积,而且改善了疏水性能。

参考文献

- [1] FRICKE J, EMMERLING A. Aerogels-recent progress in production techniques and novel applications [J]. Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13(1-3): 299-303.
- [2] RAO A V, BHAGAT S D, HIRASHIMA H, et al. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor [J]. Colloid and Interface Science, 2006, 300(1): 279-285.
- [3] HRUBESH L W. Aerogel applications [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 335-342.
- [4] PAJONK G M. Transparent silica aerogels [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 225: 307-314.
- [5] HWANG S W, JUNG H H. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying [J]. Sol-Gel Science and Technology, 2007, 41(2): 139-146.
- [6] GURAV J L, RAO A V, BANGI U H. Hydrophobic and low density silica aerogels dried at ambient pressure using TEOS precursor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 471(1-2): 296-302.

- [7] WANG L J, ZHAO S Y, YANG M. Structural characteristics and thermal conductivity of ambient pressure dried silica aerogels with one-step solvent exchange/surface modification [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113(1): 485-490.
- [8] 张秀华, 赵海雷, 何方, 等. SiO_2 气凝胶的常压制备与表面改性 [J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(2): 157-162.
- [9] BAKOWIES D, KOLLMAN P A. Theoretical study of base-catalyzed amide hydrolysis: gas-and aqueous-phase hydrolysis of formamide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(24): 5712-5726.
- [10] 沈军, 王际超, 倪星元, 等. 以水玻璃为源常压制备高保温二氧化硅气凝胶 [J]. 功能材料, 2009, 40(1): 149-151.
- [11] 倪文, 梁涛, 杨海龙, 等. 以工业水玻璃为原料制备纳米孔 SiO_2 气凝胶块体材料 [J]. 河南化工, 2007, 24(1): 22-24.
- [12] LEE C J, KIM G S, HYUN S H. Synthesis of silica aerogels from waterglass via new modified ambient drying [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(11): 2237-2241.
- [13] KWON Y G, CHOI S Y, KANG E S. Ambient-dried silica aerogel doped with TiO_2 powder for thermal insulation [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(24): 6075-6079.
- [14] MAH S K, CHUNG I J. Effects of dimethyldiethoxysilane addition on tetraethylorthosilicate sol-gel process [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 183(3): 252-259.

收稿日期: 2011-05-28; 修订日期: 2011-12-18

作者简介: 吕鹏鹏(1987—), 男, 博士研究生, 从事纳米多孔材料和锂离子电池负极关键材料方面的研究, 联系地址: 北京科技大学材料科学与工程 253 信箱(100083), E-mail: islyway@126.com