文章编号: 1000-5277(2011)02-0081-06

SiO2 气凝胶的溶胶-凝胶/共沸蒸馏法制备及表征

岳瑞丽,张志建,马 荣,关怀民,童跃进 (福建师范大学化学与材料学院,福建高分子材料重点实验室,福建福州 350007)

摘要:以工业水玻璃为硅源,采用溶胶-凝胶和共沸蒸馏的方法在常压下制备SiO2 气凝胶,研究制备条件对SiO2 气凝胶性能的影响.结果表明,当溶液体系的pH值为4.5,添加2mL甲酰胺作为干燥控制化学添加剂 (DCCA),并以正 醇与凝胶中的水为共沸蒸发介质时,所制备的SiO2 气凝胶具有典型的气凝胶结构特征,经分析SiO2 气凝胶的密度、比表面积、孔容及孔径分布分别为0.19 g/cm³、689 m²/g、2.1 mL/g 和 8.0 nm. 通过X 射线衍射(XRD) 和冷场发射扫描电镜(FESEM) 对SiO2 气凝胶的形貌和微观结构进行表征,SiO2 气凝胶呈非晶态,其颗粒尺寸分布在100 nm 左右. 红外光谱(FTIR) 证实了SiO2 凝胶的形成.

关键词:水玻璃;溶胶-凝胶法;干燥控制化学添加剂;共沸蒸馏;SiO2气凝胶

中图分类号: 0648 文献标识码: A

Preparation of SiO₂ Aerogel by Combining Sol-gel and Azeotropic Distillation Processes and Characterization

YUE Rui-Ii, ZHANG Zhi-jian, MA Rong, GUAN Huai-min, TONG Yue-jin

(Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fujian Key Laboratory for Polymer Materials, Fuzhou 350007, China)

Abstract: U sing cheap water-glass as silica source, the silica aerogel has been prepared via sol-gel method and azeotropic distillation process under ambient pressure. The effect of preparing conditions on the properties of the SiO²aerogel was investigated. The optimum conditions were: pH 4. 5 and 2 mL of formamide as DCCA, *n*-butyl alcohol/water in alcogel for azeotropic distillation medium. The bulk density, specific surface area, pore volume and pore size distribution for the resulting silica aerogel were 0. 19 g/cm³, 689 m²/g, 2. 1 mL/g and 8. 0 nm, respectively. These results indicated a typical structure of the silica aerogel. The morphology and microstructure of the aerogel were observed by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The silica aerogel possess random non-crystal property. The particle size of the SiO²aerogel was around 100 nm. The infrared spectrum (FTIR) verified the form of silica.

Key words: water-glass; sol-gel method; DCCA; azeotropic distillation; silica aerogel

SiO2 气凝胶是近年发展起来的一种新型轻质纳米多孔材料,由于其半透明和密度超轻的特性,有时也被称作"固态烟"或"冷冻烟雾".在结构上具有孔隙率高、密度低、原始颗粒小和比表面积大等特点^[1-2],在力学、声学、热学、光学和电学等诸方面均得到广泛应用,如具有高比表面积、高孔隙率的SiO2 气凝胶可被用作催化剂及催化剂载体^[3];具有低热导率的SiO2 气凝胶可被制作成高温隔热材料^[4];具有强吸附性的SiO2 气凝胶可被用作高效过滤材料^[5];另外还可被制作成切伦柯夫阀值探测

收稿日期: 2010-11-24

器^[6],用来捕捉高能粒子,确定粒子的能量和质量等.

目前国内外合成 SiO₂ 气凝胶的原料主要采用价格昂贵的正硅酸乙酯,干燥通常采用超临界技术. 虽然采用超临界干燥技术可以降低产品表面张力,避免干燥后的气凝胶的微孔萎缩和干裂,然而超临 界工艺对干燥条件要求苛刻,设备复杂,对成本及安全都造成明显的负担,不能连续性和规模化生产, 从而限制了该干燥方法的应用^[7-9].因此,探索维持SiO₂ 气凝胶结构不发生萎缩和碎裂的其它干燥工 艺成为国内外科学工作者的研究热点.于是亚临界干燥、冷冻干燥和常压干燥工艺相继得以开发^[10-11]. 亚临界干燥类似于超临界干燥,只是温度和压力低于临界点,所以技术上处于一个尴尬的地位.纳米 结构的凝胶在冷冻干燥期间其纳米气孔可能会坍塌造成网络结构破坏.常压干燥^[12]通过凝胶表面疏水 改性和低表面张力溶剂置换等来实现,虽然可以改善但是效果有限.本文以廉价工业级硅酸钠为原料, 首次通过加入干燥控制化学添加剂(DCCA)^[13]与共沸蒸馏结合的方法延长SiO₂ 凝胶时间,促进凝胶结 构均匀化,防止干燥时的应力引起收缩和开裂,在常压下采用溶胶-凝胶法,制备大孔容、高比表面的 SiO₂ 气凝胶粉末,并对制备和干燥条件进行优化,对其结构和基本性能进行表征.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

工业水玻璃 (模数为3.57,质量浓度为276.24g/L),福建省沙县金沙白炭黑制造有限公司;浓硫酸 (体积分数为98%)、无水乙醇、正已烷、正丁醇、甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),上海国药集团化学试剂有限公司.

1.2 SiO₂ 气凝胶的制备

量取50 mL 稀硫酸 (V(浓硫酸) V(x) = 1 30) 溶液于500 mL 烧杯中,在磁力搅拌下,采用先 快后慢的方式滴加已稀释的水玻璃 (V(工业水玻璃) V(x) = 1 2) 溶液,直到溶液体系的pH 达4.5 左右为止,然后滴加定量的干燥控制化学添加剂 DCCA 和无水乙醇,搅拌均匀后,置于常温下静置凝 胶,老化2~3 d 后,得到 SiO² 湿凝胶.

向老化后的湿凝胶中分别加入 50 mL 无水乙醇和正已烷交替浸泡12 h,进行溶剂交换.将交换后的湿凝胶捣碎,抽滤并洗涤数次,然后将此湿凝胶放入装有150 mL 共沸蒸馏介质的三颈烧瓶中,搅拌均匀,加热进行共沸蒸馏^[14-15],直至蒸干,然后将剩余样品置于鼓风干燥箱中于105 干燥2 h,即得到 SiO² 气凝胶粉末.

1.3 SiO₂ 气凝胶性能的测试

1.3.1 密度的测定

多孔性物质的密度测量有多种方法.本方法将制得的气凝胶粉体过100目筛,装入10 mL 量筒中 振实550次,然后读出量筒中粉体的体积并称量粉体质量,质量精确至0.001g.质量与体积之比即为 密度,测定3次取其平均值.

1.3.2 比表面积、孔容及孔径分布

采用_{N²} 吸附–脱附法, 以荷兰安米德Belsorp-max 型比表面积及孔隙分析仪测试比表面积、孔容及 孔径分布.

1.3.3 X 射线衍射 (XRD) 分析

采用粉末法,由荷兰飞利浦公司的X Pert Pro MPD 型X 射线衍射仪进行X 射线衍射的测定 (铜 靶, λ = 0.154 18 nm,工作电压 40 kV,电流为 30 mA,扫描范围 10 °~40 °扫描速度为 2 °min). 1.3.4 表观形貌观察

取少量SiO₂ 粉末于一定量乙二醇中进行超声波分散,然后吸取少量分散体系滴至载物台上,红外 干燥后经真空镀铂金处理,采用日本电子公司(JEOL)的JSM-7500F型冷场发射扫描电镜(FE-SEM)观察表观形貌并拍照.

1.3.5 傅里叶变换红外光谱 (FT-HR) 分析

©采用KBPI压户法,通过美国Thermal Fisher 这司的Nicola 15700 型傅里叶变换红外光谱仪进行红外ki.

吸收光谱的测定.

2 结果与讨论

2.1 制备工艺条件对SiO2 气凝胶性能的影响

2.1.1 反应体系的pH 值对凝胶时间的影响

图1 为常温下反应体系pH 值对凝胶时间的影响. 由图 1 可以看出,随着pH 的升高,凝胶时间逐渐缩短,这是因 为 SiO₂ 溶胶的等电点在pH1~3之间,当溶胶的pH 大于 3 时,溶胶的缩聚反应转变为亲核取代反应,反应速率与 [OH⁻] 成正比. 因此,随着pH 的增大,[OH⁻] 也逐渐增 大,缩聚反应速率也逐渐变快,凝胶时间不断减少¹⁶. 同 时从图 1 还可以看出,当pH 为3 左右时,常温下凝胶化时 间约为5 d;当pH 为4 左右,凝胶化时间约为 12 h;当pH 为4.5 时,凝胶化时间约为4 h,得到的凝胶不仅透明均匀,



图1 反应体系 pH 值对凝胶时间的影响

而且不易破碎;当pH>5时,可在数分钟内凝胶,但是所得凝胶容易产生气泡,不均匀,而且不透明, 易破碎.因此,最佳凝胶的pH值优选为4.5.

2.1.2 DCCA的加入对凝胶时间和SiO2气凝胶密度的影响

考察在SiO² 溶胶的凝胶过程添加DCCA 对凝胶时间的影响.结果表明3种DCCA包括甲酰胺、DMF和DMAC的加入,SiO² 的相应凝胶时间均比不加的(3.5h)长,分别是4,4.25,4.5h.凝胶的形成是SiO² 湿凝胶老化过程颗粒表面Si⁻⁻OH之间的缩合所致^[17].由于DCCA的加入,DCCA分子中的羰基氧原子与溶胶表面Si⁻⁻OH间的氢键相互作用,导致DCCA分子包裹溶胶颗粒的表面,造成空间屏蔽作用,减少溶胶颗粒间的碰撞而抑制溶胶表面的缩合,因此延长凝胶时间^[18].

另外, 笔者还发现 DCCA (2 mL) 的加入所得气凝胶的密度值不同. 同样分别以甲酰胺、DMF 和 DMAC 作为 DCCA, 相应SiO₂ 气凝胶的密度分别是0.19, 0.25, 0.37 g/cm³. 由于这3 种DCCA 分子 链结构不同 (分子链上的碳原子数目不同),随着甲酰胺、DMF 和 DMAC 的空间屏蔽作用依次增强而 导致的缩聚反应减慢即凝胶时间延长时,已形成的粒核中心会吸引大部分未聚合的 Si⁻⁻OH, 然后缓 慢聚集,从而形成一个由小微粒构成的更加紧密的网络结构,凝胶的密度取决于其聚集程度^[19-20].因此, 气凝胶的密度随甲酰胺、DMF 和 DMAC 的顺序依次增大. 甲酰胺作为 DCCA 时气凝胶密度最小, 故 本文以其作为 DCCA. 另外,不加入 DCCA 的情况,所得SiO₂ 气凝胶的密度大(0.74 g/cm³),由此说 明 DCCA 的存在影响凝胶网络结构的孔隙率,即由于 DCCA 的空间阻隔作用导致正如文献 [21] 所报 道, DCCA 由于具有抑制溶胶颗粒相互接触的作用,能有效控制气凝胶的收缩,促进微孔的形成. 2.1.3 不同甲酰胺用 量对SiO₂ 气凝胶凝胶时间和外观的影响

以甲酰胺作为DCCA,研究其用量对SiO² 凝胶时间的影响如表1 所示.由表1 可以看出,随着甲酰 胺含量的增大,凝胶时间增长.这是由于随着甲酰胺含量的增大,SiO² 溶胶的浓度相对减小,且颗粒 表面被包覆的程度更大,溶胶的缩合反应速率减小,从而导致凝胶时间增加.实验中还发现,如DCCA 加入量过多将导致样品发黄.因此综合考虑DCCA 对凝胶时间、外观特性以及前述SiO² 气凝胶的密度 等因素的影响,甲酰胺加入量取2 mL 为宜.

V(甲酰胺)/mL	0	2	4	6
<i>t_{凝胶}</i> ∕h	3. 5	4	12	24
外观特性	半透明	透明	发黄	发黄

表1 甲酰胺用量对凝胶时间和外观的影响

2.1.4 不同共沸蒸馏介质对SiO2气凝胶密度的影响

如果直接对SiO2 凝胶进行干燥,水分子容易与SiO2 表面的羟基形成氢键,而且由于水的表面张力 很大 (高达分2 m), A 会造成凝胶干燥时应为引起收缩和开裂, 而形成硬团聚:e因此,通常加入表面^{ki}... 张力较小的溶剂 (如醇、酮、烷烃和苯等),置换凝胶中的水,以达到干燥目的.由于苯和酮毒性较大, 故本文分别选取无水乙醇、正已烷和正丁醇 (表面张力分别是22,18,25 mN/m)为共沸蒸馏介质进 行比较.

当凝胶体系 pH 为4.5,甲酰胺 (2 mL)为DCCA,考察不同共沸蒸馏介质对SiO₂ 气凝胶密度的影响.结果表明,采用不同的共沸蒸馏介质对 SiO₂ 气凝胶的密度影响是不同的.分别采用沸点比水低的无水乙醇和正已烷与凝胶中的水为共沸蒸馏介质,形成共沸时,无水乙醇和正已烷比水更易挥发,不能发挥抑制团聚的作用 (所得干凝胶的相应密度分别为0.66,0.84 g/ cm³);而采用沸点比水高的正丁醇与水为共沸蒸馏介质,正丁醇与水形成共沸时,相对而言水更易挥发.同时,当凝胶中的水分基本被脱除后,SiO₂ 的表面可与正丁醇羟基之间相互作用,从而有效改善SiO₂ 颗粒的团聚,制备得到粒度均匀且密度较低 (0.19 g/ cm³)的SiO₂ 气凝胶粉末.此外,不采用共沸蒸馏的情况,干燥得到的SiO₂ 气凝胶呈带有孔洞的硬块状,这是由于大部分网络结构塌陷而收缩的缘故.

2.2 SiO2 气凝胶的表征

2.2.1 SiO2 气凝胶的比表面、孔容及孔径分布

图 2 是由比表面积、孔容及孔径分布仪对SiO₂ 气凝胶测试得到的吸附和脱附曲线.BET 法测试得 比表面积为689 m²/g,吸附等温曲线表现为近似第 类型等温线,这种等温线表明N₂和SiO₂ 气凝胶之 间的相互作用很弱,所以N₂和SiO₂ 气凝胶表面的吸附一开始为多分子层吸附,当压力接近于P₀时,曲 线呈趋于与纵轴平行的渐近线,这是吸附质在固体颗粒间凝聚的典型表现^[22-23].吸附等温线与脱附等 温线比较吻合,这说明SiO₂ 气凝胶的孔径分布比较均匀.采用BJH 法对吸附脱附曲线处理得到的孔径 分布如图3 所示.由图3 可以看出,SiO₂ 气凝胶的孔径绝大部分集中在10 nm 左右,孔径尺寸比较均匀, 平均孔径为 8.0 nm,孔容为 2.1 mL/g,是典型的纳米介孔材料.





2.2.2 SiO2 气凝胶的 XRD 分析

图4 为SiO₂ 气凝胶的XRD 图. 由图4 可以看出,只有在27 ° 附近出现一个宽的非晶弥散峰,且峰强较弱,而没有其它明显的 特征结晶衍射峰^[24],说明采用此方法制得的SiO₂ 气凝胶为典型 无序非晶态的SiO₂.

2.2.3 SiO2 气凝胶的表面形貌表征

图 5 为 SiO₂ 气凝胶的 FESEM 图. 由图 5 可以看出, SiO₂ 气 凝胶颗粒虽有少许团聚, 但仍然观察到颗粒的粒径分布较均匀, 粒径大小在 100 nm 左右, 为纳米级结构.

2.2.4 SiO2 气凝胶的红外光谱分析

图 6 为SiO₂ 气凝胶的红外光谱.由图 6 可以看出,在459,798,1089 cm⁻¹附近出现的特征峰分别 代表SiO₂ 的 Si⁻⁻O⁻⁻Si 键的弯曲振动、对称伸缩振动和反对称伸缩振动^[25-26];在1 636 cm⁻¹附近的吸 收峰归属于 H⁻⁻O⁻⁻H 的弯曲振动吸收峰;在3 432 cm⁻¹附近的吸收峰归属于反对称⁻⁻OH 的伸缩振 动吸收特征峰;在2 984 和2 925 cm⁻¹附近出现的特征吸收峰,分别对应于甲基和亚甲基的伸缩振动^[27], 由于甲酰胺术存在甲基,因此可能是在共沸条件下证了醇的羟基与SiO¹表面的羟基发生⁻¹定的相互作^{ki,1}



图3 SiO₂ 气凝胶的孔径分布





用,从而使SiO2 气凝胶表面连接有甲基和亚甲基基团.



图 5 SiO2 气凝胶的 FESEM 照片





3 结论

(1) 以廉价的工业硅酸钠和硫酸为原料,通过溶胶-凝胶法,加入DCCA,溶剂交换和共沸蒸馏干燥等工艺,在常压下制备了SiO2 气凝胶.

(2) 当溶液体系的 pH 为4.5, 甲酰胺 (2 mL) 作为 DCCA 以及正丁醇-水为共沸蒸馏介质时,得 到的SiO₂ 气凝胶的比表面积为689 m²/g,平均孔径为 8.0 nm,孔容为 2.1 cm³/g,密度为 0.19 g/cm³, 颗粒尺寸较均匀,集中分布在 100 nm 左右,具有典型的气凝胶结构特征,是一种轻质、多孔纳米介孔 材料.

参考文献:

- Dorcheh A S, Abbasi M H. Silica aerogel: synthesis, properties and characterization [J]. Mater Processing Technol, 2008, 199 (1/3): 10-26.
- [2] 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 (5): 24-26, 33.
- [3] Mari-Ann E, Brikedelen E M. Stuctural development of silica gels aged in TEOS [J]. J Non-Cryst Solids, 1998, 231 (1): 10-16.
- [4] 陈福, 武丽华. 二氧化硅气凝胶的研究进展 [J]. 无机硅化合物, 2008, 4: 27-32.
- [5] Rassy H. Ambient pressure dried SiO₂ aerogel film on GaAs for application to interlayer dielectrics [J]. Thin Solid Films, 2002 (420/421): 461-464.
- [6] 张勇,陈一民,谢凯.常压干燥制备SiO2气凝胶的研究进展[J].材料导报,2004,18:135-139.
- [7] 沈军, 王际超, 倪星元, 等. 以水玻璃为源常压制备高温保温二氧化硅气凝胶 [J]. 功能材料, 2009, 40 (1): 149 - 151.
- [8] Anderson A M, Wattley C W, Carroll M K. Silica aerogels prepared via rapid supercritical extraction: effect of process variables on aerogel properties [J]. J Non-Cryst Solids, 2009, 355 (2): 101-108.
- [9] 赵大方, 陈一民, 洪晓斌, 等. 疏水SiO₂ 气凝胶的低成本制备 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32 (5): 548-552.
- [10] 周加彦. SiO₂ 气凝胶干燥技术现状 [J]. 科技创新导报, 2007 (33): 2-3.
- [11] 魏建东,邓忠生,薛小松.亚临界干燥制备疏水SiO2气凝胶 [J].无机材料学报,2001,16(3):545-548.
- [12] Bhagat S D, KimY H, Suh K H, et al. Superhydrophobic silica aerogel powders with simultaneous surface modification solvent exchange and sodium ion removal from hydrogels [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2008, 112 (1/3): 504-509.
- [13] Lenza R F S, Vasconcelos W L. Study of the influence of some DCCAS on the structure of sole silica membranes
 [J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 330 (1/3): 216-225.
- [14] 云利娜, 王宝和. 共沸蒸馏脱水技术在纳米材料制备中的应用 [J]. 河南化工, 2007, 24 (2): 12-14.
- [15] Song X L, He X, Qu P. Synthesis of CeO₂ nano-particles by azeotropic distillation processing [J]. Nano-Processing Technique, 2008, 5 (1): 45-52.
- [16] Land V D, Harris T M, Teeters D C. Processing of low-density silica get by critical point drying or ambient

pressure drying [J]. J Non-Cryst Solids, 2001, 283: 11-17.

- [17] Katagiri T, Maekawa T. Influence of solvents on the structure of SiO₂gel from hydrolysis of tetramethylorthosilicate
 [J]. J Non-Cryst Solids, 1991, 134 (3): 183-190.
- [18] 张秀华,赵海雷,何方,等. SiO₂ 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.
- [19] Mark T A, James E M, Judy G O, et al. Monolithic periodic mesoporous silica gels [J]. Microporous Mater, 1997, 10 (1): 13-24.
- [20] Iler R K. In the chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry
 [M]. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- [21] Rao A V, Kulkarni M M. Effect of glycerol additive on physical properties of hydrophobic silica aerogels [J]. Mater Chem Phy, 2002 (77): 819-825.
- [22] 徐超,周斌,解德滨.超低密度 SiO₂ 气凝胶快速制备的新方法 [J].材料导报,2006,20 (6):105-106.
- [23] 杨海龙, 倪文, 陈德平. 水玻璃制备纳米孔 SiO₂ 气凝胶块体材料的研究 [J]. 功能材料, 2008, 39 (9): 1525-1527.
- [24] Bogdanchikova N, Pestryakov A, Farias M H. Formation of TEM and XRD-undetectable gold dusters accompanying big gold particles on TiO₂-SiO₂ supports [J]. Solid State Sci, 2008, 10: 908- 914.
- [25] Yoldas B E. Modification of polymer-gel structures [J]. J Non-Cryst Solids, 1984, 63: 145-154.
- [26] Casu M, Casula M F, Corrias A, et al. Textural characterization of high temperature silica aerogels [J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 315: 97-106.
- [27] He F, Zhao H L, Qu X H, et al. Modified aging process for silica aerogel [J]. Mater Processing Technol, 2009, 209: 1621- 1626.

(责任编辑: 陈力勤)