

文章编号: CN31-1363(2000)02-0381-04

## 疏水型 SiO<sub>2</sub> 气凝胶

邓忠生<sup>1</sup>, 魏建东<sup>1</sup>, 吴爱梅<sup>2</sup>, 暴玉萍<sup>1</sup>, 王 珏<sup>1</sup>,沈 军<sup>1</sup>, 周 斌<sup>1</sup>, 陈玲燕<sup>1</sup>

(1. 同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092; 2. 上海化工研究院, 上海 200062)

**摘 要:** 以多聚硅为硅源, 通过溶胶-凝胶、表面修饰及超临界干燥过程制备出了疏水型 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。表面修饰后 SiO<sub>2</sub> 气凝胶孔洞由修饰前的 23.1nm 减小到 18.2nm, 比表面积由修饰前的 477m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 增加到 563m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 骨架颗粒比修饰前略大, 饱和水蒸汽吸附量由吸附前的 0.04(重量比)降低到 0.0012, 且与水不浸润。

**关键词:** 疏水; SiO<sub>2</sub> 气凝胶; 溶胶-凝胶; 表面修饰; 超临界干燥

**中图分类号:** TM 285 **文献标识码:** A

### 1 引言

SiO<sub>2</sub> 气凝胶是一种新型轻质纳米多孔材料, 它具有密度低(可低达 3kg/m<sup>3</sup>)、比表面积大(可高达 1000m<sup>2</sup>/g)、孔洞率高(可高达 99%)等特点, 是一种具有广阔应用前景的新型纳米材料<sup>[1,2]</sup>。它通常是以正硅酸四甲酯或正硅酸四乙酯等有机硅源为前驱体, 通过溶胶-凝胶以及超临界干燥方法而制得<sup>[3]</sup>。由该法制备的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶孔洞内表面有较多量的硅羟基存在, 它能吸附空气中的水份, 其结果使气凝胶开裂, 其隔热性能也有所降低; 此外, 该气凝胶也不能与液态水直接接触, 否则气凝胶的结构完全坍塌成粉状, 上述情况限制了 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的广泛应用。

为了提高气凝胶的疏水性能并使气凝胶能在液态水中使用, 本文以多聚硅(E-40)为硅源, 通过溶胶-凝胶过程制备二氧化硅凝胶, 凝胶经老化以及表面修饰后用超临界干燥方法制备了疏水型的二氧化硅气凝胶。研究了表面修饰对气凝胶疏水性能的影响, 并用 IR、孔径分布测试、SEM 等方法对其微结构进行了研究。

### 2 实验

#### 2.1 凝胶的制备

多聚硅氧烷(商品名 E-40)是用硅与甲醇在特定催化剂的催化条件下合成的, 它的化学式是  $[-Si(OC_2H_5)_2O]_{8-10}$ , 它的硅含量比正硅酸四乙酯(简称 TEOS)高, 是一种比 TEOS

收稿日期: 1999-05-10, 收到修改稿日期: 1999-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(59802007)、863 基金(863-416-3-9)、军品配套项目(教军配 96-6)和启明星后基金(98QME1406)资助的课题

作者简介: 邓忠生, 男, 1971 年生, 博士研究生, 讲师

更廉价的硅源. 将 E-40、乙醇、水和催化剂(氢氟酸)以一定配比混合, 室温下静置使之成凝胶. 将凝胶放入乙醇中, 在 70°C 老化一天后即可用于表面修饰.

## 2.2 凝胶的表面修饰

以二甲基二乙氧基硅烷(简称 DMMOS)为表面修饰剂, 将凝胶放入到表面修饰剂中, 室温反应三天后取出, 用无水乙醇洗涤数次即可用于超临界干燥. 超临界干燥过程参见文献 [3].

## 2.3 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的物性测试

用 FT-IR 谱仪(NICOLET FT-IR, 5DX 型)测试二氧化硅气凝胶表面修饰前后的红外谱. 用 ASAP2010 型孔径分布测试仪测试气凝胶的孔径分布及比表面积. 用扫描电镜(SEM)观察气凝胶的表面形貌. 用微量分析天平测试气凝胶样品的饱和水蒸汽吸附, 吸附温度为 30°C.

# 3 结果和讨论

## 3.1 表面修饰前后的红外谱

图 1 为二氧化硅气凝胶表面修饰前后的红外谱. 其中表面修饰后的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶在 1265 cm<sup>-1</sup> 和 850 cm<sup>-1</sup> 处出现的峰代表 Si-CH<sub>3</sub>, 这说明 SiO<sub>2</sub> 气凝胶在表面修饰后骨架表面接上了硅甲基. 在 1131、809、462 cm<sup>-1</sup> 处出现的峰分别代表 Si-O-Si 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动以及弯曲振动. 在 2992 cm<sup>-1</sup>(未修饰)和 2967 cm<sup>-1</sup>(修饰后)处出现的峰代表 Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 这说明 SiO<sub>2</sub> 气凝胶在表面修饰后仍含有少量未水解的硅乙氧基团. 在 3427 cm<sup>-1</sup> 附近出现的峰代表反对称 OH 伸缩振动, 在 1631 cm<sup>-1</sup> 附近出现的峰代表 HOH 的弯曲振动, 在 959 cm<sup>-1</sup> 附近出现的峰代表 Si-OH 的伸缩振动, 表面修饰后上述三峰均明显减弱, 说明 SiO<sub>2</sub> 气凝胶在表面修饰后仍含有少量硅羟基, 但数量比表面修饰前明显减少.

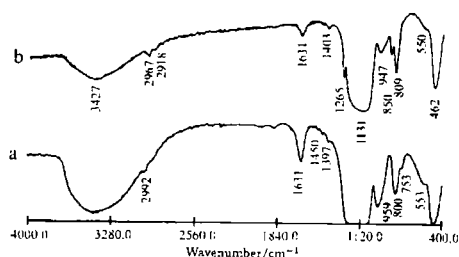


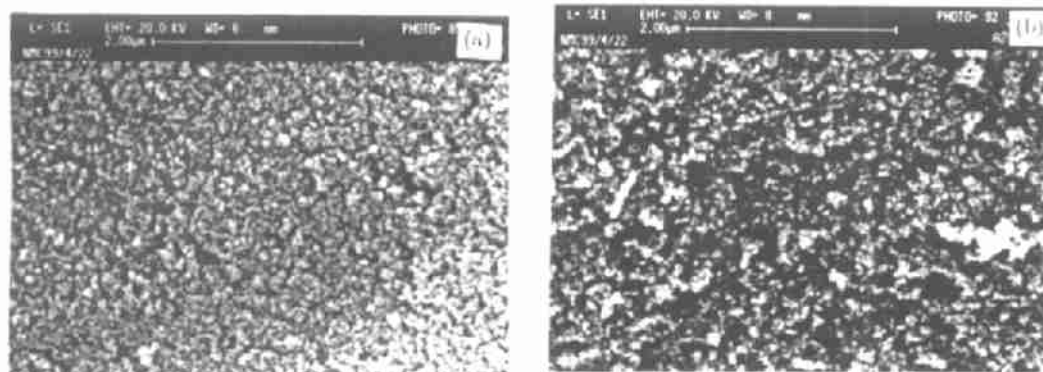
图 1 二氧化硅气凝胶表面修饰前后的红外谱  
Fig. 1 IR spectra of DMMOS modified (b) and unmodified (a) silica aerogels

## 3.2 气凝胶表面修饰前后的表现形貌

图 2(a) 为未经表面修饰 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的扫描电镜照片. 可见 SiO<sub>2</sub> 气凝胶骨架颗粒约为 20 nm. 图 2(b) 为表面修饰后 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的扫描电镜照片, 由图可见表面修饰后的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶骨架颗粒大小比修饰前略大.

## 3.3 气凝胶表面修饰前后的孔径分布及比表面积测试

SiO<sub>2</sub> 气凝胶孔径分布见图 3, 比表面积测量结果见表 1. 图 3 表明: 未经表面修饰的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶孔径在 23.1 nm 附近; 而 DMMOS 表面修饰的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶孔径在

图 2 表面修饰前后 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的 SEM 照片Fig. 2 SEM photographs of modified and unmodified SiO<sub>2</sub> aerogels

18.2nm 附近, 同时出现 2nm 以内的微孔. 表 1 结果显示 DMMOS 表面修饰的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶比表面积比修饰前大. 这是由于表面修饰后气凝胶的孔变细, 同时出现微孔, 而孔体积变化不大, 故表面修饰后气凝胶的比表面积增大.

### 3.4 气凝胶表面修饰前后的水吸附测试

表面修饰前后 SiO<sub>2</sub> 气凝胶的水吸附见表 2. 表 2 显示, SiO<sub>2</sub> 气凝胶表面修饰后对水蒸汽的吸附量有显著降低. 此外, 液态水在表面修饰后 SiO<sub>2</sub> 气凝胶表面不浸润, 而未经表面修饰的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶遇水后即骨架结构坍塌成白色粉末. 当未修饰的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶与水接触时, 由于 SiO<sub>2</sub> 气凝胶骨架表面有大量的硅羟基, 使水能浸润 SiO<sub>2</sub> 气凝胶骨架并使之坍塌, 最终得到白色粉末; 而 SiO<sub>2</sub> 气凝胶经表面修饰后, 气凝胶表面的硅羟基由硅甲基等有机基团取代, 而水对有机基团不浸润, 故水在表面修饰后的 SiO<sub>2</sub> 气凝胶骨架上不浸润.

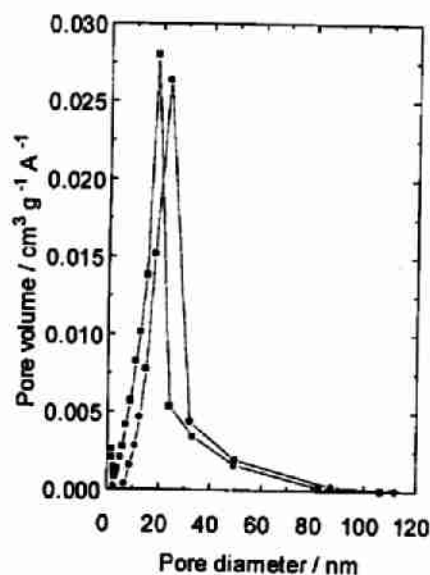


图 3 表面修饰前后的二氧化硅气凝胶的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of modified (■) and unmodified (●) silica aerogels

表 1 表面修饰前后的二氧化硅气凝胶样品的比表面积

Table 1 Specific surface area of modified and unmodified silica aerogels

Density of silica aerogel/kg·m <sup>-3</sup>	Modification agent	Volume(B.J.H)/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	Specific surface area/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
152	no	4.33	477
152	DMMOS	3.82	563

表 2 表面修饰前后的二氧化硅气凝胶样品的水吸附

Table 2 Water vapour adsorption on modified and unmodified aerogels

Silica aerogels/ $152\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Water vapour adsorption/ $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Unmodified	0.040
DMMOS modified	0.0012

#### 4 结论

以多聚硅 (E-40) 为硅源, 通过溶胶 - 凝胶过程、表面修饰以及超临界干燥制备出了疏水型的  $\text{SiO}_2$  气凝胶. 孔径分布、SEM 测试结果表明表面修饰后  $\text{SiO}_2$  气凝胶孔洞由修饰前的 23.1nm 减小到 18.2nm, 比表面积由修饰前的  $477\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  增加到  $563\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 骨架颗粒比修饰前略大, 饱和水蒸汽吸附量由吸附前的 0.04(重量比) 降低到 0.0012, 且与水不浸润.

#### 参考文献:

- [1] Hrubesh L W. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, **225**: 335-342.
- [2] Schmidt M, Schwertfeger F. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, **225**: 364-368.
- [3] 邓忠生, 王 珏, 沈 军等 (DENG Zhong-Sheng, et al). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1999, **11** (4): 587-592.

### Hydrophobic $\text{SiO}_2$ Aerogels Prepared with Polyethoxydisiloxanes

DENG Zhong-Sheng<sup>1</sup>, WEI Jian-Dong<sup>1</sup>, Wu Ai-Mei<sup>2</sup>, BAO Yu-Ping<sup>1</sup>, WANG Jue<sup>1</sup>,  
SHEN Jun<sup>1</sup>, ZHOU Bin<sup>1</sup>, CHEN Ling-Yan<sup>1</sup>

(1. Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Shanghai Institute of Chemical Engineering, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** Hydrophobic  $\text{SiO}_2$  aerogels were produced by the surface modification of alcogels prepared via sol-gel process using polyethoxydisiloxanes (E-40) as the precursor and followed by ethanol supercritical drying. The structure of the modified silica aerogels was a silica matrix produced by hydrolysis and condensation of polyethoxydisiloxanes.  $\text{Si-CH}_3$  was modified on the surface of the silica matrix. The pore size decreased from 23.1nm to 18.2nm, the specific surface area increased from  $477\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  to  $563\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  and the water vapor adsorption decreased from 0.04 to 0.0012(weight ratio) after the surface modification of silica aerogels. The existence of  $\text{Si-CH}_3$  was observed using infrared spectra.

**Key words** hydrophobic;  $\text{SiO}_2$  aerogel; sol-gel; surface modification; super critical drying