

纯水体系 SiO_2 纳米多孔材料的低成本制备与表征

赵晶晶, 沈 军, 邹丽萍, 王文琴, 祖国庆, 张志华

(同济大学 波耳固体物理研究所, 上海市人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 以低成本工业级硅溶胶为硅源, 水为溶剂, 在常压条件下干燥后制备出纳米多孔 SiO_2 块体材料。在制备过程中, 采用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)来降低水的表面张力, 减少样品在干燥过程中开裂和收缩, 避免了繁琐的溶剂替换过程。所制备的 SiO_2 块体密度为 $150\sim 260\text{ mg/cm}^3$, 比表面积为 $91\sim 140\text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 $15\sim 27\text{ nm}$, 其室温热导率可达 $0.048\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。该方法大大缩减了制备 SiO_2 纳米多孔材料的成本, 并降低了操作工艺难度和危险, 将在很大程度上推动硅纳米孔材料的工业化生产与应用。

关 键 词: SiO_2 纳米多孔材料; 硅溶胶; 常压干燥; 表面活性剂

中图分类号: O648 文献标识码: A

A Low-cost Preparation of SiO_2 Aerogel Monoliths from Silica Sol

ZHAO Jing-Jing, SHEN Jun, ZOU Li-Ping, WANG Wen-Qin, ZU Guo-Qing, ZHANG Zhi-Hua

(Pohl Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Porous monolithic SiO_2 materials were prepared via ambient pressure drying process with low cost silica sol as precursor and water as solvent. Cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) was used as the surface modifier to get rid of the cumbersome process of solvent substitution which was necessary in the traditional ambient drying process. The densities, specific surface area and the average pore size of the obtained SiO_2 monoliths are in the range of $150\sim 260\text{ mg/cm}^3$, $91\sim 140\text{ m}^2/\text{g}$ and $15\sim 27\text{ nm}$, respectively. The thermal conductivity was as low as $0.048\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ at room temperature. This method greatly reduced the preparation cost as well as the operation difficulty and risk, which will largely promote the industrial production and application of porous SiO_2 materials.

Key words: porous SiO_2 materials; silica hydrosol; ambient drying; the surfactant

SiO_2 纳米多孔材料是由胶体粒子相互聚结构成三维骨架结构的一种分散固体材料, 因其固相结点和孔洞尺寸都处于纳米级, 使得此类材料具有许多奇特的性质。以 SiO_2 气凝胶为代表的纳米多孔材料, 具有高孔隙率($85\%\sim 95\%$, 最高达 99.8%)、高比表面积($1000\text{ m}^2/\text{g}$)、低密度($0.03\sim 0.20\text{ g/cm}^3$)^[1]、低声传速率(100 m/s)、对可见光高透明度等特点^[2], 在

隔热、吸附、催化剂载体、阻声、过滤器等领域有着广泛应用前景^[3]。

随着纳米技术的不断发展, 人们逐渐将其引入到绝热材料领域来制备一种超级绝热材料。目前得到实际应用的纳米绝热材料的纳米孔载体为 SiO_2 气凝胶。在近 20 多年里, SiO_2 气凝胶的制备及应用得到了广泛的关注。人们从影响气凝胶性能的多种

收稿日期: 2015-03-10; 收到修改稿日期: 2015-05-21

基金项目: 国家科技支撑计划(2013BAJ01B01); 上海市科委纳米专项(11nm0501600, 12nm0503001); 上海航天科技创新基金(SAST201469); 科技部 863 项目

National Key Technology R&D Program of China(2013BAJ01B01); Shanghai Municipal Science and Technology Commission Nano Special Project, China(11nm0501600, 12nm0503001); Science and Technology Innovation Fund of Shanghai Aerospace, China(SAST201469); Ministry of Science and Technology Project 863

作者简介: 赵晶晶(1989-), 女, 硕士研究生. E-mail: jjzhao2009@163.com

通讯作者: 沈 军, 教授. E-mail: shenjun67@tongji.edu.cn

因素,如前驱体种类的选择、催化剂种类的选择、老化工序、表面改性工艺以及干燥工艺的优化等方面着手,进行了大量研究,但降低成本仍是重要难题。

以高纯硅醇盐(正硅酸四乙酯等)为硅源制备的气凝胶各方面性能优良,但成本昂贵,不适合在建筑保温等民用领域的推广。水玻璃和硅溶胶成本低廉, Song 等^[4]以水玻璃为硅源,通过添加 N, N-二甲基甲酰胺作为干燥控制剂(DCCA)来减少干燥过程中的收缩,避免了多次溶剂替换,制备出性能较好的 SiO₂ 气凝胶,但由于仍采用乙醇作为溶剂,制备成本还是偏高,不适合规模化生产。早期的硅溶胶大多是由水玻璃通过离子交换法制得,工艺复杂费时,但随着硅溶胶制备方法的多样化(如单质硅水解法、分散法和胶溶法、电解电渗析法等),硅溶胶作为前驱体也已进入研究范畴。廉价无污染的水玻璃和硅溶胶以其绿色环保的优势在未来的气凝胶产业具有巨大的应用前景。目前,对以硅溶胶为前驱体制备 SiO₂ 气凝胶的工艺研究还不成熟。甘礼华等^[5]以廉价的国产硅溶胶为前驱体结合非超临界干燥工艺制备出 SiO₂ 气凝胶,虽然降低了硅源成本,但仍采用有机醇为溶剂,仍不利于低成本工业化生产。赵大方等^[6]研究了以硅溶胶为前驱体, pH 对样品比表面积的影响,但目前未见在纯水体系下常压制备出完整块体多孔 SiO₂ 材料的报道。

本工作采用廉价的硅溶胶为硅源,水为溶剂替代有机溶剂,添加表面活性剂来降低溶液表面张力,减少了样品在干燥过程中由于溶剂蒸发而导致的开裂和收缩,取代了传统的繁琐的溶剂替换及表面修饰过程,大大缩减了成本,并降低了操作难度和危险,制备出接近气凝胶的纳米多孔 SiO₂ 块体。

1 实验方法

1.1 实验试剂

工业级水溶胶(武汉智发科技有限公司, 30%碱性硅溶胶), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 氢氟酸(分析纯), 去离子水。

1.2 制备过程

将一定质量表面活性剂 CTAB 溶解于去离子水中, 然后加入硅溶胶, 在常温下持续搅拌 15 min 后加入氢氟酸, 继续搅拌 20 min。接着将溶胶放入 50℃ 烘箱内静置 24 h 待其凝胶, 最后将样品放置 70℃ 烘箱内干燥 72 h, 即可得到 SiO₂ 块体材料。表 1 为制备气凝胶的配比, 样品编号中字母 S 后面的第一个数值为该样品的去离子水与硅溶胶的体积比。

表 1 制备多孔 SiO₂ 材料的原料配比

Table 1 Starting compositions of porous SiO₂ materials

| Samples | Silica sol/mL | Deionized water/mL | CTAB/g | HF/mL |
|---------|---------------|--------------------|--------|-------|
| S2-1 | 10 | 20 | 0.1 | 0.1 |
| S2-2 | 10 | 20 | 0.1 | 1.0 |
| S2-3 | 10 | 20 | 0.1 | 1.0 |
| S2-4 | 10 | 20 | 0.2 | 0.1 |
| S3 | 10 | 30 | 0.2 | 1.0 |

1.3 样品测试

采用称重法计算样品表观密度($\rho = M/V$, ρ 为样品密度, M 为其质量, V 为其体积); 采用 Philips XL30FEG 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品微观形貌结构; 用 Hotdisk 热分析仪(TPS2500, Sweden)测试样品热导率; 使用比表面积与孔径分析仪(Quantachrome Autosorb-1)测试样品比表面积和孔径分布情况; 用 DSC/TGA 综合热分析仪(SDTQ-600)测试样品热失重; 利用 TENSOR27 傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)测试样品的红外吸收特性, 分析样品中的成分。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌及微观结构

实验获得密度范围在 150~250 mg/cm³、直径约为 4 cm、厚度为 1 cm 的白色不透明的低密度 SiO₂ 块体, 图 1 为样品 S3 的实物照片。

图 2(a)、(b)为样品 S3 的扫描电子显微镜(SEM)照片, 可见所得的 SiO₂ 材料具有典型的三维多孔连续网络结构, 其组成粒子分布均匀, 平均粒径在 20 nm 左右。图 2(c)为样品 S3 经 600℃ 处理 2 h 后的 SEM 照片, 可知该 SiO₂ 材料在 600℃ 高温处理后, 部分孔洞发生坍塌, 少量骨架发生断裂, 但整体形貌仍基本保持较明显的三维网络和球形骨架结构。



图 1 样品 S3 的实物照片

Fig. 1 Photograph of the sample S3

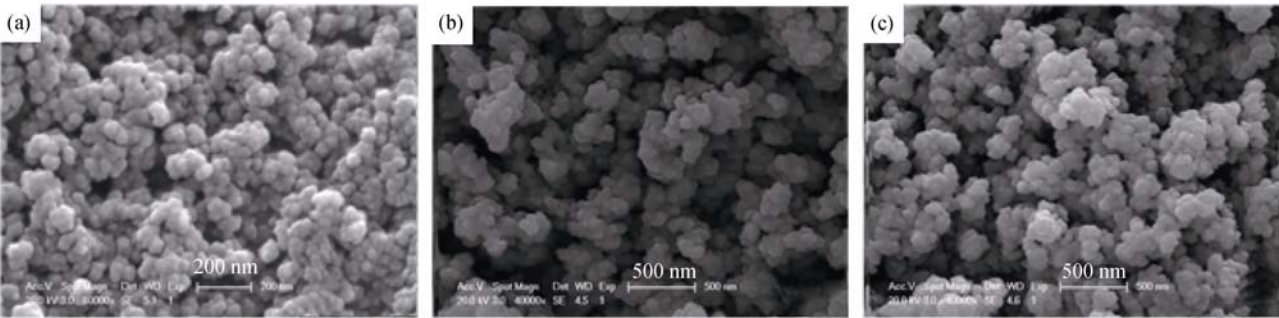


图 2 样品 S3 在 600℃ 热处理前(a, b)与处理后(c)的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of sample S3 before (a, b) and after (c) heat-treatment at 600℃ for 2 h

2.2 比表面积与孔径分布

图 3 为样品 S3 的 N₂ 气氛下吸附-脱附等温曲线。此纳米多孔材料的物理吸附等温线(图 3(a))表现出明显的迟滞回线, 该类型曲线一般在介孔固体材料中观察到(IV 型等温线)^[7-8]。孔径分布图(图 3(b))显示, 样品 S3 的孔结构以介孔为主, 峰值孔径为 35 nm, 平均孔径为 19.4 nm。SEM 照片和孔径分布图都说明该 SiO₂ 材料具有纳米孔洞结构。

2.3 SiO₂ 纳米多孔材料的热性能

经测试, 样品 S3 在常温下热导率为 0.048 W/(m·K), 可见此方法制备的 SiO₂ 块体具有较低的热导率, 表 2 为样品的部分物理性能。结合表 1 与表 2 可知, 当其他条件保持一致时, 溶剂、催化剂和表面活性剂 (CTAB) 的用量相对多一些, 样品的表观密度会更低,

而且其热导率也呈降低趋势, 但与 SiO₂ 气凝胶相比较热导率仍偏高, 究其原因主要是由于样品孔隙率略低, 基本颗粒较大, 导致其固体热传导偏大。

图 4 为样品 S3 的红外图谱, 3447 cm⁻¹ 的宽峰和 1628 cm⁻¹ 处的小峰分别对应吸附水-OH 的不对称伸缩振动和弯曲振动; 2924 cm⁻¹ 处代表-CH₃ 基团上的 C-H 键的伸缩振动, 经 400℃ 处理 2 h 之后的样品因 SiO₂ 颗粒表面的硅甲基(Si-CH₃)氧化分解全部转化为亲水基团(Si-OH), 红外图谱中已没有甲基吸收峰; 1104、806、469 cm⁻¹ 较强的透过峰分别代表组成 SiO₂ 骨架的 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动。

图 5 为样品 S3 的差示扫描热分析及热重分析 (DSC-TGA) 曲线, 由图 5 可见: 在 56℃ 和 225℃ 出现

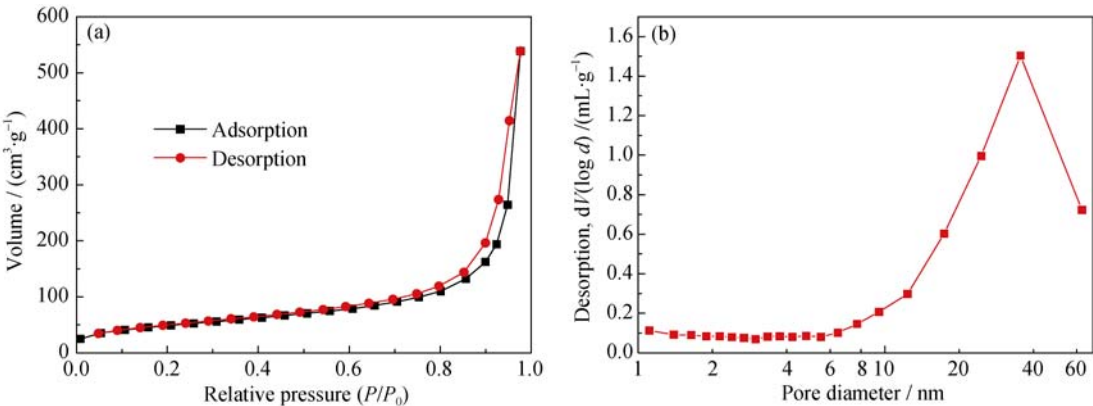


图 3 样品 S3 的 N₂ 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of sample S3

表 2 样品的部分物理性能
Table 2 Physical properties of the obtained samples

| Samples | Bulk density/(mg·cm ⁻³) | Thermal conductivity ^a /(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹) | Surface area/(m ² ·g ⁻¹) | Average pore size/nm |
|---------|-------------------------------------|--|---|----------------------|
| S2-1 | 263 | — ^b | — ^b | — ^b |
| S2-2 | 231 | 0.057 | 91.7 | 15.30 |
| S2-3 | 189 | 0.052 | — ^b | — ^b |
| S2-4 | 241 | — ^b | 140.9 | 27.67 |
| S3 | 158 | 0.048 | 119.5 | 18.60 |

a: Measured at 25℃ in air; b: Not measured

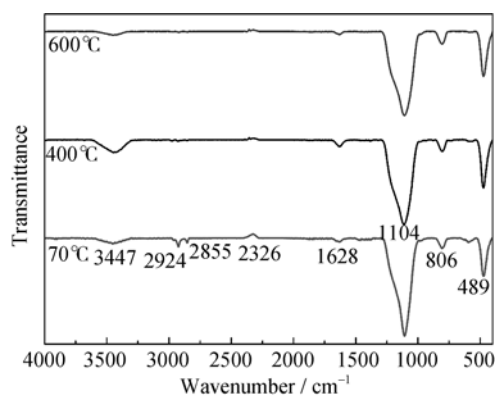


图 4 样品 S3 分别经过 70°C、400°C 和 600°C 处理 2 h 后的红外图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of sample S3 after heat-treatment at 70°C, 400°C and 600°C for 2 h

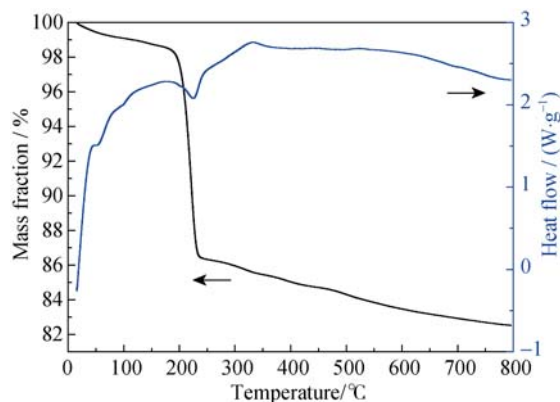


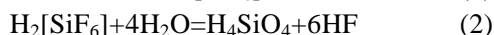
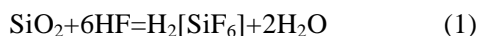
图 5 样品 S3 的 DSC/TGA 曲线(升温速率为 10°C/min, 气氛为空气)

Fig. 5 DSC/TGA curves of the sample S3 tested in air at heating rate of 10°C/min

的吸热峰是由吸附水、结晶水的失去引起的^[9]; 325°C 有个弱放热峰, 说明样品中甲基含量很少材料内骨架上残留的烷氧基被氧化。在 185°C 以下样品有 2% 的失重, 这主要是材料内水分子的脱附引起的; 在 185~225°C 之间发生显著失重, 失重约为 12%, 这是由于样品中结晶水的失去引起的。在 225~325°C 之间, 失重~1%, 这是由于材料内骨架上残留的烷氧基被氧化并替代为质量更轻的羟基, 因失重量较小, 说明样品中甲基含量很少; 温度高于 325°C 时, 由于烷氧基继续氧化及硅羟基之间的缩合, 样品继续失重 2%; 温度达到 600°C 后, 样品质量趋于稳定。

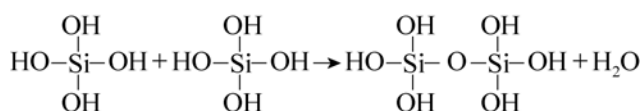
2.4 化学反应分析

SiO₂ 凝胶的形成主要分为水解和缩聚两个过程, 具体反应为:



(1)、(2)两式等效于水解反应: $\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$

缩聚反应:



最终形成 $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}]_n$ 三维网络结构, 其中 HF 起到了催化作用。Si-OH 之间会发生脱水反应, 表面活性剂 CTAB 的 Br⁻ 会与 H⁺ 相结合, 而带有官能团的 C₁₆H₃₃(CH₃)₃N⁺ 部分会与 Si-O-键结合, 这样既能维持 $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}]_n$ 三维网络结构, 在干燥过程中又会减小表面张力, 最终得到成形性较好的块体纳米多孔材料。

3 结论

以廉价的硅溶胶为硅源, 采用常压干燥的方法制备出成形性完好的纳米多孔 SiO₂ 块体。以水代替有机溶剂, 降低了制备成本; 在制备过程中添加一定量表面活性剂 CTAB, 保持了样品干燥过程中的成形性, 从而取代了长时间湿凝胶修饰和溶剂替换的过程。所制备的 SiO₂ 块体材料维持了丰富的纳米多孔结构, 较高的孔隙率和较大的比表面积, 其室温热导率低至 0.048 W/(m·K), 具有较好的保温隔热效果。且其以氧化硅为主体, 有机成分含量极低 (~1wt%), 具有较好的阻燃特性, 有望在建筑外墙、石油管道等诸多领域得到广泛应用。

参考文献:

- [1] KOCONA L, DESPETIS F, PHALIPPOU J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, **225**(1): 96–100.
- [2] LAWRENCE W HRUBESH. Aerogel applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, **225**: 335–342.
- [3] BEAMISH JOHN, HERMAN TOBIAS. Adsorption and desorption of helium in aerogels. *Physical Condensed Matter*, 2003, **329-333**: 340–341.
- [4] SONG HE, HUANG DONG-MEI, BI HAI-JIANG, *et al.* Synthesis and characterization of silica aerogels dried under ambient pressure bed on water glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, **410**: 58–64.
- [5] GAN LI-HUA, CHEN LONG-WU, ZHANG YU-XING. Preparation of silica aerogels by non-supercritical drying. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2003, **19**(6): 503–508.
- [6] ZHAO DA-FANG, CHEN YI-MING, HONG XIAO-BIN, *et al.* Preparation of Hydrophobic SiO₂ aerogel at lower cost. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, **32**(5): 548–552.
- [7] PIERRE A C, ELALOUI E, PAJONK G M. Comparison of the structure and porous texture of alumina gels synthesized by different methods. *Langmuir*, 1998, **14**(1): 66–73.
- [8] LI WEN-CUI, LU AN-HUI, GUO SHU-CAI. Control of mesoporous structure of aerogels derived from cresol-formaldehyde. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, **254**(1): 153–157.
- [9] WEI TE-YU, LU SHIH-YUAN, CHANG YU-CHENG. Transparent, hydrophobic composite aerogels with high mechanical strength and low high-temperature thermal conductivities. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112**(38): 11881–11886.