

二氧化硅气凝胶的常压低温快速制备和表征

Carrington M TAKAWIRA^a, 虞雅伦^a, 庄广清^a, 黄益^a, 邵建中^{a, b}

(浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 二氧化硅气凝胶凭借其极高的孔隙率和低导热性能已成为近年的热门研究材料之一。文章在常压低温条件下以正硅酸四乙酯为硅源, 异丙醇和正己烷溶液为溶剂, 通过低表面能溶剂置换以及粒子表面改性的方法快速制备无机气凝胶材料, 并采用 FE-SEM、HR-TEM、FTIR-ATR 光谱及 X 射线衍射分析等手段对所制备气凝胶材料的表观形貌、化学结构以及结晶性能进行表征。研究表明: 制得的二氧化硅气凝胶表面连有疏水的 Si-CH₃ 基团、存在丰富的介孔结构, 粒子和孔隙的尺寸较小, 是一种孔隙率高、轻质、且热稳定性较高的微晶纳米材料, 具有广泛的应用前景。

关键词: 气凝胶; 溶胶-凝胶; 溶剂置换; 表面改性

中图分类号: TQ127.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 02-0178-04 **引用页码:** 030204

0 引言

气凝胶是一种具有低密度、多孔穴特征的固态材料。在制备过程中, 由于凝胶中的液体介质被置换为气体介质, 且凝胶体积不发生收缩, 因而气凝胶中的空气含量可达到 95% 以上, 且其具有极高的孔隙度和表面积^[1-4]。目前常规的气凝胶制备方法是超临界干燥法, 该方法能有效避免凝胶骨架在干燥过程中发生坍塌, 从而可制备出高质量的气凝胶产品。但是其制备过程复杂、成本高、产量低, 且对仪器设备和制备环境的要求很高, 这些客观因素在不同程度上限制了气凝胶的大规模生产与应用。

以溶胶作为前驱体制备离散粒子或网状聚合物凝胶是金属氧化物等材料制备中一种常用的湿化学法。该方法已广泛地应用于材料科学和陶瓷工程领域, 以金属醇盐和金属盐(如氯化物, 硝酸盐和醋酸盐)作为典型的前驱体, 后经不同形式的水解和缩聚反应形成粒子。采用该方法能够有效简化气凝胶的制备过程并降低其制备成本^[5]。此外, 低表面能溶剂置换和粒子表面化学改性这两项技术的应用能够

在一定程度上降低制备气凝胶所需的压力、温度和时间, 从而降低其制备成本^[6]。

本文采用溶胶凝胶技术, 通过溶剂置换和表面改性方法的结合, 以正硅酸四乙酯为硅源前驱体, 在常压常温条件下制备了无机二氧化硅气凝胶。并采用 FE-SEM、HR-TEM、FTIR 及 X 射线衍射分析方法对所制备无机二氧化硅气凝胶的表观形貌、化学结构及结晶性能进行了分析和表征, 期望对降低气凝胶制备成本, 实现气凝胶连续化生产和拓宽气凝胶产品应用领域具有一定的参考价值。

1 试验

1.1 实验材料与试剂

正硅酸四乙酯 (TEOS, AR, 江苏强盛功能化学股份有限公司), 氨水 (AR, 杭州高晶精细化工有限公司), 异丙醇 (AR, 杭州高晶精细化工有限公司) 和正己烷 (AR, 杭州高晶精细化工有限公司), 三甲基氯硅烷 (GC, 阿拉丁)。

1.2 实验方法

1.2.1 二氧化硅气凝胶制备方法

溶胶-凝胶: 将正硅酸四乙酯、异丙醇和正己烷

溶液混合,用磁力搅拌器于 1 500 r/min 转速下充分搅拌 3 h 待用,正硅酸四乙酯、异丙醇和正己烷溶液的混合比例如表 1 所示。

表 1 前驱体混合比例

药品	TEOS/mL	异丙醇/mL	正己烷/mL
用量	10.40	8.20	6.90

向制得的正硅酸四乙酯溶液中逐滴滴加 0.007 mol/L 盐酸溶液,并剧烈搅拌 5 min 使其完全水解,然后向溶液中滴加 1 滴 0.007 mol/L 氨水溶液并剧烈振荡 5 min 左右制得纳米溶胶。为除去反应过程中形成的沉淀,采用中速滤纸对制得的纳米溶胶进行过滤。将过滤后的纳米溶胶在室温条件下静置 10 h 以完成凝胶老化过程。

溶剂置换和表面改性:为防止样品在凝胶老化过程中的溶剂挥发,需在凝胶表面覆盖一层异丙醇。由于异丙醇溶液具有较高表面张力,老化后将样品浸没于正己烷溶液中 3 h 即可将凝胶中的异丙醇溶液置换出来。为降低后期干燥过程中凝胶立体结构的表面能,将置换后的样品浸没于摩尔比为 10:1 的正己烷-甲基氯硅烷溶液中进行表面改性。

干燥:将凝胶样品置于 50 °C 烘箱中干燥 1 h 即可制得气凝胶。

1.2.2 红外光谱分析

采用 Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪,通过 ATR 法对二氧化硅气凝胶进行表征和分析。扫描范围:4 000~400 cm^{-1} ;分辨率:4 cm^{-1} ;扫描次数:32 次。

1.2.3 扫描电子显微镜观察

采用 ULTRA 55 型场发射扫描电子显微镜观察制得二氧化硅气凝胶的表观形貌,工作电压为 2 kV,放大倍数为 10 000。

1.2.4 透射电子显微镜观察

采用 JEM-2100 JEOL 型透射电子显微镜观察分析制得二氧化硅气凝胶的形貌和内部结构,工作电压为 2 kV。

1.2.5 X 射线衍射分析

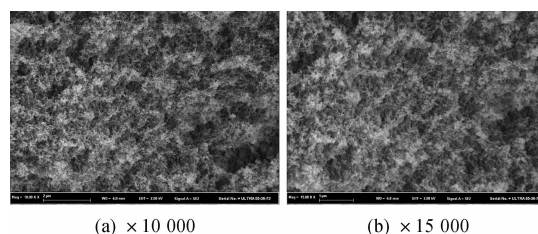
采用 Thermo ARL XTRA 型 X 射线衍射仪测试所得气凝胶的结晶性质。测试条件:X 射线源为镍滤 $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA),扫描角度(2 θ)为 3°~60°,扫描速度为 3°/min。

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 气凝胶表观形貌的 FE-SEM 分析

多孔性是气凝胶材料典型结构,为表征上述结

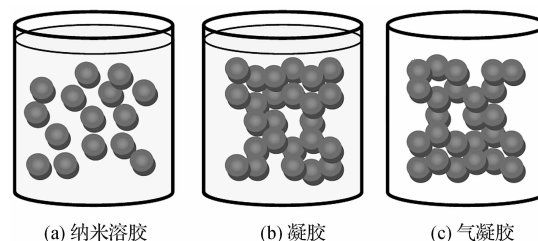
构,采用 FE-SEM 对二氧化硅气凝胶的表观形貌进行测试,如图 1 所示。结果表明,二氧化硅粒子和孔隙都十分微小,均小于 20 nm,显示了所制备的二氧化硅气凝胶具有较佳的多孔性。图 2 为采用溶胶凝胶技术制备气凝胶的过程示意图。常规的二氧化硅气凝胶的制备过程主要分为溶胶-凝胶和湿凝胶的干燥处理两个部分,这两个部分制备均与制得气凝胶的孔隙尺寸紧密相关。因此,本文采用的二氧化硅气凝胶制备方法既能降低气凝胶的制备成本,又能制备得到具有较高孔隙率的优质气凝胶。



(a) $\times 10\ 000$

(b) $\times 15\ 000$

图 1 SiO_2 气凝胶扫描电镜图



(a) 纳米溶胶

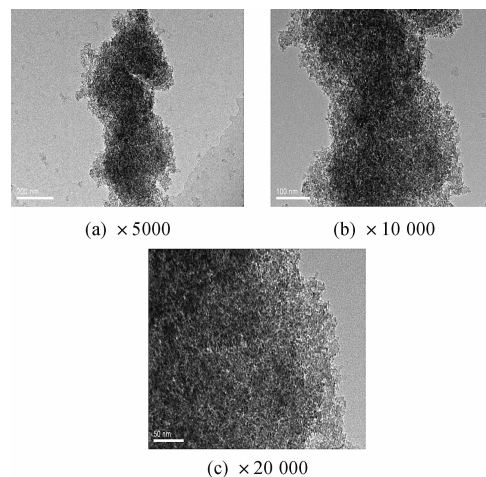
(b) 凝胶

(c) 气凝胶

图 2 溶胶凝胶法制备气凝胶示意图

2.2 SiO_2 气凝胶形貌的 HR-TEM 分析

为进一步探明二氧化硅气凝胶的介孔结构,采用 HR-TEM 对所制备的二氧化硅气凝胶进行内部微观结构测试。由图 3 可知,实验制得的二氧化硅气凝胶存在丰富的介孔结构,粒子和孔隙的尺寸均小于 10 nm,是一种具有超高孔隙率的纳米结构材料。这一结果与 FE-SEM 测试所得结论相吻合。



(a) $\times 5\ 000$

(b) $\times 10\ 000$

(c) $\times 20\ 000$

图 3 SiO_2 气凝胶透射电镜图

2.3 SiO₂ 气凝胶 FTIR 分析

从图4可以看出, Si—CH₃ 结构的气凝胶材料与典型的陶瓷氧化物的结构(参见图5)相吻合。其中 1 070、750、830 cm⁻¹ 和 1 250 cm⁻¹ 处的吸收峰分别是 Si—O—Si 键(陶瓷氧化物结构)和 Si—CH₃ 的吸收振动峰,也是气凝胶材料的主要化学结构。在 750 cm⁻¹ 处的 O—H 面外变形振动峰, 895 cm⁻¹ 处(红箭头)的 C—Cl 伸缩振动峰, 950 cm⁻¹ 以及 2 900 cm⁻¹ 处烷烃链的不对称伸缩振动峰则主要归因于残留催化剂三羟甲基丙烷三缩水甘油醚以及 TMCS 改性后产生的卤代烃^[7-9]。此外,由于残留催化剂中的醚基吸收峰被主要的 Si—O—Si 吸收峰遮蔽,故未能在红外谱图中呈现。

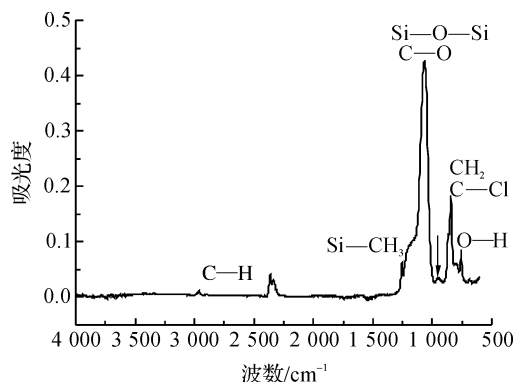


图4 SiO₂ 气凝胶化学结构红外谱图分析

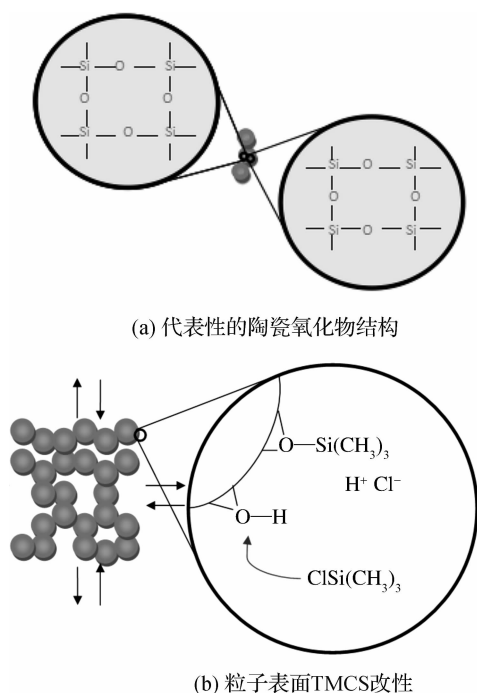


图5 陶瓷氧化物结构及其粒子表面 TMCS 改性示意图

2.4 SiO₂ 气凝胶 XRD 分析

为研究制备的二氧化硅气凝胶材料的晶体性质,采用 XRD 对其结晶结构特征进行分析。如图6所示,在 2θ 为 22° 处有一个较钝的衍射峰,即为制备的二氧化硅气凝胶纳米级微晶衍射峰。分析峰型较钝的原因在于含有大量纳米微晶的材料一般不能形成尖锐的衍射峰,且残留的有机催化剂由于其有机和无定形性质也进一步导致衍射峰的模糊和扩大^[10]。

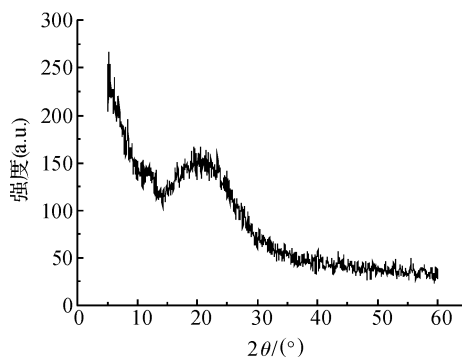


图6 SiO₂ 气凝胶晶体性质 X 射线衍射谱图

3 结 论

采用溶胶-凝胶技术,通过溶剂置换法和表面改性法结合于常压低温条件下快速制备得到介孔无机二氧化硅气凝胶材料。FE-SEM 和 HR-TEM 分析表明,制得的二氧化硅气凝胶具有高孔隙度结构。FTIR 和 XRD 分析表明,经过 TMCS 改性处理后制得的气凝胶具有疏水的 Si—CH₃ 基团且其存在纳米级微晶结构。该新型二氧化硅气凝胶制备方法具有制备成本低,设备简单,操作简便等显著优势,高效简便气凝胶制备方法的研究也有助于推动气凝胶这种多孔结构材料的产业化应用。

参考文献:

- [1] PIERRE A C, PAJONK G M. Chemistry of aerogels and their applications[J]. Chemical Reviews, 2002, 102 (11): 4243-4266.
- [2] 姚连增, 李小毛, 蔡维理, 等. SiO₂ 气凝胶的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(3): 319-323.
- [3] 李伟, 王霞瑜, 张平, 等. 快速溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 气凝胶的研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2002, 24 (1): 64-67.
- [4] 刘朝辉, 苏勋家, 侯根良, 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.

- [5] LU X, CAPS R, FRICKE J, et al. Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 188(3): 226-234.
- [6] CAPADONA L A, MEADOR M A B, ALUNNI A, et al. Flexible, low-density polymer crosslinked silica aerogels[J]. *Polymer*, 2006, 47(16): 5754-5761.
- [7] KIM M T. Deposition behavior of hexamethydisiloxane films based on the FTIR analysis of Si—O—Si and Si—CH₃ bonds[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 311(1-2): 157-163.
- [8] 胡银, 张和平, 黄冬梅, 等. 柔韧性块体疏水二氧化硅气凝胶的制备及表征[J]. *硅酸盐学报*, 2013, (8): 1037-1041.
- [9] 刘洋, 张毅, 李东旭. 常压干燥制备疏水性 SiO₂ 气凝胶[J]. *功能材料*, 2015(5): 5132-5135.
- [10] LI L, YALCIN B, NGUYEN B N, et al. Flexible nanofiber-reinforced aerogel (xerogel) synthesis, manufacture, and characterization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(11): 2491-2501.

Fast Preparation of Inorganic Silica Aerogels Under Ambient Pressure and Low Temperature and Its Representation

Carrington M TAKAWIRA^a, YU Yalun^a, ZHUANG Guangqing^a, HUANG Yi^a, SHAO Jianzhong^{a,b}

(a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education; b. Key Laboratory of Advanced Textile and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: With properties such as extremely high porosity and low thermal conductivity aerogels have become one of important modern materials being studied. In this research, inorganic silica aerogels are fastly prepared in an ambient-pressure and low-temperature method employing mainly low surface energy solvent exchange and particle surface modification with tetraethyl orthosilicate as the silicon source and the isopropanol and hexane solution as the solvent. The resultant mesoporous aerogels are represented through FE-SEM, HR-TEM, FTIR-ATR spectroscopy and XRD analysis with respect to apparent appearance, chemical structure and crystallization property. The results indicate that silica aerogels exhibit a sponge structure with narrow particle and pore size distribution, and there is obvious Si—CH₃ group on the surface of silica aerogel; it is a kind of microcrystalline nanomaterial with high porosity, light mass and high heat stability which leads to its great potential application in many fields in future.

Key words: aerogel; sol-gel; solvent exchange; surface modification

(责任编辑: 许惠儿)